

# جامعة قاصدي مرياح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

الميدان: علوم المادة

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبة : العمري وردة

الموضوع:

دراسة الخصائص المرنة لسيراميك

مركب نتريد البورون BN بنظرية دالية الكثافة

نوقشت علنا: 2015/05/26 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرياح-ورقلة-	أ.د. عيادي كمال الدين
ممتحنا	جامعة قاصدي مرياح-ورقلة-	أ.د. بوكراع عمر
مقررا	جامعة قاصدي مرياح-ورقلة-	أ.د. باحمد داودي

السنة الجامعية: 2015/2014

# الإهداء

الحمد لله رب العالمين و الصلاة و السلام على خاتم الأنبياء و المرسلين.

أهدي هذا العمل: إلى أبي رحمه الله تعالى

إلى من علمتني الصمود مهما تبدلت الظروف.....أمي الحبيبة

إلى إخوتي وأسرتي جميعا

إلى رفقاء الدرب في الدراسة اخص بالذكر شراد كلثوم، زملاء الدفعة تخصص فيزياء المواد

إلى كل من علمني حرفا أصبح سنا برقة يضيئ الطريق أمامي.

# شكر وتقدير

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة و أعاننا على أداء هذا الواجب ووقفنا إلى إنجاز هذه المذكرة.

نتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على إنجاز هذه المذكرة وأخص بالذكر الأستاذ المشرف باحمد داودي.

الذي لم يخل علينا بتوجيهاته و نصائحه القيمة، التي كانت عوناً لنا

ونشكر كل من ساعدنا على إتمام هذه المذكرة وقدم لنا العون ومد لنا يد المساعدة وأخص بالذكر الاساتذة الكرام

بوكرام عمر، محمدي لزهري، عيادي كمال الدين و الاستاذة عياط زهية

إلى جميع افراد أسرتي

إلى زملاء الدفعة تخصص فيزياء المواد

إلى كل من ساعدني.....شكراً

# المحتوى

1 .....مدخل عام

## الفصل الأول: عموميات حول السيراميك

3 ..... 1.I مقدمة

3 ..... 2.I تعريف الخزفيات

4 ..... 3.I البنية الدقيقة وخصائص الخزفيات

4 ..... 4.I خصائص الخزفيات

4 ..... 1.4.I الخصائص الحرارية

5 ..... 2.4.I الخصائص الميكانيكية

5 ..... 3.4.I الخصائص الكهربائية

6 ..... 4.4.I الخصائص الإلكترونية

6 ..... 5.I أنواع المواد الخزفية

6 ..... 1.5.I الخزفيات البنيوية

6 ..... 2.5.I الخزفيات الوظيفية

7 ..... 6.I مجالات تطبيق الخزفيات

7 ..... 1.6.I الخزفيات الزجاجية

7 ..... 2.6.I الفيريت

7 ..... 3.6.I المواد المركبة (la composition des matériaux)

8 ..... 4.6.I الخزفيات الإلكترونية وتقنية والإلكترونية

8 ..... 5.6.I مواد بيرلتيكية وحرارية

9 ..... 7.I تعريف مركب نتريد البورون (BN)

9 ..... 8.I بنية المركب BN

10 ..... 9.I خصائص المركب BN

10.I استخدامات مركب BN ..... 11

## الفصل الثاني: نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)

1.I.I مقدمة ..... 12

2.I.I نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ..... 12

1.2.I.I معادلة شرودنجر للبلورة ..... 12

2.2.I.I تقريب اويرن-هايمر ..... 13

2.3.I.I نظرية دالية الكثافة (DFT) ..... 13

1.3.2.I.I نظرية هونبرغ وكوهن ..... 14

2.3.2.I.I معادلة كوهن-شام ..... 14

3.3.2.I.I طاقة التبادل\_الإرتباط ..... 15

4.3.2.I.I حلول معادلة كوهن-شام ..... 16

3.I.I طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (LAPW) ..... 18

1.3.I.I طريقة الامواج المستوية المتزايدة ..... 18

2.3.I.I طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا LAPW ..... 19

4.I.I برنامج WIEN2k ..... 20

1.4.I.I مميزات WIEN2k ..... 20

2.4.I.I خوارزمية WIEN2k ..... 21

## الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

1.I.I.I مقدمة ..... 24

2.I.I.I المراحل المتبعة في الحساب ..... 25

1.2.I.I.I الخصائص البنيوية ..... 25

1.1.2.I.I.I إنشاء مجلد جديد 'case-directory' ..... 25

25	..... 'case.Struct' للمجلد الرئيسية المدخلات 2.1.2.III
28	..... initialisation de calcul تهيئة الحساب 2.1.2.III
29	..... SCF حساب دورة 3.1.2.III
30	..... optimize calcul تهيئة الطاقة 4.1.2.III
31	..... دراسة التقارب 5.1.2.III
34	..... حساب بعض الخصائص الالكترونية. 3.III
35	..... عصابة الطاقة 1.3.III
36	..... كثافة الحالات الكلية والجزئية (DOS) 2.3.III
39	..... مناقشة نتائج كثافة الحالات 2.3.III
39	..... مستوى فرمي 1.2.3.III
39	..... كثافة الحالات الكلية والجزئية 2.2.3.III
40	..... الخصائص المرنة. 4.III
41	..... الطريقة الحسابية لخصائص المرنة 1.4.III
44	..... الخلاصة

المراجع

# قائمة الأشكال

## الفصل الأول

10..... الشكل (I-1): بنية مكعبة

10..... الشكل (I-2): بنية سداسية

## الفصل الثاني

17..... الشكل (II-1): يمثل مخطط الحلقة SCF التكرارية

18..... الشكل (II-2): شكل كمون كرة (M.T)

23 ..... الشكل (II-3): بنية برنامج WIEN2k

## الفصل الثالث

24 ..... الشكل (III-1): البنية البلورية لمركب BN

25 ..... الشكل (III-2): النافذة الرئيسية لw2web

26 ..... الشكل (III-3): نافذة إنشاء المجلد BN.struct

27 ..... الشكل (III-4): نافذة إدخال المدخلات الرئيسية لBN.struct

27 ..... الشكل (III-5): نافذة المدخلات الرئيسية بعد الحفظ لBN.struct

28 ..... الشكل (III-6): نافذة تنفيذ الحساب في WIEN2k

28 ..... الشكل (III-7): نافذة التحقق من NN-DIST > SUMS

29 ..... الشكل (III-8): نافذة sgroup found

30 ..... الشكل (III-9): دورة SCF في برنامج WIEN2k

30 ..... الشكل (III-10): نافذة تهيئة الطاقة

32..... الشكل (III-11): منحني  $E_{tot}$  بدلالة نتائج  $R_{MTmin} * K_{max}$

- 33 ..... الشكل (III-12): منحني الطاقة الكلية بدلالة نتائج Kpoint
- 33 ..... الشكل (III-13): منحني الطاقة بدلالة الحجم في حالة الاستقرار
- 34 ..... الشكل (III-14): نافذة الخصائص الالكترونية في برنامج WIEN2k
- 35 ..... الشكل (III-15): نافذة عصابة الطاقة لبلورة نتريد البورون
- 36 ..... الشكل (III-16): عصابة الطاقة لمركب BN في تقريب GGA
- 37 ..... الشكل (III-17): نافذة كثافة الحالات
- 37 ..... الشكل (III-18): كثافة الحالات الكلية لمركب نتريد البورون BN في WIEN2k
- 38 ..... الشكل (III-19): كثافة الحالات الكلية والجزئية لذرة النتروجين N
- 38 ..... الشكل (III-20): كثافة الحالات الكلية والجزئية لذرة البور B



# قائمة الجداول

## الفصل الأول

- الجدول (1-I): درجة انصهار بعض الخزفيات..... 4
- الجدول (2-I): يبين خصائص بعض الخزفيات ..... 5
- الجدول (3-I): يبين بعض خصائص العوازل..... 8
- الجدول (4-I): بعض الخصائص البلورية والغير بلورية للمركب BN في بنية مكعبة و الماس..... 10

## الفصل الثالث

- جدول (1-III): المدخلات الرئيسية للمركب BN..... 26
- جدول (2-III): تغير طاقة بدلالة  $R_{MTmin} * K_{max}$  ..... 31
- جدول (3-III): تغير طاقة بدلالة Kpoint ..... 32
- جدول (4-III): يبين القيم ثابت الشبكة  $a(A^\circ)$  ومعامل الانضغاطية  $B_0(GPa)$  والمشتقة الاولى لمعامل الانضغاطية  $B_0'$  للمركب ومقارنة النتيجة المتحصل عليها مع النتيجة التجريبية..... 34

مدخل عام

## مدخل عام

إن التطور التكنولوجي في البحث العلمي الذي شهدته علوم المواد في مجالات مختلفة ، من بينها المواد السيراميكية التي تشمل المواد المعدنية اللاعضوية المكونة للصخور والأطيان وتكون على شكل أكاسيد المعادن الانتقالية و هي من أنصاف النواقل وهذه الاخيرة تتميز بعدة خصائص تجعلها من أكثر الأجسام الصلبة أهمية في العديد من التطبيقات، تصنع المركبات السيراميكية بطريقة تكنولوجيا المساحيق، لأن الحصول على مادة سيراميكية منصهرة صعب جدا و ذلك لارتفاع درجة حرارة انصهار المواد السيراميكية (أكثر من 2000°C)، ونذكر منها مركب نتريد البورون (BN) ذو البنية الفراغية المكعبة. حيث صنع هذا المركب لأول مرة في عام 1957 م و من قبل روبرت ويتورف [1]، يعتبر كمادة هامة في المجال التكنولوجي وهو ذو كثافة عالية، له نفس صلابة الألماس. يستخدم في طلاء البصريات التي تستعمل الأشعة تحت الحمراء و الأشعة فوق البنفسجية وكذلك في تدرج المواد ذات الاستعمال الثقيل وكذلك في أدوات القطع و الطحن ، كما نستعمل في التكنولوجيا التي تعمل عند درجات حرارة عالية [1].

إن مميزات هذا المركب جعلته ذات أهمية متنامية في الصناعة والتكنولوجيا المتقدمة وهي نقطة اهتمام للعديد من البحوث التي ركزت بشكل كبير على دراسة التركيب الإلكتروني والخصائص الفيزيائية المحددة، و يهدف البحث الحالي إلى حساب خصائص البنيوية، الإلكترونية و خصائص المرونة استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (LAPW) المدججة في برنامج WIEN2k، في إطار نظرية الكثافة الوظيفية - La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)، في تقريب التدرج المعمم (GGA).

و الهدف الاساسي من استخدام هذه الطريقة هو تحديد الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب نتريد البورون (BN).

قسمننا دراستنا الحالية الى ثلاث فصول حيث خصصنا الفصل الاول والثاني للدراسة المرجعية بينما الفصل الثالث للدراسة المحاكاة في الحاسوب كما يلي:

- ✓ الدراسة المرجعية: تضمن الفصل الاول تعريف المواد الخرفية بصفة عامة وذكر مختلف أنواعها، خصائصها، بعض مجالات تطبيقاتها، وخصصنا جزء منه لتعريف المركب نتريد البورون وخصائصه وأهم استخداماته. أما فيما يخص الفصل الثاني فتطرقنا الى الدراسة النظرية لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، و تقريباتها، وشرح برنامج WIEN2k.
- ✓ دراسة المحاكاة في الحاسوب: تطرقنا في الفصل الثالث من الدراسة الى الطرق التجريبية المتبعة في الحساب، و تحديد الخصائص البنيوية و الالكترونية (كثافة الحالات، عصابات الطاقة)، وعرض ومناقشة النتائج التجريبية المحصل عليها.

الفصل الأول  
عموميات حول الخزفيات  
(السيراميك)

## 1.1 مقدمة:

إن لفظ الخزف أو السيراميك مشتق من الكلمة اليونانية كيراميكوس (keramikos) والذي يعني المعالجة الحرارية للمواد الأولية الصلصالية ، وتعرف كذلك بالمواد الفلزية التي هي لا عضوية ولا معدنية، والمتوفرة في الطبيعة على نطاق واسع، وتعتبر الأواني الخزفية من أولى المواد التي صنعها الإنسان عن طريق تحويل المادة الأولية، وأغلب الخزفيات عبارة عن أكاسيد ملتصقة بروابط أيونية أو تكافؤية، لديها خصائص عامة متعلقة بمذنين النوعين من الروابط والبنية الذرية للمادة [2].

تشمل كلمة خزف اليوم مجالا واسعا من المواد، حيث نجد الخزفيات التقليدية و المحضرة انطلاقا من الصلصال (الغضار) مثل: الأكاسيد النقية و الكربور و النيتور و البورور و المواد الكربونية. بالمقابل ومع التطور التكنولوجي الحاصل أصبحت الخزفيات مجالا خصبا للأبحاث، وحجزت لنفسها نطاقا واسعا في التطبيقات الصناعية و البحوث العلمية، خاصة في مجال الكهرو تقنية و الإنشاءات الميكانيكية، ولم تعد كلمة خزف كافية لتحديد المجال الواسع من المنتجات و الأجسام والتقنيات الخزفية التي تتنوع في أشكالها و بنيتها، كالمواد المتعددة البلورات والأحادية البلورة وغير البلورية، والألياف وغيرها، و من هنا يتضح إن مفهوم الخزفيات لم يعد محصورا في الأمور التقليدية، بل أصبح يتعداه إلى مجال واسع من التطبيقات الصناعية الحديثة.

## 2.1 تعريف الخزفيات:

إن لكلمة خزفيات (CERAMIQUE) جذور إغريقية تتمثل في (KERAMOS) والحاملة لمعنى الفخار [3]. أما بالنسبة للتعريف التقليدي، فنستطيع إسقاط هذه الكلمة على كل ما هو ناتج عن فن تشكيل وكيفية صناعة وإستعمال المواد المركبة عموما من غير معدنية وغير عضوية وقد تشمل حتى مواد مغناطيسية غير معدنية و كذا فيرو كهربائية. لقد تم توسيع هذا المعنى إذ حسب تعريف الجمعية البريطانية للخزفيات (1979) فإن الخزفيات عبارة عن مادة صلبة لا هي معدنية ولا عضوية، أي إصطناعية، متحصل عليها غالبا بالمعالجة الحرارية لتشكيلها. قد تكون الخزفيات عبارة عن أكاسيد حرارية مثل:  $Al_2O_3$ ،  $SiO_2$  أو حراريات مثل الكرييدات و النيتريدات و البوريرات أو كربون ومشتقاته. قد تحتوي كذلك على الزجاجيات أغلبيتها أكاسيد أو هالوجينات غير بلورية، إذ لا تظهر ترتيب للذرات على المدى الكبير [4].

### 3.I البنية الدقيقة وخصائص الخزفيات:

الخزفيات كالمعادن، تملك بنية على المستوى الذري، قد تكون بلورية أو لا بلورية، و هي غالبا أكاسيد معدنية [2] و تنقسم حسب بنيتها إلى نوعين، الأيونية و التكافؤية.

الخزف الأيوني هو مركب يتشكل من عنصر معدني و آخر غير معدني مثل:  $Al_2O_3$ ،  $MgO$ ،  $NaCl$ ... الخ، كل من العنصرين يحمل شحنة مختلفة عن شحنة الآخر يؤدي إلى تشكل الرابطة الأيونية.

الخزف التكافؤي يتشكل من عنصرين غير معدنيين، مثل السيليس، أو من عناصر نقية مثل الماس، أو السليسيوم [5].

### 4.I خصائص الخزفيات:

تختلف خصائص الخزفيات باختلاف أنواعها، حيث تلعب هذه الخصائص دورا كبيرا وأهمية كبرى في تحديد سلوك المواد المدروسة وتفاعلها مع الوسط الخارجي.

#### 1.4.I الخصائص الحرارية:

أهم ما يترتب عن قوة الروابط الكيميائية هو استقرار الشبكة عند درجات حرارة عالية جدا قد تصل أكثر من  $2000^{\circ}C$ .  
تقودنا هذه الخاصية إلى استعمال هذه المواد في مجال العزل الحراري رغم أنها لا تتحمل الصدمات الحرارية، يبين الجدول (1-I) درجة انصهار بعض الخزفيات [4].

الجدول (1-I): درجة انصهار بعض الخزفيات

المركب	$Al_2O_3$	$MgO$	$CaO$	$TiO_3$	$SiO_2$
درجة الانصهار ( $^{\circ}C$ )	2030	2800	2600	1840	1710

### 2.4.I الخصائص الميكانيكية:

تتميز الخزفيات بمعاملات مرونية عالية نتيجة قوة روابطها الكيميائية، هذه الأخيرة لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية بالنسبة لبعضها البعض كما هو الشأن في ما يخص الإنخلاقات في المعادن. لذلك توصف بأنها مواد قصفة مرفقة للأسف بخاصية غير مرغوب فيها ألا وهي الانكسار السريع [4]. إذن فمجال اللدونة عند درجات الحرارة العادية غائب بالنسبة لهذه المواد، وتتميز بقيم ضعيفة للكتلة الحجمية ما يعطيها قيم أعظمية للمعامل النوعي ( $E/\rho$ ).

يتم قياس معامل المرونة عن طريق اختبار الشد، لكن نظرا لصعوبة إجراء هذا الاختبار على المواد الخزفية يتم اللجوء إلى اختبار الثني. كما تمتلك الخزفيات قيم ضعيفة لمعامل الصلابة ( $Ténacité$ )، الذي يعبر عن مدى مقاومة المادة لانتشار الشقوق عند انهيار العينة، و الجدول (2-I) يبين خصائص بعض الخزفيات.

الجدول (2-I): يبين خصائص بعض الخزفيات

الخزف	الكتلة الحجمية ( $Mgm^{-3}$ )	معامل المرونة (GPa)	مقاومة الضغط (MPa)	اجهاد الثني $\sigma_r$ (MPa)	معامل الصلابة ( $MPa.m^{1/2}$ )
الماس	3.52	1050	5000	-	-
الألومين	3.9	380	3000	400-300	3.5
الزيركون	5.6	200	2000	500-200	-

### 3.4.I الخصائص الكهربائية:

نتيجة للطبيعة المزدوجة للروابط (أيونية - تساهمية) فإن جميع الكترولونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب تكون مقيدة وعليه فإن الخزفيات بصفة عامة تعتبر نواقل رديئة للكهرباء (عوازل كهربائية). لكن رغم ذلك توجد مجموعة من الخزفيات النصف ناقلة والناقلة، بل فائقة الناقلة ضمن شروط محددة [3].



#### 4.4.I الخصائص الإلكترونية:

نجد في ميدان الخزفيات ثلاثة أصناف من المواد، مواد عازلة و مواد نصف ناقلة وأخرى ناقلة ضمن شروط معينة، لكن بصفة عامة معظم الخزفيات عازلة كهربائياً و ناقلتها ضعيفة مقارنة مع المعادن، فبعض الخزفيات يمكن تصنيفها كأنصاف نواقل ذاتية (intrinseque). مثل: الألومين، تيتان الباريوم و كربور السيليسيوم، لكن توجد أنواع أخرى لديها خصائص أنصاف النواقل الغير ذاتية (extrinseque) مثل: أكسيد الزنك المطعم بالكوبالت الذي يعطي نصف ناقل مانح نوع (N) [3].

#### 5.I أنواع المواد الخزفية:

من مجالات تطبيق الخزفيات يمكننا تصنيفها إلى قسمين رئيسيين [3].

#### 1.5.I الخزفيات البنيوية:

تبين لنا معظم الخصائص المذكورة سابقا مجالات تطبيق مفضلة كمركبات مستخدمة عند درجات حرارة عالية وأدوات القص وقطع التآكل ومصنوفات ووعاء المعادن الذائبة... إلخ. ما نلاحظه في هذه التطبيقات هو اعتمادها خاصة على بنية هذه الخزفيات مما يمكننا القول بأنها خزفيات بنيوية. وما يميزه كذلك هو اعتماده على الخصائص الميكانيكية والحرارية عكس تلك التي تعرف بالخزفيات الوظيفية .

#### 2.5.I الخزفيات الوظيفية:

نستطيع تمييز هذه الخزفيات عن سابقتها بوظيفتها كالخزفيات الناقلة للأيونات والفائقة الناقلة وأنصاف النواقل و(الفيرو - البيرو ) كهربائية والمغناطيسية والضوئية .

ملاحظة:

فيما يخص العزل الحراري والناقلية الكهربائية فهي تختلف عن سابقتها إذا ما تعلق الامر ببعض الكربونات.

## 6.I مجالات تطبيق الخزفيات:

يوجد عدة أنواع من الخزفيات مختلفة باختلاف أهداف وطرق استعمالها، ونذكر أهم مجالات تطبيقها.

## 1.6.I الخزفيات الزجاجية:

تم أول ظهور لها كمواد مصنعة عام 1957 نتيجة بحث في مجال الصور الحساسة (photosensible) من طرف S.D. Stookey ومعاونيه حيث يعتبر هذا النوع من الخزفيات المواد الغير عضوية وغير معدنية، تميزها بلورات مجهرية موزعة بشكل متجانس. يتم تصنيع هذا النوع من الخزفيات بتشكيله على الطريقة التقليدية للزجاج ثم تسخينه في درجات حرارة معتدلة تساعد في البلورة. و في النهاية نحصل على مواد ذات خصائص زجاجية وانعدام شبه كلي للفرغات وكذا وجود بلورات مجهرية موزعة بشكل متجانس [6].

## 2.6.I الفيريت:

يطلق هذا الاسم على كل مادة ممغنطة وليست معدنية، ونقصد بها كل الأكاسيد المركبة من عناصر يمكنها إظهار خاصية الفيري مغناطيسية (ferrimagnétisme). إن أغلبية مواد الفيريت مصنعة ما عدا نوعان منها تكون موجودة في الطبيعة ( $Fe_3O_4$ ) و ( $PbO, 6Fe_2O_3$ ) [6].

## 3.6.I المواد المركبة (composition des matériaux) :

إن تراكب مادتين أو أكثر مع بعضها البعض له أهمية في مجال مقاومة المواد الخزفية فيما يخص الخصائص الميكانيكية. ومن هذه الأخيرة نستطيع تعريف المواد المركبة على أنها مركبة من مادتين أو أكثر تكون إحداهم قالب أو مصفوفة والاخرى تملأ الفراغ إما على شكل فتل أو غير ذلك من الأشكال [6].

### 4.6.I الخزفيات الإلكترونية والتقنية والإلكترونية:

في هذا النوع من الخزفيات ندرس عموماً حول العازل الكهربائي في المكثفات وأنصاف النواقل حيث يتميز بخاصيتين أساسيتين هما المقاومة الكهربائية وثابت العزل الكهربائي والجدول (I-3) يبين بعض خصائص العوازل [6].

الجدول (I-3): يبين بعض خصائص العوازل

التردد	الاستعمال	الصدمة الحرارية	درجة حرارة الاستعمال /°C	معامل القوة	ثابت العزل الكهربائي	المادة
منخفض	عازل في تقاطع والأسلاك	عالي	1000	-0.004 0.02	7-6	خزف صيني
عالي	عازل في محبس السيارات وكذا المزدوجات الحرارية (H.T)	قوي	-1350 1600	-0.07 0.022	9-8	الألمين
عالي	عازل في الترددات العالية	قوي	1200	0.0120 0.38-	5.5-4.5	الكوردويريت

### 5.6.I مواد بيرليتية وحرارية:

يهتم هذا النوع من المواد أساساً على الكرييدات والبوريرات.....ألخ، وتكون عادة من الأكاسيد. حيث تعتبر بعض النيتريدات و السيليكات محط اهتمام الأخصائيين بسبب الخصائص الممتازة التي نجدها في مجال الخمول الكيميائي والمقاومة الميكانيكية وكذا مقاومة الصدمات الحرارية في درجات عالية.

واستعمالها في صناعة مركبات تستخدم في درجات حرارة عالية وهناك كذلك بعض البوريرات التي لا تقل أهمية بمقاومتها للأكسدة والتآكل [6]، نذكر منها نتريد البورون والتي نتناوله في موضوعنا هذا.

## 7.I تعريف مركب نتريد البورون (BN):

نتريد البورون هو مركب كيميائي يتكون من البورون والنيتروجين، له الصيغة الكيميائية BN، ينتمي المركب إلى مجموعة النيتريدات، ويكون على شكل صلب عديم اللون.

يوجد شكلان أساسيان من نتريد البورون، وهما الشكل ألفا  $\alpha$ -BN، والذي له بنية سداسية، ويرمز له h-BN، أما الشكل الثاني فهو الشكل بيتا  $\beta$ -BN، والذي له بنية مكعبة، ويرمز له c-BN. يعد الشكل المكعب من نتريد البورون من أكثر المواد الاصطناعية من حيث الصلابة، وذلك بشكل مقارب لصلابة الألماس.

و بسبب الاستقرار الحراري والكيميائي الممتاز، يستخدم نتريد البورون عادة في السيراميك إلى أجزاء من المعدات ذات درجة الحرارة العالية. نتريد البورون له استخدام في تكنولوجيا النانوية يمكن أن تنتج الأنابيب النانوية من BN التي لديها بنية مماثلة لتلك التي من أنابيب الكربون النانوية، ولكن خصائص مختلفة جدا [7].

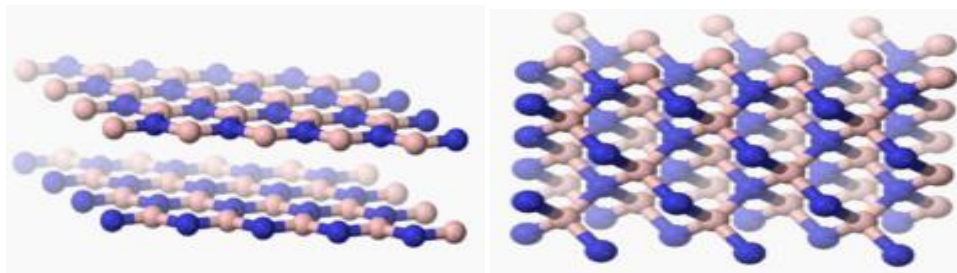
## 8.I بنية المركب BN :

يتواجد هذا المركب في عدة أشكال بلورية لأنه متماثل إلكترونياً مع الكربون الذي له البنية نفسها. فالشكل السداسي لنتريد البورون يقابل الغرافيت، وهو الأكثر ثباتاً وليونا بين أشكال BN التآصلية، وقد تم إنتاج نتريد البورون في أشكال بلورية وغير بلورية. يكون الشكل البلوري الأكثر استقراراً والذي يأخذ بنية سداسية h-BN أو الغرافيت g-BN، نتريد البورون السداسي (مجموعة الفراغية  $P6_3/mmc$ ، نقطة المجموعة  $D_{6h}$ )، لديها بنية الطبقات مماثلة للغرافيت [7].

أما الشكل المكعب فيقابل الماس ويسمى c-BN، لكن عند تحضيره ببنية نانوية يسود فيها الازدواج الدقيق بسمك متوسط  $3.8\text{nm}$ . ونتريد البورون أكثر ثباتاً حرارياً وكيميائياً من الماس. ولا يوجد نتريد البورون في الطبيعة، لكنه ينتج صناعياً في المعمل من حمض البوريك أو من ثالث أكسيد البورون.

داخل كل طبقة البورون والنيتروجين توجد ذرات ذات رابطة تساهمية قوية ففي بنية نتريد البورون المكعبة c-BN يكون أقل استقراراً من الغرافيت، أي ان c-BN أقل استقراراً من البنية سداسية h-BN.

ولكن معدل التحويل بين تلك الأشكال لا يكاد يذكر في درجة حرارة الغرفة (مرة أخرى مثل الماس) شكل مكعب لديه التركيب البلوري سفاليريت، هي نفسها التي من الماس، (المجموعة الفراغية  $P6_3mc$  ، نقطة المجموعة  $C_{6v}$ ) لديه نفس بنية لونسدا لايت [8].



الشكل (2-I): بنية سداسية

الشكل (1-I): بنية مكعبة

### 9.I خصائص المركب BN:

يكون مركب BN صلابة مقارنة للألماس. و له توصيل واستقرار حراري عالي، يمتاز بفعالية الكيميائية والكثافة قليلة و يمتلك فجوة طاقة كبيرة ومقاوميه كهربائية وصلابة عالية جدا، إذ يعتبر ثاني أصلب مادة بعد لألماس، يحضر بتسخين البورون في جو من غاز النتروجين او الامونيا حيث يكون عالي المقاومة للحرارة ولكنه ضعيف ميكانيكياً وذات معامل احتكاك خفيف. والجدول (4-I) يوضح بعض الخصائص لمركب BN [9].

الجدول (4-I): بعض الخصائص البلورية والغير بلورية للمركب BN في بنية مكعبة و الماس

الخصائص	الماس	c-BN	الخصائص	الماس	c-BN
البنية	مكعب Fd3m	مكعب F43m	المقاومية ( $\Omega\text{cm}$ )	$10^{16}$	$10^{16}$
ثابت الخلية ( $A^\circ$ )	3.567	3.615	فجوة الحزمة مباشرة (ev)	5.51	6.6-6.2
الكثافة الذرية ( $\text{cm}^3$ )*	$1.77 \times 10^{23}$	$1.68 \times 10^{23}$	التفاعل مع المواد الحديدية	عالي	جامد
المسافة بين الذرات ( $A^\circ$ )	1.54	1.54	أكسدة استقرار ( $^\circ\text{C}$ )	600	1200
الكثافة ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.51	3.48	نقطة الانصهار (K)	4100 12.5GPa	3246
الصلابة (GPa)	100	75	معامل المرونة* (GPa)	1140 GPa	850GPa

## 10.I استخدامات مركب BN:

يستخدم في الدوائر الصناعية للبترو، الكيميائية، آلات، الالكترونيات، الطاقة الكهربائية، المنسوجات، النووية، الفضاء وغيرها. ويمكن استخدامه في المواد المضافة من البوليمرات مثل البلاستيك، و عوازل الضغط العالي السرعة، و يستخدم مكعب نيتريد البورون (c-BN) على نطاق واسع باعتباره مادة كاشطة [10].

تنشأ فائده من الذوبان في الحديد، النيكل، وما يتصل بها من السبائك في درجات حرارة عالية، في حين أن الماس هو قابل للذوبان في هذه المعادن لإعطاء كربيد الكريستالات (Polycrystalline c-BN)، يفضل كشط الألماس لسبائك الألومنيوم والسيراميك والحجر. عندما تكون في اتصال مع الأوكسجين في درجات حرارة عالية.

ويستخدم في إنتاج البودقات والسدادات المحكمة والحشوات المانعة للتسرب في درجات عالية. له قدرة امتصاص جيدة للنيوترونات لذلك يستعمل في صناعة قضبان السيطرة في المفاعلات النووية. ويستخدم في تزييت قوالب تصنيع الزجاج لأنه لا يلتصق به.

كما يتكون مكعب نيتريد البورون من الذرات الخفيفة والقوية جدا كيميائيا وميكانيكيا، وهي واحدة من المواد الأشعة السينية : النتائج كتلة منخفضة في صغير امتصاص الأشعة السينية، وخصائص ميكانيكية جيدة تسمح استخدام أغشية رقيقة، وبالتالي الحد من الامتصاص.

الفصل الثاني:

النظرية الوظيفية للكثافة

(DFT)

## 1.II مقدمة:

بصدد معرفة مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة علينا دراسة نظام الإلكترونات في التفاعل مع بعضها البعض و الأيونات ، وحساب خصائص الحالة الأساسية يكون صعب جدا لنظام مكون من  $N$  إلكترون في بلورة، لأن هذه المواد تحتوي على أنوية وإلكترونات تتفاعل كهربائيا فيما بينها (تفاعل نواة- نواة، إلكترون- نواة، إلكترون- إلكترون). ولهذا تكون معادلة شرودنجر (Schrödinger) مستعصية الحل حسابيا، لذلك وضعت عدة تقريبات من بينها طريقة الكثافة الوظيفية (DFT) والتي وضعها هونبرغ و كون (Hohenberg et Kohn) [11، 12] .

## 2.II نظرية الكثافة الوظيفية (DFT):

### 1.2.II معادلة شرودنجر للبلورة:

تعتبر معادلة شرودنجر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، ولحساب الطاقة الكلية في نظام مكون من جسيمات (أيونات و إلكترونات) متفاعلة بمعادلة التالية :

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

حيث :  $H$  دالة هاميلتون،  $E$  الطاقة الكلية للنظام،  $\psi$  دالة الموجة للنظام .

والهاميلتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها و عند

الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي ، وعند غياب الحقل الخارجي تكتب الهاميلتونيان بالشكل :

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

حيث:  $T_e$  الطاقة الحركية للإلكترونات،  $T_N$  الطاقة الحركية للأنوية،  $V_{ee}$  طاقة تفاعل إلكترون- إلكترون،  $V_{eN}$  طاقة تفاعل إلكترون- نواة،  $V_{NN}$  طاقة تفاعل نواة- نواة.

تكتب:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (3-II)$$

$m_i$  كتلة الإلكترون  $i$  ،  $M_\alpha$  كتلة النواة  $\alpha$  ،  $Z_\alpha$  شحنة الانوية .



المسافة بين الالكترونين  $i$  و  $j$  ،  $|r_i - r_j|$  المسافة بين النواة  $\alpha$  و الالكترون  $i$  ،  $|r_i - R_\alpha|$  المسافة بين  $\alpha$  و  $\beta$  ،  $\alpha$  ،  $\beta$  مؤثر لابلاس .

معادلة شرودنجر لتكوين البلوري فيها مشكلة وهي العدد اللاهائي للذرات والالكترونات غير محدود ، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة ونذكر منها .

## 2.2.II تقريب اوبرن-هايمر :

هذا التقريب يعتمد على فصل حركة الالكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتل الالكترونات وكتل الأنوية ، بحيث أن كتلة الالكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الالكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [13]. معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الالكترونات و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت. حتى تتمكن من تحديد هاملتون جديد ، يجب ان يصبح هاملتون الكلي للحملة مؤلف من هاملتون إلكتروني  $H_e$  على الشكل :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (4-II)$$

إذن تصبح معادلة شرودنجر :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (5-II)$$

في هذا المستوى، هناك عدة طرق لحل معادلة (5-II) ونذكر منها طريقة هارتر و هارتر-فوك ، تعتمد على تفاعل الالكترونات الحرة مع الأنوية وتكون هذه النظريات غالبا في التركيب الكيميائي الكمي، ولكن بالنسبة للمواد الصلبة فهي أقل دقة لذلك وجدت طريقة حديثة و هي نظرية دالية الكثافة (DFT) الأكثر دقة [11].

## 2.3.II نظرية الكثافة الوظيفية (DFT):

في نظرية دالية الكثافة كل خصائص الحالة الأساسية في نظام الجسيمات تتفاعل مع بعضها البعض من حيث الكثافة الإلكترونية. أما تاريخيا: تعود جذور نظرية دالية الكثافة (DFT) لنموذج الذي وضعه توماس وفرمي في عام 1927 و مع ذلك لاحظ أن نظرية دالية الكثافة أنشئت فعلا مع ظهور النظريات الأساسية لهونبرغ و كون الدقيقة في عام 1964 [11] .

### 1.3.2.II نظرية هونبرغ وكوهن:

تعتمد نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) على النظريتين المطروحتين من طرف هونبرغ وكوهن. و النظرية الاولى تعتمد على أخذ الطاقة الكلية للنظام الإلكترونيات المتفاعلة في كمون خارجي  $V_{ext}(r)$  (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  بحيث:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (6- II)$$

و

$$F(\rho) = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (7- II)$$

$F(\rho)$  الدالة الشاملة لكثافة الإلكترون  $\rho$  ،  $T$  الطاقة الحركية،  $V_{e-e}$  طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون.

أما في النظرية الثانية أظهر هونبرغ وكوهن أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية هو الذي يقلل من الطاقة  $E(\rho)$  وجميع الخصائص الأخرى المساوية لدالة الكثافة.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (8- II)$$

$\rho_0$  كثافة الحالة الأساسية

بنظرية هونبرغ وكوهن حلا مشكلة معادلة شروذنجر متعددة الإلكترونيات، و في نظرية دالة الكثافة اذا استطعنا تشكيل الدالة يسهل إيجاد الحالة الاساسية للنظام في كمون خارجي معطى اذن كل عوائق تكوين الدالة  $F(\rho)$  حلت في الواقع لا توجد عبارة تحليلية لدالة كثافة الطاقة الحركية  $T(\rho)$  للنظام مكون من  $N$  إلكترون في حالة تفاعل [11].

### 2.3.2.II معادلة كوهن-شام:

في عام 1965 اقترح كوهن وشام، حيث نظر كاتبي هذه المعادلة إلى التكافؤ الموجود في نظام الإلكترون المتفاعل في كمون

خارجي  $V(r)$  ونظام الإلكترونات الغير متفاعل في كمون الفعال  $V_{ext}$  [11].

ولذلك يمكن التعبير عن الطاقة بالشكل التالي:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d^3r \quad (9- II)$$

حيث :  $T_0[\rho(\vec{r})]$  الطاقة الحركية لإلكترونات الغازات دون تفاعل،  $E_H[\rho(\vec{r})]$  مدى هارترى للإلكترونات،  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  طاقة تبادل\_ الارتباط .

يؤخذ الفرق بين الطاقة الحركية الفعلية والإلكترونات دون تفاعل والفرق بين الطاقة الفعلية وتفاعل هارترى بعين الاعتبار في تبادل طاقة الارتباط  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

وبالتالي فإن معادلة شرودنجر التي يتعين حلها في إطار نموذج كوهن شام يكون مستمر بالشكل:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (10-II)$$

حيث يتم تعريف بالكيمون الفعال ب:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (11-II)$$

و  $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dr'$  كيمون هارترى للإلكترونات،  $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$  كيمون تبادل

الإرتباط،  $\varphi_i(r)$  تعطي حالة الجسيم الواحد لكثافة الإلكترون  $\rho(r)$  حيث  $\rho(r)$  هي مجموع المدارات المعطى بالشكل التالي:

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (12-II)$$

حل نظام المعادلات (10-II) يجب ان يكون على شكل تحليلي لطاقة تبادل الارتباط  $E_{xc}$ .

### 3.3.2.II طاقة التبادل\_ الارتباط:

حل معادلة كوهن وشام من الممكن ان تعطي شكل تحليلي لطاقة التبادل والارتباط  $E_{xc}$  المتمثلة في المعادلة (II-13) غير محددة، تستخدم عدة تقريبات.

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (13-II)$$

والتقريب الأكثر استخداما هو تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) [12].

(a) تقريب كثافة الموضع (LDA):

يكون تقريب كثافة الموضع (LDA) في نظام متجانس واللامتجانس (غاز الإلكترونات منتظم حيث يكون  $\rho$  ثابت). و طاقة التبادل والارتباط متعلقة فقط بالكثافة الإلكترونية في نقطة  $r$  بإهمال كل التأثيرات التي تجعل النظام غير متجانس (نعتبر الكثافة ثابتة أو تتغير ببطء شديد) يعبر عن طاقة التبادل والارتباط لجزء  $\epsilon_{xc}$  بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (14-II)$$

تقريب LDA يعتبر  $\epsilon_{xc}$  طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (15-II)$$

مع  $\epsilon_c$  طاقة الارتباط و  $\epsilon_x$  طاقة التبادل ,هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم و نعلم أنه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة محليا (في منطقة معينة) لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم (GGA).

(b) تقريب التدرج المعمم (GGA):

تقريب التدرج المعمم (GGA) جاء لتصحيح تقريب كثافة الموضع (LDA) المستخدم حاليا أخذت بعين الاعتبار كثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  والتدرج  $|\nabla\rho(r)|$  لا يعتمد عليه كخاصية منتظمة للغاز الإلكتروني. تأخذ طاقة التبادل والارتباط الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad (16 - II)$$

4.3.2.II حلول معادلة كوهن -شام:

تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على (DFT) وتترتب حسب استخدامها للكثافة الكمونات ومدارات كوهن شام [14]. وطريقة FP-LAPW تعتمد على مدارات كوهن-شام إذ أن دالة الموجة الأساسية هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \quad (17 - II)$$

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

حل معادلة كوهن شوم يتطلب تعريف المعامل  $C_{i\alpha}$  لكل مدار مشغول بحيث تكون الطاقة الكلية في قيمة دنيا, وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريلمان الأولى لتسهيل الحساب وبحكم وجود تنافر بين الإلكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة  $\rho_{in}$  في الحساب.

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (18 - II) \quad \text{حلول معادلة كوهن- شوم تعطى:}$$

حيث:  $H$  هاملتونيان كوهن - شوم و  $S$  مصفوفة التغطية.

الكثافة الكلية التي يتحصل عليها من جمع كل المدارات المشغولة هي التي تستخدم في الحساب , وفي حالة عدم الحصول على

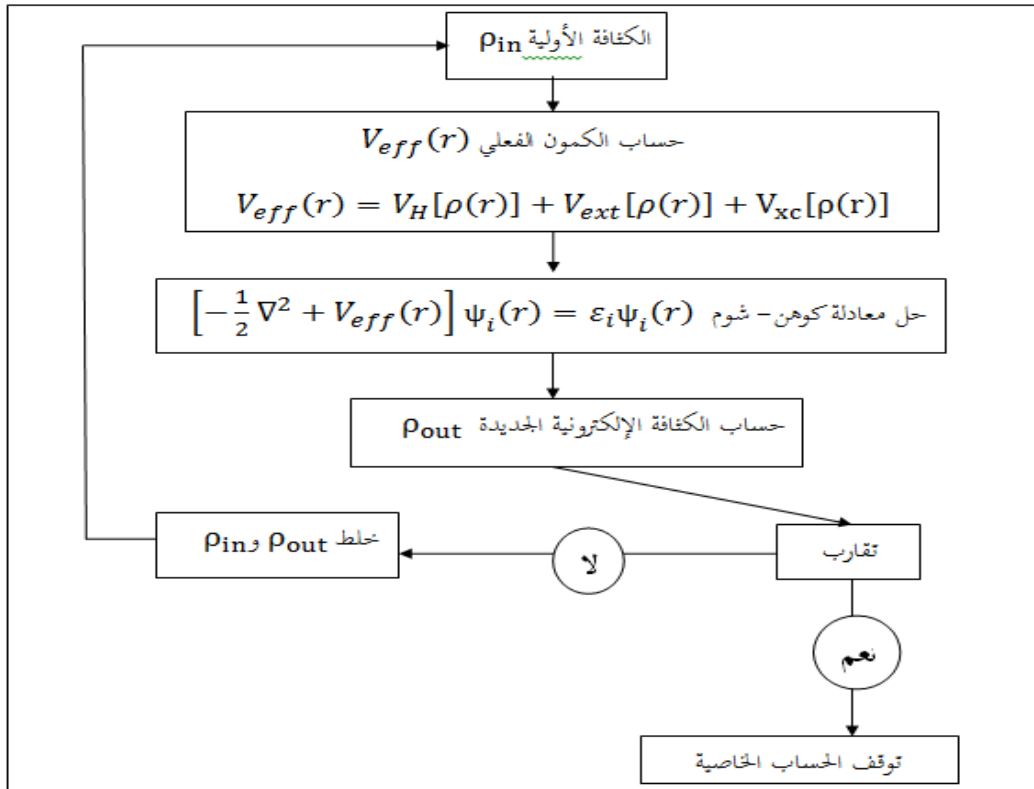
التقريب المطلوب ( المناسب ) نقوم بالمزج بين الكثافتين  $\rho_{in}$  و  $\rho_{out}$  بالطريقة التالية :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (19 - II)$$

حيث:  $\rho_{out}$  هي كثافة الشحنة الجديدة مؤلفة بالأشعة الذاتية الخاصة لمعادلة الحل .

$i$  درجة التكرار و  $\alpha$  برمت الخليط ونواصل الحلقة التكرارية على هذا النحو حتى نحصل على التقارب المطلوب والشكل

(1-II) مخطط يوضح الحلقة التكرارية SCF للحساب.



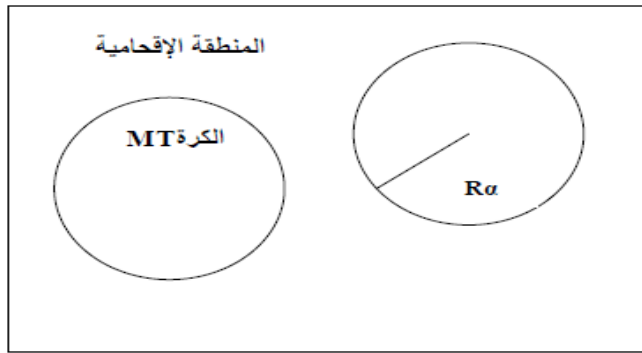
الشكل (1-II): يمثل مخطط الحلقة SCF التكرارية

### 3.II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (LAPW):

#### 1.3.II طريقة الامواج المستوية المتزايدة :

من أجل تحسين طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW)، التي نشرها سلتر (SLATER) في عام 1937، وبعدها عرض أندرسون (Andersen) طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (LAPW)، وهذه الطريقة هي اساس تحسين طريقة (APW) [14].

ولكتابة دالة موجة الإلكترونات أحد سلتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون (M.T) أو ما يسمى كمون (خلية النحل)، والذي يقسم فضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل (II-2).



الشكل (II-2): شكل كمون كرة (M.T)

المنطقة الأولى داخل كرة (M.T) تشمل كل من الأنوية والإلكترونات شديدة الارتباط بها. المنطقة الثانية منطقة إقليمية تحيط بالكرات وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث :  $R\alpha$  يمثل نصف قطر الكرة (M.T). والتي تعطى بالعلاقة التالية:

$$\phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r, E) & r < R\alpha \end{cases} \quad (20-II)$$

حيث:  $\Omega$  حجم الخلية الموحدة،  $Y_{lm}(r)$  الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية،  $C_G$  معاملات النشر.

وتكون حلول معادلة الشرود نجر كالاتي :

1- حلول شعاعية داخل الكرة (M.T) ، -2 موجة مستوية في المنطقة الإحامية.

و  $U_l(r)$  هي حلول منتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي الذي يكتب:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (21-II)$$

حيث:  $V(r)$  الكمون الكروي،  $E_l$  الطاقة الخطية

ولضمان استمرار الدالة  $\emptyset(r)$  على سطح الكرة (M.T) تنشر المعاملات  $A_{lm}$  بدلالة المعاملات  $C_G$  الخاصة بالأمواج

المستوية في المنطقة الإقحامية، بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_l)} \sum_G C_G j_L(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (22-II)$$

### 2.3.II طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا LAPW:

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

الشعاعية،  $U_l(r) Y_{lm}(r)$  وتمتاز باشتقاق  $U_l^{(1)}(r) Y_{lm}(r)$  بالنسبة للطاقة [15].

$$\emptyset(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^{(1)}(r) \} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (23-II)$$

الدالة  $U_l$  تعرف مثل دالة الطريقة (APW)، والدالة  $U_l^{(1)}(r) Y_{lm}(r)$  تخضع لشرط التالي

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^{(1)}(r) = r U_l(r) \quad (24-II)$$

في الحالة اللانسيبية الدوال  $U_l$  و  $U_l^{(1)}$  المضمنة الاستمرارية على سطح كرة (M.T) أي الاستمرارية مع الموجة المستوية في

الخارج. إذن الدالة APW تصبح دالة أساسية للطريقة EP-L APW أين المعاملات  $B_{Lm}$  المكافئة للدالة  $U_l^{(1)}$

لها نفس طبيعة الدالة L APWs تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية. داخل الكرة الدالة APWs تعتمد على

الدالة الدالة APWs لما تختلف  $E_L$  قليلا عنة عصابة الطاقة E. الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APWs معناه أن

الدالة  $U_l$  يمكن أن تنتشر على الدالة المشتقة والطاقة  $E_L$  بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) U_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (25 - II)$$

حيث:  $0((E - E_l)^2)$  تمثل الخطأ الرباعي للطاقة.

## 4.II برنامج WIEN2k:

هو برنامج مؤسس من طرف P.Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz بجامعة فيينا وصادر في عام 1990م وهو يعتمد بشكل أساسي على نظرية دالية الكثافة ويستخدم في الحساب طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (Linearized Augmented Plane Waves أو LAPW) وهي من احسن الطرق الحاسوبية لحسابات عصابات الطاقة . و يعمل تحت نظام لينيكس LUNIX يتكون من مجموعة برامج مستقلة لإجراء الحسابات التي تخص البنية الإلكترونية والعديد من الخصائص الأخرى للمادة الصلبة باستخدام نظرية الكثافة التابعة DFT.

### 1.4.II مميزات WIEN2k:

- ✓ يتم العمل على WIEN2k بإدخال معاملات البنية البلورية ومواقع الذرات في البلورة ونوعها، ثم نقوم بتحديد بعض الاختيارات على طريقة الحساب كضبط الكيمون المستعمل ودقة الحساب، نشغل دورة SCF و نباشر في الحساب الخصائص البنيوية والالكترونية للمادة.
- ✓ يمكنه إضافة برامج مرفقة كبرنامج XCeysDen الذي يسمح بمشاهدة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة و الكثافة الإلكترونية وغيرها.
- ✓ يقوم البرنامج برسم بعض المنحنيات تلقائيا مع وضع البيانات اللازمة لذلك و استنتاج بعض المعاملات الفيزيائية تلقائيا بفضل قاعدة بياناته التي تحوي معلومات حول عناصر الجدول الدوري.
- ✓ برنامج WIEN2k يحسب مجموعة من خصائص المواد نذكر منها:
  - عصابات الطاقة، كثافة الحالة و مساحات فيرمي.
  - كثافة الإلكترون، كثافة السبين و معامل البنية للأشعة X .
  - الطاقة الكلية، القوى الذرية، هندسيات التوازن، الخصائص البنيوية.
  - تدرج الحقل الكهربائي، الخصائص الكهربائية.
  - استقطاب السبين تراوج سبين مدار.
  - طيف إصدار وامتصاص أشعة X.



## 2.4.II خوارزمية WIEN2k:

يعرض أشكال تخطيطية، و أول خطوة تعليمية له في الحساب هي استخدام سلسلة من البرامج الصغيرة المساعدة على إدخال

البرامج الرئيسية، ويبدأ بدليل فرعي يسمح بتحديد ملف الإدخال cas.struct كما أنه يدير البرامج الفرعية بواسطة

.init-lapw

✓ NN: يحدد هذا البرامج المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطاب الذرات وهو يستعمل ملف

البنية Case.struct .

✓ LSTART: يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويحسب الفرق في طاقة المدارات و بالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة .

✓ SYMMETRY: يولد عمليات التناظر في الجملة، يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاص بالذرات، يولد المعامل

الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي .

✓ KGFN: يسمح بإدخال النقاط K في منطقة بريلون الأولى (Z.B) ويحدد عدد العناصر داخل منطقة بريلون الأولى.

✓ DSTART: يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من

LSTART. ويقوم بتهيئة الحساب وإنشاء حلقة تكون منسقة ذاتيا ل SCF ثم يبدأ الحساب مع التكرار إلى غاية

الوصول لتقري المطلوب. يتم استدعاؤها بواسطة run\_lapw وهي منسقة في الخطوات التالية:

✓ LAPW0: هذا البرنامج يقوم بحساب الكمونات الكلية  $V_{tot}$  كطاقة كلوم وطاقة الارتباط  $V_c$  باستخدام الكثافة

الإجمالية للإلكترون كمدخل. فإنه ينتج الجزء الكروي case.vsp والجزء الغير الكروي case.vns. من خلال أنظمة

الاستقطاب البينية و الكثافة السبينية case.clmup و case.clmdn تؤدي إلى اثنين من أزواج ملفات الطاقة وهي

كالتالي: case.vspup، case.vnsup، case.vspdn، case.vnsdn. يتم حساب طاقة كلوم من نشر فوري

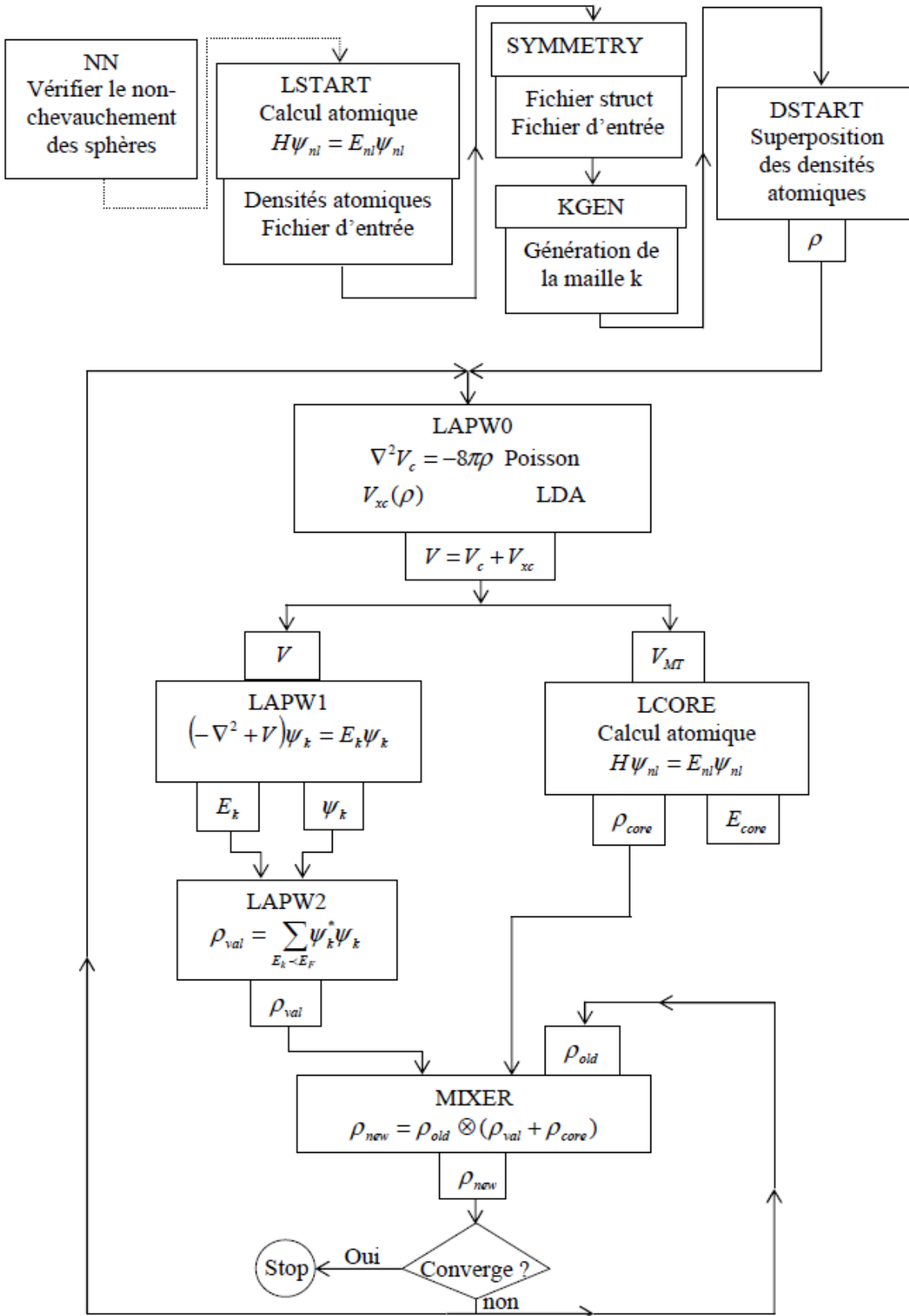
لمتعدد الأقطاب بالاستفادة من التقسيم الموقعي لخلية الوحدة والتمثيل المزدوج لكثافة الشحن، أولا نحسب متعدد الأقطاب

داخل المجال (Q-sp)، سلسلة فوري لشحنة تمثل أيضا الكثافة الجزئية. تحسب كثافة الموجة المستوية داخل كل مجال (Q-

pw) عن طريق طرح (Q-pw) و (Q-sp)، نحصل على نسبة متعدد الأقطاب Q وبالتالي يتم إنشاء سلسلة موجة

مستوية جديدة [16].

- ✓ LAPW1: هو برنامج يقوم بحساب مصفوفة التداخل و الهاملتون والمتجهات الذاتية والقيم الذاتية ( هذه المخرجات تكون محفوظة في Cas.Vacteur). والمجموعات الأساسية يمكن أن تكون مختلطة لتحقيق فعالية قصوى. يتم تنفيذ عملية حسابية لكل طاقة من خلال تغير بنية التماثل الخارجي، حيث الهاملتون وعناصر مصفوفة التداخل هي إعداد مركبة كما يجب أن يكون تشغيل LAPW1 في اتصال مع LAPW2، حيث أن طريقة التقطير هي أكثر استهلاكاً للوقت.
- ✓ LAPW2: يستخدم ملف case.vector لحساب طاقة فرمي و زيادة كثافة الكترونات التكافؤ نتيجة لكثافة الكترونات داخل كل ذرة (المثلة بواسطة التوافقية الكروية) وضمن المجال البيني (المثلة بسلسلة فوري) [15].
- ✓ LCORE: يولد الحالات الأساسية للبنية النسبية والغير نسبية للطاقة، من خلال الجزء الكروي للطاقة يعطي القيم الذاتية المركزية. ملف case.clmcor الذي يوافق الكثافة المركزية مع كثافة التناظر الأساسية ومساهمة القوى الأساسية للذرات [16].
- ✓ MIXER: في هذا البرنامج تضاف كثافة الكترونات ( المركزية، شبه المركزية، تكافؤ الحالات) من اجل إنتاج الكثافة الإجمالية كما يقوم بمزج الكثافة الجديدة مع كثافة المدخلات من اجل تحقيق استقرار تكرر SCF [16].



الشكل (II-3): بنية برنامج WIEN2k

الفصل الثالث:

النتائج والمناقشة

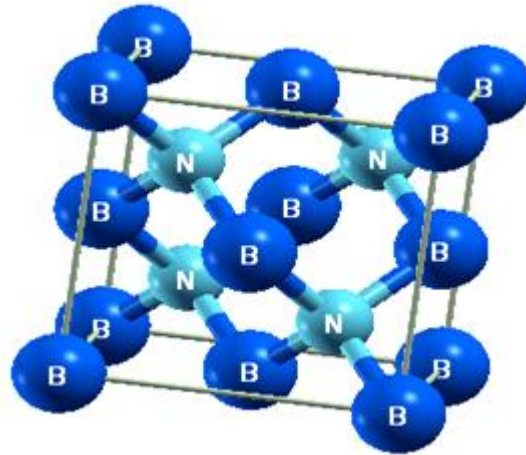
## 1.III مقدمة:

نتطرق في هذا الفصل الى دراسة الخصائص البنيوية (صلابة المادة، بعد الخلية، طاقة الربط... الخ)، للمركب نتريد البورون، حيث يتم تحديد ابعاده البلورية و الخصائص الالكترونية (عصابة الطاقة، كثافة الحالات... الخ)، والخصائص المرنة (معادلة الحالة الأساسية، والسعة الحرارية، الضغط الخارجي، درجة حرارة ديباي) لدراسة هذه الخصائص استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (LAPW) المدججة في برنامج WIEN2k وتم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، وحساب كمون التبادل-الإرتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA).

حيث يعطى التوزيع الالكتروني للعناصر الكيميائية المكونة للمركب BN على الشكل التالي:

بالنسبة لعنصر B: عدد الإلكترونات  $Z=5$ ، التوزيع الالكتروني:  $1S^2 2S^2 2P^1$

بالنسبة لعنصر N: عدد الإلكترونات  $Z=7$ ، التوزيع الالكتروني:  $1S^2 2S^2 2P^3$



الشكل (1-III): البنية البلورية لمركب BN

## 2.III المراحل المتبعة في الحساب:

## 1.2.III الخصائص البنيوية:

## 1.1.2.III إنشاء مجلد جديد 'case-directory':

لإنشاء مجلد جديد Case-directory، نقوم بتشغيل النافذة الرئيسية ل w2web والتي تظهر في الشكل (III-2)، نكتب الملف (BN) في مكان Session\_name، ثم نضغط على زر الإنشاء (create).

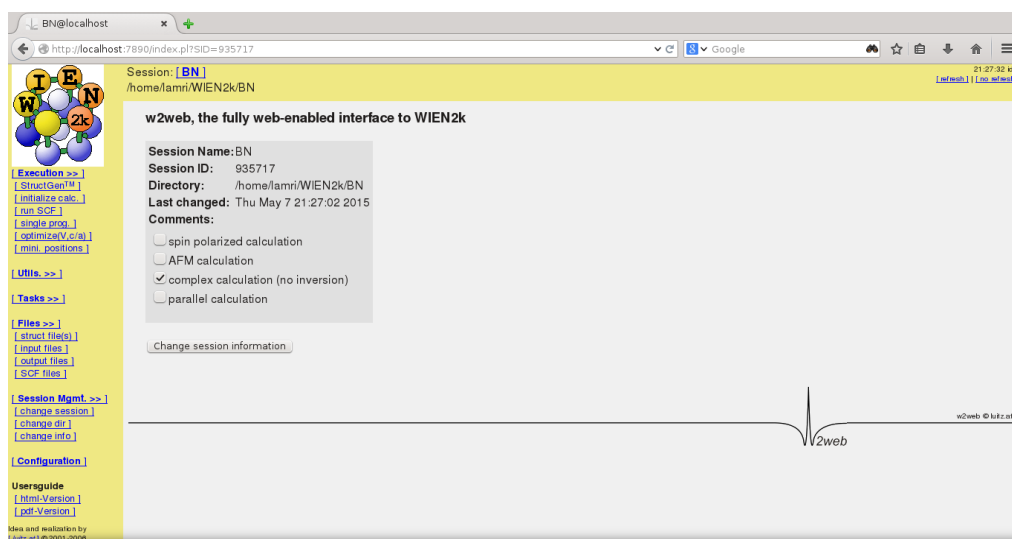


الشكل (III-2): النافذة الرئيسية ل w2web

## 2.1.2.III إدخال المدخلات الرئيسية للمجلد 'case.Struct':

لإنشاء ملف 'case.Struct'، كخطوة أولى نبدأ بملف البنية نستخدم البرنامج الفرعي StructGen كما هو موضح

في الشكل (III-3).



الشكل (III-3): نافذة إنشاء المجلد BN.struct

وندخل المعلومات التالية: اسم العينة ، ثابت الخلية  $a$  ، نوع الخلية (cfc) العدد الذري  $Z$  ، الأشعة للمحالات الذرية RMT لكل عنصر، المواقع ضمن وحدة الخلية كما في الجدول (III-1):

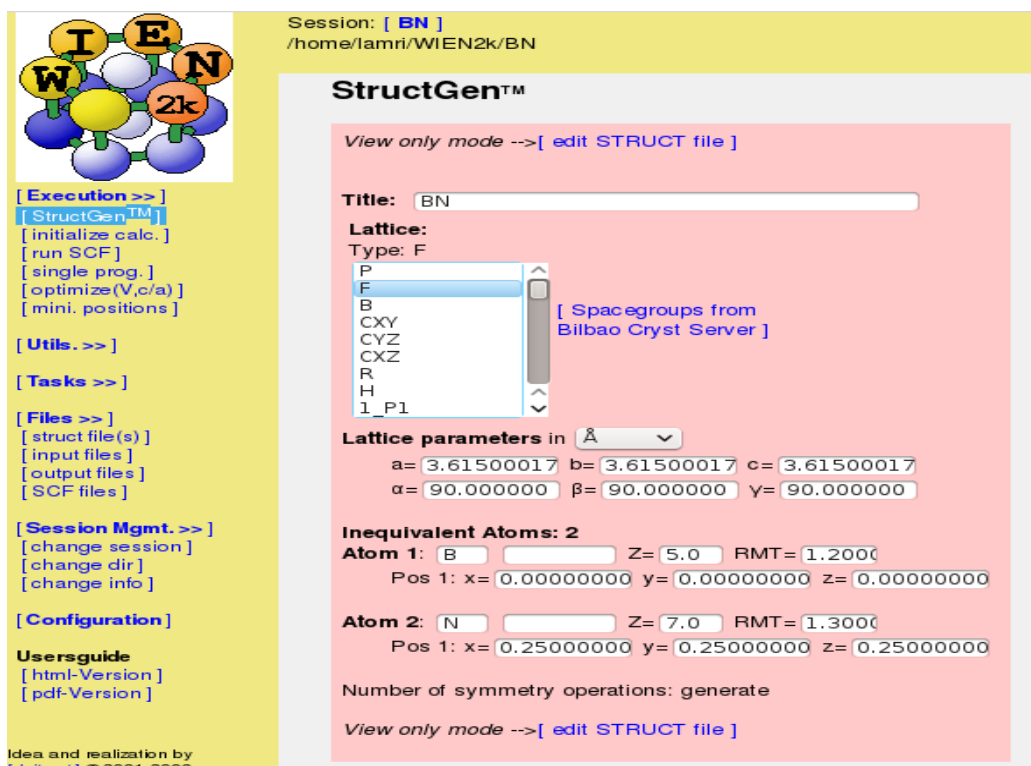
جدول (III-1): المدخلات الرئيسية للمركب BN

BN	عنوان
F (cfc مكعب ممرکز الأوجه)	نوع الخلية
$3.615\text{\AA}$	c, b, a
$90^\circ$	$\alpha, \beta, \gamma$
B تأخذ الموضع (0,0,0)	الذرة 1
N تأخذ الموضع (0.25,0.25,0.25)	الذرة 2

بعد إدخال المعلومات الرئيسية للمركب BN الموضحة في الشكل (III-4)، نقوم بالضغط على "Save Structure" لحفظ المعلومات التي أدخلناها حيث يظهر الملف بخلفية مختلفة الشكل (III-5).



الشكل (III-4): نافذة إدخال المدخلات الرئيسية لـ BN.struct



الشكل (III-5): نافذة المدخلات الرئيسية بعد الحفظ لـ BN.struct



### 2.1.2.III:initialisation de calcule الحساب تهيئة

بعد إدخال المعلومات الخاصة لبنية نتريد البورون وحفضها في الملف BN نقوم بتتبع المراحل كمرحلة أولى نبدأ ببرنامج الفرعي

x nn الى غاية x dstart والتي ذكرت في الفصل السابق ، و الموضحة في الشكل (III-6) الذي يبين تنفيذ الحساب

في برنامج WIEN2k.

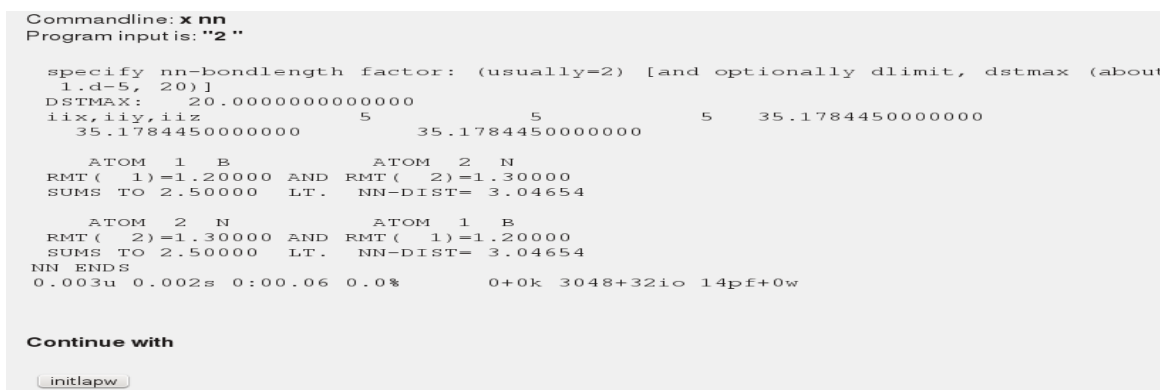
### 1.2.1.2.III: WIEN2k في تطبيق الحساب وتنفيذ



الشكل (III-6): نافذة تنفيذ الحساب في WIEN2k

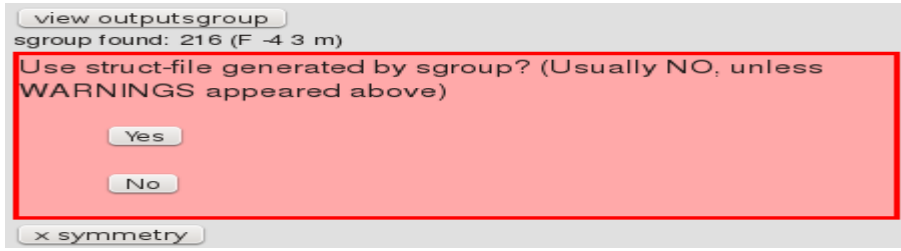
حيث X nn هو برنامج يعطي مسافة الاقرب الجوار ويساعد على تحديد نصف القطر الذري. لذلك يجب التحقق من ان

NN-DIST > SUMS من اجل تجنب التصادم بين المجالين الشكل (III-7).



الشكل (III-7): نافذة التحقق من NN-DIST > SUMS

1) نختار NO في sgroup found والتي تكون قبل x symmetry كما في الشكل (III-8).



الشكل (III-8): نافذة sgroup found

2) وفي X lstart نأخذ طاقة الفصل ( $-6.0 R_y$ ) ونحدد طريقة التدرج المعمم (GGA)

3) عند X kgen نختار عدد النقاط  $k_{points}$  والذي هو 1000

4) أما في ViewVC.outputd نختار NO لاستقطاب السبين

بعد اكمال هذه المراحل نضغط على continue with run scf من اجل حساب دورة SCF.

### III.2.1.3 حساب دورة SCF:

تتكون دورات الحساب الذاتي SCF المحددة في النقاط التالية :

LAPW0: يولد الكمون انطلاقا من الكثافة

LAPW1: حساب كثافة التكافؤ، القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.

LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية

LCORE: حساب الحالات القلبية والكثافة

MIXER: يخلط الكثافة الداخلية والخارجية

أما اذا اخترنا حساب SCF من قائمة التنفيذ تظهر النافذة الموضحة في الشكل (III-9).

الشكل (III-9): دورة SCF في برنامج WIEN2k

و لبدأ تشغيل الحساب نضغط على التعليمة start SCF cycle .

### 4.1.2.III تهيئة الطاقة optimize calcul :

من أجل الوصول إلى الحالة المستقرة للمركب نريد البورون يجب علينا ان نبحث عن الطاقة الأنسب ، ويتم ذلك بالذهاب الى

نافذة "Optimize (V,c/a)" الموضحة في الشكل (III-10).

الشكل (III-10): نافذة تهيئة الطاقة

### 5.1.2.III دراسة التقارب:

في هذه المرحلة نقوم بدراسة تقارب الحجم من اجل تحسين النتائج ويتم ذلك بختيار عدد النقاط Kpoint و العامل  $R_{MTmin} * K_{max}$  التي تثبت عندها الطاقة.

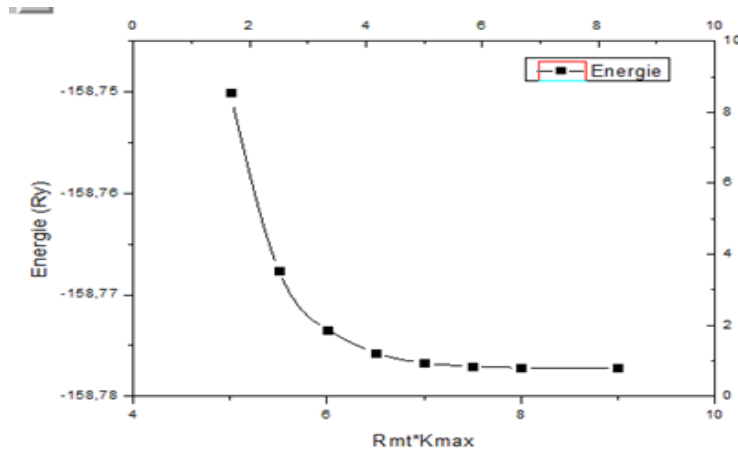
### 1.5.1.2.III تهيئة عامل $R_{MTmin} * K_{max}$ (عامل cut-off):

من اجل إيجاد قيمة  $R_{MTmin} * K_{max}$  التي تكون فيها قيمة الطاقة ثابتة (التقريبات الحسابية من اجل ان تكون الطاقة بقيمة  $0.0001R_y$ )، نثبت قيمة K في منطقة بريلوان الاولى والتي أهدناها 1000 . ونغير في كل مرة قيمة  $R_{MTmin} * K_{max}$  ومجال تغييرها يكون من 5 الى 9. وفي كل مرحلة نغير فيها هذه الاخيرة نحسب حلقة SCF مع إعادة مرحلة initialize calc الى ان تثبت الطاقة. و الجدول (III-2) و الشكل (III-11) يبين النتائج المتحصل عليها.

حيث  $R_{MTmin}$  هو اصغر نصف قطر ذري للخلية المدروسة،  $K_{max}$  القيمة الأعظمية للشعاع الموجي في أساس الأمواج المستوية المستخدمة ضمن مجموعة الأنظمة الإلكترونية في الفضاء داخل المجال الذري.

جدول (III-2): تغير طاقة بدلالة  $R_{MTmin} * K_{max}$

الطاقة (Ry)	$R_{MTmin} * K_{max}$	الطاقة (Ry)	$R_{MTmin} * K_{max}$
-158.77670	7	-158.75009	5
-158.77706	7.5	-158.76757	5.5
-158.77720	8	-158.77342	6
-158.77720	9	-158.77573	6.5



الشكل (11-III): منحنى  $E_{tot}$  بدلالة نتائج  $R_{MTmin} * K_{max}$

من خلال جدول (2-III) و الشكل (11-III) نلاحظ ان الطاقة تثبت في القيمة 8 بالنسبة لعامل التهيئة

$$.R_{MTmin} * K_{max}$$

### 2.5.1.2.III تهيئة عدد النقاط Kpoint:

نعيد نفس المراحل التي قمنا بها سابقا في تهيئة عامل  $R_{MTmin} * K_{max}$  لكن في هذه المرحلة نغير قيمة Kpoint في منطقة

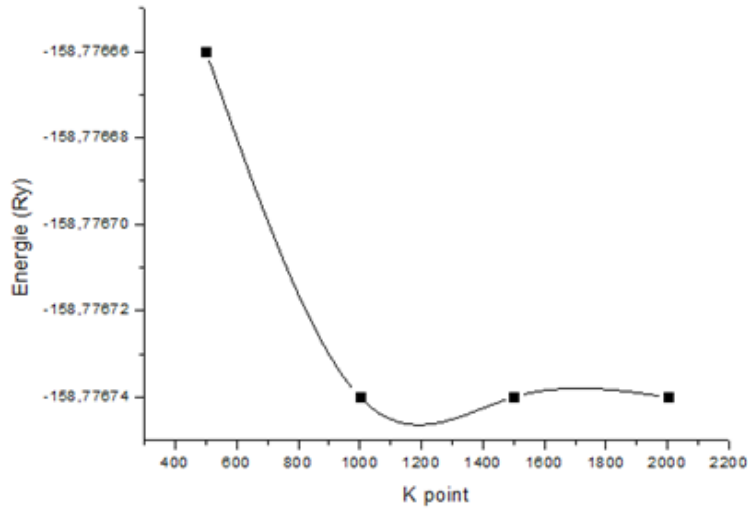
بريلوان الاولى منطقة الفضاء العكسي ، من 500 الى ما فوق مع تثبيت قيمة  $R_{MTmin} * K_{max}$  المتحصل عليها سابقا 8، الى

ان تثبت الطاقة ،الجدول (3-III) يوضح ذلك:

جدول (3-III): تغير طاقة بدلالة Kpoint

الطاقة (Ry)	Kpoint	الطاقة (Ry)	Kpoint
-158.77674	1500	-158.77666	500
-158.77674	2000	-158.77674	1000

من خلال المنحنى نلاحظ ان الطاقة تثبت عند  $K_{point} = 1000$  و الشكل (12-III) يبين ذلك.

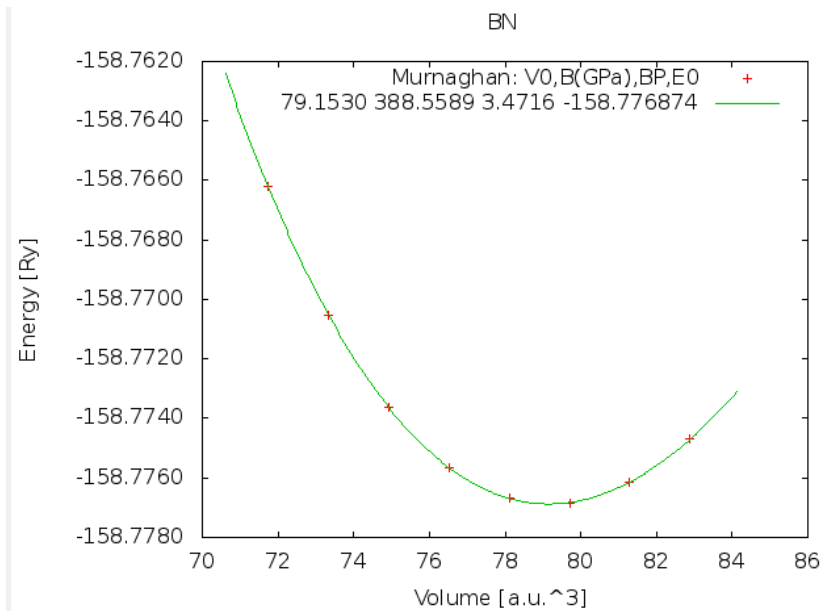


الشكل (III-12): منحنى الطاقة الكلية بدلالة نتائج Kpoint

لإيجاد حالة الاستقرار نستخدم النتائج المتحصل عليها  $K_{point} = 1000$  و  $RMT_{min} * K_{ma} = 8$  ونقوم بنفس

الحسابات السابقة لنحصل على قيمة  $a_0$  وهي نفسها  $a_{Muraghan} = 3.609 \text{ \AA}$  ، و نعيد إدخال النتائج الجديدة من اجل

رسم منحنى الطاقة بدلالة الحجم الشكل (III-13).



الشكل (III-13): منحنى الطاقة بدلالة الحجم في حالة الاستقرار

الجدول التالي يوضح النتائج التي تحصلنا عليها و النتائج التجريبية.

جدول(III-4): يبين القيم ثابت الشبكة  $a(A^\circ)$  ومعامل الانضغاطية  $B_0(GPa)$  والمشتقة الاولى لمعامل الانضغاطية  $B_0'$

للمركب ومقارنة النتيجة المتحصل عليها مع النتيجة التجريبية

مشتق معامل الانضغاط $B_0'$	معامل الانضغاط $B_0(GPa)$	$a_0(A^\circ)$ حجم الخلية	نتائج التجريبية [18]
4	362	3.615	
3.8866	380.6932	3.609	نتائج الحساب

والنتائج المتحصل عليها لتأبت الشبكة البلورية  $a_0(A^\circ)$  ، ومعامل الانضغاط  $B_0(GPa)$  ، ومشتق معامل الانضغاط  $B_0'$  ، كانت قريبة من القيم التجريبية [18].

### 3.III حساب بعض الخصائص الالكترونية:

في هذا الجزء نقوم بعرض ومناقشة عصابة الطاقة وكثافة الحالات للإلكترونات للمركب نتريد ليورون ، وذلك باستخدام نتائج المركب BN المتحصل عليها سابقا .

( $a_{Muraghan} = 3.609A^0$  ،  $K_{point} = 1000$  و  $R_{MTmin} * K_{max} = 8$  ) ونعيد حساب حلقة SCF لنحصل على طاقة فيرمي  $R_y = 0.6839168847$  FERMI- Energy (TETRAH.M)=0. ونأخذها من الملف BN.scf2. ولنحصل على عصابة الطاقة لبلورة نتريد البور ذو البنية الماسية، نضغط على القائمة Run .Programs ثم على Tasks يظهر في الشكل (III-14)، التي تبين الخصائص الالكترونية وبعدها نضغط على Bandstructure لرسم عصابة الطاقة للمركب BN الشكل (III-15).



الشكل (III-14): نافذة الخصائص الالكترونية في برنامج WIEN2k

**Band structure**

fcc  [ Brillouinzones from Bilbao Cryst Server ]

Calculate Eigenvalues  interactively

**needed only for continuous lines in the plot (not for non-symmorphic spacegroups)!**

Calculate irreducible representations  so  interactively

**for band character plots only!**

Calculate partial charges ("qtl"-file)  so  interactively

Insert correct EF

Calculate bandstructure  so  interactively

Plot bandstructure or

with name:

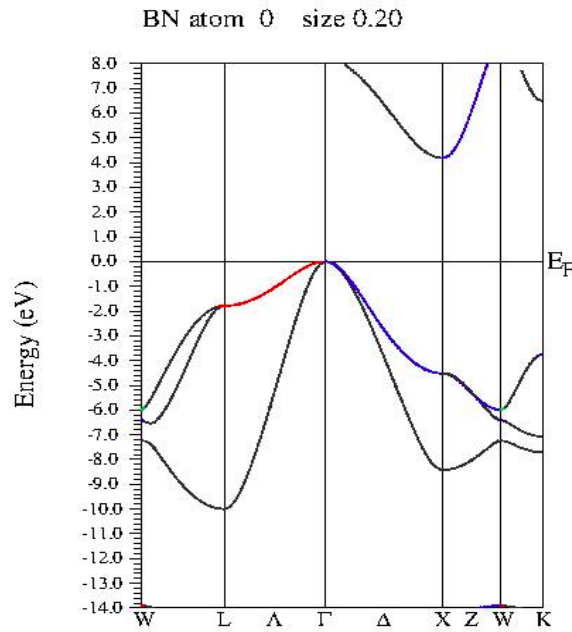
الشكل (III-15): نافذة عصابة الطاقة لبلورة نتريد البورون

### III.1.3 عصابة الطاقة:

هي التي تعطينا الطاقة الممكنة للإلكترونات بدلالة شعاع الموجة، وهذه الأخيرة ممثلة في الفضاء العكسي. و في حساب عصابة الطاقة لمركب نتريد البرون BN تحصلنا على عصابة طاقة عالية التناظر في منطقة بريلوان الاولى في تقريب التدرج المعمم (GGA).

يوضح الشكل (III-16)، بنية عصابة الطاقة لمركب نتريد البرون BN في تقريب التدرج المعمم (GGA) حيث نلاحظ في الشكل (III-16)، وجود عصابتين للطاقة عصابة فوق مستوى فرمي تدعى بعصابة النقل اما العصابة تحت مستوى فرمي تسمى بعصابة التكافؤ مع وجود عصابة ممنوعة (فجوة) وقيمتها هي  $E_{\text{Gap}}=4.181 \text{ ev}$ . أي ان المركب نصف ناقل وهو يمتاز بإنتقال إلكتروني غير مباشر من النوع  $\Gamma - X$  وهي نفس النتائج المتحصل عليها تجريبيا [19].





الشكل (III-16): عصابة الطاقة لمركب BN في تقريب GGA

### III.2.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية (DOS):

هي برنامج فيزيائي يستخدم لتعرف بعدد الحالات الالكترونية في مجال وحدة الطاقة، وأكبر جزء من خصائص النقل الالكتروني توجد على اساس معرفة كثافة الحالات وطبيعة الروابط الكيميائية في مادة ما (حساب نسبة الشغل لكل حالة الكترونية وانتقالات الشحنة بين المدارات).

من اجل حساب كثافة الحالات نضغط على Density of State ليظهر الشكل (III-17). ثم نقوم بحساب جميع مراحل خطوة خطوة (حساب الشحنة الجزئية ثم Edit BN.int ثم حساب (DOS) وحفظها).

**Density of states**

**Optional steps:**

Edit BN.in1c and specify a larger E-max (bottom of file)

Prepare a denser k-mesh

Create eigenvalues at denser k-mesh or higher E-max  interactively

**Optional alternative to "x lapw2 -qtl" (f-states, SO-DOS, rotations) !**

Edit input-file for QTL

Calculate partial charges with QTL program  so  interactively

**Necessary steps:**

Calculate partial charges  so  interactively

**The required input file BN.int can be generated by:**

configure input-file for TETRA  Edit input-file for TETRA

Calculate partial DOS  interactively

Check output of TETRA

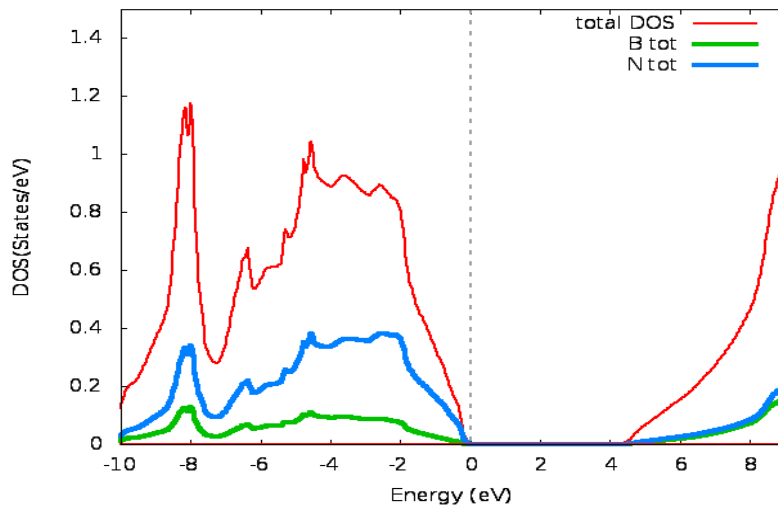
Plot DOS or download DOS ASCII-data files for plotting with your own plotting program  
[ BN.dos1 ] [ BN.dos1ev ]

with name:

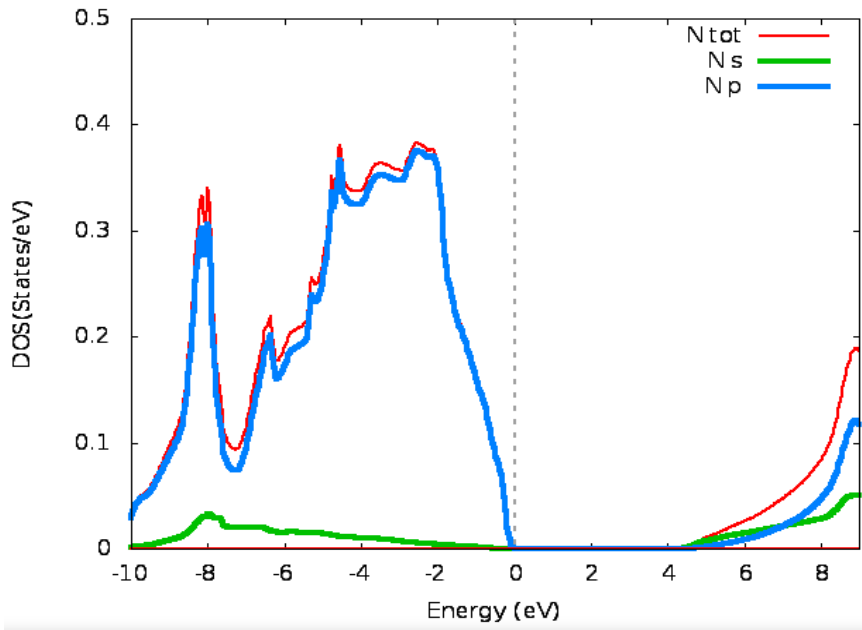
الشكل (III-17): نافذة كثافة الحالات

تم حساب كثافة الحالات الكلية والجزئية (DOS)، في التقريب التدرج المعمم (GGA) والشكل (III-18)

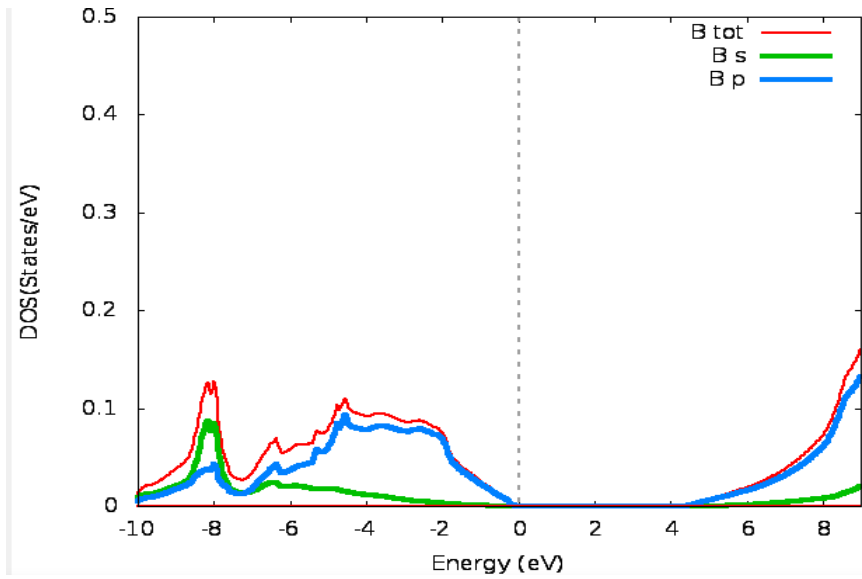
يوضح كثافة الحالات الكلية للمركب نتريد البرون BN.



الشكل (III-18): كثافة الحالات الكلية للمركب نتريد البرون BN في WIEN2k



الشكل (III-19): كثافة الحالات الكلية والجزئية لذرة النيتروجين N



الشكل (III-20): كثافة الحالات الكلية والجزئية لذرة البور B

### III.2.3 مناقشة نتائج كثافة الحالات:

#### III.1.2.3 مستوى فرمي:

مستوى فرمي عند الموصلات يمثل أعلى طاقة يشغلها الكترون عند درجة الحرارة ( $T=0 \text{ }^\circ\text{K}$ )، فعند هذه الأخيرة الالكترونات لا تكتسب أي طاقة حركية لتساعد على التحريك وتملأ مستويات الطاقة الأدنى أولاً ثم الأعلى. عند ارتفاع درجة الحرارة  $T > 0 \text{ }^\circ\text{K}$  لا تتحرك طاقة فرمي من مكانها لأنها حد معين مميز للمادة، أما الالكترونات التي تكتسب طاقة تتعدى هذا المجال وتصبح الالكترونات حرة يمكنها الحركة والتوصيل.

أما في أشباه الموصلات يقع مستوى فيرمي في المنتصف بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل، ولا توجد إلكترونات في نطاق التوصيل عند الصفر المطلق. لكن عند ارتفاع درجة الحرارة تصعد بعض الإلكترونات إلى نطاق التوصيل وتخلي أماكنها في "نطاق التكافؤ" مخلفة فجوات، ويزداد عدد الإلكترونات - التي تترك فجوات بارتفاع درجة الحرارة.

و في العوازل، لا وجود "لإلكترونات توصيل" عند الصفر المطلق. ولكن تتوجد إلكترونات توصيل عند درجات حرارة عالية. ويصبح احتمال توليد إلكترون-فجوة ممكناً، ولكن البُعد بين الطبقات يكون كبيراً في العوازل. بالتالي سنحتاج إلى قدر كبير من استهلاك الطاقة.

### III.2.2.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية :

يمكننا مناقشة وتحليل نتائج كثافة الحالات الكلية والجزئية لأطياف عصابة الطاقة في مجالات الطاقة قبل وبعد مستوى فرمي.

❖ الشكل (III-18): كثافة الحالات الكلية لمركب نتريد البرون

نلاحظ في كثافة حالات عالية في مجال  $[-10 \text{ ev}, -9 \text{ ev}]$  طاقي صغير، في هذا المجال تكون الذرة أكثر استقراراً أما في المجال  $[-5 \text{ ev}, 0 \text{ ev}]$  تكون كثافة الحالات عالية و لكن عرضية، بالنسبة لذرة النتروجين (N) أكثر من ذرة البور (B) مما

يدل على احتمال وجود إلكترونات في ذرة N أكثر من ذرة B. وفي  $[-8 \text{ ev}, -6 \text{ ev}]$  تكون كثافة الحالات منخفضة لذرة B أكثر من ذرة N عدم وجود الكترونات.

بعد مستوى فرمي نلاحظ تطابق المنحنى مع سلم الطاقة في المجال  $[0 \text{ ev}, 4 \text{ ev}]$  وهذا يدل على وجود فجوة إلكترونية في المركب BN فهو نصف ناقل. أما في  $[4.5 \text{ ev}, 8.5 \text{ ev}]$  عدم وجود كثافات الحالة يوجد حالات يمكن ان يشغلها الالكترون.

ومن الشكل (III-18) نستنتج ان الذرة المسؤولة عن استقرار المركب نتريد البورون هي ذرة النيتروجين.

❖ الشكل (III-19): الكثافة الحالات الكلية والجزئية لذرة النترجين

بالنسبة لذرة N تكون كثافة الحالات عالية وعرضية في الطبقة P أكثر من الطبقة S وهذا يدل على ان الطبقة P هي المسؤولة عن استقرار ذرة النيتروجين.

❖ الشكل (III-20): الكثافة الحالات الكلية والجزئية لذرة البور

بالنسبة لذرة B تكون كثافة الحالات عالية وعرضية في الطبقة S أكثر من الطبقة P وهذا يدل على ان الطبقة S هي المسؤولة عن استقرار ذرة البور.

### 4.III الخصائص المرونة:

الخاصية المرنة في الصلب ترتبط بالعديد من الخصائص الاساسية للحالة الصلبة مثلا كمعادلة الحالة (EOS)، الحرارة النوعية، التمدد الحراري، درجة حرارة ديباي و نقطة انصهار في درجة تبائه وهي كذلك تعتمد على تحديد نوع الروابط في مستوى الذرات المجاورة وقساوة وليونة المواد.

تعرف معاملات المرونة  $C_{II}$  على أنها الاجهاد المطبق على التشوه الناتج وتعطى بالعلاقة التالية :

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (1 - III)$$

حيث توصف  $\sigma = [\sigma]$ ،  $\varepsilon = [\varepsilon]$ ، بمصفوفتي الاجهاد والتشوه على الشكل التالي:

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \sigma_5 & \sigma_6 & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (2 - III)$$

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6 & \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \varepsilon_6 \\ \varepsilon_5 & \varepsilon_6 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (3 - III)$$

ولوصف معاملات المرونة  $C_{ij}$  نستخدم خصائص جداء المصفوفة:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (4 - III)$$

ونظرا لتناظر العينات المكعبة تصحح المصفوفة  $C_{ij}$  كالتالي

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (5 - III)$$

في حالة العينات مكعبة تكفي المعاملات  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  لتحديد معاملات المرونة.

### 1.4.III الطريقة الحسابية لخصائص المرونة:

تحسب معاملات المرونة  $C_{ij}$  من الطاقة الكلية  $E_{tot}$  باستخدام طريقة توماس شارين المشروحة في كود [6]wien2k، التي

ترتكز بشكل خاص على تغيرات الحجم بدلالة الضغط.

نطبق ممتد الإجهاد المعنى لحساب الفرق بين المعاملين  $(C_{11}-C_{12})$ .

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1+\gamma} - 1 \end{bmatrix} \quad (6 - III)$$

وبتطبيق هذا الاجهاد تتغير الطاقة الكلية بالنسبة للحالة الأولية بالمعادلة التالية :

$$E_{tot} = E_{tot}^0 + P(V - V_0) + \phi_{elast} \quad (7 - III)$$

حيث:

$$\phi_{elast} = \frac{V}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} (i, j, k, l = 1, 2, 3)$$

$$P = - \left( \frac{\partial E_{tot}^0}{\partial V} \right) (V_0)$$

$$\phi_{elast} = \frac{V}{2} C_{ij} \varepsilon_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$$

$$C_{IJ} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad \text{أين}$$

النسبة للعينات المكعبة تكون

$$B(V_0) = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) = V_0 \left( \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial V^2} \right) (V_0) \quad (8 - III)$$

حيث:

$$\frac{\phi_{tetra}}{V_0} = 3(C_{11} + C_{12})\gamma_1^2 + 0(\gamma_1^3)$$

أين

$$P''(\gamma_0 = 0) = 6V_0(C_{11} - C_{12})$$

و

$$\frac{\phi_{tetra}}{V_0} = \frac{\gamma^2}{3} \left( \frac{C_{11} + 2C_{12}}{2} + 2C_{44} \right) + 0(\gamma^3)$$

$$P''(\gamma = 0) = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$$

بالنسبة للمعامل  $C_{44}$  نطبق الاجهاد أحادي الميلان:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \frac{\gamma}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{4 + \gamma^2} \end{bmatrix} \quad (9 - III)$$

و بتطبيق هذا الاجهاد تتغير الطاقة الكلية بالنسبة للحالة الأولية بالمعادلة التالية:

$$B(\gamma) = \frac{V_0}{3} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) + 0(\gamma^3) \quad (10 - III)$$

أين  $V_0$  هو حجم الخلية في حالة الاستقرار و  $\gamma$  هو مقدار التشوه من المعادلتين (7 - III) و (8 - III) نحسب  $C_{11}$  و  $C_{12}$  ومن المعادلة (10 - III)، نحسب  $C_{44}$ .



## الخلاصة

وفي الاخير اعتمدنا في موضوعنا هذا على هدف واحد والمتمثل في تحديد مختلف الخصائص الفيزيائية للمركب نتريد البورون BN، بدأنا بدراسة الخصائص البنيوية عن طريق حساب ثابت الشبكة البلورية  $a(A^\circ)$  ، معامل الإنضغاطية  $\beta$  والمشتقة الاولى لمعامل الانضغاطية  $\beta'$ ، ثم الخصائص الالكترونية عن طريق حساب كثافات الحالات الكلية والجزئية وعصابة الطاقة.

و لقد درسنا هذه الخصائص بطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (LAPW) المدججة في برنامج WIEN2k، وهي جزء من نظرية دالية الكثافة (DFT)، وذلك في تقريب التدرج المعمم (GGA).

معظم النتائج المتحصل عليها في الخصائص البنيوية المتمثلة في ثابت الشبكة البلورية، معامل الإنضغاطية ومشتقه الاول كانت متوافقة مع القيم التجريبية.

اما الخصائص الالكترونية فوجدنا طبيعة الفجوة الاساسية للمركب نتريد البورون BN، غير مباشرة ( $\Gamma-X$ )، مما يدل على ان المركب BN نصف ناقل. وتبقى الدراسة مستمرة لاكتشاف خصائص نتريد البورون وذلك لإضافة تحسينات وتنبؤ بإمكانية استخدامه في تقنية معينة.

## المراجع

- [1] R. H. Wentorf (1957). "Cubic form of boron nitride". J. Chem. Phys. **26**: 956.
- [2] غويل بوجمة، « تحضير و دراسة مساند للأغشية انطلاقا من مواد خزفية »، جامعة باتنة 2010.
- [3] بلعمري جمال، « دراسة خصائص الهيدروكسيأبتايت المستخلصة من عظم البقر »، جامعة منتوري قسنطينة 2005.
- [4] G. Aliprandi, « Matériaux réfractaires et céramique », éditions septima paris 1979.
- [5] M. F Ashby et D. R. Jones, " Matériaux ", Dunod, Paris, P. 143–157 (1991).
- [6] D. Bernche–Assollant, « chimie – physique du frittage », Editions septima paris 1993.
- [7] M. Kawaguchi et al. (2008). "Electronic Structure and Intercalation Chemistry of Graphite-Like Layered Material with a Composition of BC<sub>6</sub>N". Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (5–6): 1171.
- [8] M. S. Silberberg (2009). Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change. New York: McGraw–Hill. p. 483.
- [9] P. Delhaes (2001). Graphite and Precursors. CRC Press.
- [10] Robert H. Todd, Dell K. Allen and Leo Alting (1994). Manufacturing Processes Reference Guide. Industrial Press Inc. pp. 43–48.

- [11] M. A. El Khakani and M. Chaker (1993). "Physical Properties of the X-Ray Membrane Materials". Journal of Vacuum Science and Technology B 11 .2930–2937.
- [12] A.MEZIANI, Thèse de Doctrat, Université Badji Mokhtar\_Annaba (2012)
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [14] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [15] بري السعدي. شهادة الدكتوراه في العلوم. جامعة سطيف (2013).
- [16] Blaha P., Schwarz K., and Luitz J., Wien2k; an improved and updated version of unix original copyrighted Wien2k code, which was published by Blaha P, Schwarz K. Sorintin, P. and Trickey S. Comput, B. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [17] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.
- [18] M. Iuga et al: Ab-initio simulation of elastic for some ceramic materials.
- [19] R.Ahmed et al/ physicaB 400 (2007) 297–306

## ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية باستعمال تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (LPWA)، في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتعيين الخواص البنيوية والإلكترونية والمرونة لمركب نتريد البورون (BN)، وذلك باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA). والهدف منه هو التحقق من الوسائط الفيزيائية للخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط مع مشتقه موافقة للقيم المتوفرة، والنتائج المتحصل عليها للبنية الإلكترونية وكثافة الحالات (DOS) تبين أن المركب BN له فجوة طاقوية غير مباشرة.

## RESUME

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et des composé BN. est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles. Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que les composé BN ont un gap indirect ( $\Gamma$ -X).

## ABSTRACT

We have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave approach (LAPW) based on the density functional theory (DFT) to determine the structural, electronic, elastic of BN compound. The generalized gradient approximation (GGA). The calculated structural properties such as the equilibrium lattice parameter, the bulk modulus and its pressure derivative are in good agreement with the available data. The obtained results for the band structure and the density of states (DOS) show that the compound BN have an indirect gap ( $\Gamma$ -X).