



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière

مذكرة ماستر

Mémoire de Master

ميدان علوم المادة
فرع فيزياء
تخصص فيزياء تطبيقية
إعداد الطالب لزرق الطاهر

الموضوع :

دراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية و المرونية لبعض ثنائيات البوريد:
 $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ (X= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) XB_2 والمحلول الصلب
لمختلف التراكيز: (X= 0, 0.25, 0.5, 0.75 ,1)
تطبيق نظرية الكثافة الدالية.

تمت المناقشة أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة الأغواط	أ. لقبيشي أحمد
مناقشا	جامعة الأغواط	أ. بن غية على
مؤطرا	جامعة الأغواط	أ. قدّوح أحمد
مؤطرا مساعدا	جامعة الأغواط	أ. روقاب مُراد

السنة الجامعية: 2020/2019

الإهداء

أهدي
ثمرة جهدي هذا إلى:

إلى الوالدين الكريمين.....
إلى زوجتي و الأولاد الأعزاء.....
إلى الإخوة و الأخوات.....
إلى الأصدقاء و الأحباب.....

ظاهر



شكر و عرفان

الحمد لله الذي خلقنا ورزقنا من كل خير وصلى الله وسلم على نبينا محمد حبيبنا وشفيعنا
وخاتم الانبياء والمرسلين أما بعد :

نحمد الله العلي القدير ، و نشكره على ما وهبنا من نعم لا تعدُّ و لا تُحصى منها نعمة توفيقه
لنا بإتمام هذا العمل المتواضع فإله الحمد و الشكر .

ثم أتقدم بخالص الشكر و الامتنان لكل أستاذة قسم علوم المادة كلاً باسمه ووسمه على ما
قدّمه لنا من مساعدة في إتمام الدراسة .

و أشكر الأستاذ المحترم **د. دوح احمد** ، المشرف على مذكرتي هذه على ما قدمه من من
متابعة و نصائح و إرشادات لإنجاز هذا العمل والأستاذ المحترم **د. رواقه مراد** مساعد المؤطر ،
على ما قدمه من لمسات و ملاحظات، فأنار لي دربي و كان لهما الفضل ، فلهما مني ألف
تحية ملؤها الاحترام و الوفاء ، و لهما الفضل و لي الفخر .

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى لجنة المناقشة الأستاذ المحترم **د. قبيهي احمد** رئيساً، والأستاذ
د. بن حية على المحترم ممتحننا، على رجابة الصدر وعلى ما سيُسدون من نصائح و ملاحظات
قيّمة على هذه المذكرة ، فأشكرهم مسبقاً على ذلك .

و لا أفوت هذه الفرصة لأشكر رئيس مخبر فيزياء المواد الأستاذ **د. فخر ابن خلدون**
لاستقبالي و تمكيني من القيام بالحسابات التي احتجت إليها في انجاز مذكرتي و الشكر
موصول إلى الأستاذ **د. سويده السائح** لمتابعته لي ووقوفه الي جنبي، دون ان انسى كل من
علمني حرفاً في مجال مشواري الدراسي من بدايته إلى نهايته، و إلى كل من كان في
خدمة المدرسة على اختلاف المسؤوليات و الدرجات .

نشكر كل من ساهم بالمساعدة لإنجاز هذا البحث من قريب أو بعيد .

ملاحظة: أنا جد شاكر لكل من قرأ المذكرة ووجد فيها خطأ يستوجب التصويب أن يُنبهنا على

البريد الالكتروني:

ghahmed2012@gmail.com

المحتويات

I	الإهداء	1
iii	شكر و عرفان	3
viii	قائمة المصطلحات والرموز:	8
1	المقدمة العامة	1
4	الفصل الأول	4
4	الخواص البنيوية	4
5	1-1- مقدمة:	5
5	2-1- العناصر الانتقالية:	5
6	1-2-1- مجموعة السكنديوم III B:	6
6	1-1-2-1- معدن السكنديوم Sc:	6
6	2-1-2-1- بنية السكنديوم:	6
6	3-1-2-1- أهمية السكنديوم:	6
6	1-2-2-1- معدن الليوتيريوم Y:	6
6	2-2-2-1- بنية الليوتيريوم:	6
7	3-2-2-1- أهمية الليوتيريوم:	7
7	1-3-2-1- مجموعة التيتانيوم VBI:	7
7	2-3-2-1- معدن التيتانيوم Ti:	7
7	3-3-2-1- بنية التيتانيوم:	7
7	4-3-2-1- أهمية التيتانيوم:	7
7	1-4-2-1- معدن الزركونيوم Zr:	7
7	2-4-2-1- بنية الزركونيوم:	7
8	3-2-2-1- أهمية الزركونيوم:	8
8	1-3-2-1- مجموعة الفاناديوم VB:	8
8	2-3-2-1- معدن الفاناديوم V:	8
8	3-3-2-1- بنية الفاناديوم:	8
8	4-3-2-1- أهمية الفاناديوم:	8
8	1-4-2-1- معدن النيوبيوم Nb:	8
9	2-4-2-1- بنية النيوبيوم:	9
9	3-4-2-1- أهمية النيوبيوم:	9
9	3-1- أشباه الفلزات Metalloids:	9
9	1-3-1- خواصها:	9
9	2-3-1- البورون B:	9
9	3-3-1- بنية البورون:	9
10	4-3-1- أهمية البورون:	10
10	4-1- بوريد المعادن الانتقالية (Ti _{1-x} Zr _x B ₂):	10
10	1-4-1- انواع البوريدات:	10

- 10 10-1-4-II- بوريدات غنية بالبورون:
- 10 10-1-4-I- بوريدات غنية بالمعدن :
- 10 5-I- تعريف السبيكة:
- 11 1-5-I- انواع الأطوار في السبيكة:
- 11 1-1-5-I- المحلول الصلب:
- 11 2-1-5-I- انواع المحاليل الصلبة:
- 11 أ- المحلول الصلب البيني:
- 11 ب- المحلول الصلب الإحلالي:
- 12 6-I- آلية الانتشار الذري:
- 12 7-I- المركبات غير المتكافئة:
- 13 1-7-I- المركب ثاني بوريد التيتانيوم TiB_2 :
- أ- الخصائص البنيوية:
- 13 ب- بعض الخصائص الفيزيائية:
- 13 2-7-I- المركب ثاني بوريد الزركونيوم ZrB_2 :
- أ- الخصائص البنيوية :
- ب- بعض الخصائص الفيزيائية:
- 14 8-I- ثوابت المرونة:
- 16 1-8-I- معاملات مرونة البلورة السداسية :
- 16 2-8-I- معامل الضغط الحجمي B :
- 17 3-8-I- معامل القص G:
- 17 4-8-I- معامل بواسون ν :
- 17 5-8-I- معامل المرونة يونغ E :
- 18 9-I- الخواص الحرارية:
- أ- درجة حرارة ديباي Debye temperature θ_D :
- 18 10-I- الخواص الإلكترونية:
- 20 - قائمة مراجع الفصل الأول:
- 24 الفصل الثاني
- 24 مفاهيم أساسية حول نظرية الكثافة الذالية
- 25 1-II- مقدمة:
- 25 2-II- معادلة شرودينغر للبلورة 1926:
- 26 3-II- تقريب بورن أوبنهايمر 1927:
- 27 4-II- تقريب هارتري 1928 :
- 27 5-II- تقريب هارتري-فوك 1930:
- 28 6-II- نظرية الكثافة الذالية (DFT) :
- 28 1-6-II- نظرية توماس - فيرمي 1927:

29	II-6-2-نظريتا هوهنبارغ-كوهن1964 :
30	II-6-3-معادلة كوهن-شام1965:
31	II-6-4-حلول معادلة كوهن-شام:
32	II-7-وظائف التبادل-ارتباط:
32	II-7-1-تقريب كثافة الموضع LDA :
33	II-7-2-تقريب التدرج المعمم GGA :
33	II-7-3-تقريب كثافة الموضع للغزل " للسبين" LSDA :
34	II-8-الكمون الزائف والأمواج المستوية: II-8-8-:
34	II-8-1-طريقة الكمون الزائف:
34	II-8-2-الكمونات الزائفة بمعيار محفوظ :
35	II-8-3-الكمون الزائف الفائق الليونة لفاندربيلت:
35	II-8-4-نظرية بلوخ :
35	II-8-5-طريقة الأمواج المستوية :
36	II-9-برنامج الحساب(CASTEP) :
36	II-10-محدودية وآفاق نظرية الكثافة الذالية :
37	II-11-التقريب البلوري الافتراضي (VCA) :
37	II-12-تقريب الخلايا الفائقة (Supercell):
39	قائمة مراجع الفصل الثاني:
37	الفصل الثالث
37	النتائج و المناقشة
38	III-1-مقدمة:
39	III-2-حساب الخصائص الفيزيائية:
41	III-3-الجزء الأول:
41	III-3-1-الخصائص البنيوية:
42	III-3-2-كثافة مستويات الطاقة
44	III-3-3-خصائص المرونية:
48	III-4-الجزء الثاني:
48	III-4-1- المركب $Ti_{1-x}Zr_xB_2$:
50	III-4-2-كثافة حالات الطاقة
53	III-4-3-خصائص المرونية:
57	III-4-4-الخصائص المرونية الانيزوتروبية (anisotropy):
61	III-5-درجة حرارة ديبياي θ_D :
62	قائمة مراجع الفصل الثالث:
64	الخاتمة

قائمة المصطلحات والرموز:

DFT	<i>Density Functional Theory</i>	نظرية الكثافة الذّالية
LDA	<i>Local Density Approximation</i>	تقريب كثافة الموضع
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>	تقريب كثافة الغزل الموضعي
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>	تقريب التدرج المُعمم
APW	<i>Augmented Plane Wave</i>	الأمواج المستوية المُزادة
LAPW	<i>Linearised Augmented Plane Wave</i>	الأمواج المستوية المُزادة خطياً
FP	<i>Full potential Linearized Augmented</i>	الأمواج المستوية المُزادة خطياً مع
-LAPW	<i>plane Wave</i>	الكمون الكامل
DOS	<i>Density of states</i>	كثافة الحالات
TDOS	<i>Total density of states</i>	كثافة الحالات الكلية
PDOS	<i>Partial density of states</i>	كثافة الحالات الجزئية
E_{xc}	<i>Exchange -Correlation energy</i>	طاقة التبادل و الارتباط
ZB	<i>Brillouin Zone</i>	منطقة بريلوان
B	<i>Bulk modulus</i>	معامل الضغط
G	<i>Shear modulus</i>	معامل القص
E	<i>Young Modulus</i>	معامل يونغ
v	<i>Poisson ratio</i>	نسبة بواسون
H_v	<i>Vickers hardness test</i>	اختبار فيكرز للصلادة
C_{ijkl}	<i>Tensor of elastic constants</i>	ممتد ثوابت المرونة
S_{ijkl}	<i>Tensor of constants deformation</i>	ممتد ثوابت التشوّه
E_g	<i>Energy band gap</i>	عرض شريط الطاقة الممنوعة
Ψ	<i>Wave function</i>	دالة الموجة
H	<i>Hamilton system</i>	هاملتون النظام
E	<i>Energy system</i>	طاقة النظام
H_e	<i>Hamilton-Electronic</i>	الهاملتون الإلكتروني
T_e	<i>The kinetic energy of electrons</i>	الطاقة الحركية للإلكترونات
T_n	<i>The kinetic energy of the nuclei</i>	الطاقة الحركية للأنوية
V_{e-e}	<i>Electron-electron interaction</i>	طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون
V_{e-n}	<i>Electron-nucleus interaction</i>	طاقة التفاعل إلكترون-نواة
V_{n-n}	<i>Nucleus - nucleus interaction</i>	طاقة التفاعل نواة-نواة
U_i	<i>The nuclei in the i-field are the potential energy of the electron</i>	الأنوية في حقل i الطاقة الكامنة للإلكترون
V_H	<i>Hartree potential.</i>	كمون هارترتي.
E_f	<i>Fermi energy</i>	طاقة فيرمي
F(ρ)	<i>Universal function of electron density (Hohenberg - Kuhn function)</i>	دالة شاملة للكثافة الإلكترونية (دالة هوهنبرغ- كوهن)
V_x	<i>Exchange potential of electron</i>	كمون تبادل الإلكترونات
V_c	<i>correlation potential of electron</i>	كمون ارتباط الإلكترونات
V_{xc}	<i>potential exchange-correlation</i>	كمون تبادل-ارتباط

ρ_{in}	<i>The initial density</i>	الكثافة الأولية الشحنية
E_{HF}	<i>The potential energy of Hartree - Fock</i>	طاقة هارترتي فوك
T_{TF}	<i>Thomas Fermi Kinetic Energy</i>	الطاقة الحركية لتوماس فيرمي
E_e	<i>Total energy of electrons</i>	الطاقة الكلية للإلكترونات
h	<i>Planck's constant</i>	ثابت بلانك
H_{KS}	<i>Hamilton Kohn-Sham</i>	هاملتون كوهن-شام
$E_{XC}^{GGA}(\rho)$	<i>Energy exchange-correlation in generalized gradient approximation</i>	طاقة الكثافة الإلكترونية تبادلي-ارتباط في تقريب التدرج المعمم
E_{XC}^{LSDA}	<i>Energy exchange-correlation in Local spin density approximation</i>	طاقة الكثافة الإلكترونية تبادلي-ارتباط في تقريب وتقريب كثافة الموضع
BC	<i>Band conduction</i>	حزمة التوصيل
BV	<i>Band valence</i>	حزمة التكافؤ
E_g	<i>Energy Gap</i>	فجوة الطاقة
CASTEP	<i>CAmbridge Serial Total Energy Package</i>	سلسلة كامبريدج لبرمجي الطاقة الكاملة
VCA	<i>Virtual Crystal Approximation</i>	التقريب البلوري الافتراضي
PP	<i>Pseudopotential</i>	الكمونات الزائفة

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

يرجع الفضل في النهضة العلمية التي نعيشها الان إلى التقدم الذي أحرزه العلماء في مجال فيزياء الحالة الصلبة وما ترتب على ذلك من ظهور علم المواد الذي استفاد منه الانسانية في تصميم العديد من المواد التي لها تطبيقات تكنولوجية أدت إلى قفزة عملاقة في مختلف مناحي الحياة، فقد نال علم فيزياء الحالة الصلبة اهتماما كبيرا لتتنوع تطبيقاته وتعدّد مجالاته.

ان تطور العديد من الانظمة التقنية الحديثة، مثل محطات انتاج الطاقة النووية والطائرات النفاثة السريعة و مركب الفضاء، وكذلك انظمة الحاسوب والاتصالات بأنواعها، أدى إلى الشعور بأهمية مواد التصنيع الأساسية كخيار أولي لأي تصنيع أو تطوير هندسي، بالإضافة إلى البحث عن مواد جديدة وبدائل للمواد المستعملة حاليا، فان الاستفادة المثلى من المواد لا يتأتى إلا بفهم عميق لخواصها الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية، وتركيباتها البلورية وتأثرها بالعوامل المحيطة [1].

ترتبط الخواص الفيزيائية للمواد الصلبة ارتباطا وثيقا ببنيتها الإلكترونية و لذلك فإنّ تحديد البنية الإلكترونية للمواد الصلبة هي هدف رئيسي لفيزياء-المواد الصلبة. إنّ معرفة البنية الإلكترونية للمواد ضروري لفهم و تفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها و للنتنبؤ بخواصها الفيزيائية التي لم يتم بعد تخصيصها تجريبيا . تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها و دقّتها من فاعلية و دقّة نظرية الكثافة الدالية (Density functional theory (DFT) [2]. تركز هذه النظرية على أنّ الطاقة الكلية لنظام ما تكون دالة للكثافة الإلكترونية وهذه الأخيرة هي تابع للدالة الموجية (دالة الموجة).

يرتكز العمل المنجز في هذه المذكرة على دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية و المرونية لثنائيات البورايد (ثنائي بور المعادن الانتقالية): XB_2 : (X= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb)، في الجزء الأول، أما الثاني فهو مُخصّص لدراسة المحلول الصلب للمركّب $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ لمختلف التركيزات:

(X= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)، و هذا بالاعتماد على التقريبين: التقريب البلوري الافتراضي (VCA) والتقريب باستخدام الخلايا الفائقة الكبيرة (Supercell) المرتبة.

نتائج الحسابات المتحصّل عليها يندرج في اطار استعمال نظرية الكثافة الدالية (DFT)، المعروفة بالمبدأ الأول، أين تمّ استعمال طريق الكمونات الزائفة PP-PW حيث تمّت معالجة التجاذب بين الإلكترون-النواة في الطبقات الذرية العميقة بطريقة الكمون الزائف النوع عالي الدقّة (ultra-soft)، المُدرج في برنامج الكاستيب (Castep)، ومعالجة كمون التبادل والارتباط عن طريق تقريب التدرج المعمم GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

مذكرة التخرّج التي وُقِّعت لإتمامها تتمحور حول ثلاثة فصول مع مقدّمة عامة و خاتمة

الفصل الأول عبارة عن بحث مكتبي لبعض ثنائيات البورايد XB_2 ، بالإضافة الى التطرُّق للخصائص البنيوية لكل مكونات المحلول الصلب و أهمية كل عنصر وثوابت المرونة النظرية والخواص الحرارية و الإلكترونية والتقريب البلوري الافتراضي VCA و تقريب الخلايا الفائقة Supercell وجميع التراكيز بهذه التقريبات.

أمّا في **الفصل الثاني** فقد حُصِّص للجانب النظري المتعلّق بنظرية الكثافة الدّالية (DFT) التي تعتمد عليها البرامج الحسابية التي تُعنى بهذه النظرية، منها برنامج (Castep).

والفصل الثالث تمّ تقسيمه الى جزئين حيث حُصِّص الجزء الأول الى دراسة الخصائص البنيوية ، الالكترونية و المرونية لثنائيات البورايد (ثنائي بور المعادن الانتقالية) XB_2 : (X= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb)، أمّا الجزء الثاني فتَمّ تكريسه لدراسة المحلول الصلب للمركّب $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ لمختلف التركيزات:

(X=0، 0.25، 0.5، 1، 0.75 and) و هذا بالإعتماد على التقريبين: التقريب البلوري الافتراضي (VCA) والتقريب باستخدام الخلايا الفائقة (Supercell) المرتبة.

وفي الأخير قدّمنا خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

قائمة مراجع المقدمة العامة:

[1] عيسى مسعود بغني. أساسيات هندسة المواد. الهيئة الليبية للبحث والعلوم والتكنولوجيا (2014) .

[2] Phys. Rev. A 140 (1965) 1133, L.J. Sham, W. Kohn

الفصل الأوّل

الخواصّ البنيوية

1-I- مقدمة:

إنّ تطور العديد من الأنظمة التقنية الحديثة بأنواعها، أدّى إلى الشعور بأهمية مواد التصنيع الأساسية كخيار أولي لأيّ تصنيع أو تطوير هندسي، بالإضافة إلى البحث عن مواد جديدة وبدائل للمواد المستعملة حالياً، فإنّ الاستفادة المثلى من المواد لا يتأتى إلا بفهم عميق لخواصها الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية، وتركيباتها البلورية وتأثرها بالعوامل المحيطة [1].

2-I- العناصر الانتقالية:

يمكن تعريف العناصر الانتقالية بأنها العناصر التي تكون فيه مدارات d أو f مملوءة جزئياً في أيّة حالة من حالات أكسدها تشكل قطعة مؤلفة من عشرة أعمدة من IB إلى IIB ومن المفيد عند دراسة كيمياء العناصر الانتقالية تقسيمها إلى قسمين [2]:

- الأول: العناصر الانتقالية الرئيسية (اللون الأصفر) وتقع في السطر الأوّل للجدول الدوري

- الثاني: يسمى العناصر الانتقالية الداخلية (اللون الأحمر الفاتح) وتقع في أسفل السطر الأوّل للجدول الدوري

1A 1 H hydrogen 1.008	2A 4 Be beryllium 9.012	3A 5 B boron 10.81	4A 6 C carbon 12.01	5A 7 N nitrogen 14.01	6A 8 O oxygen 16.00	7A 9 F fluorine 19.00	8A 2 He helium 4.003							
3 Li lithium 6.94	11 Na sodium 22.99	19 K potassium 39.10	37 Rb rubidium 85.47	55 Cs cesium 132.9	87 Fr francium (223)	10 Ne neon 20.18	18 Ar argon 39.95	36 Kr krypton 83.79	54 Xe xenon 131.3	86 Rn radon (222)				
12 Mg magnesium 24.31	20 Ca calcium 40.08	38 Sr strontium 87.62	88 Ra radium (226)	39 Y yttrium 88.91	56 Ba barium 137.3	13 Al aluminum 26.98	31 Ga gallium 69.72	49 In indium 114.8	81 Tl thallium 204.4	113 Uut (284)				
21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.88	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.39	48 Cd cadmium 112.4	80 Hg mercury 200.5	112 Cn copernicium (285)		
41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.96	43 Tc technetium (98)	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	79 Au gold 197.0	111 Rg roentgenium (280)	32 Ge germanium 72.64	50 Sn tin 118.7	82 Pb lead 207.2	114 Fl flerovium (289)		
40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.96	43 Tc technetium (98)	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	33 As arsenic 74.92	51 Sb antimony 121.8	83 Bi bismuth 209.0	115 Uup livermorium (288)		
72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.9	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	110 Ds darmstadtium (281)	111 Rg roentgenium (280)	34 Se selenium 78.96	52 Te tellurium 127.6	84 Po polonium (209)	116 Lv livermorium (293)		
104 Rf rutherfordium (261)	105 Db dubnium (268)	106 Sg seaborgium (271)	107 Bh bohrium (270)	108 Hs hassium (277)	109 Mt meitnerium (276)	110 Ds darmstadtium (281)	111 Rg roentgenium (280)	112 Cn copernicium (285)	35 Cl chlorine 35.45	53 I iodine 126.9	85 At astatine (210)	117 Uus (294)		
101 Md mendelevium (288)	102 No nobelium (289)	103 Lr lawrencium (262)	104 Rf rutherfordium (261)	105 Db dubnium (268)	106 Sg seaborgium (271)	107 Bh bohrium (270)	108 Hs hassium (277)	109 Mt meitnerium (276)	36 Kr krypton 83.79	54 Xe xenon 131.3	86 Rn radon (222)	118 Uuo (294)		
57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium (145)	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.2	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.0	71 Lu lutetium 175.0
89 Ac actinium (227)	90 Th thorium 232	91 Pa protactinium 231	92 U uranium 238	93 Np neptunium (237)	94 Pu plutonium (244)	95 Am americium (243)	96 Cm curium (247)	97 Bk berkelium (247)	98 Cf californium (251)	99 Es einsteinium (252)	100 Fm fermium (257)	101 Md mendelevium (288)	102 No nobelium (289)	103 Lr lawrencium (262)

الشكل (1-I): الجدول الدوري للعناصر [3]

I-2-1-1- مجموعة السكندسيوم III B:

تشمل هذه المجموعة على عنصرين وهي السكندسيوم Sc و الليوتيريوم Y و اللانثانيوم و الاكتينيوم لمجموعة العناصر هذه البنية الالكترونية الخارجية $(n-1)d^1ns^2$ و تكون مركبات ثلاثية التكافؤ [2].

I-1-2-1- معدن السكندسيوم Sc:

يشكل نسبة 25 جزءا من المليون في الصخور الموجودة في القشرة الأرضية ولكن المشكلة في استخلاصه من العناصر الترابية النادرة الأخرى [2].

I-2-1-2- بنية السكندسيوم:

- معدن ينتمي إلى المجموعة 3 الدور 4 الطبقة الفرعية d تحوي إلكترون واحد تكافؤ [2].
- البنية الالكترونية هي $Sc[Ar] 3d^14s^2$
- صلب في درجة حرارة الغرفة
- كثافته 3.0 g/cm^3
- البنية الفراغية سداسية (*Hexagonal Crystal System*)

I-3-1-2- أهمية السكندسيوم:

نظرا لقلّة أهمية السكندسيوم التكنولوجية فإنّ كمّية قليلة منه يتم انتاجها من خامات إيورانيوم ، وكان استخلاصه قديما بالتنقية والتصفية فقط إلا أن برزت أهميته النووية التي أدت إلى انتاجه بكميات كبيرة ثم تطورت طرق استخلاصه بالمبادلات الأيونية [2].

I-1-2-2-1- معدن الليوتيريوم Y:

تم استخلاصه من طرف العالم مرسندر في سنة 1843م ويوجد مع اللانثانيوم في مناجم اللانثانيدات الثقيلة . طريقة استخلاصها تعتمد على الفلز المستخدم حيث يتم طحن وتهضيم الفلز باستخدام حمض الاستخلاص أملاح هذه المعادن [2].

I-2-2-2-1- بنية الليوتيريوم:

- معدن ينتمي إلى المجموعة 3 الدور 5 الطبقة الفرعية d تحوي إلكترون واحد تكافؤ [2].
- البنية الالكترونية هي $Y[Kr] 4d^15s^2$
- صلب في درجة حرارة الغرفة
- كثافته 4.5 g/cm^3
- البنية الفراغية سداسية (*Hexagonal Crystal System*)

I-2-2-3- أهمية الليوتيريوم:

كان لعنصر الليوتيريوم في السنوات الأخيرة أهمية كبيرة في حقل الالكترونيات حيث إنّه الأساس للفسفور المستخدم في ظهور اللون الأحمر على شاشات التليفزيون. كما انه يستخدم في صناعة الميكروويف، في الرادارت، كما له استخدامات في المفاعلات النووية الحديثة والذي لا يزال يحتاج إلى تطوير [2].
ملاحظة : المعدنين اللانثانيوم La و الاكتينيوم Ac خارج الدراسة .

I-2-3-1- مجموعة التيتانيوم IVB:

تشمل هذه المجموعة على ثلاثة عناصر وهي التيتانيوم و Ti الزركونيوم Zr والهافنيوم Hf و لمجموعة العناصر هذه البنية الالكترونية الخارجية $(n-1)d^2ns^2$ و تكون مركبات رباعية التكافؤ [2].

I-2-3-2- معدن التيتانيوم Ti:

يشكل نسبة 0.6 % من القشرة الأرضية فهو من العناصر المهمة والمنتشرة بشكل واسع إلا أنّ مركبات هذا المعدن تختلط بالصخور السيليسية بنسبٍ ضعيفة وتكون مركبات منوعة أهمها اليلمنيث $FeTiO_3$ والروتيل TiO_2 [2].

I-3-3-2- بنية التيتانيوم :

- معدن ينتمي إلى المجموعة 4 الدور 4 الطبقة الفرعية d تحوي أربعة الكترونات تكافؤ [2] .
- البنية الالكترونية هي $Ti [Ar] 3d^24s^2$
- صلب في درجة حرارة الغرفة
- كثافته 4.506 g/cm^3
- البنية الفراغية سداسية (*Hexagonal Crystal System*)

I-4-3-2- أهمية التيتانيوم :

يُعتبر معدن Ti من المعادن المهمة المستخدمة في صناعة أجزاء محطة الفضاء الدولية لما يتمتع به من كثافة منخفضة و قساوة عالية ودرجة الحرارة العالية كما يستعمل في صناعة المفاصل الصناعية لأنه متوافق حيويًا ومقاوم ضد التآكل وصناعة الصباغة (لمعان الألوان) [2] .

I-1-4-2- معدن الزركونيوم Zr:

يشكل نسبة 0.025 % من القشرة الأرضية و من أهم مركبات هذا المعدن خام الزركون المكوّن من سيليكات الزركونيوم $ZrSiO_4$ و خام البادوليت المكوّن من أكسيد الزركونيوم ZrO_2 [2] .

I-2-4-2- بنية الزركونيوم :

- معدن ينتمي إلى المجموعة 4 الدور 5 الطبقة الفرعية d تحوي أربعة الكترونات تكافؤ [2] .

- البنية الالكترونية هي $Zr [Kr] 4d^2 5s^2$

- صلب في درجة حرارة الغرفة

- كثافته 6.52 g/cm^3

- البنية الفراغية سداسية (*Hexagonal Crystal System*)

I-2-2-3- أهمية الزركونيوم :

يستخدم معدن Zr في حماية العاملين في مجال الطاقة النووية لما يتميز به من ضعف شديد لامتناس النيترونات كما يدخل في كثير من السبائك المعدنية وخصوصا الفولاذ حيث يزيد من مقاومته للأكسدة فتصنع منه رؤوس أجهزة الاحتراق كما يزيد من مقاومة الألومنيوم الأكسدة في الأوساط المائية [2].

I-2-3-1- مجموعة الفاناديوم VB:

تشمل هذه المجموعة على ثلاثة عناصر وهي فاناديوم V ونيوبيوم Nb والتنتاليوم Ta و لمجموعة العناصر هذه البنية الالكترونية الخارجية $(n-1)d^3 ns^2$ و تكون مركبات خماسية التكافؤ [2].

I-2-3-2- معدن الفاناديوم V:

يتبلور معدن الفاناديوم بالبنية المكعبة ممركرة الجسم ويعتبر مركب الاباتيت من أهم مركبات الفاناديوم . يستخلص من خاماته . يتميز بصفات ميكانيكية ممتازة إذا كان نقي . مع الكربون يزيد قساوة الفولاذ كما يستخدم هذا الخليط لصناعة الأدوات المستخدمة في السرعات العالية وصناعة النوابض ومواسير عوادم السيارات [2].

I-2-3-3- بنية الفاناديوم:

- معدن ينتمي إلى المجموعة 5 الدور 4 الطبقة الفرعية d تحوي ثلاثة إلكترونات تكافؤ [2] .

- البنية الالكترونية هي $Ti [Ar] 3d^3 4s^2$

- صلب في درجة حرارة الغرفة

- كثافته 6.1 g/cm^3

- المكعبة ممركرة الجسم (BCC)

I-2-3-4- أهمية الفاناديوم:

يستخدم معدن الفاناديوم في صناعة التعدين لماله من قوّة ومتانة إذ يزيد من مقاومة المواد لغير شكلها، كما يزيد من قوّة الفولاذ و يدخل مع مركبات الاسمنت فيزيد من قساوتها [2] .

I-2-4-1- معدن النيوبيوم Nb :

يوجد معدن النيوبيوم والتنتاليوم في الطبيعة معا ويضمهما خام معقد ويتم فصلهما بصعوبة للغاية . له قساوة

مقبولة مما يجعله ذا خواص ميكانيكية ممتازة وسهل التشكيل بالعمليات الميكانيكية العادية [2] .

I-2-4-2- بنية النيوبيوم :

- معدن ينتمي إلى المجموعة 5 الدور 5 الطبقة الفرعية d تحوي ثلاثة إلكترونات تكافؤ [2] .
- البنية الإلكترونية هي $Nb [Kr] 3d^3 4s^2$
- صلب في درجة حرارة الغرفة
- كثافته 6.4 g/cm^3
- المكعبة ممركرة الجسم (BCC)

I-3-4-2- أهمية النيوبيوم:

يستخدم في الصناعات الكيميائية لعدم تأثره بالأحماض ويضاف للفولاذ لتثبيت الكربون داخله ومنع احتواءه كربيدات النيكل والكروم داخله، ونظرا لضعف امتصاصه للنيوترونات فإنه يستخدم غلافا للوقود النووي. يقاوم تأثير الصوديوم المنصهر أو خليط الصوديوم و البوتاسيوم المستخدم لتبريد المفاعلات النووية. كما يستخدم في فائقة التوصيل [2].

I-3- أشباه الفلزات Metalloids:

مكانها في الجدول الدوري عند الخط الفاصل بين الفلزات و اللافلزات أعلاه وأسفله

I-3-1- خواصها:

- لها بعض خواص الفلزات و بعض خواص اللافلزات
- صلابة عند درجة حرارة الغرفة و أقل قابلية للطرق من الفلزات و أقل قابلية للكسر من اللافلزات
- شبه موصلة للكهرباء
- تشمل 8 عناصر: البورون- السليكون- الجيرمانيوم -الزرنينخ - الأنتيمون - التيلريوم - البولونيوم - الأستاتين

I-3-2- البورون B:

يوجد على رأس المجموعة وتسمى باسمه المجموعة IIIA وهو شبه فلز قليل الوفرة في الطبيعة وغالب يوجد متحد مع الأكسجين على شكل البورات ولا يوجد حر(نقي) في الطبيعة ويصعب استخراجة نقي . يشكل مواد حرارية.

I-3-3- بنية البورون:

- معدن ينتمي إلى المجموعة 3 الدور 2 الطبقة الفرعية p تحوي إلكترون تكافؤ
- البنية الإلكترونية هي $1s^2 2s^2 2p^1$
- صلب في درجة حرارة الغرفة
- كثافته 2.08 g/cm^3
- البنية الفراغية "معين" (*Rhombohedral crystal system*)

I-3-4- أهمية البورون:

يستخدم B في عدّة صناعات على شكل مركبات في صناعة الألياف الزجاجية ومواد العزل والبناء كما يدخل في تركيب زجاج البرسيليكات وفي صناعة الخزف وفي صناعة الأسمدة والمنظفات كذلك في حمض البوريك كمضاد ميكروبي كما أنّ هناك مضادات حيوية عضوية تحوي عنصر البورون وهو ضروري للنبات ويلعب دورا في الجدار الخلوي للنبات .

I-4- بوريد المعادن الانتقالية (Ti_{1-x}Zr_xB₂):

هي مركبات كيميائية تحتوي عنصر البورون والذي يكون مرتبط مع عنصر آخر في الأغلب كهر وسلبية اقل من البورون وهي فلزات .

I-4-1- أنواع البوريدات :

تُقسّم البوريدات إلى قسمين بوريدات غنية بالبورون و بوريدات غنية بالمعدن .

II-4-1-1- بوريدات غنية بالبورون:

تشكل العديد من عناصر الجدول الدوري طيف واسعا من مركبات البوريدات الغنية بالبورون حتى يصل إلى بوريد الايتريوم YB₆₆ وتختلف خصائص البوريدات من مركب إلى آخر وتتميز عموما بناقلية كهربائية مميزة وتستخدم في صناعة أشباه الموصلات كما لها خصائص مغناطيسية .

I-4-1-2- بوريدات غنية بالمعدن :

تميل الفلزات الانتقالية إلى تشكيل البوريدات الغنية بالمعدن وتكون هذه البوريدات ذات الخصائص التالية:

- خاملة كيميائيا

- ذات نقطة انصهار مرتفعة

- لها العديد من التطبيقات الميكانيكية

ومن هذه السبائك ثاني بوريد الألومنيوم وثاني بوريد التيتانيوم وثاني بوريد الزركونيوم

I-5- تعريف السبيكة:

من اجل تحسين صفات المعدن النقي، فإنّ السبيكة هي خليط من عنصرين أو أكثر يمكن الحصول عليها بالصهر أو التليد ويسمي العنصر الأكبر نسبة في السبيكة بالعنصر الأساس وتسمى السبيكة عادة باسمه والذي يكون معدنا في حين أنّ العناصر الأخرى المكوّنة للسبيكة يمكن أن تكون معدنية أو غير معدنية [4].

I-5-1- أنواع الأطوار في السبيكة:

I-5-1-1- المحلول الصلب:

يتكون المحلول الصلب من تذويب العنصرين المكونين للسبيكة ببعضهما في الحالة الصلبة. حيث تختفي ذرات المذاب بين ذرات المذيب فيبدو المحلول الصلب تحت المجهر كتركيب متجانس لا يمكن التمييز بين مكوناته .

I-5-1-2- أنواع المحاليل الصلبة:

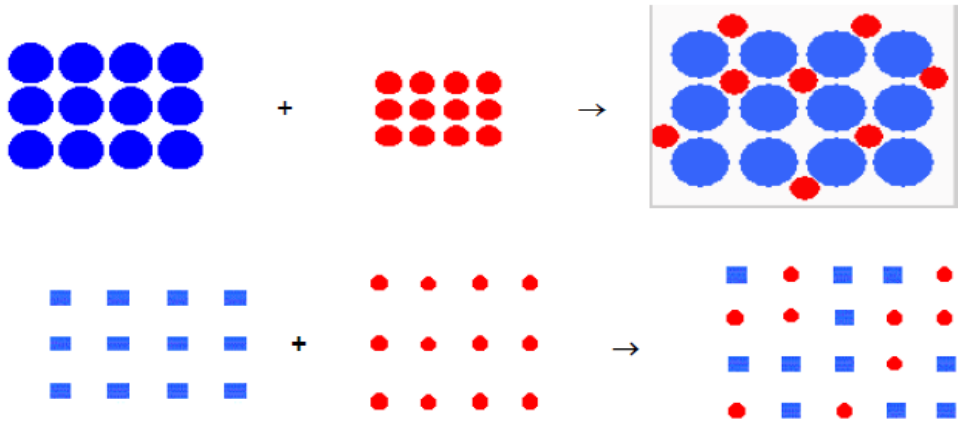
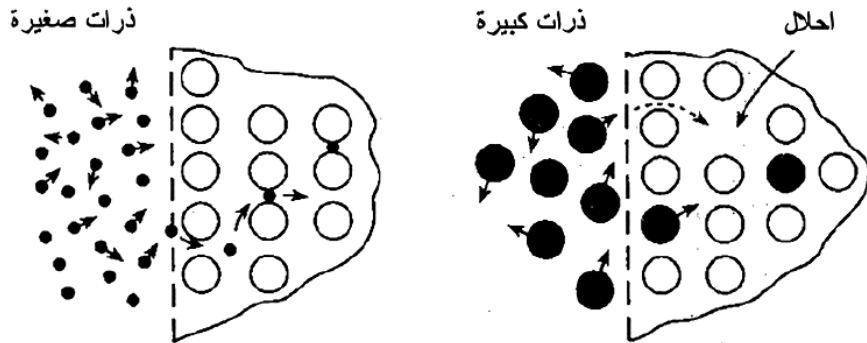
أ- المحلول الصلب البيني:

عبارة عن وجود ذرة إضافية أقل حجما من نوع ذرات البلورة ، وكلما كان حجم الذرات المضافة صغيرا، كلما كان التغلغل أسرع وأسهل [1] .

ب- المحلول الصلب الإحلالي:

هو إحلل ذرة شائبة بإحدى ذرات مستوى البلورة .

ويعتمد التغلغل على حجم المكان حيث أنّ الذرات الكبيرة عادة ما تتغلغل بين ذرات البلورة بالإحلال [1].



الشكل (I-2): تكوين السبائك بالإحلال والبيني

وتعتمد قابلية ذوبان العنصرين في بعضهما لتكوين محلول صلب على قواعد حددها هيوم وروذري تعتمد على عدة عوامل إرشادية عامة يمكن إيجازها فيما يلي [5]:

- 1- ينبغي ان تكون ذرات كل من المذيب والمذاب متقاربة في الحجم، بحيث لا يزيد الفرق في قطر الذرات عن 15 %
- 2- يجب ان يكون لكل من المذيب والمذاب نفس التركيب البلوري
- 3- يجب ان يكون لكل من المذيب والمذاب نفس الخصائص الكهروكيميائية فالمحاليل الصلبة لا تتكون إذا كان هناك ميل شديد لتكوين مركب كيميائي له خواص كيميائية محددة
- 4- الأسهل ان يذوب فلز ذو تكافؤ أعلى في آخر ذي تكافؤ أقل، وليس العكس
- 5- لفت هيوم وروذري الانتباه لأول مرة إلى أهمية متوسط عدد إلكترونات التوصيل لكل ذرة، وتأثير ذلك على التغيرات التركيبية وتكوين مركبات فلزية بدلاً من محاليل صلبة.
- 6- يجب ان يتساوى أو يتقارب تردد ذرات المذيب مع تردد المذاب وبالرغم من ان هذه القواعد الإرشادية ضرورية إلا انها ليست كافية في حد ذاتها للحكم على قابلية ذوبان عنصر ما في عنصر آخر، وهي لا تغني في جميع الأحوال عن المحاولة التجريبية لدراسة وتحليل منحنيات الاتزان (الطور) في كل الظروف الممكنة من الضغط ودرجة الحرارة ونسب الإذابة .

I-6- آلية الانتشار الذري:

وتتوقف آلية الانتشار في أية مادة على التركيب البلوري لها، وكذلك على نوع الذرات المكونة لها. ففي حالة الفلزات النقية تكون الذرات المنتشرة من نفس نوع ذرات المذيب ويسمى هذا النوع عندئذ الانتشار الذاتي ويتم عن طريق الفراغات. أمّا في حالة المحاليل الصلبة المكونة من ذرات عنصرين متقاربة كما هو A ، B الصلب فإنّ نوع آلية الانتشار يعتمد على طبيعة المحلول ، فإذا كان المحلول بالإحلال تكون حجوم الذرات A ، B ولذا يسهل الانتشار التبادلي وإذا كان به شوائب بينية صغيرة الحجم الذري، فإنّ الانتشار يكون بالقفز بين المواقع الشبكية البينية [5].

I-7- المركبات غير المتكافئة:

هي مركبات كيميائية دائماً تكون غير عضوية، صلبة، لها تركيبية عنصرية لا يمكن تمثيل نسبها من الأعداد الطبيعية الصغيرة وهي مركبات متجانسة تنشأ عن طريق المحلول الصلب بالإحلال أو البيني (التغلغل) منها $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ حيث x يأخذ القيم 0 ، 0.25 ، 0.5 ، 0.75 و 1 .

1-7-I- المركب ثاني بوريد التيتانيوم TiB_2 :

يعتبر من السيراميك شديد الصلابة وله توصيل حراري ممتاز، مضاد للأكسدة ومقاوم التآكل الميكانيكي، موصل كهربائي مقبول يُستخدم كمادة مهبطية في صهر الألومنيوم ويمكن تشكيله عن طريق التفريغ الكهربائي

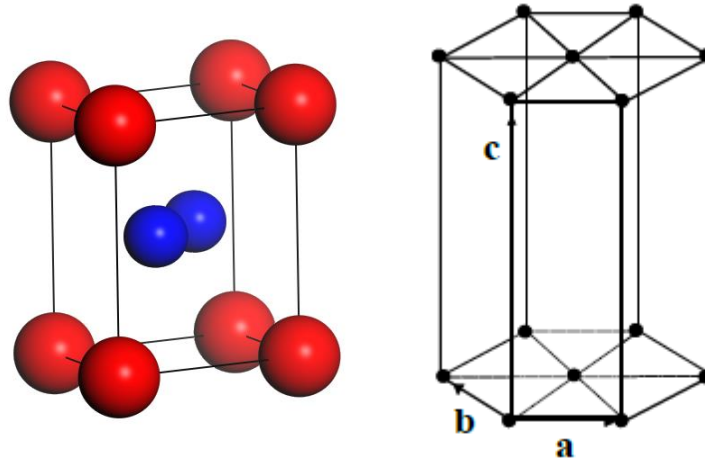
أ- الخصائص البنيوية :

TiB_2 ينتمي إلى البنية سداسية الشكل

ثوابت الخلية $\beta = \alpha = 90^\circ$ و $\gamma = 120^\circ$

تحتوي الوحدة البنيوية على ثلاثة ذرات هي: ذرة Ti في الموضع (0.0.0)، ذرتي B في الموضعين:

($1/3.2/3.1/2$) و ($2/3.1/3.1/2$) كما هو موضح في الشكل (3-I)



الشكل (3-I): البنية السداسية لمركب ثاني بوريد التيتانيوم TiB_2

ب- بعض الخصائص الفيزيائية:

الجدول (1-I): بعض الخصائص الفيزيائية لمركب ثاني بوريد التيتانيوم TiB_2

الخواص	TiB_2
الكتلة الحجمية g/cm^3	4.52
كتلة الجزيء g/mol	69.489
درجة الانصهار $^\circ C$	2980
اللون	الرمادي إلى الرمادي الداكن

I-7-2- المركب ثاني بوريد الزركونيوم ZrB_2 :

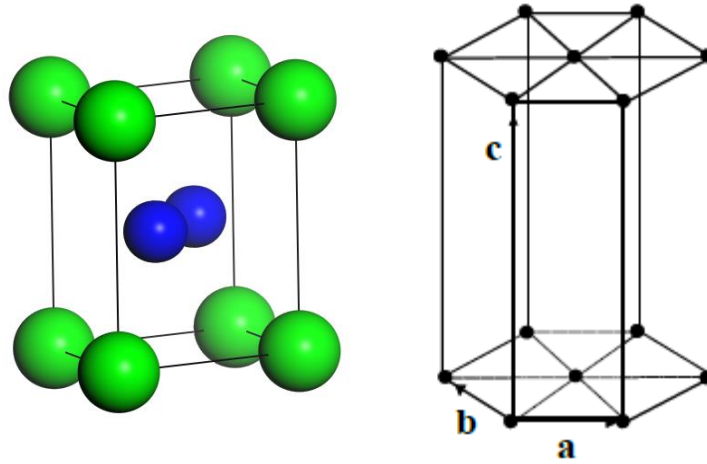
يعتبر من السيراميك المقاوم للانصهار بدرجة عالية وذلك الارتفاع درجة الانصهار.

أ-الخصائص البنيوية :

ZrB_2 ينتمي إلى البنية سداسية الشكل

ثوابت الخلية $\alpha = \beta = 90^\circ$ و $\gamma = 120^\circ$

تحتوي الوحدة البنيوية على ثلاثة ذرات: ذرة Zr و في الموضع (0.0.0)، ذرتي B في الموضعين: $(1/3, 2/3, 1/2)$ و $(2/3, 1/3, 1/2)$ كما هو موضح في الشكل (I-4) .



الشكل (I-4): البنية السداسية لمركب ثاني بوريد الزركونيوم

ب- بعض الخصائص الفيزيائية:

الجدول (I-2): بعض الخصائص الفيزيائية لمركب ثاني بوريد الزركونيوم

الخواص	ZrB_2
الكتلة الحجمية g/cm^3	6.085
كتلة الجزيء g/mol	112.85
درجة الانصهار $^\circ C$	3246

8-I- ثوابت المرونة:

لكل شبكة بلورة ثوابت خاصة كما هو معروف في فيزياء الأجسام الصلبة، حيث في الوسط المرن، مُتجانس الاجهادات والتشوهات تكون هذه الثوابت مرتبطة خطياً حسب قانون هوك [6-7] .
في الحالة العامة شكل المؤثر

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (1-I)$$

ويمكن تعريف العلاقة العكسية

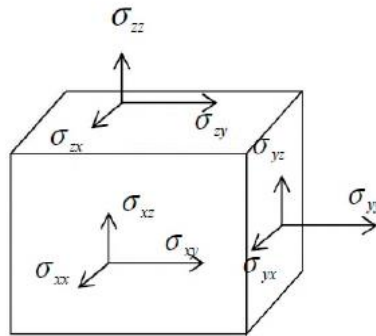
$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (2-I)$$

حيث :

σ_{kl} مؤثر الاجهاد و ε_{ij} مؤثر التشوه

C_{ijkl} و ε_{ij} هي على التوالي ثوابت المرونة مؤثرات من الرتبة الرابعة لمعاملي المرونة ومؤثر

التشوهات، و لأسباب التناظر يمكن تخفيض عدد المعاملات المستقلة للمؤثر C_{ijkl} من 81 إلى 21 ويضع في شكل متماثل من الرتبة الثانية باستخدام مؤشرات جديدة [8].



الشكل (5-I): الاجتهادات في البلورة

مؤثر المرونة يعطي :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (3-I)$$

- ثوابت المرونة القطرية: و التي تُعبّر على ثوابت الضغط المحورية: c_{ii} مع $i \leq 3$.
 - ثوابت المرونة القصية: c_{ij} مع $i \geq 4$ و التي تُعبّر على ثوابت مرونة القص.
 - ثوابت مرونة الفتل: c_{ij} مع $i \neq j \leq 3$ تسمى ثوابت خارج القطرية و التي تُعبّر على ثوابت الفتل.
- الثوابت c_{ij} مع $i \leq 3$ و $j > 3$ التي تقيس إجهاد القص لنتاج عن انضغاط طولي تسمى ثوابت المرونة المختلطة [9].

I-8-1- معاملات مرونة البلّورة السداسية :

بالنسبة للتناظر السداسي فإنّ:

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (4-I)$$

$$C_{44} = C_{55} \neq C_{66}$$

$$C_{11} = C_{22} \neq C_{33}$$

$$C_{12} = C_{21} \neq C$$

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})$$

أي أنّ [11-10-9]:

انطلاقاً من ثوابت المرونة C_{ij} يمكن حساب معامل الضغط ومعامل القص ومعامل بواسون ومعامل المرونة الطولي باستعمال تقريبات فويت - روس - هيل .

I-8-2- معامل الضغط الحجمي B :

يقيس مقاومة الجسم الصلب للتغير في الحجم [13-12]

تقريب فويت Voigt :

$$B^V = \frac{1}{9} \{ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \} \quad (5-I)$$

تقريب روس Reuss :

$$B^R = \{ S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \}^{-1} \quad (6-I)$$

تقريب هيل Hill :

$$B^H = \frac{B^V + B^R}{2} \quad (7-I)$$

I-8-3- معامـل القص G:

معامـل القص هو الذي يحدد قساوة المادة الصلبة أو انزلاقات المستويات الذرية بالنسبة للمستويات الأصلية. و يُحسب معامـل القص انطلاقا من ثوابت المرونة كالتالي [14-12]:

تقريب فويت Voigt :

$$G^V = \frac{1}{15} \{C_{11} + C_{12} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})\} \quad (8-I)$$

تقريب روس Reuss :

$$G^R = 15 \{4(S_{11} + S_{12} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})\}^{-1} \quad (9-I)$$

تقريب هيل Hill:

$$G^H = \frac{G^V + G^R}{2} \quad (10-I)$$

I-8-4- معامـل بواسون v :

معامـل بواسون من خلاله أيضا نحدّد نوع الرابطة بين المستويات الذرية المتجاورة. أقل من 0.1 تكون

الروابط بين الذرات التساهمية أمّا في حالة الروابط الأيونية تكون القيمة 0.25 [14-13-12]

تقريب فويت Voigt :

$$v^V = \frac{1}{2} \left(\frac{3B^V - 2G^V}{G^V + 3B^V} \right) \quad (11-I)$$

تقريب روس Reuss :

$$v^R = \frac{1}{2} \left(\frac{3B^R - 2G^R}{G^R + 3B^R} \right) \quad (12-I)$$

تقريب هيل Hill :

$$v^H = \frac{v^V + v^R}{2} \quad (13-I)$$

I-8-5- معامـل المرونة يونغ E :

اكتشف العالم يونغ أنّ النسبة بين الإجهاد - التشوّه في مرحلة المرونة للمادة المرنة تساوي دائما مقدارا

ثابتا للمادة الواحدة [14-13-12].

تقريب فويت Voigt :

$$E^V = 2G^V(1 + \nu^V) \quad (14-I)$$

تقريب روس Reuss :

$$E^R = 2G^R(1 + \nu^R) \quad (15-I)$$

تقريب هيل Hill:

$$E^H = \frac{E^V + E^R}{2} \quad (16-I)$$

9-I- الخواص الحرارية:

أ- درجة حرارة ديبي θ_D Debye temperature :

يُمكن بحساب درجة حرارة ديبي انطلاقاً من السرعة المتوسطة للأمواج الصوتية للمواد باستعمال

العلاقة التالية [15]:

$$\theta_D = \frac{h}{2} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} v_m \quad (17-I)$$

n عدد الذرات في وحدة الحجم

V_a الحجم الذري

k_B ثابت بولتزمان

h ثابت بلانك

V_m السرعة المتوسطة للأمواج الصوتية و تحسب من العلاقة :

(18-I)

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right)^{-1/3} \quad V_l \text{ سرعة الموجة الطولية و تحسب من العلاقة :}$$

(19-I)

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad V_t \text{ سرعة الموجة العرضية و تحسب من العلاقة :}$$

(20-I)

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}$$

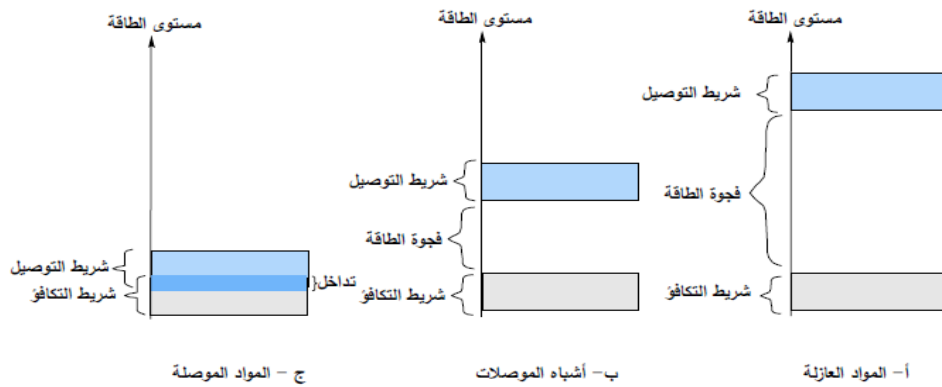
ρ : الكتلة الحجمية

10-I- الخواص الإلكترونية:

تُصنف المواد الصلبة حسب ناقليتها إلى ثلاثة أصناف وهي مواد ناقلة، مواد عازلة ومواد نصف ناقلة،

ولقد اعتمد هذا التصنيف على أساس تركيب الحزم " Band structure " للمادة وعلى مقدار فجوة الطاقة

"Energy Gap"، التي تفصل حزمة التوصيل "Band conduction" عن حزمة التكافؤ "Band valence" حيث تكون كبيرة في العوازل وأقل في انصاف النواقل ومنعدمة في النواقل . يتطلب التوصيل الكهربائي انتقال الإلكترون من حزمة التكافؤ المملوءة بالإلكترونات إلى حزمة التوصيل عبر الفجوة المحظورة بينهما أي أنه يجب على الإلكترون ان يكتسب طاقة لكي يتمكن من الانتقال من حزمة إلى حزمة ويطلق على هذه الطاقة بفجوة الطاقة E_g ، أما بالنسبة إلى المواد النصف ناقلة فإن الفرق الأساسي بينها وبين المواد العازلة يكمن في قيمة فجوة الطاقة التي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة [22] .

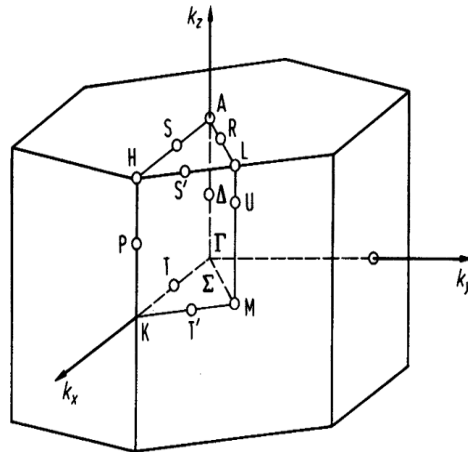


الشكل (6-I): تركيب الحزم الطاقوية في المواد

أ- شرائط الطاقة الإلكترونية "Electronic band structure" :

باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً "LAPW" مع الكمون الكامل نتحصل على شرائط الطاقة وفق خطوط واصله بين نقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان "ZB" الأولى للمركبات ZrB_2 و TiB_2 يبين الشكل (7-I) منطقة بريلوان الأولى للبنية السداسية hcp المعروفة في فضاء الشبكة المعكوسة "Reciprocal Space" و المميّزة بنقاط عالية التناظر [23].

- $\Gamma(0,0,0)$
- $A(0,0,1/2)$
- $K(1/3,1/3,0)$
- $H(1/3,1/3,1/2)$
- $M(1/2,0,0)$
- $L(1/2,0,1/2)$



الشكل (7-I): نقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان للبنية السداسية

- قائمة مراجع الفصل الأول:

- [1] عيسى مسعود بغني. أساسيات هندسة المواد. الهيئة الليبية للبحث والعلوم والتكنولوجيا (2014) .
- [2] عائض بن سعد مرزن الشهري. كيمياء العناصر الانتقالية . جامعة الملك سعود.
- [4] بن أمهاني سمية. مذكرة شهادة الماستر. جامعة محمد بوضياف المسيلة(2019) .
- [5] سعود بن حميد اللحياني. فيزياء الجوامد. جامعة أم القرى .
- [6] Ezziani A. Ondes dans les milieux poroélastiques-Analyse du modele de Biot. Revue Africaine de la Recherche en Informatique et Mathématiques Appliquées. (2006)5:95-109.
- [7] Scriver E, Anderson O, Soga N. Elastic constants and their measurements. Mc Graw Hill, New York. (1973).
- [8] Kittel, C. "Introduction to solid state physics," American Journal of Physics (35:6) 1967, pp 547-548.
- [9] Galperin YM. Introduction to modern solid state physics. pdf: <http://edu.ioffe.ru/lib/galperin>. (2001)
- [10] Karki B, Stixrude L, Clark S, Warren M, Ackland G, Crain J. Structure and elasticity of MgO at high pressure. American Mineralogist. (1997); 82:51-60.
- [11] Seitz F, Turnbull D, Christy R. Solid State Physics, Vol. 12: Advances in Research and Applications. American Journal of Physics. 1962; 30: 936-7.
- [12] A. Ayoub. Thèse de Doctorat : Etude ab initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et la witherite sous hautes pressions. Université des sciences et technologies de LILLE 1,(2011).
- [13] R.HILL, PROC . Phys .Soc . London A65 ,349 (1952).
- [14] O. Beckstein, J.E. Klepeis, G.L.W. Hart, O. Pankra Tov, Phys .Rev ,B 63,134112 (2001).
- [15] C.ADEL. Mémoire de Master : Etude des propriétés structurales, électroniques élastiques et optiques des composées à base de sandium. Université Medkhider BISKRA, (2014).
- [19] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martìn Pendás, J. Phys. Chem. 102 (1998) 595
- [20] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 94107.
- [21] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Cambridge University Press, Oxford , (2000), 39.
- [22] S. M. Sze, "Semiconductors Devises Physics and Technology", Translated to

Arabic by F. G. Hayaty and H. A. Ahmed, Baghdad, (1990)

[24] S. J. Lee, T. S. Kwon, K. Nahm and C. K. Kim, J. Phys. Condens. Matter. 2 (1995) 3253.

[25] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. 36 (1987) 3199.

[26] L. Veigar, Z. Phys. 5 (1921) 17.

[27] Benhamida. Mohamed, Thèse de Doctorat, Université de Setif 1. Setif, (2014).

مواقع على الويب :

[3] <http://periodic.lanl.gov/images/periodictable.pdf>.

[23] <http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/bzones>

الفصل الثاني

مفاهيم أساسية حول نظرية الكثافة الدالية

II-1- مقدمة :

في 1926 تم التعبير عن حركة مجموعة من الإلكترونات و الأنوية بعبارة رياضية من طريق العالم ارون شرودينغر (Erwin Schrödinger) وهي أساس فيزياء الكم، لكن للأسف هذه المعادلة تمتلك حل مضبوط فقط في حالة واحدة وهي نظام نووي أو جزيئي يحتوي على إلكترون وحيد ، لهذا السبب فإن إيجاد حل لهذه المعادلة في أغلب الحالات هي مهمة جد معقدة ويكون حلها مجرد تقريب.

الهدف الأساسي في الفيزياء الكمية هو إيجاد حل لمعادلة شرودينغر بحيث يقترب قدر الإمكان من القيمة التي تعبر عن نظام فيزيائي حقيقي من العوائق الفيزيائية التي تشكل تحدياً بالنسبة للفيزيائيين في مجال المادة و هو الفهم الدقيق لانتظام الجزيئات المشكلة للبلورات.

في هذا الفصل سنقوم بتقديم مجموعة من الطرق أو التقريبات المختلفة المستعملة في حساب الخصائص الفيزيائية في الأجسام الصلبة، سنقوم بتقديم نظرية الكثافة الدالية (DFT) التي تعتمد على نظرية هوهنبارغ وكوهن (Hohenberg- Khon) والتي سيتم استخدامها كجانب نظري في هذا العمل بعد هذا سنقوم بتقديم شرح خاص بمعادلات كوهن وشام المستعملة في العمل وكذلك أهمية ترميز التبادل والارتباط مع مختلف انواع من الوظائف مثل : LDA ،GGA ...

II-2- معادلة شرودينغر للبلورة 1926:

وهي المعادلة الأساسية لميكانيكا الكم والتي تعين شكل الموجة للنظام Ψ في مختلف حالات حركة الجسيمات "الإلكترونات و الأنوية " و تأثيراتها المتبادل ومن ثم فهم الخصائص الفيزيائية للمادة [1] و تكتب :

$$(1-II)$$

$$\Rightarrow \hat{H}\psi(x,t) = \hat{E}\psi(x,t)$$

$$(2-II)$$

$$\hat{H} \equiv \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$$

H: المؤثر هاميلتون

E: الطاقة الكلية للنظام

إنّ المؤثر هاميلتون يُعبر عنه رياضياً بمجموع الطاقتين الحركية و الكامنة و يكتب:

$$(3-II)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$(4-II)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_n$$

$$(5-II)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n}$$

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات

T_n : الطاقة الحركية للأنوية

V_{e-e} : طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون (طاقة تنافر)

V_{e-n} : طاقة التفاعل إلكترون-نواة (طاقة تجاذب)

V_{n-n} : طاقة التفاعل نواة-نواة (طاقة تناافر)

$$\hat{T}_e = \sum \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 \quad (6-II)$$

$$\hat{T}_n = \sum \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \nabla_1^2 \quad (7-II)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2(r_a - r_i)} \quad (8-II)$$

$$\hat{V}_{en} = \sum \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{(r_i - r_a)} \quad (9-II)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a Z_B e^2}{2(r_a - r_B)} \quad (10-II)$$

يمكن إيجاد حلول لهذه المعادلة المستقلة عن الزمن بدقة في حالة انظمة الهيدروجين فقط، أما في حالة وجود نظام متعدد الإلكترونات، و بسبب التفاعلات الإلكترونية، لا يوجد حل دقيق لمعادلة شرودينغر، ومن أجل إيجاد حلول تقريبية مقبولة، فنحن بحاجة إلى إجراء تقريبات. التقريب الأول هو تقريب بورن أوبنهايمر .

3-II-تقريب بورن أوبنهايمر 1927:

بما أنّ كتلة الإلكترونات صغيرة جدا مقارنة بكتلة النواة وسرعتها أكبر بكثير، فإنه يتم حل المعادلات باعتبار أنّ

$$m_e < M_n \Leftrightarrow v_e > v_n \quad \text{[2]: الأنوية غير متحركة (ساكنة)}$$

$$\hat{T}_{nn} = 0 \quad (11-II)$$

$$\hat{V}_{nn} = cte \quad (12-II)$$

يهدف هذا التقريب والمسمى أدياباتيك "adiabatic" إلى تبسيط معادلة شرودينغر، حيث يتم تقسيم هاميلتون

الكلي إلى جزأين، الجزء الإلكتروني والجزء النووي [3]:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (13-II)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (14-II)$$

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \quad (15-II)$$

$$\hat{H}_e \psi_e = \hat{E}_e \psi_e \quad (16-II)$$

$$\hat{H}_n \psi_n = (\hat{E}_{tot} - \hat{E}_e) \psi_n \quad (17-II)$$

$$\hat{E}_{tot} = \hat{E}_e + \hat{E}_n \quad (18-II)$$

هذا التقريب الأديباتيكي (ثابت الحرارة) سهّل حل المشكلة، ومع ذلك فإنّ الإلكترونات لا تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض بسبب وجود تفاعلات قوّة إلكترون-إلكترون، لذلك هناك حاجة إلى تقريب آخر.

II-4-تقريب هارترى 1928 :

هذا التقريب يُعرف أيضا بتقريب الحقل المتوسط، أين يفترض أنّ كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل في حقل متوسط ناتج عن الإلكترونات و الأنوية، وبذلك فإنّ هذا التقريب يُحوّل مشكلة الجسيمات المتعددة إلى مشكلة إلكترون واحد (مفرد) [4، 5] وهذا يجعل من الممكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجداء مباشر لدوال الموجة الأحادية الإلكترونية [6] بحيث: العدد الكلي للإلكترونات N_e :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_{N_e}) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (19-II)$$

وبالتالي فإنّ طاقة النظام تساوي مجموع طاقات جميع الإلكترونات:

$$\hat{E}_e = \sum E_i \quad (20-II)$$

وتُكتب معادلة شرودينغر ذات الجسيم الواحد والتي تسمى معادلة هارترى على النحو التالي:

$$H = \sum H_i$$

حيث:

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (22-II)$$

V_i الكمون الفعّال لهارترى

U_i الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية

$$\hat{U}_i = \sum \frac{1}{4\pi} \frac{Z_k e^2}{(r_i - r_j)} \quad (23-II)$$

$$\hat{V}_i = \frac{1}{2} \sum \frac{1}{4\pi} \frac{e^2}{(r_i - r_j)} \quad (24-II)$$

$$H_i[\psi_i] = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i = \hat{E}_i \psi_i \quad (25-II)$$

II-5-تقريب هارترى-فوك 1930:

في عام 1930 بين فلاديمير-فوك أنّ الدالة الموجية لهارترى [6] تنتهك مبدأ الاستبعاد لباولي، لأنّ الإلكترون عبارة عن فرميون و دالة الموجة غير المتماثل "antisymmetric" بالنسبة لتبادل أيّ إلكترونين أهمله هارترى، فقام فلاديمير-فوك بتصحيح هذا العيب عن طريق استبدال دالة الموجة لهارترى بـ "محدد سلاتر"

[7]

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_i(x_1) & \psi_j(x_1) & \cdots & \psi_n(x_1) \\ \psi_i(x_2) & \psi_j(x_2) & \cdots & \psi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(x_N) & \psi_j(x_N) & \cdots & \psi_n(x_N) \end{vmatrix} \quad \text{حيث:} \quad (26-II)$$

ثابت التوحيد: $\frac{1}{\sqrt{N!}}$

يقودنا هذا المحدد إلى معادلة هارترى-فوك الجديدة لنظام الجسيم الواحد، وتكتب:

$$\frac{\nabla^2}{2m} \psi_i + V_i(\vec{r}_i) \psi_i + V_H(\vec{r}_i) \psi_i - \sum_j \int \frac{dr}{r-r'} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}_i) = \hat{E}_i \psi_i(\vec{r}) \quad (27-II)$$

والفرق بين تقريب هارترى و تقريب هارترى فوك هو كمن التبادل الذي يعطي بالعلاقة:

$$V_X = \sum_j \int \frac{dr}{r-r'} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}_i) \quad (28-II)$$

باستخدام هذا التقريب يصبح الحساب ثقيلًا نوعًا ما، ففي الواقع يهمل تقريب هارترى - فوك تفاعلاً كمياً هاماً وهو طاقة الارتباطات بين الإلكترونات ذات الغزل المتعاكس (يعتمد احتمال وجود إلكترون في الموضع r على وجود الإلكترونات في الموضع r') هناك بديل فعال وواعد للغاية للتغلب على هذه الصعوبات وهي طريقة عملية تعرف بنظرية الكثافة الذالية (DFT) [8].

6-II- نظرية الكثافة الذالية (DFT) :

على عكس الطرق السابقة والتي تعتمد على دوال الموجات الإلكترونية المتعددة، فإن نظرية الكثافة الذالية هي إعادة صياغة المشكلة الكمومية لـ N جسيم في جسيم واحد مع استبدال دالة الموجة الإلكترونية المتعددة (الدوال الموجية) بالكثافة الإلكترونية كمتغير أساسي في الحسابات. سمحت هذه النظرية بتبسيط معادلة شرودينغر وبالتالي تم استبدال عدد الإلكترونات الكلية N_e بكثافة إلكترونات و تكتب طاقة النظام بالشكل :

$$E = E(\rho) \quad (29-II)$$

1-6-II- نظرية توماس - فيرمي 1927:

في سنة 1927 صاغ توماس و فيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [9،10] ، وذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة برييلوان وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق برييلوان المقسمة.

إذن تكتب الطاقة الكلية للنظام :

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]d(r) \quad (30-II)$$

تعطى كثافة الغاز المتجانس :

$$\rho = E_f^{3/2} \frac{2m}{h^2} \frac{1}{3\pi^2} \quad (31-II)$$

E_f : طاقة فيرمي

والطاقة الحركية لغاز متجانس:

$$T = \frac{3}{2} \rho E_f \quad (32-II)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي:

$$T_{TF} = \int dr \quad (33-II)$$

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/2}(r) dr$$

و كما ذكرنا فإنّ نظرية توماس-فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا تأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات .

II-6-2- نظريتا هوهنبارغ-كوهن 1964 :

ترتكز نظرية الكثافة الدالية على نظريتي هوهنبارغ وكوهن [11]

النظرية الأولى:

الطاقة الكلية لنظام جسيمي في الحالة الأساسية في تفاعل مع كمون خارجي V_{ext} (كمون الأنوية) هي

دالة وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي أنّ جميع خصائص النظام يمكن معرفتها إذا عُرفت كثافته الإلكترونية .

حيث:

$$E(\rho) = F[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (34-II)$$

$\int \rho(r) V_{ext}(r) dr$: طاقة التفاعل إلكترون-نواة

$$F(\rho) = T[\rho] + V_e[\rho] \quad (35-II)$$

$F(\rho)$: دالة هوهنبارغ-كوهن

$T[\rho]$: الطاقة الحركية

طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون : $V_{e-e}[\rho]$

النظرية الثانية:

تنص هذه النظرية على أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع أقل قيمة للكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية

$$E(\rho_0) = \text{Min}E[\rho] \quad (36-II)$$

يمكننا حساب الخصائص الإلكترونية للنظام بمعرفة $E(\rho)$.

II-3-6- معادلة كوهن-شام 1965:

يصعب وصف حركة الإلكترونات بشكل دقيق من خلال كثافتها الإلكترونية، كما أن مبدأ باولي يجعل الأمور أكثر تعقيدا بسبب الدوال المختلفة التي يجب أخذها بعين الاعتبار ولتحقيق هذه الغاية .
في سنة 1965 اقترح كوهن وشام التغلب على هذه المشكلة [8]، باستخدام نظام فعلى للإلكترونات مستقلة (غير متفاعلة) تخضع لكمونات خارجية فعالة $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ، بحيث يكون لديها نفس الكثافة $\rho(r)$ الإلكترونية للنظام الحقيقي، مع الأخذ بعين الاعتبار مبدأ باولي.
تعطى معادلات كوهن-شام ب:

$$H_{KS}\psi_i = E_i\psi_i \quad (37-II)$$

$$H_{KS}[\psi_i] = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (38-II)$$

$\psi_i(\vec{r})$: دالة الموجة للإلكترون i

$V_{ion}(\vec{r})$: كمون الأنوية

$V_H(\vec{r})$: كمون هارثري ويعطى بـ :

$$V_H(\vec{r}) = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (39-II)$$

تخضع لكمونات خارجية فعالة $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$:

$$V_{\text{eff}} = V_H + V_{XC} + V_{\text{ext}} \quad (40-II)$$

كمون هارترى : $V_H(\vec{r})$

كمون الأنوية : $V_{ext}(\vec{r})$ او $V_{ion}(\vec{r})$

V_{XC} : كمون التبادل و الترابط يعطى بـ :

$$V_{XC} = V_C + V_X \quad (41-II)$$

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta(\vec{\rho})} \quad (42-II)$$

$$V_{eff} = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta(\vec{\rho})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta(\vec{\rho})} + \frac{\delta E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta(\vec{\rho})} \quad (43-II)$$

وتصبح معادلة كوهن-شام بـ :

$$H_{KS}[\psi_i] = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \quad \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (44-II)$$

و تعطى طاقة

كوهن-شام بـ:

$$(45-II)$$

$$E_{KS}(\rho) = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho)$$

T_S : الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة، يمكن كتابتها على أساس الحالات الإلكترونية لجسيم واحد Ψ_i

E_H : طاقة هارترى أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.

تلعب كل من طاقة هارترى والطاقة الحركية دورا مهما في وصف حالات الإلكترونات الحرة، يتم

اخذ الفرق بين الطاقة الحركية الحقيقية وطاقة الإلكترونات غير المتفاعلة بالإضافة إلى الفرق بين طاقة

التفاعل الحقيقية وطاقة هارترى في عبارة طاقة التبادل و الارتباط المعرفة بـ E_{XC} :

$$E_{XC}(\rho) = [T(\rho) - T_S(\rho)] + [V_e(\rho) - E_H(\rho)] \quad (46-II)$$

II-6-4- حل معادلة كوهن-شام :

ترتكز معظم حسابات عصابات الطاقة مبدئيا على نظرية الكثافة الدالية وهذا حسب استخدامها للكثافة والكمون

ومدارات كوهن-شام، وبالتالي تعطى دالة الموجة الأساسية [12]، [1]:

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (47-II)$$

حيث:

C_{ij} : معاملات النشر لدالة الموجة

$\phi_j(r)$: دالة الموجة.

حل معادلة كوهن-شام يتطلب تعريف المعامل C_{ij} لكل مدار مشغول بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا، وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة برييلوان الأولى لتسهيل الحساب، وبحكم وجود التنافر بين الإلكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة $\rho_{in}(r)$ في الحساب.

حيث:

$\rho_{in}(r)$: الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون أي الكثافة الشحنية

حلول معادلة كوهن-شام تعطى:

$$(H_{KS} - \epsilon)C_i = 0 \quad (48-II)$$

H_{KS} : هاملتون كوهن-شام.

II-7-وظائف التبادل-ارتباط :

إنّ نظرية الكثافة الدالية تعتمد على مدى دقة وصف كمون التبادل ارتباط. فالعيب الرئيسي في نهج كوهن شام هو غموض عبارة كمون التبادل ارتباط " Exchange – Correlation – energy " ما يجعل حل المعادلات صعباً.

$$V_{XC} = V_C + V_X \quad (49-II)$$

لذلك تم اعتماد العديد من كمونات التبادل - ارتباط التقريبية، فلحد الآن لم يتم التوصل إلى الشكل المضبوط لهذا الكمون.

II-7-1- تقريب كثافة الموضع LDA :

من أجل حل مشكلة وظيفة التبادل -ارتباط، اقترح كوهن وشام تقريب الكثافة الموضعية (LDA) الذي يعتبر في أغلب المواد الصلبة قريبة من حدود غاز الإلكترونات المتجانس [13]. الفكرة الأساسية في LDA هي أنه من الممكن تقدير طاقة التبادل -ارتباط لنظام غير متجانس في أجزاء متناهية الصغر بنتائج غاز الإلكترونات المتجانس ذو كثافة تساوي الكثافة المحلية للنظام غير المتجانس .

لهذا يمكننا اختيار طاقة التبادل - ارتباط الخاصة بغاز الإلكترونات المتجانس ذو كثافة $\rho(r)$.

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int_{XC} [\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (50-II)$$

يمكن تقسيم وظيفة التبادل- ارتباط إلى مساهمة في التبادل ومساهمة في الارتباط:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho, r] = E_X^{LDA}[\rho, r] + E_C^{LDA}[\rho, r] \quad (51-II)$$

II -7-2- تقريب التدرج المعمم GGA :

اعتمد تقريب LDA على نموذج غاز الإلكترون، وبالتالي افترض كثافة إلكترونية موحدة، غير أنّ الانظمة الذرية أو الجزيئية تختلف كثيرا عن غاز الإلكترون المتجانس، وبشكل عام يمكننا اعتبار أنّ جميع الانظمة الحقيقية غير متجانسة، أي أنّ الكثافة الإلكترونية تختلف موضعيا، هذا ما أدى إلى ظهور تقريب التدرج المعمم GGA وهو يعتمد على كثافة الإلكترونات و تدرجها .

وبفضل هذا التعديل تمت كتابة عبارة الطاقة على الشكل التالي:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] d^3r \quad (52-II)$$

يمكن تقسيم وظيفة التبادل- ارتباط إلى مساهمة في التبادل ومساهمة في الارتباط:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, r] = E_X^{GGA}[\rho, r] + E_C^{GGA}[\rho, r] \quad (53-II)$$

II -7-3- تقريب كثافة الموضع للغزل " للسبين " LSDA :

استخدم العالمان كوهن وشام التقريب LSDA من أجل الانظمة المغناطيسية . ومن الضروري التمييز

بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة ،حيث طاقة التبادل و الإرتباط هي وظيفة لكثافتي الغزل صعودا و نزولا، التي تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة الغزل صاعدا وأخرى نازل وعبارة طاقة تبادل-ارتباط في هذه الحالة تكون [14]:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, |\nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow|) d^3r \quad (54-II)$$

تقريب كثافة الموضع للغزل وتقريب كثافة الموضع تعطي نتائج جيدة من أجل وصف الخصائص البنيوية.

II -8- الكمون الزائف والأمواج المستوية:

يستعمل الكمون الزائف وصفا كميًا للتفاعلات الإلكترونية وذلك في إطار نظرية الكثافة الذّالية وتعتمد أساسا على الاقتران الناتج بين الأمواج المستوية والكمون الزائف، عبر الطريقة التحويلية لـ فوريي ، تعتبر هذه الطريقة جد دقيقة وسريعة الى حد ما (اختصار الإلكترونات الباطنية) في تجسيد المواد [15].

II -8- 1- طريقة الكمون الزائف:

طريقة الكمون الزائف هي طريقة مصمّمة من أجل تبسيط الحسابات، تعتمد أساسا على تصغير نظام (انويه + الإلكترونات الكلية) إلى نظام (متعلق بالإلكترونات التكافؤ وذلك في كمون زائف متكون من كمون الأنوية وكمون الإلكترونات الباطنية (شديدة الارتباط)، ومع هذا فإنّ الحساب يتم تحديده فقط للإلكترونات المختارة.

في الحقيقة وما يفسر بشكل جيد هذا التقريب ان المدارات الباطنية تمتلك طاقة منخفضة متوقعة قريبا من النواة كما أنّها قليلة الحساسية مع الوسط ولا تشارك في أي روابط كيميائية .
بالمقابل المدارات التكافؤية اقل تموقعا وتمتد بعيدا عن النواة .وتحدد الخصائص الفيزيائية والكيميائية. الفكرة الأساسية تم طرحها من قبل فارمي من اجل تبسيط حساب البنى الإلكترونية وذلك بإلغاء الحالات الباطنية أو القلبية اي ان تأثير الإلكترونات الباطنية تم استبداله بكمون زائف فعال وهو ما يعادل استبدال كمون خارجي (إلكترون - انويه) بكمون ضعيف جدا [16]

II -8- 2- الكمونات الزائفة بمعيار محفوظ :

تطورت الكمونات الزائفة بصورة ملحوظة عن طريق الانشاء الذي طرحه فيليبس كلاين مان والذي يتم وضعه مباشرة في عبارة بدون الغزل تعرف كل حالة في معادلة شرودينغر بثلاث أعداد كمية $m.l.n$ إذا يمكن كتابة دالة الموجة بالشكل:

$$\varphi_{nlm}(r,\theta) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta) \quad (55-II)$$

حيث R_{nl} هو الجزء الشعاعي

Y_{lm} هو التوافقي الكروي

فقط لدالة R باعتبار التناظر الكروي للذرة، يمكن اعتبار في معادلة شرودينغر الجزء الشعاعي R_{nl} فقط لدالة الموجة.

II -8- 3- الكمون الزائف الفائق الليونة لفاندربيلت:

في عام 1990 استطاع فاندربيلت ان ينشأ كمونات زائفة جديدة بحيث تكون دوال الموجة الزائفة سلسلة في داخل المنطقة الباطنية [17] ولهذا سميت بالكمونات الزائفة الفائقة السلاسة. الهدف من هذه الكمونات هو التقليل في قيمة طاقة القص اللازمة لتحديد المدارات المتمركزة وذلك عن طريق استعمال نصف قطر قص أكبر من المستعمل في الكمون الزائف بمعيار محفوظ.

II -8- 4- نظرية بلوخ :

تنص نظرية بلوخ على انه في بلورة مثالية وفي درجة حرارة الصفر المطلق، الذرات تكون مرتبة بطريقة دورية مثالية بحيث :

$$V(r) = V(r + R) \quad (56-II)$$

R شعاع الشبكة المباشرة.

يمكن كتابة دالة الموجة بدلالة أشعة الشبكة بالعلاقة التالية:

$$\psi_i(r) = e^{iKr} \sum C_G(K) e^{iGr} \quad (57-II)$$

K : شعاع الشبكة المعكوسة

بدمج المعادلتين نحصل على دالة الموجة وحيدة التي تكتب في شكل مجموعة امواج مستوية :

$$\psi_i(r) = \sum C_G(K) e^{i(K+G)r} \quad (58-II)$$

أي لكتابة دالة موجية وحيدة نحتاج الى عدد لانهائي من الامواج المستوية لكن عمليا العدد محدود بطاقة القطع E_{cut} هذه الطاقة تسمح بتحديد عدد الامواج المستوية اين يحقق الشعاع $G+K$ ما يلي :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (59-II)$$

الزيادة في طاقة القطع يزيد من عدد الامواج المستوية لي زيادة زمن الحساب .

II -8- 5- طريقة الأمواج المستوية :

عام 1994 قام بيتر بلوكل بتطوير خوارزمية PAW [18] وكل وذلك بدمج المبادئ المتعلقة بطريقة الكمونات الزائفة من جهة وطريقة الأمواج المستوية خطيا LAPW . تكتب دالة الموجة في سياق طريقة PAW بتركيب عدة حدود :

- موجة مستوية.

- دالة موجة زائفة.

- مدارات ذرية وذرية زائفة ممتدة.

لتفادي الجهد في الحسابات المزدوجة (موجة مستوية ومدار ذري) طريقة الأمواج المستوية لا تحدد معاملات المدارات الذرية في إطار التباين ، بالإضافة إلى ان هذه الأخيرة يتم معالجتها على انها معاملات لموجة مستوية. القيم الناتجة عن هذه الحسابات كالطاقة الكلية وغيرها تكون متكونة من ثلاث مساهمات متعلقة ترتيبيا بالموجة المستوية مع زوج من المدارات الذرية الممتدة. بالنسبة لمساهمة المدارات فينسب إلى كل ذرة على حدى وهذا ما يعني تقليص الحساب لغياب الترابط بين المدارات للمواقع المختلفة. تستطيع طريقة PAW تعالج الحالات النصف باطنية على أنّها حالات تكافؤية وهذا ما يعطي نتائج أحسن من طريقة الكمون فائق السلسلة بالنسبة للانظمة المغناطيسية[19].

II - 9- برنامج الحساب (CASTEP) :

هو برنامج متخصص في مجال ميكانيكا الكم ويعتمد على دراسة نظرية في إطار نظرية الكثافة الدالية DFT باستعمال طريقة الكمونات الزائفة لمحاكاة خصائص الأجسام الصلبة ويسمح باستخلاص المميزات الالكترونية و البنيوية والضوئية وغيرها دون الحاجة إلى القيام بتجربة حقيقة أو بالأحرى يمكن القول بأنّ الكاستيب يؤدي تجارب رقمية افتراضية. تم تطويره من قبل مجموعة CDG في مجال نظرية المواد المكثفة. يمتلك برنامج الكاستيب عدة إصدارات منذ سنة 2002 وهو مكتوب باستعمال فورترن 90 .

II - 10 - محدودية وآفاق نظرية الكثافة الدالية :

إنّ نظرية الكثافة الدالية DFT هي محل اهتمام كثير من الأبحاث الفيزيائية والكيميائية. قدمت هذه النظرية العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد وتغلبت على كثير من الصعوبات التي واجهتها التقريبات والنظريات السابقة إلا انها مازالت تعاني بعض المشاكل، منها استعمال التقريبات في وصف انظمة متعددة، فليست هناك قواعد دقيقة لاختيار دالة على دالة أخرى . ان نظرية الكثافة الدالية لازالت هي الأساس والأحسن من بين التقريبات المعروفة وهي دائما في تطور مستمر للتغلب على هذا القصور.

II - 11 التقريب البلوري الافتراضي (VCA) :

لمعالجة السبائك المختلطة من عناصر متعددة والتي تعطي محلولاً صلباً، نستعمل التقريب البلوري الافتراضي ، للتغيير في النسبة الذرية X للتركيب [24].

السيكة البلورية $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ تنتقل من المركب TiB_2 الذي نسبته الذرية "1-x" إلى ZrB_2 الذي نسبته الذرية X . لقد وُجد أنّ الشئ المميّز لمعظم المركبات غير المتكافئة في نسب الذرات أنّ حجم الخلية ووحدة التركيب لها يتغير بسلاسة مع التكوين او التركيب لكن لا يتغير التماثل (Symmetry). تُعرف هذه بقاعد فيجاراد

Vegard . لتكن الخاصية الفيزيائية $f(x)$ للسيكة $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ هي مجموع نفس الخاصية للمركبين TiB_2 و ZrB_2 مضروبة في النسب الذرية "1-x" و "x" على الترتيب [25].

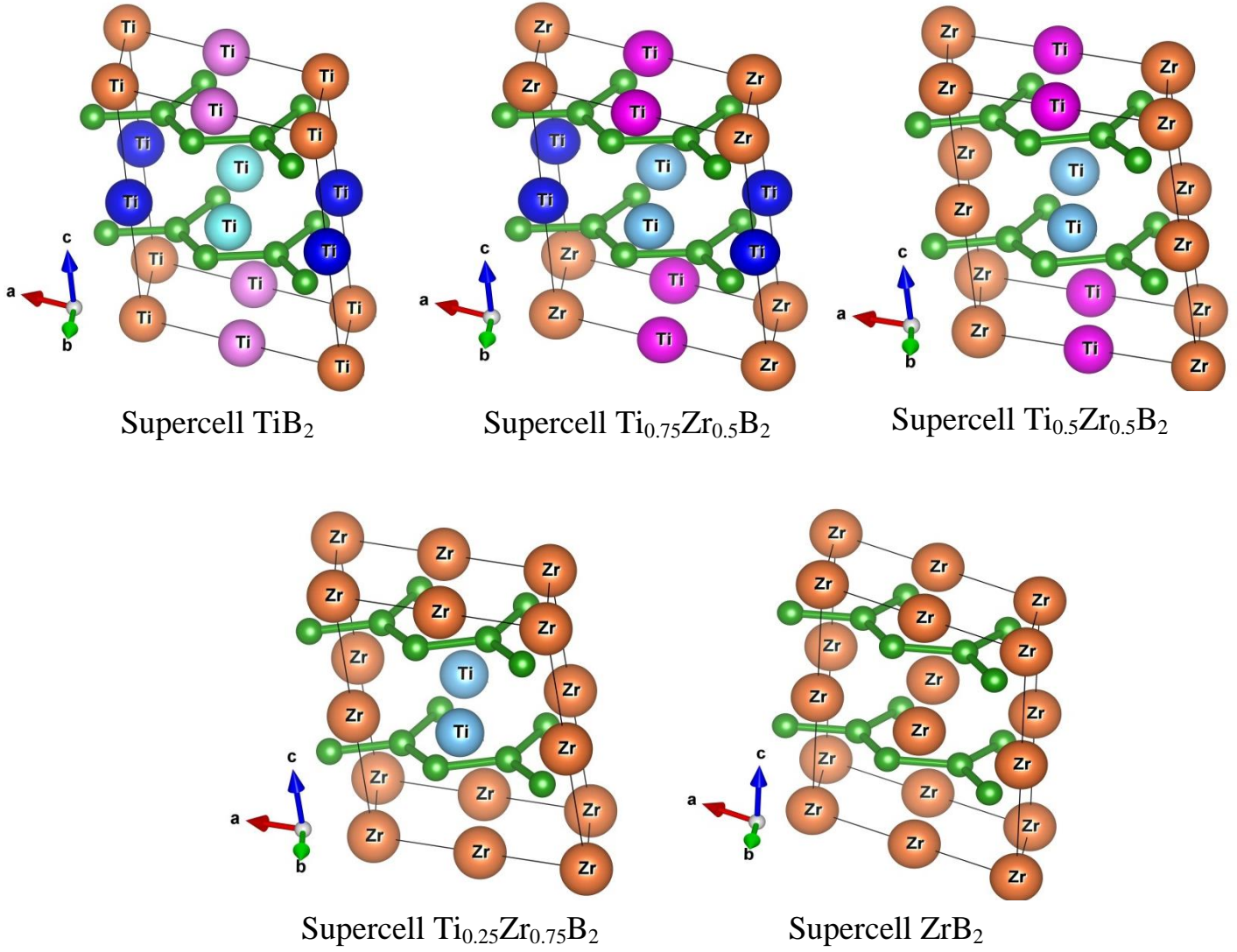
$$f(x) = xf(x)_{TiB_2} + (1-x)f(x)_{ZrB_2} \quad (23-I)$$

مثل ثابت الشبكة البلورية $a(x)$ للسيكة الذي يُعطي بقاعد فيجاراد بالشكل التالي [26]:

$$a(x) = xa(x)_{TiB_2} + (1-x)a(x)_{ZrB_2} \quad (24-I)$$

II - 12 تقريب الخلايا الفائقة (Supercell) :

انطلاقاً من البنية البلورية الابتدائية (الأساسية) للشبكة و التي تحتوي على ذرة تيتانيوم و ذرتي بور، فإننا و باستعمال البرمجي " كاستيب " يُمكن تمديد هذه الخلية بإضافة خلايا أخرى لنحصل على خلية (بنية) بلورية ممتدة $2 \times 1 \times 2$ عدد ذرات التيتانيوم فيه 4 بينما عدد ذرات البور 8 و هذا العدد كافي للحصول على التركيزات التي نرغب في دراستها للمركب $Ti_xZr_{1-x}B_2$ " $x = (0, 25, 50, 75, 100)$ % " مع عدم الاحتفاظ بالتناظر للبنية (انظر الشكل (1-II)).



الشكل (II - 1): التركيب الكلي $x = (0, 25, 50, 75, 100)$ % للبنية $Ti_xZr_{1-x}B_2$

قائمة مراجع الفصل الثاني:

- [1] بري السعدي. أطروحة شهادة الدكتوراة في العلوم. جامعة سطيف (2013)
- [2] 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).
- [3] M.BORN, R.J.Oppenheimer, On the quantum Theory of Molecules, *Ann.phys.*84, 457(1927).
- [4] D.R.Hartree, *Proc.Cambridge philos Soc.*24,89(1928).
- [5] D.R.Hartree, the calculation of atomic structures, John Wiley and Sons, New York. p376, (1957).
- [6] V. Fock, *Z. physik*, 61,126(1930).
- [7] J.C.Slater, *phys.Rev.*35, 210(1930).
- [8] W.KHON and L.J.Sham, *phys.Rev.*140, A1133(1965).
- [9] L.H.thomas, *Proc.Combridge philos, Soc*23, 542(1927).
- [10] E.Fermi, *Z.phys*48, 73(1928).
- [11] P.C.Hohenberg and W. Kohn, *phys.Rev.B.*136.864(1964).
- [12] S.Cottenier, Density Functional theory and the family of(L)APW-methods:a step-by-step introduction, 6August(2004).
- [13] J.Perdew, W.Wang, *phys.Rev.B*45 ,13, 244(1992).
- [14] P.A.Dirac, *Cambridge philos.Soc.*26, 376(1930).
- [15] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat , Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, 2013
- [16] M.Ferhat, B.Bouhafs, A.Zaoui et al, *J. Phys.:condens-Matter.* 10 (1995)7995.
- [17] Geral Bastard, wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, les éditions de physique, paris, (1988).
- [18] P.E. Blchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994)17953.
- [19] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

III-1-1- مقدمة:

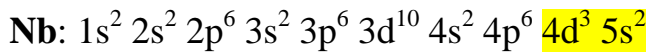
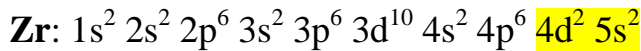
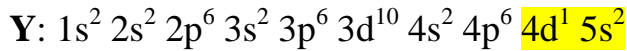
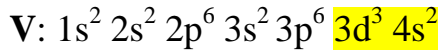
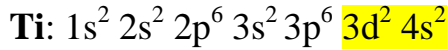
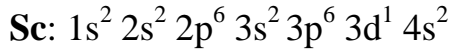
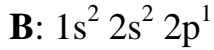
اكتسبت الدراسات الكوانتية والحسابية للمركبات الكيميائية أهمية كبيرة في البحث العلمي، وذلك لما تقدمه من معلومات قيمة ودقيقة عن هذه المركبات من خلال دراسة خصائصها البنيوية، الالكترونية و الفيزيائية (الكهربائية، الميكانيكية، المغناطيسية و الحرارية)، حيث تُقدم تطبيقات الحسابات النظرية دعماً كبيراً لفيزياء الجسم الصلب، كونها تُمكننا من المعرفة الدقيقة للجسم المدروس، بعيداً عن استخدام الوسائل التجريبية أو الخوض في التجارب المعقدة و في كثيرٍ من الأحيان تكلفه باهظة [1].

تستند هذه الحسابات على ميكانيك الكم، وذلك بالنظر في الطبيعة الكمية للإلكترون، فهو أمر ضروري لوصف ديناميكية ومستويات الطاقة لديها [2].

تُعتبر ثنائيات البورايد XB_2 : (X= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb)، مركبات مفيدة لتطوير المواد المتقدمة للتطبيقات التكنولوجية ذات درجات الحرارة العالية لأنّ هذه المركبات تتحمّل نقاط انصهار عالية (أكبر من 3000 درجة مئوية) وصلابة عالية، بالإضافة إلى أنّها موصلات حرارية وكهربائية جيّدة، ذات معاملات تمدد حراري منخفضة، مقاومة للتآكل والأكسدة، واستقرار حراري عالي [1]. يتم استخدام ثنائي بورايد المجموعة IIIB حالياً في تطبيقات متخصصة، مثل الدروع المقاومة للصدمات، وأدوات القطع، والطلاءات المقاومة للتآكل، والأقطاب الكهربائية ذات درجة الحرارة المرتفعة، والحراريات لعمليات التصنيع ذات درجات الحرارة العالية [2-4]. كما أنّ ثنائي بورايد المجموعة IIIB مرشحة محتملة لتطوير مواد يمكنها تحمل درجات الحرارة العالية للغاية والبيئات القاسية [2-4]، غالباً ما يتم ترسيب طلاء مركب ZrB_2-TiB_2 المتألف على سطوح السبائك Cu-Cr-Zr.

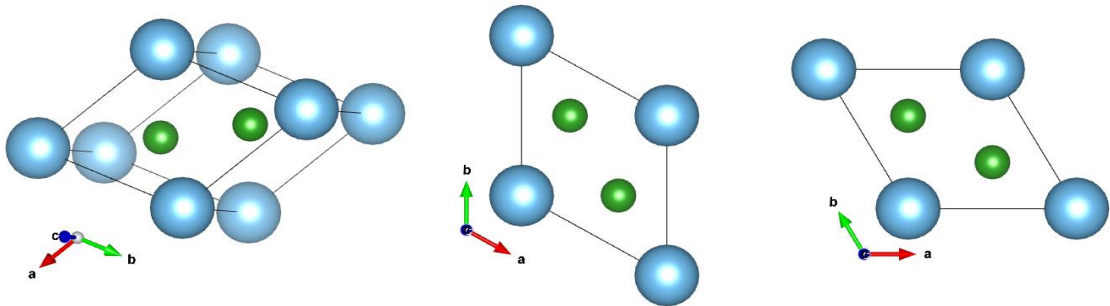
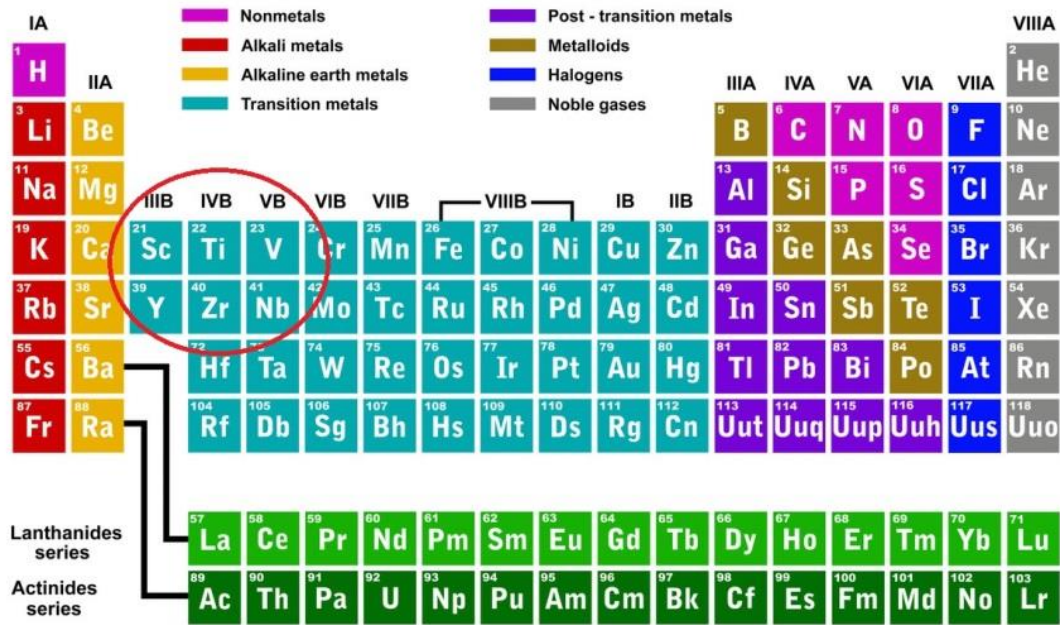
III-2- حساب الخصائص الفيزيائية:

تمتلك XB_2 ($X= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb$) بنية بلورية سداسية (انظر الشكل (III-1-أ-)) من نوع AIB_2 (مجموعة الفضاء $P6 / mmm$ ، رقم 191) ، والتي يمكن تصويرها على أنها طبقات قرص العسل من البورون مفصولة بطبقات معدنية انتقالية سداسية مغلقة ومعبأة (انظر الشكل (III-1-ب-)) تمت عملية التماسك الذاتي في منطقة بريليون الأولى وذلك باستعمال الطريقة المعيارية لمنخورست- باك (Monkhorst-Pack) و باستعمال خوارزمية برويدن فليتشر (Broyden-Fletcher-Goldfarb- BFGS) (Shanno). للبحث على وضعية الاستقرار (التوازن) للبنية البلورية، وهي وسيلة سريعة من اجل إيجاد البنية ذات أدنى طاقة في هذه الدراسة اخترنا معيار التقارب للطاقة الكلية المساوية $0.5 \times 10^{-5} eV/atome$. القوى الأيونية العظمى لهيلمان فاينمان (Hellmann-Feynman) يساوي $0.01 eV/\text{\AA}$ ، مع انزياح أعظمي يساوي $0.5 \times 10^{-3} \text{\AA}$ ، أما الطاقة الحركية للقطع ($E_{Cut} = 420 eV$) ، بينما مجموع النقاط في منطقة بريليون الأولى 56 نقطة (8 10 10).

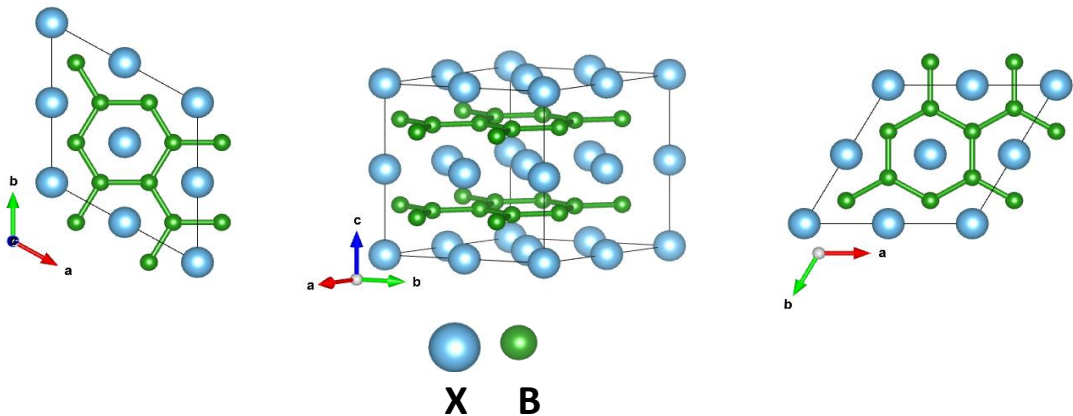


3A		
5 B boron 10.81		
3B	4B	5B
21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.88	23 V vanadium 50.94
39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS



الشكل (III-1-أ-) : البنية السداسية لمركبات XB_2 للخلية الابتدائية



الشكل (III-1-ب-) : البنية السداسية $2 \times 2 \times 2$ لمركبات XB_2 : الكرة الزرقاء تُعبر عن المعادن الانتقالية أما الخضراء تُعبر عن ذرات البورون.

III-3- الجزء الأول:

دراسة ثنائيات البورايد (ثنائي بورون المعادن الانتقالية) XB_2 (X= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb)

III-3-1- الخصائص البنيوية:

كخطوة أولى لوصف الخصائص الفيزيائية للمركبات، جميع المعاملات البنيوية $a(\text{Å})$ و $c(\text{Å})$ تم تحسينها وذلك في ضغط 0 GPa. والتي تعطي كذلك أقل طاقة، ثوابت البنية البلورية المحسنة و حجم الخلية $V(\text{Å}^3)$ للمركبات المدروسة و النتائج المتحصل عليها مسجلة في الجدول (III-1)

الجدول (III.1): حساب ثابتي الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ و $c(\text{Å})$ وكذا حجم المركب $V(\text{Å}^3)$ لبعض مركبات البورايد XB_2 ، بالإضافة إلى طول الرابطة بين كل الذرات.						
المركب	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	X-B	B-B	$V(\text{Å}^3)$
ScB ₂	3.146037	3.525803	1.12	2.478	1.799	30.222
	3.148 ^a	3.517 ^a	1.12 ^a			تجريبيا
YB ₂	3.295582	3.863409	1.17	2.71	1.903	36.338
TiB ₂	3.035514	3.223058	1.06	2.352	1.745	2025.7
	3.038 ^a	3.239 ^a	1.07 ^a			تجريبيا
ZrB ₂	3.176044	3.542131	1.11	2.549	1.833	30.943
	3.130 ^b	3.533 ^b	1.13		1.807 ^b	تجريبيا
VB ₂	2.998124	3.027797	1	2.299	1.731	23.570
NbB ₂	3.112632	3.320315	1.06	2.447	1.797	27.859

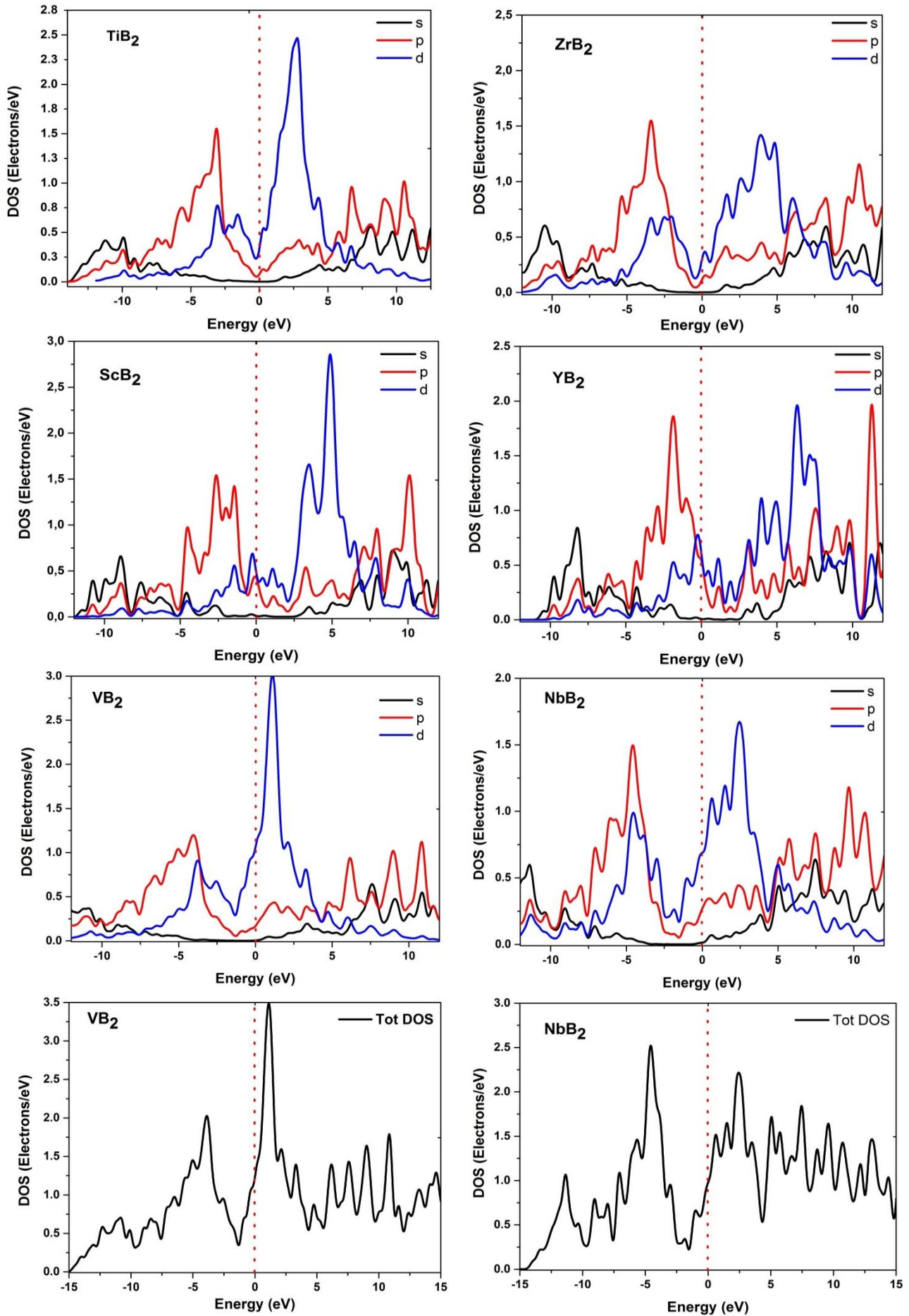
^a المرجع [5] قيم تجريبية

^b المرجع [6] قيم تجريبية

مقارنة بشكل جيد مع الثوابت التجريبية ما يدعو الى الطمأنينة الى أنّ الخطة المتبعة في الدراسة سليمة و يُشجّع على دراسة باقي الخصائص الفيزيائية

III-2-3 - كثافة مستويات الطاقة

يُمثل الشكل (2.III) حساب كثافة حالات الطاقة (DOS) لمركبات ثنائيات البورايد (ثنائي بور المعادن الانتقالية) XB_2 : (X= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb)، باستخدام البرمجي Castep في التقريب GGA-PBE. باستعمال المبدأ الأوّل للكُمونات الزائفة PP-PW المُدرج في البرنامج وهذا في إطار نظرية الكثافة الذّالية، تشير أطياف DOS و المحصورة بين المستوى الطاقوي 12 eV - و 0eV (مستوى فيرمي) إلى أنّه بالنسبة لجميع المركبات يكون جزء التكافؤ متشابهًا تقريبًا ويسيطر عليه بشكل أساسي حالات s و p لذرة B بالإضافة إلى d لذرات المعادن الانتقالية. في جزء التكافؤ السفلي من أطياف DOS، والتي تُشكّل ترابط هجينين متين بالقرب من مستوى فيرمي (E_F) (2p) B و (d) (Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb)، و قد اهتمينا بالمستوى الطاقوي انطلاقًا من 12 eV - و 0eV (مستوى فيرمي) لأن المستويات الطاقوية الأقل هي أكثر استقرارًا و لا تُساهم في التفاعلات الإلكترونية. تكشف منحنيات كثافة حالات الطاقة - DOS - أيضًا أنّ حالات الترابط مفصولة بوادٍ نسبيًا حاد بالقرب من مستوى طاقة Fermi، خاصة المركبات: TiB_2 ، ZrB_2 ، NbB_2 و VB_2 والمعروف باسم الفجوة الزائفة (pseudogap)، حيث يُعرّف نظام الفجوة الزائفة هذا بانخفاض كثافة الحالات الإلكترونية حول طاقة فيرمي و وجود هذه الفجوة الزائفة في الكثافة الكليّة للحالات هو سمة مشتركة للمركبات الأربعة المذكورة أعلاه، و هو أكثر وضوحًا في ZrB_2 ، TiB_2 ، و يُرجّح تشكيل الفجوة الزائفة في السبائك الثنائية إلى تأثيرات التهجين القويّة بين: (3d و B (2p)، (Zr،Ti) 4d). يمكن تفسير النتائج المذكورة أعلاه من خلال السلبية الكهربائية للمعادن الانتقالية وذرات B. تكون السلبية الكهربائية لـ B أعلى من هذه المعادن، وبالتالي فإنّ قدرة الترابط في B-B التساهمية أقوى من الرابطة الأيونية X-B. (انظر أطوال الروابط في الجدول (1.III)). حسب بعض الباحثين فإنّ الفجوة الزائفة (pseudogap) تحدث عندما يتم تدمير حالة الموصلية الفائقة و البعض الآخر يفترض أنّ شكل فجوة الموصلية الفائقة هو نفسه شكل الفجوة الزائفة، و هناك من الباحثين من اعتبر ملاحظة نظام الفجوة الزائفة مُقدّمة إلى الموصلية الفائقة.



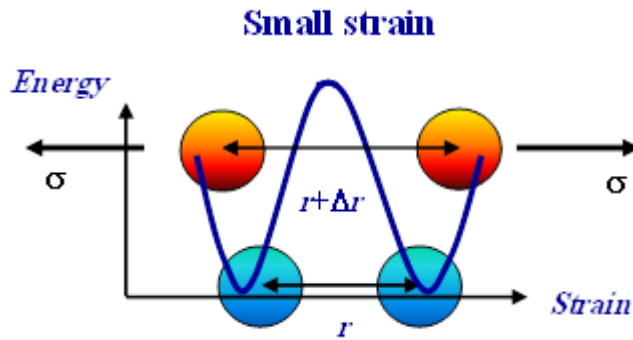
الشكل (2.III): كثافة مستويات الطاقة لبعض مركبات ثنائي البوريدات XB₂

III-3-3 - خصائص المرونية:

المرونة Elasticity هي خاصية الأجسام التي لها القدرة على الرجوع إلى شكلها و أبعادها الأصلية بعد تشكيلها أي : عدم بقاء الجسم على الشكل الذي تشكل به بعد زوال الإجهاد المؤثر. و رجوعه إلى شكله الأصلي وترتبط الخواص الفيزيائية للبلورة في المقام الأول بطبيعة العناصر الكيميائية الداخلة في تركيب تلك البلورة وبالمواقع التي تشغلها تلك العناصر بالنسبة لبعضها البعض وتعكس الثوابت المرورية C_{ij} العلاقة بين الإجهاد والتشوه بالعلاقة:

$$\sigma_{ij} = C_{ij} \varepsilon_{kl}$$

حيث: σ_{ij} تعبر عن الاجهاد، أما ε_{kl} فيُمثل التشوه بينما C_{ij} ثابت المرونة



الشكل (3.III): أصل المرونة الخطية

هناك ستة ثوابت مرونة أو خمسة إذا اعتبرنا $C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$ مستقلة في التركيب السداسي Hexagonal

كنتيجة للتناظر البلوري. ترتبط الخاصية المرنة ، وهي خاصية مهمة للمادة الصلبة ، ارتباطاً وثيقاً بالعديد من

الخصائص الفيزيائية الأساسية ، مثل الحرارة النوعية ، درجة حرارة الانصهار ، درجة حرارة ديباي ومعامل

التمدد الحراري.

$$C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad S_{(ij)} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix}$$

إنّ ثوابت المرونة لجميع المركّبات المدروسة: XB_2 (X= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) غير متماثلة المناحي مُقدّمة في الجدول (2-III).

الجدول(2-III): ثوابت المرونة لبعض مركبات البوريد XB_2 والمُقدّرة بوحدة (GPa)							
C66	C44	C33	C13	C12	C11	النتائج	المركب
198	190 184 ^a	348.5 362 ^a	76 13 ^a	59.3 43 ^a	455.3 497 ^a	حساباتنا حسابات أخرى	ScB ₂
99.2	166 162 ^a	333.1 327 ^a	75 93 ^a	100.2 68 ^a	298.6 362 ^a	حساباتنا حسابات أخرى	YB ₂
291.65	253.91	447.7	89.32	58.22	641.5	حساباتنا	TiB ₂
244	260	432	93	48	660	Exp1	
250	263.2	454.5	98.4	56.5	654.5	Exp2	
240.66	248.11	419.47	111.2	56.08	537.41	حساباتنا	ZrB ₂
	240.9	427.4	112.0	90.5	504.4	Exp1	
240	245.9	437.9	138.3	68.1	557.5	Exp2	
275	225.6 226 ^c	466 494 ^c	121.7 123 ^c	114.2 113 ^c	664 685 ^c	حساباتنا حسابات أخرى	VB ₂
243.3	215.8	429.8	179.1	99.7	586.4	حساباتنا	NbB ₂
	220 ^a	437 ^a	185 ^a	107 ^a	601 ^a	حسابات أخرى	

^a[5], ^c[7, 6], ^{exp2}[7], ^{exp1}[8]

الملاحظ من خلال النتائج المُحصّل عليها أنّها جد متقاربة مع النتائج التجريبية و النظرية الأخرى، بالإضافة الى أنّ الثوابت المرونية C_{33} و C_{11} عالية جداً ، و التي تعكس المقاومة العالية إلى الضغط المحوري في هذه الاتجاهات. الثوابت المرونية القصية C_{12} و C_{13} اقل بكثير من باقي القيم أي أنّ القص (الفتل) في هذه الاتجاهات أقل ما يمكن . معايير الاستقرار الميكانيكي مُحققة في جميع المركبات المدروسة في المُذكرة والخاصة بالشبكة السداسية هي:

$$(C_{33}^2 - C_{12}^2) > 0;$$

$$C_{33} (C_{11} + C_{12}) - 2 C_{13}^2 > 0;$$

$$C_{11} C_{33} - C_{13}^2 > 0 ;$$

في النظام السداسي ، يتم تقدير معامل الضغط و القص بدلالة الثوابت المرورية باستعمال تقريب فويت Voigt وروس Reuss و هيل Hill (VRH) للمركبات XB_2 و بالعلاقات التالية و النتائج المتحصل عليها مُسجلة في الجدول (III - 3) :

معامل الضغط الحجمي B :

تقريب فويت Voigt انظر العلاقة (5-I) في الفصل الأول
تقريب روس Reuss انظر العلاقة (6-I) في الفصل الأول
تقريب هيل Hill انظر العلاقة (7-I) في الفصل الأول
معامل القص G :

تقريب فويت Voigt انظر العلاقة (8-I) في الفصل الأول
تقريب روس Reuss انظر العلاقة (9-I) في الفصل الأول
تقريب هيل Hill انظر العلاقة (10-I) في الفصل الأول
معامل بواسون v :

تقريب فويت Voigt انظر العلاقة (11-I) في الفصل الأول
تقريب روس Reuss انظر العلاقة (12-I) في الفصل الأول
تقريب هيل Hill انظر العلاقة (13-I) في الفصل الأول
معامل المرونة الطولي E :

تقريب فويت Voigt انظر العلاقة (14-I) في الفصل الأول
تقريب روس Reuss انظر العلاقة (15-I) في الفصل الأول
تقريب هيل Hill انظر العلاقة (16-I) في الفصل الأول

الصلابة (Hardness): وهي قدرة المادة على مقاومة الخدش، والتغلغل، والتآكل. أي ان صلادة المادة هي الخاصية التي تُمكنها من الاحتفاظ بشكل سطحها سليماً متماسكاً تحت تأثير الأحمال، كما تعرف الصلادة بانها قدرة المادة على مقاومة وتحمل الخدش أو الاختراق.

تم حساب قيمة الصلابة حسب فيكرز باستخدام العلاقة التالية :

$$H_V = 0.92K^{1.137}G^{0.708} \quad (1-III)$$

الجدول (III.3): قيم معاملات الضغط، يونغ، القص و الصلابة المُقدَّرة بوحدة الجيكا باسكال (GPa)، بالإضافة الى نسبة بواسون: B و E و G و ν بجميع التقريبات: فويت Voigt وروس Reuss و هيل Hill (VRH) للمركبات XB_2

ZrB ₂	NbB ₂	VB ₂	YB ₂	ScB ₂	TiB ₂	المركب
227.92	279.82	278.82	158.96	186.81	244.95	B ^V (GPa)
227.03	278.22	272.23	158.94	184.82	240.19	B ^R (GPa)
227.48 248 ^b	279.02	275.52 282 ^a	158.95	185.82	242.57 250 ^a	B ^H (GPa)
513.69	506.44	561.25	309.36	418.01	575.32	E ^V (GPa)
503.17	487.76	549.74	296.78	412.92	563.58	E ^R (GPa)
508.44 533 ^b 489 ^{exp}	497.13	555.50 563 ^a	303.11	415.47	569.45 581 ^a	E ^H (GPa)
228.44	211.31	240.98	131.57	185.45	259.49	G ^V (GPa)
222.52	201.92	236.26	124.83	183.1	254.11	G ^R (GPa)
225.48 229 ^b	206.62	238.62 241 ^a	128.2	184.27	256.79 260 ^a	G ^H (GPa)
0.124	0.198	0.164	0.175	70.12	0.108	ν^V (GPa)
0.130	0.208	0.163	0.188	0.127	0.108	ν^R (GPa)
0.127 0.14 ^b	0.203	0.164	0.182	0.127	0.108	ν^H (GPa)
1.01 1.19 ^b	1.35	1.15 1.17 ^a	1.24	1.01	0.95 0.96 ^a	B/G
42.21	28.48	37.68	22.28	36.61	49.88	Hv

^{exp} [12] ، ^b [11] ، ^a[9, 10]

ملاحظة:

وجود الفجوة الزائفة في الكثافة الكلية للحالات للمركبات المدروسة أعلاه:
 XB_2 : (X= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb) و التي هي أكثر و ضوحا في TiB_2 ، ZrB_2 نتيجة تأثيرات
 التهجين القوية بين: B (2p) و (Ti, Zr) (3d, 4d)، بالإضافة الى تميز هذين المركبين بصلاية قوية مقارنة
 بالمركبات الأخرى (أنظر الجدول (III. 3))، مما جعلنا نسلط الضوء على هذين المركبين ZrB_2 ، TiB_2
 بتخصيص الجزء الثاني من الدراسة لهما و هذا من خلال البحث في المحلول الصلب: $Ti_{1-x}Zr_xB_2$

III-4- الجزء الثاني:

دراسة المحلول الصلب للمركب $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ (X= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)

III-4-1- المركب $Ti_{1-x}Zr_xB_2$:

هناك طرقاً مختلفة للتعامل مع تغيير التركيزات في شبكة بلورية ما و هذا باستعمال نظرية الكثافة الذالية

منها:

1. التقريب البلوري الافتراضي (VCA): يوفر هذا الأسلوب أبسط طريقة من الناحية الفنية ، مما يسمح بإجراء
 الحسابات على الانظمة المضطربة (تركيزات مختلفة) بنفس تكلفة حسابات الانظمة غير المضطربة . يتجاهل
 VCA أي ترتيب قصير المدى محتمل ويفترض وجود ذرة افتراضية في كل موقع من المحتمل ان يكون
 مضطرباً والتي تعتبره سلوك المكونات الفعلية. يتجاهل هذا النهج تأثيرات مثل التشوهات الموضعية حول
 الذرات.

2. استخدام الخلايا الفائقة الكبيرة (Supercell) المرتبة : هذا نهج مكلف للغاية و خاصة من ناحية الوقت مع

إمكانية تطبيق محدودة. على سبيل المثال ، لا يمكن معالجة وخاصة التراكيز الصغيرة

كخطوة أولى لوصف الخصائص الفيزيائية للمركب، جميع المعاملات البنوية $a(\text{Å})$ و $c(\text{Å})$ تم تحسينها

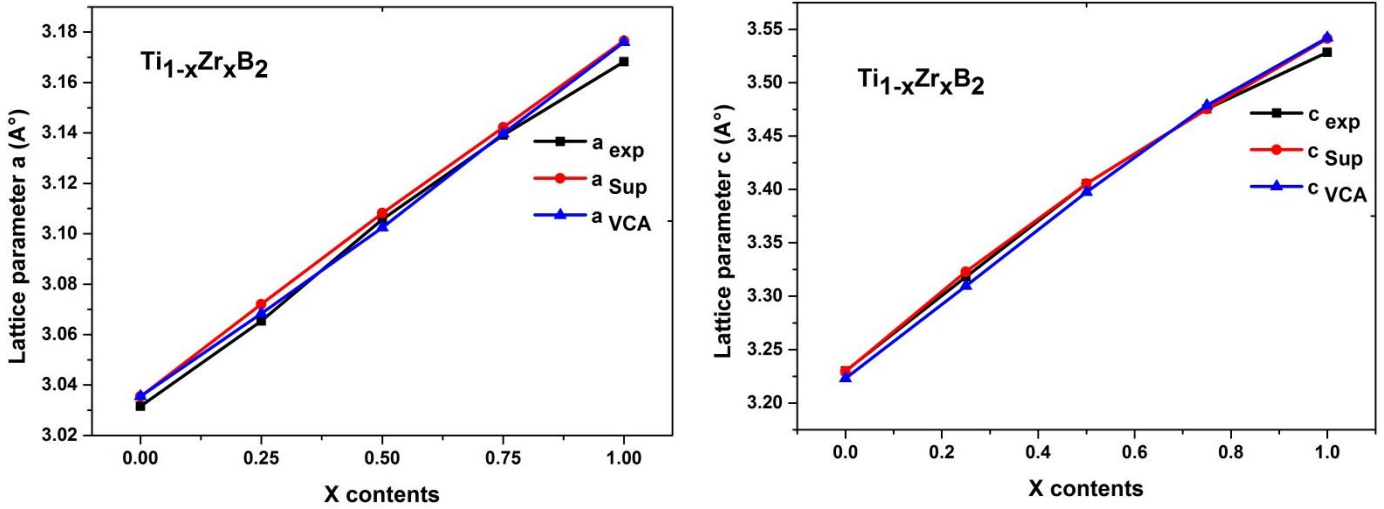
وذلك في ضغط 0 GPa . والتي تعطي كذلك اقل طاقة ثوابت البنية البلورية المحسنة و وحجم الخلية $V(\text{Å}^3)$

للتراكيز المدروسة النتائج المتحصل مسجلة في الجدول(III-4) .

الجدول(III-4) : حساب ثابتي الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ و $c(\text{Å})$ وكذا حجم المركب $V(\text{Å}^3)$ لبعض تركيبات مركب ثنائي بور عُنصري المعادن الانتقالية $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_2$ بتقريب VCA.

المركب	التقريب	$a(\text{Å}^0)$	$c(\text{Å}^0)$	c/a	$V(\text{Å}^3)$
TiB_2	VCA	3.03551	3.22306	1.06	25.71953
	Supercell	3.0354235	3.2296165	1.06	25.737793
	Exp	3.0316(8)	3.2301(8)	1.065	
$\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{B}_2$	VCA	3.068303	3.309504	1.08	26.983000
	Supercell	072039,3	3229255,3	1.08	27.132469
	Exp	3.0654(7)	3.3182(4)	1.082	
$\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_2$	VCA	3.10244	3.39748	1.10	28.32
	Supercell	3.1081935	3.4053655	1.095	28.49945075
	Exp	3.1057(9)	3.4054(1)	1.096	
$\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{B}_2$	VCA	3.139719	3.478646	1.11	29.697679
	Supercell	3.1422335	3.475267	1.106	29.71238
	Exp	3.1391(8)	3.4755(7)	1.107	
ZrB_2	VCA	3.17604	3.54213	1.12	30.94343
	Supercell	3.1765685	3.541178	1.11	30.9366495
	Exp	3.1682(9)	3.5284(9)	1.114	

[13]^{Exp}



الشكل (4.III): منحنى تغير ثابتي الشبكة: a و c بدلالة التراكيز: (X= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)

من الجدول (4-III) نلاحظ تغيرات ثوابت الشبكة البلورية وحجم الخلية وحدة التركيب لطور المحلول الصلب لبوريد التيتانيوم و الزركونيوم حيث يظهر زيادة في هذه الثوابت والحجم الخلية من TiB₂ إلى ZrB₂ أي بزيادة تركيز الزركونيوم وهذا راجع لنصف القطر الذري لـ Zr الذي هو اكبر من Ti . بالإضافة الى ان النتائج المتحصّل عليها بالتقريبين المُستعملين VCA و Supercell يتوافقان و النتائج التجريبية و هذا ما يُطمئن و يُؤكّد على ان الطريقة المُتبعة في الحسابات طريقة سليمة و صحيحة.

من خلال رسم منحنى تغير ثابتي الشبكة بدلالة التركيز نلاحظ انهما يتغيران تغيراً خطياً و هذا ما يُنص عليه قانون Vegard الشكل (4.III).

4-III-2- كثافة حالات الطاقة

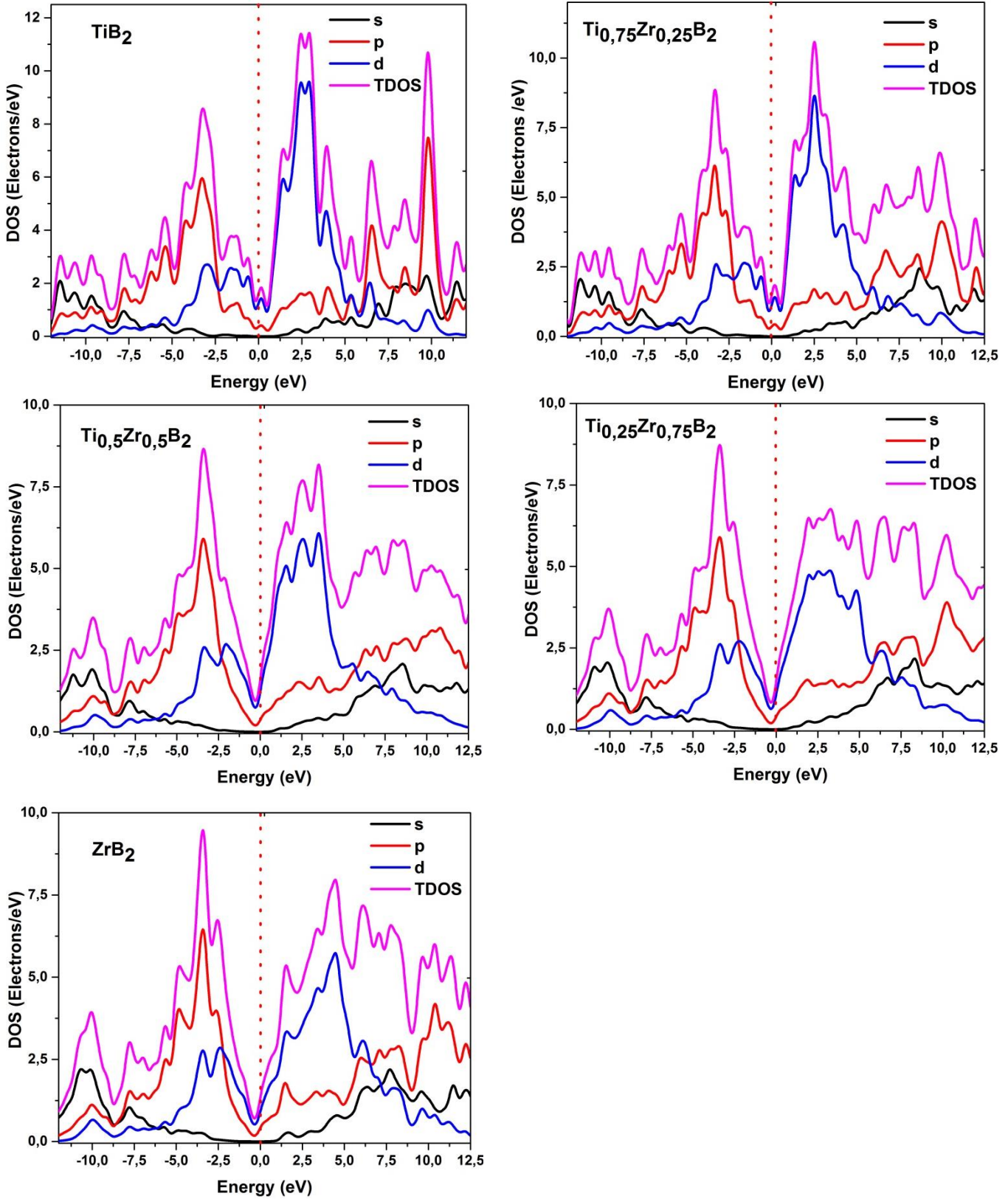
للحصول على البنية الإلكترونية لـ Ti_{1-x}Zr_xB₂ ، قمنا بحساب كثافة حالات الطاقة (DOS) باستخدام البرمجي Castep في التقريب GGA-PBE . باستعمال المبدأ الأول للكومات الزائفة PP-PW المُدرج في البرنامج وهذا في إطار نظرية الكثافة الذّالية، النتائج المرتكزة على نطاقات الطاقة (DOS) الكلي والجزئي لـ Ti_{1-x}Zr_xB₂ موضحة في الشكل (III .5).

تشير أطياف DOS و المحصورة بين المستوى الطاقوي - 12 eV و 0eV (مُستوى فيرمي) إلى أنه بالنسبة لجميع التركيزات، يكون جزء التكافؤ متشابهاً تقريباً ويسيطر عليه بشكل أساسي حالات s و p لذرة B

بالإضافة إلى d لذرتي T و Zr . في جزء التكافؤ السفلي من أطيف DOS ، والتي تُشكّل ترابط هجين متين بالقرب من مستوى فيرمي (E_F) B (2p) و (d) (Zr،Ti) ، و قد اهتمينا بالمستوى الطاقوي انطلاقاً من $0eV$ و $-12eV$ (مستوى فيرمي) لأنّ المستويات الطاقوية الأقل هي أكثر استقراراً و لا تُساهم في التفاعلات الإلكترونية. تكشف منحنيات كثافة حالات الطاقة - DOS - أيضاً ان حالات الترابط مفصولة بوادي نسبياً حاد بالقرب من مستوى طاقة Fermi ، والمعروف باسم الفجوة الزائفة (pseudogap) ، حيث يُعرّف نظام الفجوة الزائفة هذا ، بانخفاض كثافة الحالات الإلكترونية حول طاقة فيرمي و وجود هذه الفجوة الزائفة في الكثافة الكلية للحالات هو سمة مشتركة لجميع هذه المركبات، و يكون أكثر وضوحاً في التركيزات $(x=0.5, 0.75, 1)$. يُرَجَّح تشكيل الفجوة الزائفة في السبائك الثنائية إلى تأثيرات التهجين القوية بين: (B (2p) و (3d) و (4d) (Zr،Ti) .

يمكن تفسير النتائج المذكورة أعلاه من خلال السلبية الكهربائية لـ Ti ، Zr ، وذرات B. تكون السلبية الكهربائية لـ B أعلى من Ti و Zr ، وبالتالي فان قدرة الترابط في B-B التساهمية أقوى من الرابطة الأيونية Ti-B و Zr-B. (انظر أطوال الروابط في الجدول (III-4)) ، بالإضافة إلى ذلك ، تكون السلبية الكهربائية لـ Ti أعلى من Zr ، وبالتالي فان قدرة الارتباط للرابطة الأيونية Ti-B أعلى من تلك الخاصة بـ B - Zr. و بالتالي، قد نستنتج ان TiB_2 أكثر استقراراً من ZrB_2 .

حسب بعض الباحثين فان الفجوة الزائفة (pseudogap) تحدث عندما يتم تدمير حالة الموصلية الفائقة و البعض الآخر يفترض ان شكل فجوة الموصلية الفائقة هو نفسه شكل الفجوة الزائفة، و هناك من الباحثين من اعتبر ملاحظة نظام الفجوة الزائفة مُقدّمة إلى الموصلية الفائقة .



الشكل (III. 5): كثافة حالات الطاقة (DOS) الكلية والجزئية للتراكيز: ($X= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

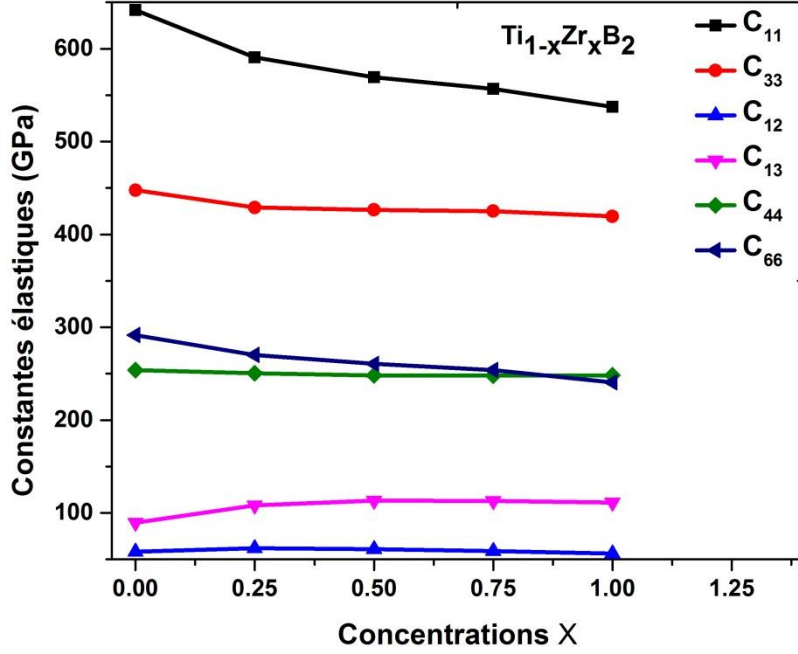
III-4-3- خصائص المرونية:

ثوابت المرونة للتركيزات المدروسة مُقدّمة في الجدول (III-5)

الجدول (III-5) : قيم ثوابت المرونة C_{ij} لمجموعة من التراكيز للمركب: $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ والمُقَدَّرَة بوحدة (GPa) بالتقريبين VCA و امتداد الخلية الابتدائية (Supercell)

المركب	التقريب	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
TiB ₂	VCA	641.5	58.22	89.32	447.7	253.91	291.65
	Supercell	637.4	62	90.1	446.4	254.7	287
Ti _{0.75} Zr _{0.25} B ₂	VCA	614	67.7	84.93	468.4	243.4	273.1
	Supercell	616.8	50	90	440.3	249	283
Ti _{0.5} Zr _{0.5} B ₂	VCA	588	63.2	94.5	442	247.6	262.4
	Supercell	581	59	101	417	246.8	262.2
Ti _{0.25} Zr _{0.75} B ₂	VCA	565.9	62.4	108	424.4	250.7	251.8
	Supercell	558	57.5	109.1	422	246.7	255.3
ZrB ₂	VCA	537.41	56.08	111.2	419.47	248.11	240.66
	Supercell	536.7	56	112.7	416.3	246.3	245.2

الملاحظ من خلال النتائج المُتَحَصَّل عليها أنّها جد متقاربة في التقريبين المُستعملين (VCA و Supercell)، مع الملاحظة أنّ الثوابت المرونية C_{11} و C_{33} عالية جداً، ما يُشيرُ إلى المقاومة العالية على الضغط المحوري في هذه الاتجاهات. الثوابت المرونية C_{11} و C_{33} و C_{44} و C_{66} تتناقص مع زيادة تركيز الزركونيوم أي أنّ Ti أعلى مقاومة من Zr. و لتوضيح أكثر لتغيرات ثوابت المرونة بدلالة التراكيز قمنا بتمثيلها في الشكل (III.6). الملاحظ من هذه التغيرات أنّ الثابت C_{11} تناقصت قيمته بـ 16 % من $x=0$ إلى $x=1$ (TiB₂ إلى ZrB₂).



الشكل (III. 6): تغيرات ثوابت المرونة بدلالة التراكيز: (X= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)

الثوابت المرورية القصية (الفتل) C_{12} و C_{13} اقل بكثير من باقي القيم أي ان القص (الفتل) في هذه الاتجاهات اقل ما يمكن.

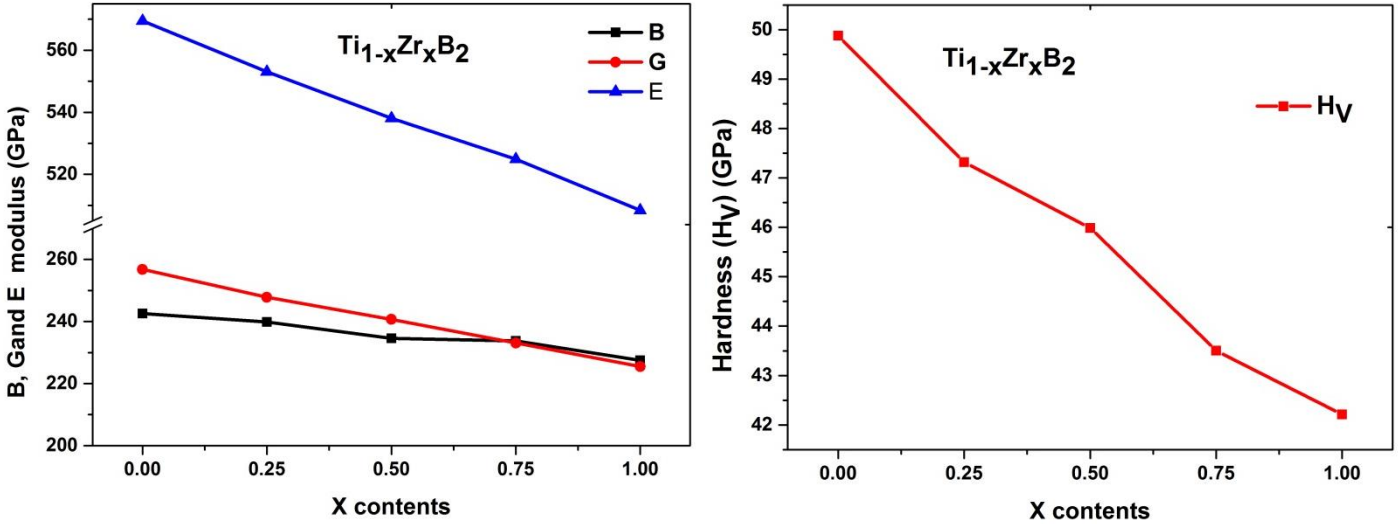
إنّ البرنامج الحسابي المستخدم يستعمل تقريبات فويت Voigt وروس Reuss و هيل Hill (VRH) ، التي تعتبر أفضل تقريب للتعامل مع المعادن الانتقالية . نسبة بواسون Poisson .

في النظام السداسي ، يتم تقدير معامل الضغط و القص بدلالة الثوابت المرورية باستعمال تقريب فويت Voigt وروس Reuss و هيل Hill (VRH) للمركب بالعلاقات المذكورة في الفصل الأول و النتائج المتحصل عليها مُسجلة في الجدول(III- 6) .

الجدول(III- 6) : قيم معاملات الضغط، يونغ، القص و الصلابة المُقدّرة بوحدة الجيكا باسكال (GPa)، بالإضافة الى نسبة بواسون: B و E و G و v بجميع التقريبات: فويت Voigt وروس Reuss و هيل Hill (VRH) لجمع التراكيز.

المركب	TiB ₂	Ti _{0.75} Zr _{0.25} B ₂	Ti _{0.5} Zr _{0.5} B ₂	Ti _{0.25} Zr _{0.75} B ₂	ZrB ₂
B ^v (GPa)	244.95	241.285	235.82	234.76	227.92
B ^R (GPa)	240.19	238.42	233.3	232.8	227.03
B ^H (GPa)	242.57	239.85	234.56	233.78	227.48
E ^v (GPa)	575.32	556.19	541.96	530.05	513.69
E ^R (GPa)	563.58	549.87	534.14	519.62	503.17
E ^H (GPa)	569.45	553.03	538.05	524.85	508.44
G ^v (GPa)	259.49	249.23	242.6	235.85	228.44
G ^R (GPa)	254.11	246.44	238.8	230.33	222.52
G ^H (GPa)	256.79	247.84	240.7	233.09	225.48
v ^v (GPa)	0.108	0.126	0.125	0.122	0.124
v ^R (GPa)	0.108	0.131	0.129	0.126	0.130
v ^H (GPa)	0.108	0.129	0.127	0.124	0.127
Hv	49.88	47.32	45.98	43.5	42.21

نلاحظ عموماً أنّ القيم متقاربة لكل تقريب، حيث أكبر القيم هي للمركب TiB₂ ثم تتناقص بزيادة تركيز Zr، وفي المركب ZrB₂ و E و G تأخذ أقل قيم بكل التقريبات وهذا ما يدل عليه الشكل (III. 7) . أكبر قيمة للصلابة يتميز بها المركب TiB₂ ثم تتناقص بزيادة تركيز Zr. المركب ZrB₂ يأخذ أقل قيمة وهذا ما يدل عليه الشكل (III. 7) .



الشكل (III.7): المنحني على إسمين تغيرات الصلادة بدلالة التركيز و المنحني على إسمين تغيرات B،G،E بدلالة التركيز

الجدول (III-7) يُعطي النتائج المحسوبة بالنسبة لكل التركيزات المدروسة وفي كل التقريبات، قيم

B/G لجمع التراكيز لتحديد مدى مرونة أو صلابة المركب، إذا كانت قيم نسبة بواسون أقل من 0.1 تكون الروابط بين الذرات تساهمية أما في حالة الروابط الأيونية تكون القيمة 0.25 . قيمنا كانت مقاربة $\nu = 0.1$ دلالة على أن نوع الرابطة بين الذرات تساهمية و المتمثلة أساسا في الرابطة B-B .

الجدول (III-7) : قيم B/G لجمع التراكيز لتحديد مدى مرونة أو صلابة المركب					
ZrB ₂	Ti _{0.25} Zr _{0.75} B ₂	Ti _{0.5} Zr _{0.5} B ₂	Ti _{0.75} Zr _{0.25} B ₂	TiB ₂	المركب
0.997743	0.99218	1.002432	1.004865	0.943956	B ^V /G ^V
1.020275	1.005689	1.017744	1.024618	0.945262	B ^R /G ^R
0.944602	0.99885	1.009996	1.014616	0.944602	B ^H /G ^H

إذا كانت قيمة B/G أكبر من 1.75 تصف المواد القابلة للسحب، وإذا كانت قيمة B/G أقل من 1.75 تُعني مادة هشة سريعة الانكسار النتائج الموجودة في الجدول (III-7) لكل التركيزات المدروسة وفي كل التقريبات تدل على ان التركيزات المدروسة قابلة لسحب.

III-4-4- الخواص المرنة الانيزوتروبية (anisotropy):

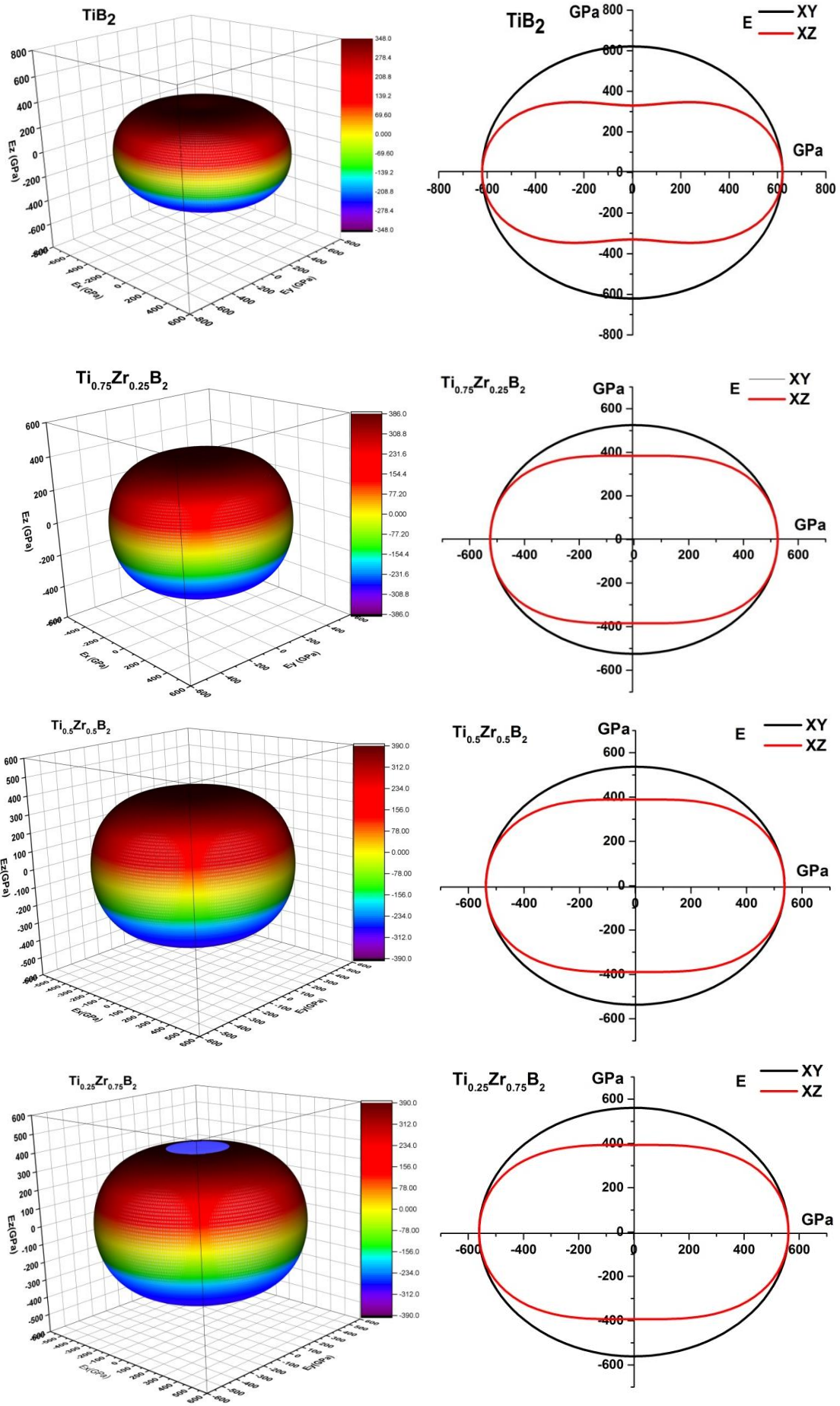
لتصور أكثر وضوح للخواص الانيزوتروبية "anisotropy" (الخاصية تعتمد على الاتجاه) للمعاملات الميكانيكية تم تمثيل معامل يونغ E ومعامل الضغط B في الفضاء ثلاثي الأبعاد في الاتجاهات المختلفة للبلورة السداسية . بالنسبة للشبكة البلورية السداسية ، يمكن كتابة معامل يونغ (E) و معامل الضغط (B) بالاعتماد على العلاقتين:

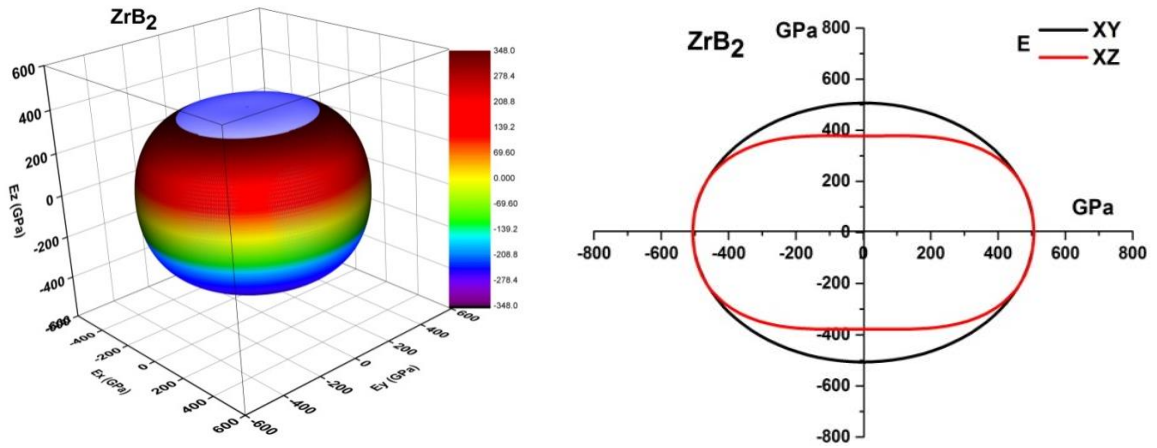
$$\frac{1}{E} = (1 - l_3^2)^2 S_{11} + S_{33} l_3^4 + l_3^2 (1 - l_3^2) + (2S_{13} + S_{44}) \quad (2-III)$$

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) l_1^2 + (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33}) l_3^2 \quad (3-III)$$

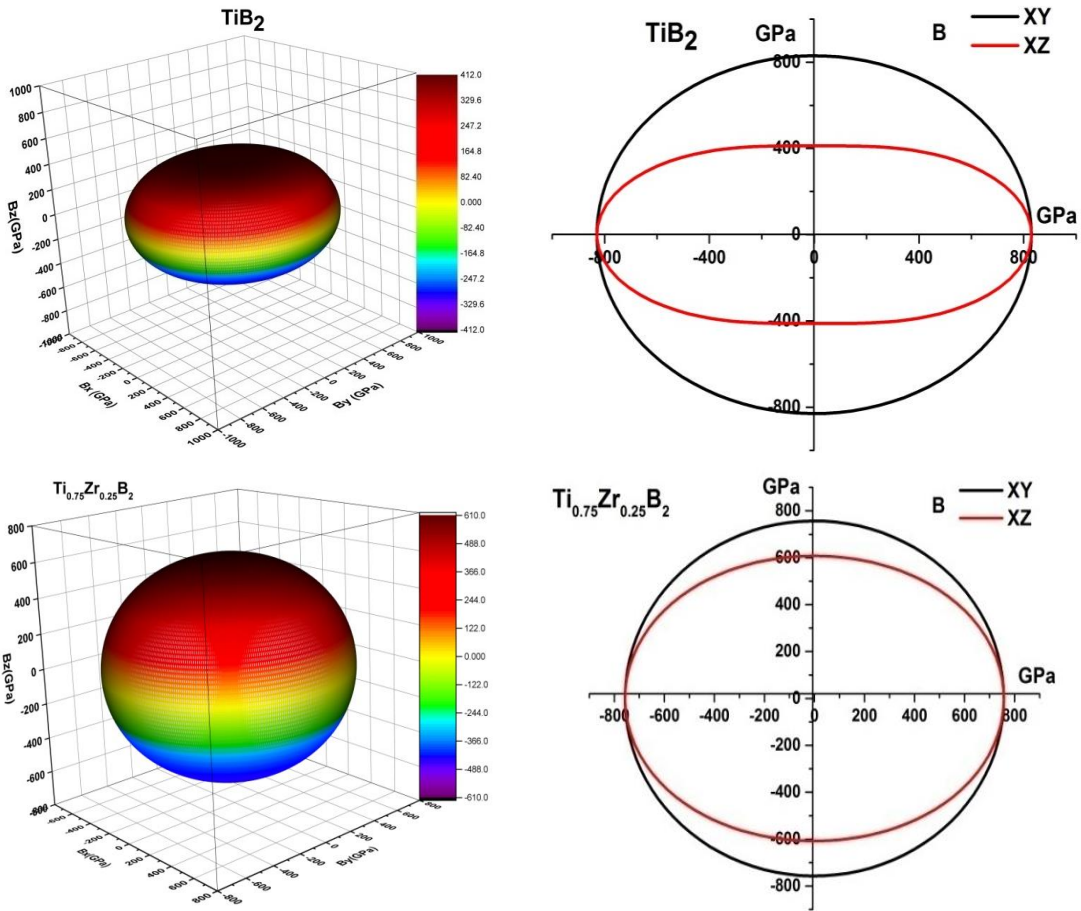
معاملات التوجيه هي : $l_3 = \cos \varphi$ ، $l_2 = \sin \theta \sin \varphi$ ، $l_1 = \sin \theta \cos \varphi$

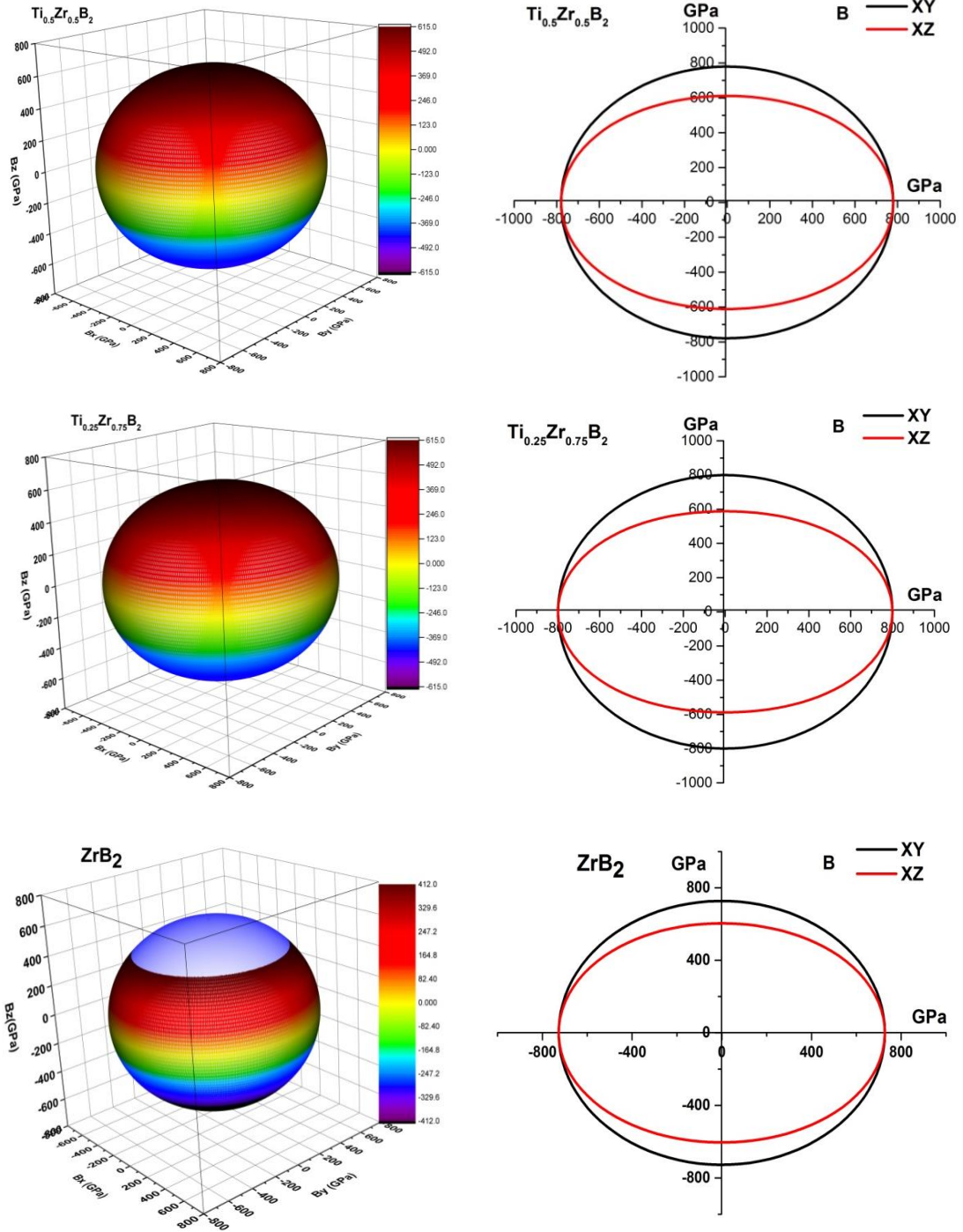
إن رسم الأسطح ثلاثية الأبعاد (3D) والخطوط المستوية (2D) ، لمعاملات يونغ والضغط للمركبات $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ في الاتجاه (100) و (001) من المستويات البلورية يُمكننا من الكشف عن تباينها المرن.





الشكل (8-III) : معامل يونغ E ثلاثي الابعاد 3D لجمع التراكيز





الشكل (9-III) : معامل الضغط B ثلاثي الابعاد 3D لجميع التراكيز المدروسة

من الشكل (8-III) إسقاط الشكل على المستوي XY يمثل دائرة وهذا راجع ثوابت الشبكة البلورية a و b متساوي وتختلف على الثابت c في البلورة السداسية للمركبين TiB_2 إلى ZrB_2 فقط ويختلف الأمر لباقي التراكيز. نلاحظ زيادة معامل يونغ E بزيادة تركيز Zr في اتجاه XY وذلك راجع لزيادة ثابت الشبكة a في التراكيز $x=0.25$ ، $x=0.50$ ، $x=0.75$.

بالنسبة المستوي XZ نلاحظ زيادة معامل يونغ E بزيادة تركيز Zr في هذا الاتجاه في حالة التراكيز $x=0.25$ ، $x=0.50$ ، $x=0.75$ ويختلف الأمر مع $x=0$ ، $x=1$.

من الشكل (9-III) إسقاط الشكل على المستوي XY يمثل دائرة وهذا راجع ثوابت الشبكة البلورية a و b متساوي وتختلف على الثابت c في البلورة السداسية للمركبين TiB_2 إلى ZrB_2 فقط ويختلف الأمر لباقي التراكيز. نلاحظ زيادة معامل الانضغاط B بزيادة تركيز Zr في اتجاه XY في حالة التراكيز $x=0.25$ ، $x=0.50$ ، $x=0.75$ ويختلف الأمر مع $x=0$ ، $x=1$.

بالنسبة المستوي XZ نلاحظ زيادة معامل الانضغاط B بزيادة تركيز Zr في اتجاه B_x مع ثبات B_z .

III-5- درجة حرارة ديباي θ_D :

من الجدول (8-III) نلاحظ زيادة درجة حرارة ديباي θ_D بزيادة تركيز Zr في حالة التراكيز $x=0.25$ ، $x=0.50$ ، $x=0.75$ ويختلف الأمر مع $x=0$ ، $x=1$.

الجدول (8-III): درجة حرارة ديباي θ_D لجمع التراكيز					
ZrB ₂	Ti _{0.25} Zr _{0.75} B ₂	Ti _{0.5} Zr _{0.5} B ₂	Ti _{0.75} Zr _{0.25} B ₂	TiB ₂	المركب
912.46	1043.70	992.90	951.85	1200.22	$\theta_D(k)$

قائمة مراجع الفصل الثالث:

- [1] R. Telle, L. Sigl, and K. Takagi, "Boride-based hard materials," *Handbook of ceramic hard materials*, pp. 802-945, 2000.
- [2] M. J. Gasch, D. T. Ellerby, and S. M. Johnson, "Ultra high temperature ceramic composites," in *Handbook of ceramic composites*, ed: Springer, 2005, pp. 197-224.
- [3] W. Fahrenholtz and G. Hilmas, "Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics," *International Materials Reviews*, vol. 57, pp. 61-72, 2012.
- [4] T. H. Squire and J. Marschall, "Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 2239-2251, 2010.
- [5] Y. Zhou, H. Xiang, Z. Feng, and Z. Li, "General trends in electronic structure, stability, chemical bonding and mechanical properties of ultrahigh temperature ceramics TMB₂ (TM= transition metal)," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 31, pp. 285-294, 2015.
- [6] P. Wang, R. Kumar, E. M. Sankaran, X. Qi, X. Zhang, D. Popov, A. L. Cornelius, B. Li, Y. Zhao, and L. Wang, "Vanadium diboride (VB₂) synthesized at high pressure: elastic, mechanical, electronic, and magnetic properties and thermal stability," *Inorganic chemistry*, vol. 57, pp. 1096-1105, 2018.
- [7] N. L. Okamoto, M. Kusakari, K. Tanaka, H. Inui, and S. Otani, "Anisotropic elastic constants and thermal expansivities in monocrystal CrB₂, TiB₂, and ZrB₂," *Acta Materialia*, vol. 58, pp. 76-84, 2010.
- [8] P. Spoor, J. Maynard, M. Pan, D. Green, J. Hellmann, and T. Tanaka, "Elastic constants and crystal anisotropy of titanium diboride," *Applied physics letters*, vol. 70, pp. 1959-1961, 1997.
- [9] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, "Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 415218, 2008.
- [10] X. Zhou, H. Zhang, C. Cheng, J. Gao, G. Xu, Y. Li, and Y. Luo, "First-principles study of structural, electronic and elastic properties of diboride of vanadium," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, pp. 1527-1531, 2009.
- [11] R. Kumar, M. Mishra, B. Sharma, V. Sharma, J. Lowther, V. Vyas, and G. Sharma, "Electronic structure and elastic properties of TiB₂ and ZrB₂," *Computational materials science*, vol. 61, pp. 150-157, 2012.
- [12] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, and J. A. Zaykoski, "Refractory diborides of zirconium and hafnium," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 1347-1364, 2007.
- [13] M. Aviles, J. Cordoba, M. Sayagues, and F. Gotor, "Mechanochemical synthesis of Ti_{1-x}Zr_xB₂ and Ti_{1-x}Hf_xB₂ solid solutions," *Ceramics International*, vol. 37, pp. 1895-1904, 2011.

الختامة

خاتمة

هذه المذكرة هي نتاج بحث تم القيام به على مستوى مخبر الفيزياء للمواد بجامعة عمّار ثليجي بالأغواط، أين تطرّقنا فيها الى دراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية و المرونية لثنائيات البورايد (ثنائي بور المعادن الانتقالية) XB_2 ($X= Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb$)، التي تمتلك بُنية بلورية سداسية من نوع AIB_2 (مجموعة الفضاء $P6 / mmm$ ، رقم 191) في جزءها الأول، أما الثاني فتمّ تخصيصه لدراسة المحلول الصلب للمركّب $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ لمختلف التركيزات:

($X= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) و هذا بالإعتماد على التقريبيين: التقريب البلوري الافتراضي (VCA) والتقريب باستخدام الخلايا الفائقة الكبيرة (Supercell) المرتبة. هذه الدراسة اعتمدت على نظرية الكثافة الذّالية (المبدأ الأول)، أين تمّ استعمال طريق الكمونات الزائفة PP-PW حيث تمت معالجة التجاذب بين إلكترون-نواة في الطبقات الذريّة العميقة بطريقة الكمون الزائف النوع عالي الدقة (ultra-soft)، المُدرج في برنامج الكاستيب (Castep). ومعالجة كمون التبادل والارتباط عن طريق تقريب التدرج المعمم GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

النتائج المتحصّل عليها كانت جدّ مُشجعة لتوافقها مع النتائج التجريبية و النظرية المُتاحة و خاصة ما تعلق بثوابت الشبكة a و c و الثوابت المرونية C_{ij} .

أظهرت تحاليل منحنيات كثافة الحالات للطاقة (DOS)، حالات ترابط مفصولة بوادي نسبيا حاد بالقرب من مستوى طاقة Fermi، والمعروف باسم الفجوة الزائفة (pseudogap) للمركبين TiB_2 و ZrB_2 بسبب تأثيرات التهجين القويّة بين: $(2p, 3d)$ و $(4d, Zr, Ti)$.

و هو مُقدّمة الى الموصلية الفائقة كما ذكرت بعض الأبحاث العلمية. كما تمّ تقييم صلابة فيكرز (H_v : Vickers hardness) المُقدّرة بوحدة الـ: GPa لجميع التركيزات المدروسة و التي بيّن فيها المركب TiB_2 على أكبر قيمة له: 49GPa. كما بيّنت النسبة: B/G مدى هشّة المركّب

$Ti_{1-x}Zr_xB_2$ على الانكسار. بيّن تمثيلات معامل يونغ E و معامل الضغط B في الفضاء ثلاثي الأبعاد و ثنائي الأبعاد للمركبات في الاتجاهات المختلفة للبلورة السداسية بوجود درجة من التباين.

كطموح مُستقبلي أمل ان أتجه في بحثي العلمي المستقبلي في التركيز على دراسة الخواص الفيزيائية
لمركبات المحاليل الصلبة.

ملخص

الهدف من مذكرة الماستر 2 هذه هو الحساب الأساسي للخصائص الهيكلية، الإلكترونية، الصلابة ومرونة التباين لمركبات: ثنائيات البوريد : XB_2 : ($X = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb$) كخطوة أولى و كذلك المحلول الصلب للمركب $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ لمختلف التركيزات: ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) كخطوة ثانية ، أجري الحساب في إطار نظرية الكثافة الدالية باستعمال طريقة الكمونات الزائفة (PP) مع تقريب التدرج المعمم (GGA) ، المثبت في البرنامج CASTEP . النتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع البيانات التجريبية في الجزء الأول من الدراسة، وهي على إتفاق جيد معها . للتدقيق أكثر تمت دراسة المحلول الصلب للمركب $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ للحصول على وصف جيد للسلوك البنيوي، الإلكتروني و الميكانيكي للتركيز المذكورة أعلاه، حيث قمنا بحساب الثوابت المرورية C_{ij} و من خلالها دراسة خواص تباين المرونة للمركبات المدروسة، وتحقق استقرارها الميكانيكي، واستنادا إلى تقريب فويه-روس وهيل، اكتشفنا الخصائص المرورية للمركبات المدروسة لمتعدد البلورات وحدات الوسائط الفيزيائية المرورية)، معامل القص G ، الضغط B ، معامل يونغ E و بواسون ν) حيث تم رسم مخططات السطوح (3D) ومخطط المستوي (2D) لمعامل الضغط و معامل يونغ متعددة المستويات، للكشف عن تباين الخصائص المرورية.

الكلمات المفاتيح: نظرية الكثافة الدالية، معادن انتقالية وأشباه الفلزات، الخصائص المرورية.

Résumé:

Le but de ce mémoire de master 2 est le calcul ab initio des propriétés : structurales, électroniques, dureté, et élastique Pour les diborures: XB_2 : $X = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb$) dans une première étape, ainsi que la solution solide du composé $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ pour différentes concentrations: ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) Dans une deuxième étape, le calcul a été effectué Dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) utilisant la méthode des pseudo-potential (PP) avec l'approximation de gradient généralisée (GGA), qui est utilisé dans le programme CASTEP, les résultats obtenus ont été comparés avec les données expérimentales de la première partie de l'étude, et ils sont en bon accord avec elles. Pour une bonne description du comportement mécanique des matériaux considérés , nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques en état monocristallin, En utilisant toujours les valeurs des C_{ij} et en se basant sur l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, nous avons exploré les propriétés élastiques des composés étudiés en état polycristallin : les modules d'élasticité isotropes (module de compression B , module de cisaillement G , module de Young E et rapport de Poisson ν). Nous avons tracé les surfaces (3D) et les contours planes des modules (E et B à plusieurs plans cristallographiques des composés de la solution solide, pour révéler leur anisotropie élastique.

Mots clés: DFT, Pseudo potentiels, métaux de transition et métalloïdes, propriétés élastiques.

Abstract:

The aim of this thesis is the ab initio calculation of the properties: structural, electronic, hardness, and elastic For diborides: XB_2 : ($X = \text{Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb}$) in a first step, as well than the solid solution of the compound $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ for different concentrations: ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) In a second step, the calculation was carried out within the framework of the theory of functional density (DFT) using the method of pseudo-potential (PP) with the generalized gradient approximation (GGA), which is used in the CASTEP program, the results obtained were compared with the experimental data of the first part of the 'study, and they agree with them. For a good description of the mechanical behavior of the materials considered, we first calculated their elastic constants in monocrystalline state, always using the values of C_{ij} and based on the Voigt-Reuss-Hill approximation, we explored the elastic properties of the compounds studied in polycrystalline state: isotropic moduli of elasticity (compressive modulus B , shear modulus G , Young's modulus E and Poisson ratio ν). We have traced the surfaces (3D) and the plane contours of the moduli (E and B at several crystallographic planes of the compounds of the solid solution, to reveal their elastic anisotropy.

Keywords: DFT, Pseudo potentials, transition metals and metalloids, elastic properties.