

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
شعبة الفيزياء
فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:
قيطنى فاطمة الزهراء
يوم: 04/07/2021

دراسة نظرية باستعمال نظرية الكثافة التابعية للخصائص البنيوية و الإلكترونية لأكسيد النحاس

لجنة المناقشة:

مشرف	جامعة بسكرة	Pr	وهاب عبد الوهاب
رئيس	جامعة بسكرة	M.A.A	توفيق تبرمسين
ممتحن	جامعة بسكرة	M.C.B	حايف خايف وناسة

السنة الجامعية : 2021-2020

الإهداء

• • •

الشكر

الحمد لله كما ينبغي لجلاله و عظيم سلطانه

أقدم شكري لكل من ساهم في هذا العمل .

الفهرس:

I الإهداء

VI فهرس الأشكال

VIII فهرس الجداول

1 مقدمة عامة

الفصل الأول: عموميات حول أكاسيد النحاس

2 I- المقدمة

2 I-1- النحاس

3 I-2- أكاسيد النحاس

4 I-2-1- أكسيد النحاس Cu_2O

6.....	CuO أكسيد النحاس -2-2-I
13-12.....	مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT

16.....	مقدمة II
16.....	1-1-II معادلة شرودنغر للبلورة
18.....	2-1-II التقريب الاديابتيكي (Born-Oppenheimer)
18.....	3-1-II تقريب هارترى-فوك (Hartree-fock)
18.....	1-3-1-II تقريب هرترى
19.....	2-3-1-II تقريب فوك
19.....	4-1-II نظرية دالة الكثافة DFT
20.....	1-4-1-II نظرية توماس _فارمي Tomas-Fermi
22.....	2-4-1-II نظرية هوهنبارغ_كوهن Hohenberg-Kohn
23.....	3-4-1-II معادلة كوهن _شام Kohn-Sham
24.....	4-4-1-II حلول معادلة كوهن_شام
25.....	5-4-1-II تقريب كثافة الموضع LDA ,Approximation of Local Density
26.....	6-4-1-II تقريب التدرج المعمم (GGA Approximation of the Generalized Gradient)
26.....	7-4-1-II تقريب أنجل وفوسكو Approximation GGA-EV
26.....	8-4-1-II طريقة شبه الكمون
28.....	1-2-II تعريف برنامج Siesta
28.....	9-2-II أهم خصائص برنامج Siesta
28.....	3-2-II استخدامات برنامج Siesta
29.....	4-2-II طريقة العمل بالبرنامج

مراجع الفصل الثاني..... 33-30

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

- III- مقدمة..... 34
- III-1- دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لأكسيد النحاس..... 34
- III-1-1- الخصائص البنيوية..... 34
- III-1-1-1- بنية هندسية للخلية الأساسية..... 34
- III-1-1-2- تقارب طاقة التقسيم..... 36
- III-1-1-3- تقارب قيمة نقاط K..... 37
- III-1-1-3- حساب ثابت الشبكة و الإنضغاطية..... 38
- III-1-2- الخصائص الإلكترونية..... 39
- III-1-2-1- كثافة الحالات DOS..... 39
- III-1-2-2- عصابة الطاقة..... 40
- III- دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لخلية 2x2x2..... 41
- III-1-2- بنية الخلية الأساسية..... 42
- III-1-1-2- البنية الهندسية للخلية الأساسية..... 42
- III-1-2-2- تقارب طاقة التقسيم..... 43
- III-1-1-3- حساب ثابت الشبكة و الإنضغاطية..... 44
- III-1-2- الخصائص الإلكترونية..... 45
- III-1-2-2-1- كثافة الحالات DOS..... 45
- III-1-2-2-2- عصابة الطاقة..... 46

49-47.....	مراجع الفصل الثالث.....
56	الخلاصة العامة.....

فهرس الأشكال

الفصل الأول

3.....	الشكل I-1: مخطط الطور.....
4.....	الشكل I-2: مخطط Ellingham.....
4.....	الشكل I-3: أكسيد النحاس
5.....	الشكل I-4: تخطيط بنية أكسيد النحاس
7.....	الشكل I-5: أكسيد النحاس
7.....	الشكل I-6: تخطيط بنية أكسيد النحاس

الفصل الثاني

25.....	الشكل II-1: مخطط نظرية دالية الكثافة.....
---------	---

الفصل الثالث

35.....	الشكل 3-1: صورة ملف dft.....
---------	------------------------------

- الشكل 3-2: صورة خلية أساسية 36
- الشكل 3-3 : منحنى الطاقة بدلالة mesh cut 36
- الشكل 3-4 : منحنى الطاقة بدلالة النقاط K 37
- الشكل 3-5 : منحنى الطاقة بدلالة ثابت الشبكة 38
- الشكل 3-6 : منحنى الطاقة بدلالة الحجم 38
- الشكل 3-7: منحنى الطاقة بدلالة كثافة الحالات 40
- الشكل 3-8: منحنى الطاقة بدلالة كثافة الحالات الجزئية 41
- الشكل 3-9: منحنى الطاقة بدلالة شعاع الموجة 42
- الشكل 3-10: صورة الخلية الأساسية 43
- الشكل 3-11: منحنى الطاقة بدلالة mesh cut 43
- الشكل 3-12: منحنى الطاقة بدلالة نقاط K 44
- الشكل 3-13: منحنى الطاقة بدلالة الحجم 44
- الشكل 3-14: منحنى الطاقة بدلالة كثافة الحالات 45
- الشكل 3-15: منحنى الطاقة بدلالة شعاع الموجة 46
- الشكل 3-16: منحنى بنية عصابات الطاقة عند نزع ذرة نحاس 47
- الشكل 3-17: منحنى قرينة انكسار بالنسبة لبلورة 2.2.2 48
- الشكل 3-18: منحنى قرينة انكسار لبلورة منزوعة ذرة نحاس 51

فهرس الجداول

الفصل الأول

- الجدول I-1: بعض خصائص النحاس 2
- الجدول I-2: الخصائص البلورية لـ Cu_2O 5
- الجدول 1-3: الخصائص البلورية لأكسيد النحاس CuO 8
- الجدول 1-4: الخصائص الإلكترونية لـ CuO 10

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تلعب فيزياء المواد دوراً مهماً و كبيراً في التطبيقات التكنولوجية الحالية ، بحيث طور هذا الدور في الكثير من المجالات و خاصة مجال المواد النصف ناقلة ، و التي أصبحت ذات أهمية تكنولوجية و تقنية بالغة ، تتمثل أهميتها مثلاً في أنها تستخدم في صناعة الصمامات الثنائية . و نظراً لتطور نظرية ميكانيكا الكم لذا يعد أفضل تطور عن الحالة الفيزيائية و خاصة علم الذرة ، من خلال معادلة شرودنغر و حلولها لعدد محدد من الذرات ، تتم دراسة الخصائص لبعض المواد ، أما للأنظمة المعقدة فنلجأ لمجموعة من التقريبات للحصول على معلومات أكثر دقة ، و من أبرز التقريبات النظرية الكثافة التابعية DFT و تقريباتها .

و الهدف من هذه الدراسة هو كيفية إيجاد الخصائص البنيوية و الألكترونية لمادة نصف ناقلة هي أكاسيد النحاس Cu_2O .

تناولنا في الفصل الأول عموميات حول أكاسيد النحاس و خصائصها البنيوية و الألكترونية .

أما في الفصل الثاني شرحنا خلاله نظرية الكثافة التابعية DFT .

الفصل الثالث يعرض النتائج المتحصل عليها و مناقشتها و المتمثلة في الخصائص البنيوية و الألكترونية و الضوئية للمركب Cu_2O بنظم

.Siesta

الفصل الأول:

عموميات حول أكاسيد النحاس

I- مقدمة:

أكاسيد المعادن الانتقالية تعتبر قسم مهم من أشباه الموصلات التي لديها تطبيقات في وسائط التخزين المغناطيسي، تحويل الطاقة الشمسية، الإلكترونيات الدقيقة والمحفزات . من بين هذه الأكاسيد المعدنية، نجد أكسيد النحاس الذي على الرغم من ان تفرد جزيئاته يعتبر معدنا إلا انه يتصرف مثل اشباه الموصلات عندما يكون في الحجم النانوي، و تحظى جسيمات أكسيد النحاس بأهمية خاصة نظرا لمزاياها مثل اللاسمية ، الوفرة، معامل الامتصاص البصري العالي والنطاق الطاقى المنخفض^[33] مما يجعلها مرشح محتمل لتطبيقات مختلفة كالطلاءات الموصلية وإضافات زيوت التشحيم^[45]، أقطاب بطاريات (Li-ion) الترانزستورات ذات التأثير الحقلية، أيضا تطبيقات كمضادات الميكروبات وأجهزة الاستشعار الكيميائية^[53] بالإضافة إلى كفاءتها كسائل نانوي في تطبيق نقل الحرارة.

فتناولنا في هذا الفصل دراسة شاملة عن أكسيد النحاس و أكسيد النحاس الأحادي، الجزء الأول منه يتضمن دراسة أكسيد النحاس الأحادي Cu_2O ، و ذلك من خلال التعرف على هذه المادة و على خصائصها البنيوية و الالكترونية و الضوئية . اما الجزء الثاني فخصصناه لدراسة أكسيد النحاس CuO و كذا خصائصه البنيوية و الالكترونية .

I-1- النحاس:

النحاس هو عنصر كيميائي يدخل في تركيب العديد من السبائك فمثلا يضاف للذهب لإعطاءه الصلابة، و هو من المعادن الانتقالية المعروفة، نجده في المقياس النانوي يتميز بمنطقة سطح مهمة وموصلية عالية . مما يجعلها مهمة للتطبيقات الكهربية مثل الطلاء الموصل، وتستخدم خصوصا في الإلكترونيات الدقيقة .

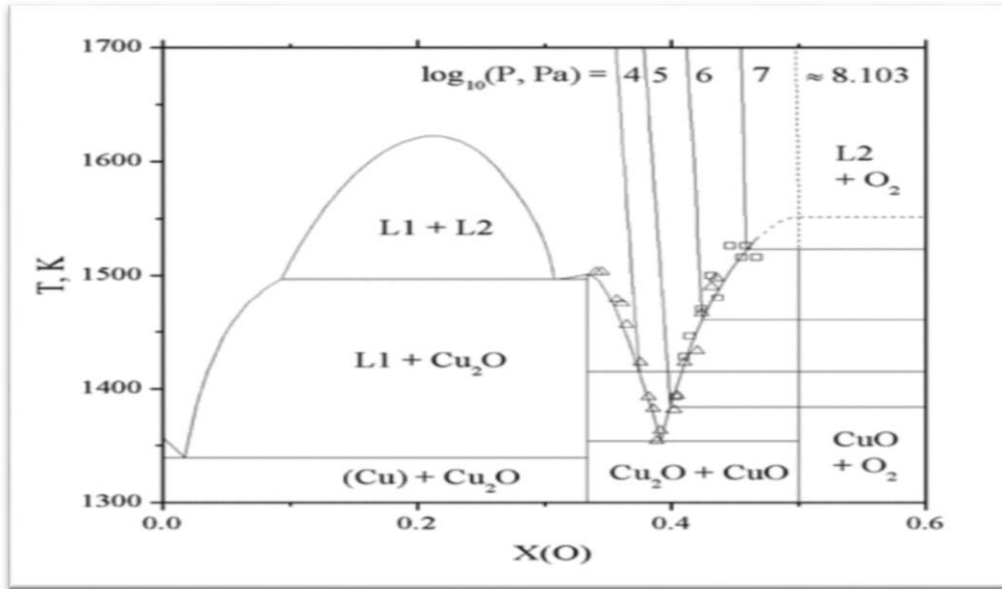
بعض خصائص النحاس موضحة في (الجدول 1.I) .

الجدول 1.I: بعض خصائص النحاس^[01].

ثابت الشبكة	$a = 3.615(\text{Å})$
الحجم	(42.74Å^3)
الحجم المولي	$7.11(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
الكتلة الحجمية	$8.935(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
العدد الذري	4

I-2- أكاسيد النحاس:

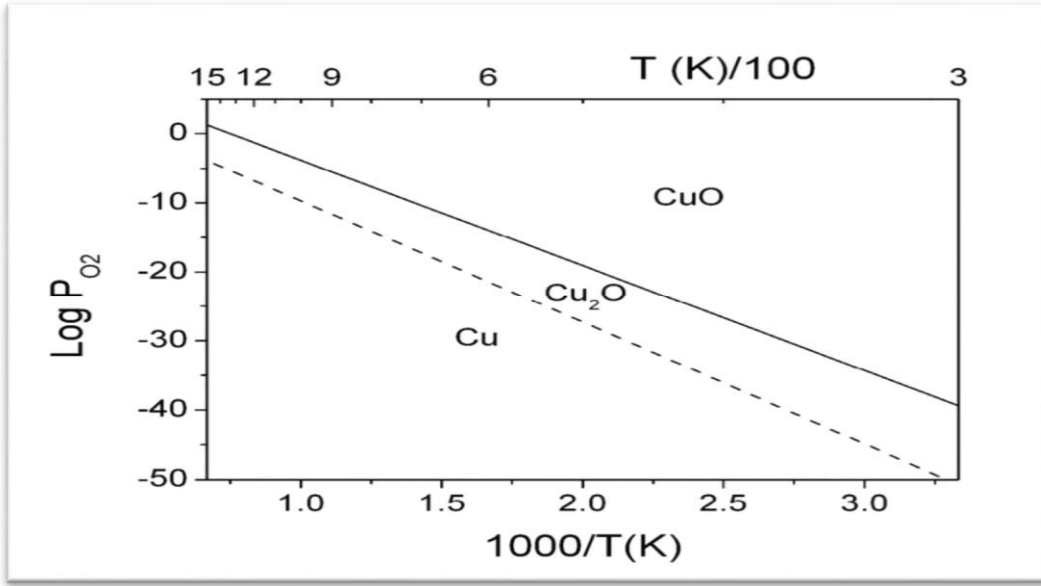
يحتوي نظام Cu-O على العديد من الأطوار المختلفة، لكن اثنين من هما فقط مستقرين تارموديناميكيا هما CuO و Cu₂O. لكن هناك أكسيد آخر للنحاس الذي يوافق تكافؤي مختلط للنحاس Cu₂O، وهو غير مستقر وبالتالي نادرا ما يلاحظ وجوده. استقرارية CuO وعدم قابليته للذوبان في محلول مائي يسمح أيضا باستخدامه في الزجاج والسيراميك وكذلك في الالكترونيات الدقيقة (الشكل 1.I).



الشكل 1.I: مخطط الطور (نحاس-أكسجين).

يمكننا أيضا تحديد المجالات التارموديناميكية لوجود أطوار CuO و Cu₂O باستخدام

2.I الشكل (Ellingham) مخطط

الشكل 2.I: مخطط Ellingham لـ log(P_{O2}) بدلالة 1000/T.

يلاحظ أن CuO يفصل عن Cu بـ Cu₂O لذلك عندما يتأكسد النحاس لا يكون على اتصال مع الأكسيد الغني بالأكسجين أبدا. هذا ما يسمى "أكسيد في المقياس".

1-2-I أكسيد النحاس Cu₂O:

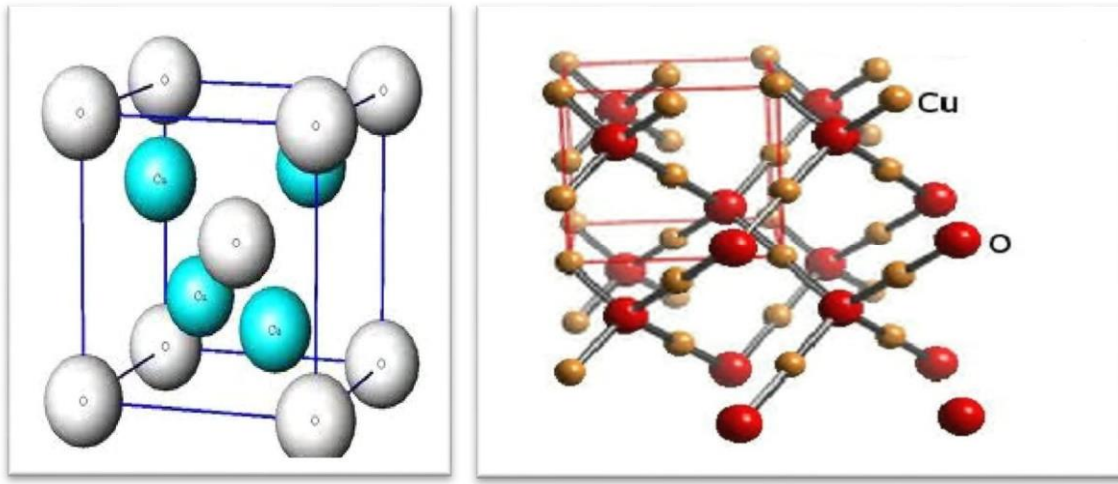
هو مسحوق احمر يميل إلى البني (الشكل 3.I) له لخصائص ضوئية عالية مما يسمح باستخدامه في تصنيع الخلايا الشمسية يستخدم بشكل شائع كصبغة حمراء في المينا والنظارات.

الشكل 3.I: أكسيد النحاس Cu₂O.

❖ خصائص بنيوية :

يتكون أكسيد النحاس أحادي التكافؤ أو أكسيد الكوبريت (Cu_2O) في الزمرة البلورية $\text{Pn}3\text{m}$. لديه بنية مكعبة بحيث تحتوي بنيته البلورية على ستة ذرات لكل خلية واحدة، ذرات الأوكسجين تشكل شبكة مكعبة ممرزة في حين ذرات النحاس في رؤوس رباعي السطوح حول كل ذرة أوكسجين .

(الشكل 1-4)



الشكل 4.I: تخطيط لبنية Cu_2O .

بنية متناظرة للشبكة البلورية لأكسيد النحاس Cu_2O يتكون من ايونات Cu في شبكة CFC من الموقع $(1/4, 1/4, 1/4)$ وايونات O^{2-} في شبكة CC في الموقع $(3/4, 3/4, 3/4)$ في هذه البنية تتبع ذرات النحاس خطيا بذرتي أوكسجين وبالتالي تشكل بنية ثلاثية الأبعاد^[02]. الخصائص البنيوية موضحة في (الجدول I. 3).

جدول 2.I: الخصائص البلورية لـ Cu_2O ^[03].

البنية	تكعيبة
ثابت الشبكة عند درجة حرارة المحيط	$a=4.269(\text{Å})$
الحجم المولي	$23.44 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$
الكتلة المولية	$143.092 \text{ g mol}^{-1}$
العدد الذري Z	2

❖ خصائص الالكترونية :

أكسيد النحاس هو أشباه موصلات من النوع p بشكل طبيعي ، ويعتمد تركيز حاملات الشحنة على كمية الكاتيونات (Cu^{+}) ، وأكسيد النحاس هو أحد هذه المواد غير المتكافئة. Cu_2O . عادة ما يُعزى الانحراف في قياس العناصر المتكافئة إلى بعض العيوب. أفاد سيرز وآخرون ، أن الأكسجين الزائد (O) ، الناتج عن قياس العناصر المتفاعلة ، ينتج عنه أشباه الموصلات p-doped. يتم تفسير الموصلية الكهربائية لها من خلال وجود فائض من الأكسجين المرتبط بتكوين الوظائف الشاغرة للنحاس VCu أو الأكسجين الخالي O_i . تعطي هذه العيوب Cu_2O توصيلاً كهربائياً من النوع p وفجوة نطاق كبيرة ومستوى طاقة متقبل يبلغ 0.4 فولت فوق نطاق التكافؤ [04] وتنقل أعلى من أشباه الموصلات الأخرى من النوع p. درس ماير وآخرون ، [05] تأثير درجة الحرارة على التوصيل الكهربائي لطبقات Cu_2O . لقد أظهروا أن الزيادة في درجة الحرارة تؤثر بشكل كبير على التوصيل الكهربائي لـ Cu_2O عن طريق زيادة تركيز الثغوب. في مختبر LCIMN الخاص بنا ، في عام 2013 ، درس Laidoudi وآخرون ، [06] تأثير إمكانات المطبقة على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة لـ Cu_2O . لقد أظهروا أنه من خلال زيادة إمكانات الترسيب ، تزداد كثافة حاملات الشحنة دون تغيير في نوع التوصيل. وفي عام 2017 ، أظهرت دراسة أخرى أجريت في المختبر حول تأثير تعاطي المنشطات بالكلوريد حدوث تغيير في التوصيل من النوع p Cu_2O إلى النوع n Cu_2O مع زيادة كبيرة في كثافة ناقلات الشحنة.

تم الإبلاغ عن Cu_2O مع التوصيل من النوع n لأول مرة في عام 1986. وتبين أن أصل هذا النوع من التوصيل يرجع جزئياً إلى شواغر الأكسجين (VO) و / أو النحاس الخالي (Cu_i) ، مما يؤدي إلى مستوى طاقة مانح قدره 0.38 فولت تحت نطاق التوصيل. إذا تم الحصول على أكسيد النحاس الذي له التوصيل من النوع n عن طريق المنشطات ، فإن ذرات عنصر المنشطات ستحل محل ذرات الأكسجين وتحتل المواقع الخالية وبالتالي تشكل مانحاً لمستوى الطاقة أسفل نطاق التوصيل .

❖ الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس:

يعتبر أكسيد النحاس من أشباه الموصلات الشفافة في مجال الأشعة فوق بنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريب، يعد من أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في مجال التطبيقات البصرية لما يمتلكه من خصائص الجدول (3.I) يوضح بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس [07].

الجدول (3-I): بعض الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس Cu_2O .

معامل الانكسار	(1.20-3)
النفذية%	(0-80 %)

I-2-2-أكسيد النحاس CuO:

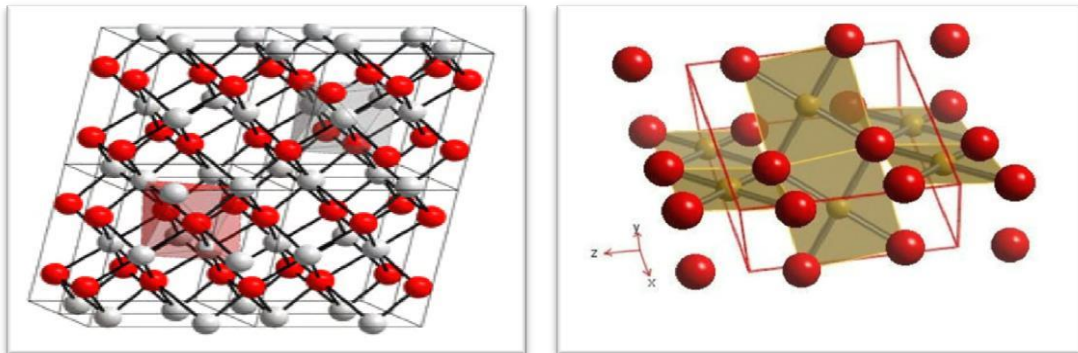
أكسيد النحاس هو مركب كيميائي يكون على شكل مسحوق أسود , نصف ناقل من نوع P ذو نطاق طاقي ($E_g=1.2 \rightarrow 1.85eV$) [08]. يعد من المواد شبه الموصلة المهمة و ذلك لكونه أحد مركبات النحاس الكيميائية لا يذوب في الماء أو القواعد. يتميز بتكوينه البلوري أحادي الميل . عديم الرائحة نظرا لامتلاكه فجوة طاقة كبيرة نسبيا و معامل إمتصاص عال في المنطقة المرئية لذلك يستخدم في التطبيقات الشمسية لا سيما الخلايا الضوئية التي تتطلب إمتصاصية جيدة في المجال المرئي [09].



الشكل 5.1: أكسيد النحاس CuO.

❖ خصائص بنيوية:

يختلف أكسيد النحاس CuO عن أحادي أكسيد المعادن الإنتقالية d3 من خلال بنية أحادية الميل, و هو مادة صلبة أيونية سوداء لها درجة حرارة إنصهار و تبخر $1064^\circ C$ و $1100^\circ C$ على التوالي. يحتوي CuO على بنية بلورية أحادية الميلان [10], في المستوي (011) كل أيون Cu^{+2} محاط بأربعة أيونات O^{-2} . تكون ذرات النحاس في وسط مستطيل من الأوكسجين بينما تكون ذرات الأوكسجين في مركز رباعي السطوح النحاسي [11].



الشكل 6.1: تخطيط لبنية CuO.

هناك خاصية مهمة لـ CuO هي أنها قادرة على إمتصاص نسبيا عدد كبير من ذرات الأوكسجين في الحجم و في السطح مما يجعلها نصف ناقل من نوع P [12].

أهم الخصائص البنوية في الجدول 3.2 [13][14][15].

جدول 4.1: الخصائص البلورية لأكسيد النحاس CuO.

البنية	احادية الميل /الميلان
ثابت الشبكة عندحرارة الغرفة درجة	$a = 4,69\text{Å}$ $b=3.42\text{Å}$ $c = 5,13\text{Å}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99,57^\circ$
مجموعة الفضاء	C2/c
العدد الذري Z	4
الحجم (Å^3)	81.22
الحجم المولي ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)	12.21
الكتلة الحجمية (g.cm^{-1})	6.505
طول الرابطة (Cu-O) Å	1.96
الفاصلة (O-O) Å	2.62
الفاصلة (Cu-Cu) Å	2.90

❖ خصائص الالكترونية :

حظي CuO بإهتمام كبير في الفترة الأخيرة بسبب تعدد تطبيقاته في هذا المجال من الإلكترونيات الضوئية و الخلايا الضوئية... إلخ

[16] يعتبر الـ CuO نصف ناقل من النوع P نظرا لوجود مستويات آخذة تعود إلى الفجوات في النحاس [17][18][19]. يتم تحضيره بعدة

طرق من بينها الأكسدة الحرارية و الرش (CVT) النقل الكيميائي بالبخار (و الترسيب الكيميائي... إلخ [20] [21].

بعض الخصائص الإلكترونية لـ CuO موضحة في الجدول التالي:

جدول 5.1: الخصائص الإلكترونية لأكسيد النحاس CuO . [22][23]

6.4 g/cm ³	الكثافة
79.55 g/mol	الكتلة الجزيئية "المولية"
1134°C	نقطة الانصهار
12	السماحية النسبية ϵ
0.46-0.16(m_e)	كتلة الإلكترون في نطاق التوصيل
(0.54-0.37) m_e	كتلة الثقوب في نطاق التكافئ
2.1eV	عرض النطاق الممنوع E_g في درجة حرارة الغرفة
0.1-10cm ² /V.s	حركية الثقوب
0.24 m_0	الكتلة الفعالة للثقوب
0.015 cm ² .s ⁻¹	
	الانتشار الحراري
17 W.K ⁻¹	الناقلية الحرارية
460±10 J.kg ⁻¹ .k ⁻¹	السعة الحرارية

مراجع الفصل الأول:

- [1] P A Korzhavyi and B Johansson, "Literature review on the properties of cuprous oxide Cu_2O and the process of copper oxidation", Technical Report, October 2011, 1404-0344.
- [2] Hannes Raebiger, Stephan Lany, and Alex Zunger, "Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu_2O and related materials", *PHYSICAL REVIEW B* 76, 045209, 2007.
- [3] D.D. Arhin, Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie, 2006.
- [4] Mizuno K, Izaki M, et al "Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor Cu_2O films", *J Electrochem Soc* 2005;152:C179e82.
- [5] Yao LZ, Wang WZ, Wang LJ, Liang YJ, Fu JL, Shi HL. "Chemical bath deposition synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ core/shell nanowire arrays with enhanced photoelectrochemical water splitting for H-2 evolution and photostability", *Int J Hydrogen Energy* 2018,43:15907e17
- [6] Kaur, M., Muthe, et al "Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper". *Journal of Crystal Growth*, 289(2), 670–675, J. V. (2006).
- [7] L. Zhang, J. Li, Z. Chen, Y. Tang, Y. Yu, "Preparation of Fenton reagent with H_2O_2 generated by solar light-illuminated nano- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ composites", 17 January 2006, Pages 292-297.
- [8] S. Ghosh, D.K Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann, "Deposition of thin films of different oxides of copper by RF reactive sputtering and their characterization", June 2000, Pages 377-385.
- [9] X.M. Liu and Y.C. Zhou, "Electrochemical deposition and characterization of Cu_2O nanowires" *Applied Physics A* volume 81, pages 685–689 (2005).
- [10] M.F. Al-Kuhaili, "Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu_2O)" *Vacuum*, Volume 82, Issue 6, 19 February 2008, Pages 623–629.
- [11] Ako M. Qadir, Ibrahim Y. Erdogan a,b, "Structural properties and enhanced photoelectrochemical performance of ZnO films decorated with Cu_2O nanocubes", *Hydrogen Energy*, [Volume 44, Issue 34](#), 12 July 2019, Pages 18694-18702.
- [12] J. Li, J.W. Mayer, "Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films", *J. Appl. Phys.*, 70 5 (1991) 2820-2827.
- [13] Gong, Y. S., Lee, C., & Yang, C. K. (1995). "Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films". *Journal of Applied Physics*, 77(10), 5422–5425.

- [14] J. Rocchi, "Couplage entre modélisations et expérimentations pour étudier le rôle de l'oxydation et des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps solide : cas de l'usure de contacts de géométrie conforme", Thèse doctorat, INSA Lyon (2005).
- [15] H.E. Swanson, R.K. Fuyat, "Standard x-ray diffraction powder patterns", Natl. Bur. Stand. (US), 539 2 (1953) 23 correspondant à la fiche pdf 00-005-0667.
- [16] Chia-Ying Chiang, Kosi Aroh, Sheryl H. Ehrman, "Copper oxide nanoparticle made by flame spray pyrolysis for photoelectrochemical water splitting e Part I. CuO nanoparticle preparation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(6), 4871–4879.
- [17] Gassim Yamina, "l'influence de la concentration de l'aluminium sur les propriétés des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique", mémoire master, université Med khider biskra, 2017-2018.
- [18] Mr. Kirdous Arezki- Mr. Bouchekhchoukh Athmane, "Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre : application electrocatalytique sur l'acide ascorbique", mémoire de master, Université A. MIRA - Bejaïa, 02/07/2012.
- [19] M.Z. Sahdana- et al, "Fabrication and characterization of crystalline cupric oxide (CuO) films by simple immersion method", *Procedia Manufacturing*, 2 (2015), 379 – 384.
- [20] Bacha Rabie, "La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol-gel, en utilisant le précurseur CuCl₂ et l'étude de leurs propriétés structurales et optique", mémoire master, Université mentouri Constantine-1-, 29 / 04 / 2015.
- [21] M.-H.Chang, H.-S.Liu and C.Y. Tai, "Preparation of copper oxide nanoparticles and its application in nanofluid", *Powder Technol*, 207- 378, (2011).
- [22] Fatima Zahra CHAFI, "Deposition of undoped and doped Copper Oxide thin films by Spray Pyrolysis technique: Experiment and Theory", thèse de doctora, Université Mohammed V, Rabat, 29 December 2017.
- [23] derkaoui sara, "optimisation de la température du substrat des couches minces de CuO élaborées par spray pneumatique", mémoire master, université Med khider biskra, 2017-2018.

الفصل الثاني:

نظرية دالية الكثافة DFT

II- مقدمة :

المحاكاة هي طريقة أو أسلوب يستخدم عادة لتقريب من العالم الواقعي الذي أحيانا يصعب توفيره، بحيث يتم برمجته هذا الواقع بواسطة الحاسب الآلي على شكل معادلات تمثل العلاقة المتبادلة بين مكوناتها المختلفة، وترتكز برامج المحاكاة على مجموعة من النظريات والطرق الحساب بهدف تبسيط وتسهيل دراسة أي نظام [1]. ولقد شكلت نظرية الكثافة DFT خطوة مهمة في فهم الخواص الفيزيائية للمواد الصلبة، تم تطوير هذه النظرية في 1964_1965 بواسطة هونبارغ و كوهن_شام.

ومن خلال هذا الفصل نقوم بوصف لنظرية دالية الكثافة، و التي تعد نظرية مهمة للحساب بواسطة تقريبات LDA و GGA و كما سنذكر وصف لبرنامج المحاكاة Siesta، و الذي نعتمد عليه في دراستنا لمعرفة مختلف الخصائص الفيزيائية .

II-1-1- معادلة شرودنغر للبلورة:

إن معادلة شرودنغر تعد ركن من الأركان الأساسية لدراسات الكمية لأي نظام كوني للبلورات، إذ يتم وصف النظام المكون من جسيمات (ايونات +إلكترونات) والتي تتفاعل فيما بالمعادلة التالي [2]:

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

حيث:

H: الهاملتونيات.

Ψ : دالة الموجه.

E: طاقة النظام.

وإذا اعتبرنا الهاملتونيان الكلي لهذه الجملة متكون من الطاقة الحركية لهذه الجسيمات مضافا إليها طاقة التفاعل فيما بينها، وعند الضرورة طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، ليكتب بذلك الهاملتونيان فعند غياب الحقل الخارجي بشكل التالي.

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

حيث:

$$T_N = \sum_a \frac{P a^2}{2M_a} = \sum \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_a^2) \quad \text{الطاقة الحركية للأنوية.}$$

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون إلكترون.}$$

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i a - \frac{e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - R_a|} \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون - نواة.}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum \frac{e^2 Z_a Z_B}{|\vec{R}_a - \vec{R}_B|} \quad \text{طاقة تفاعل نواة- نواة.}$$

M, m كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

Z, α و e شحنة الانوية.

$$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta| \quad \text{المسافة بين النواتين } \alpha \text{ و } \beta.$$

$$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha| \quad \text{لمسافة بين النواة } \alpha \text{ والإلكترون } i.$$

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad \text{المسافة بين الإلكترونين } i \text{ و } j.$$

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

في حالة السكون معادلة شرودنغر تكون مستقلة عن الزمن حينئذ تكتب المعادلة على الشكل التالي :

$$H\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3-II)$$

حيث يعبر ψ عن دالة الموجة وهي متعلقة بمواقع الجسيمات (إلكترونات + أنوية) كما أن E تعبر عن القيم الذاتية الموافقة، ولقد توصل إلى أن معادلة شرودنغر للتركيب البلوري فيها مشكلة والمتمثلة في أن معادلة شرودنغر لـ N ذرة تحوي $3(Z+1)N$ متغير، فمثلا عندما تكون $Z=14$ في 1 سم نجد حوالي 2.10^{24} مجهول، أي أن المعادلة تحوي على عدد كبير من المجاهيل، الأمر الذي يجعلها مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها:

II-1-2- التقريب الاديابتيكي (Born-Oppenheimer)

ينص هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات، عند الأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات وكتل الأنوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة بذلك تكون سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة، بمعنى إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات، الذي يأخذ من حد تفاعل الأنوية فيما بينها بمقدار ثابت [3]:

$$T_{NN} = 0, V_{NN} = Cte$$

حيث الهاملتونيان الكلي للجسملة يتكون من هاملتونيان إلكتروني وهاملتونيان نووي على شكل:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (4-II)$$

حيث:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (5-II)$$

فيطلق على H_e بهاملتونيان الإلكترونات.

لتكون بذلك معادلة شرودنغر للإلكترونات بالشكل التالي:

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

حيث أن الشكل الجديد المتحصل عليه أيضا لا يمكن حله بالطرق الرياضية، لذلك وجب استخدام تقريب آخر يسمى بتقريب هرتي-فوك.

II-1-3- تقريب هارترى-فوك Hartree-fock :

II-1-3-1- تقريب هرتري:

عندما يتحرك إلكترون منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وبقيّة الإلكترونات بمعنى يتغير العدد الكبير للإلكترونات إلى إلك ترون وحيد، فإننا نسمي هذا بنموذج إلكترون المستقل الذي يعتمد عليه تقريب هاتري، ليكتب بذلك الهاملتونيان الكلي للجملّة على النحو التالي [4,2]:

$$H = \sum_i H_i \quad (7-II)$$

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (8-II)$$

$U_i(r_i)$: تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الانوية k ونكتب على شكل:

$V_i(r_i)$: تمثل الكمون الفعلي لهاتري ويكتب كالتالي:

$$V_i(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

R_K يمثل موضع

الانوية ومنه يكتب:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (9-II)$$

وتكتب دالة الموجة الكلية للنظام كجداء دوال الحالة لجميع الإلكترونات على شكل:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (10-II)$$

وبنفس الشكل فإن الطاقة الكلية للنظام تعتبر كمجموعة الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية كالتالي:

$$E = \sum E_i \quad (11-II)$$

إذن معادلة شرودنغر للإلكترونات تكتب على شكل:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (12-II)$$

في الحلول الناتجة تمثل القيم المتوسطة للطاقة لاختيار كيفي ل ψ_i وذلك حسب مبدأ التغيرات الذي ينص على ان ψ_i المفضلة هي الموافقة لقيمة E الأصغر.

II-1-3-2- تقريب فوك:

قام فوك (Fock [5])، بإجراء تعديلات وتحسينات على تقريب هارترى (Hartree) وذلك بإدخال مبدأ السبين (spin) لنظام الإلكترونات، أي انه يوجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون N موضع فنجد في أول إمكانية:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_n(r_n) \quad (13-II)$$

أما في ثاني إمكانية نجد:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_n(r_n) \quad (14-II)$$

في حين عند مواصلة التبديلات نحصل على حد لنفس النوع، ودالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين الموجبة والسالبة (+) و(-) لتصبح بشكل يدعى محدد ستلر Slater .

$$(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \psi_1(r_3) & \dots & \psi_n(r_3) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (15-II)$$

حيث يدعى الثابت $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ بثابت النظامية.

II-1-4- نظرية دالة الكثافة (DFT):

استخدمت هذه النظرية في الفيزياء والكيمياء، حيث تمكننا من تحديد خصائص نظام متعدد الجسيمات، ومن بين هذه الخصائص الطاقة الكلية للنظام E، ولحساب هذه الأخيرة يتم اختبار الكمون ودالة الموجة، وهذا في جميع طرق حساب بنية عصابات الطاقة، حيث نستخدم

عنصر الكثافة الالكترونية $\rho(\mathbf{r})$ لكتابة هذه المؤشرات والتي تكون كدالة للإحداثيات (x.y.z) ، فنكتب الطاقة الكلية للنظام على الشكل [6]:

$$E = E(\rho) \quad (16-II)$$

II-1-4-1- نظرية توماس_ فارميTomas-Fermi:

عندما أجرى توماس_فيرمي سنة 1927 عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريليون حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريليون المقسمة، وبذلك صاغ الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس، ولهذا نكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل [8,7]:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (17-II)$$

تعطى كثافة الغاز المتجانس ب:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (18-II)$$

حيث E_f هي طاقة فيرومي.

والطاقة الحركية لهذا الغاز هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (19-II)$$

من المعادلتين السابقتين نجد:

$$E_f = \frac{\frac{2}{3} \rho^3}{\frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e}} (3\pi^2)^{2/3} \quad (20-II)$$

فالطاقة الحركية لتوماس_فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \quad (21-II)$$

نظرية هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار إرتباط الإلكترونات، إذن الطاقة الكلية تكتب بالشكل:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (22-II)$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية من بينها:

-فعل التبادل المقترح من طرف ديراك Dirac

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (23-II)$$

-فعل الارتباط من طرف فيغنر (Wigner)

$$E_c[\rho] = - \frac{0,056\rho^{4/3}}{0,079+\rho^{1/3}} \quad (24-II)$$

II-1-4-2- نظرية هوهنبارغ_كوهن Hohenberg-Kohn :

عند أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيد لكثافة الإلكترونات ρ أي

: [9]

$$E = E(\rho) \quad 22-II$$

وهذا ما اعتبره هونبارغ وكوهن، حيث أثبت ببرهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل

خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho) = \text{Min } E(\rho) \quad (22-II)$$

وتكتب دالية الطاقة على النحو التالي:

$$E(\rho) = \langle H \rangle \quad (27-II)$$

$$F_{H,K}(\rho) = \langle T + U \rangle \quad (28-II)$$

حيث:

U: كمون تفاعل الإلكترونات.

T: الطاقة الحركية للإلكترونات.

وعند إدخال تقريب هارترى نجد أن:

$$F_{H,K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (29-II)$$

حيث يمثل $G(\rho)$ الطاقة الحركية للإلكترونات مضافا إليها الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارترى.

II-1-4-3- معادلة كوهن_شام Kohn-Sham:

في سنة 1927 استطاع كوهن_وشام أن يكتب كثافة الإلكترونات كمجموع لكثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغير، للحصول على

طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بالشكل التالي [10]:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (30-II)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_0 = T + V \quad (31-II)$$

طاقة هارترى_فوك هي:

$$E_{FH} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (32-II)$$

علما أن:

T: الطاقة الحركية للجسيمات في حالة تفاعل.

V : كمون التفاعل (إلكترون- إلكترون).

V_H : كمون هارترتي.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

$V_X = V - V_H$: كمون تبادل الإلكترونات والمعروف ب:

$V_e = T - T_0$: كمون ارتباط الإلكترونات والمعروف ب:

إذن الدالية F_{FH} هي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (33-II)$$

$V_{xc} = V_X + V_C$: هو كمون (تبادل-ارتباط)

أي أن دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{XC} + V_{ext}(\rho) \quad (34-II)$$

ومنه تكون معادلة شام بالشكل التالي:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (35-II)$$

II-4-1-4. حلول معادلة كوهن_شام:

جميع الطرق المختلفة في حساب بنية عصابات الطاقة تركز مبدئياً على DFT، ويعتمد ترتيبها على استخدامها لكثافة الكمون ومدارات

كوهن_شام، الطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW التي تعتمد على مدارات كوهن_شام وبتالي دالة الموجة الأساسية هي

[11]:

$$\psi_i(r) = \sum C_{ia} \phi_a(r) \quad (36-II)$$

بحيث C_{ia} هي معاملات النشر لدالة الموجة.

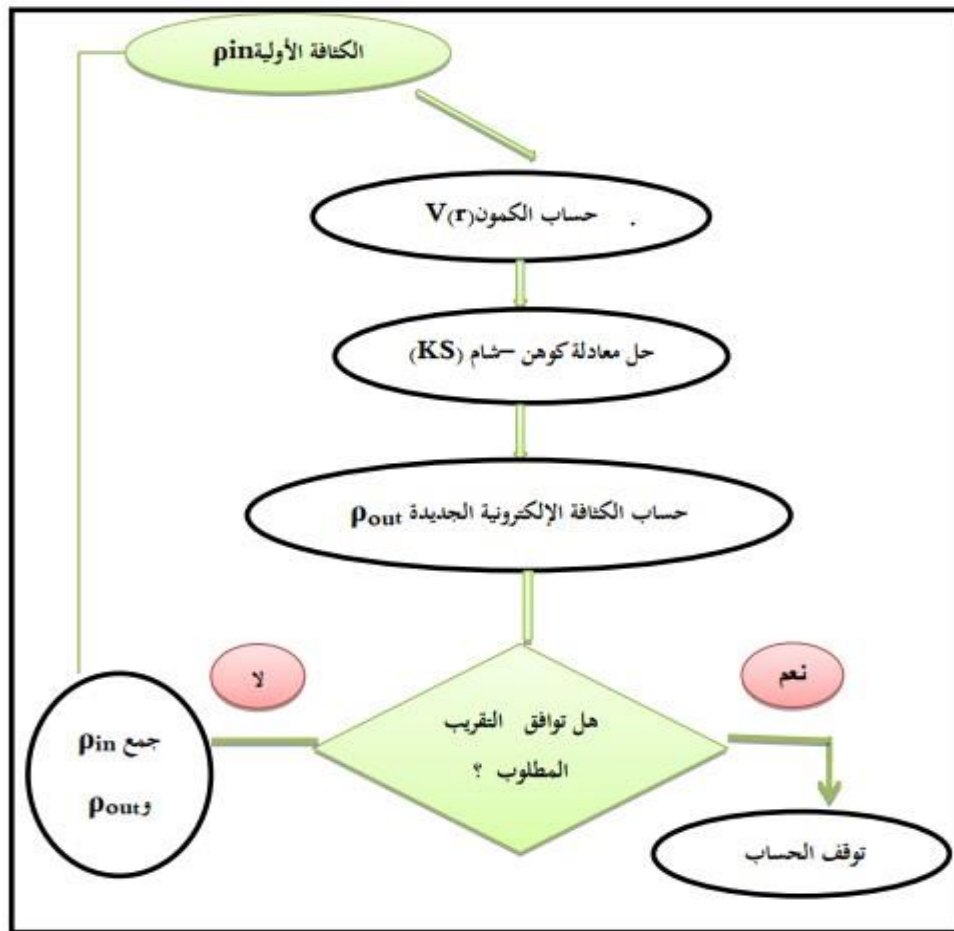
وعليه تكون حلول معادلة كوهن و شام بالشكل التالي:

$$(H - \epsilon_i)C_i = 0 \quad (37-II)$$

حيث:

H: هاملتونيان كوهن-شام.

0: مصفوفة التغطية.



الشكل (1-II): مخطط نظرية دالية الكثافة.

II-1-4-5- تقريب كثافة الموضع LDA ,Approximation of Local Density :

يعتبر تقريبا لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانسا، فتعطي طاقة تبادلية بالشكل التالي [12]:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (38-II)$$

وإذا ما أدخلنا مبدأ السبين تصبح المعادلة:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (39-II)$$

والتي يمكن تقسيمها إلى:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (40-II)$$

$$\varepsilon_x = \frac{-0,4585}{r_s} \quad \text{طاقة التبادل:}$$

$$\varepsilon_c = -\frac{0,44}{r_s+7,8} \quad \text{طاقة الارتباط:}$$

ولحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بعملية الجمع على كل المدارات كالتالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (41-II)$$

II-1-4-6- تقريب التدرج المعمم (GGA Approximation of the Generalized Gradient):

التقريب (GGA) جاء لتصحيح كثافة الموضع (LDA) المستخدم حاليا وذلك بإدخال تحسين من خلال أخذ بعين الاعتبار تغير كثافة

الإلكترونات $\rho(r)$ عبر التدرج $\nabla\rho(r)$ أي أن النتيجة المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضع (LDA) نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور

في تقريب التدرج المعمم (GGA) [14,13].

إذن طاقة التبادل - ارتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int (f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow)) dr^3 \quad (42-II)$$

حيث: $\rho\Delta(r)$ يعبر عن التدرج الكثافة الإلكترونية.

II-1-4-7- تقريب أنجل وفوسكو GGA-EV Approximation :

قام كل من أنجل وفوسكو بالبحث في العجز من أجل إيجاد أفضل صيغة لكمون (تبادل-ارتباط) والتي تكون فيها طاقة تبادل أقل، كما هو متداول أن كل من تقريبات كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) تعطي قيمة الفاصل الطاقي أقل بكثير من القيم التجريبية، وهذا لأن كلا من التقريبين لديهما شكل بسيط، بحيث لا يكفيان للحصول على صيغة حقيقية ودقيقة [17].

II-1-4-8- طريقة شبه الكمون:

في سنة 1934 عرض فرمي (Fermi) هذه الطريقة في معرضه بغية تناول دراسة الحالة الذرية للطبقات الرقيقة، والتي استعان بها في ما بعد هيلمان (Hellman) سنة 1951 عند دراسته لمستويات الطاقة للألكانات، ومن ثم إيجاد خواص أنصاف النواقل، والتي تعتبر امتدادا لطريقة (OPW) [16-18].

فتعطي الدالة K كمجموع دوال الموجه للحالات الذرية المشغولة قلبيا ϕ_K^C

$$\psi_K = \phi_K^V + \sum_C \phi_K^C \quad (43-II)$$

إذا نجد أن دالة الموجة K يمكن ان نجدها متعامدة مع كل الحالات القلبية K^C

$$\langle \phi_K^V / \phi_K \rangle = 0 \quad (44-II)$$

$$\phi_K = \phi_K^V - \sum_C \langle \phi_K^C / \phi_K^V \rangle \phi_K^C \quad (45-II)$$

ψ_K تحقق معادلة شرودينغر

$$H\psi_K = E_K\psi_K \quad (46-II)$$

بالتعويض نجد:

$$H\phi_K^V - H \sum_C \langle \phi_K^C | \phi_K^V \rangle \phi_K^C = E_K \psi_K \quad (47-II)$$

إذا:

$$H\Psi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k = E_k [\Phi_k^v + \sum_c -\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c] \quad (48-II)$$

$$H\Psi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (49-II)$$

$$V_R \Phi_K^V = \sum_C (E_K - E_K^C) \langle \Phi_K^C | \Phi_K^V \rangle \Phi_K^C \quad (50-II)$$

ومنه تكتب المعادلة 48-II على النحو التالي:

$$(H+V_R)\Phi_K^C = E_K \Phi_K^V \quad (51-II)$$

أي:

$$\left(\frac{p^2}{2M} + V_e + V_R\right)\Phi_K^V = E_K \Phi_K^V \quad (52-II)$$

حيث: V_R كمون التنافر الموجب.

II-2-1- تعريف برنامج Siesta:

هو اختصار لـ (Spanish Initiative for Electronic with Thousands of Atoms)

المبادرة الاسبانية للمحاكاة الإلكترونية مع آلاف الذرات، وهو برنامج لإجراء حسابات هيكلية إلكترونية فعالة، ومحاكاة الجزيئية للجزيئات والمواد الصلبة، حيث كتب بواسطة لغة فورتران 21، ويستخدم في نظرية دالية الكثافة لتحديد الخصائص الفيزيائية للمجموعات من المعادن [15،16]

II-2-2- أهم خصائص برنامج Siesta:

يعتمد هذا البرنامج على عدة خصائص منها [17]:

- يستخدم هذا البرنامج طريقة كوهن-شام التابع لنظرية دالية الكثافة و وفق تقريب التدرج المعمم (GGA) التدرج المحلي (LDA).
- يركز في استخدامه على الشروط الحدية الدورية.

- يتم استخدام البرنامج وإجراء الحسابات إما على التوازي أو التسلسلي، وذلك يكون ضمن حواسيب لها قدرة مناسبة.
- يستخدم هذا البرنامج الكمون الزائف غير المحلي ل (Kleinman-Bylander) الذي تم إنشاؤه من قبل برنامج آخر يدعى ATOM

II -2- 3- استخدامات برنامج Siesta:

تتمثل استخدامات البرنامج في النقاط التالية [18]:

- إجراء عمليات الاسترخاء للبنى، وذلك من أجل الحصول على الأكثر استقرارا.
- إجراء عملية التحريك الجزئي عند درجة حرارة ثابتة.
- حساب الطاقة الكلية للنظام المدروس.
- حساب مؤثر الإجهاد.
- حساب الكثافة الإلكترونية.
- حساب عزم ثنائي الأقطاب.
- حساب كثافة الحالات.
- حساب بنية عصابات الطاقة.
- حساب ثوابت الخلية الأولية.

II -2- 4- طريقة العمل بالبرنامج:

يتطلب برنامج Siesta التعرف بعدة معطيات مهمة تتعلق بالنظام المدروس وهي كالتالي [20، 21]:

1. التعرف بالخلية الأساسية المكونة للنظام.
2. تحديد المواقع الذرية الابتدائية لذرات الخلية الأولية.
3. اختيار القاعدة المتعلقة بكل مدار.
4. اختيار دراسة الأنظمة وهي في حالة استقطاب باستعمال القاعدة البسيطة المستقطبة أو الثنائية المستقطبة.

5. إدراج طاقة الشبكة أو التقسيمات الموجودة في منطقة بريلوين الأولى والتي تعطي حلا لمعادلة كوهن - شام.

6. تحديد نوع التقريب المستخدم LDA أو GGA.

7. اختيار شبه الكمون المستعمل في إطار تقريب التدرج المعمم من اجل حساب الكثافة الإلكترونية عند نفس التقريب، والتقريب

الذي سنستخدمه نحن هو تقريب التدرج المعمم (GGA) لـ Perdew-Burke-Ernzerh

مراجع الفصل الثاني:

- [1] صندالي زهية " دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد الذهب Au_n والبلاتينيوم Pt_n ($n=2-10$) "مذكرة
 ماستر. جامعة قاصدي مرباح ورقلة. 9108.
- [2] بري السعدي " مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل X_2 GdIn)X= Au, Ag, Cu). مذكرة دكتوراه. جامعة
 سطيف.
- [3] M. Born and J. R. Oppenheimer, Zur Quanttheorie der Moleculen .
 Ann .Phys.87 (20) (1927) Pages 457-.484
- [4] D.R.Hartree, The Wave Mechanics of an Atom With a Non-Coulomb Central
 Field. Part I.Theory and Methods . Proc . Combridge philos. Soc. 24 (1) (1928)
 pages 89110.
- [5] V.Fock , Naherungsmethode zur Losung des
 quantenmechanischen
 Mehrkorperproblems . Z. phys. 61 (1-2) (1930) Pages 126-148 .
- [6] K.Schwarz , Density functional theory (DFT) an the concepts of the augmented
 plan-wave plus local orbital (L) APW +lometod , Institute for material chemistry,
 2010 .

- [7] L.H.Thomas, The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (5) (1927) Pages 542-.845
- [8] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente.Z.Phys. 48 (1-2) (1928) Pages 73-79 .
- [9] P. Hohenberg and W .Kohn, Inhomogeneous Electron Gas.Phys . Rev.B136 (3B) (1964) Pages 864-871.
- [10] L . J. Sham and W . Kohn, One-particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. Phys. Rev. 145 (2) (1966) Pages.
- [11] S. Cottenier, Density Functionl Theory and the Family of (L) APW-methods : a step-by-step introduction.version 1.05. August 6 (2004).
- [12] J. P. Perdew and W . Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B45 (23) (1992) Pages 13244-13249.
- [13] J. P. Perdew, S . Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77 (18) (1996) Pages 3865-3868 .
- [14] Z .Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids. Phys .Rev. B73 (23) (2006) Pages 235116-1-235116-6 .

[15] بن كريمة بمينة " دراسة الخصائص البنوية والإلكترونية لعناقيد المعادن النبيلة Ag_n و Au_n ($n=2-9$) المتوضعة على سطح نصف ناقل ZnO(0001).مذكرة دكتوراه.جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

- [16] H. Hellann and W. Kassatotschkin, Die metallische Bindung nach dem kombinierten Naherungsverfahren. Acta Physicochim. 5 (1936) pages 23–44.
- [17] C. Herring, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. Phys. Rev. 57 (12) (1940) Page 1169.
- [18] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. Phys. B14 (2) (1976) Page 556 .
- [19] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera and P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, the siesta method for ab ignition order $-N$ materials simulation. J. Phys. Condens. Matter. **14** (11) (2002) pages 2745–.9772
- [20] J. L. Rivail, Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes (InterEdition/CNRS Editions. Chap 4 (1994).

[21] دحيلي عفاف_بوخطة حفصة " دراسة توضع العنقودين و $Cu_3 Pt_3$ على السطح ZnO-O. مذكرة ماستر. جامعة

قاصدي مرياح ورقلة.

الفصل الثالث:

النتائج و المناقشة

III - مقدمة:

إن طرق المحاكاة و الحسابات النظرية تتيح لنا التنبؤ بالبنية البلورية و الخواص الإلكترونية للأجسام الصلبة بشكل عام . يتضمن هذا الفصل مناقشة و عرض النتائج الحسابية لحساب الخصائص البنيوية و الالكترونية لأكاسيد النحاس Cu_2O و باستعمال برنامج *siesta*, الذي يعتمد على النظرية الدالية للكثافة التابعة (DFT) مما يسمح بتوقع الوظائف الأساسية للالكترونات و كثافته في الشبكة الفضائية الحقيقية في بنية المادة , و كذلك يجعل من الممكن تحسين البنيات بواسطة cg (التدرج المترابط). يعبر عن الكترونات القلب بالكمونات الزائفة ، كما يقوم بحل المعادلات لجسيمة بواسطة تركيبة خطية للمدارات الذرية (LCAO) ، و كذلك من استعماله في استرخاء البنية الجزئية أو الذرية ، كما يعتمد على تقريبات الكثافة المحلية (LDA) و الدوال التدرج المعمم (GGA) .

III-1-- دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لأكسيد النحاس Cu_2O :**III-1-1- الخصائص البنيوية:**

نتطرق في هذا الجزء إلى استخدام بعض الوسائط المحددة في برنامج *Siesta* و التي تعمل على تحديد البنية الهندسية لأكسيد النحاس . يعتمد هذا البرنامج على بعض المقادير الفيزيائية المتمثلة في طاقة التقسيم E_c و النقاط k في منطقة بريلوان الأولى باستعمال نظرية الدالية للكثافة التابعة .

```

SystemLabel      cu2o
NumberOfAtoms    6
NumberOfSpecies  2

%block ChemicalSpeciesLabel
  1 29 Cu
  2 8  O
%endblock ChemicalSpeciesLabel

LatticeConstant  1 Ang
%block LatticeParameters
  4.236  4.236  4.236  90.0 90.0 90.0
%endblock LatticeParameters

AtomicCoordinatesFormat  NotScaledCartesianAng

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
  0.00  0.00  0.00  1
  2.11  2.11  2.11  1
  3.17  1.05  1.05  2
  1.05  3.17  1.05  2
  3.17  3.17  3.17  2
  1.05  1.05  3.17  2
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

MeshCutoff      150.0 Ry
PAO.BasisSize   DZP
MaxSCFIterations 300
DM.Tolerance     5.d-4
DM.NumberBroyden 4
DM.NumberPulay  1
DM.MixingWeight  0.05
SolutionMethod  diagon
XC.functional    GGA
XC.authors       PBE

%block kgrid.MonkhorstPack
  13 0 0 0.
  0 13 0 0.
  0 0 13 0.
%endblock
AtomicFormat Ang

%block ProjectedDensityOfStates
  -20.00  +20.00  0.500  500  ev
%endblock ProjectedDensityOfStates

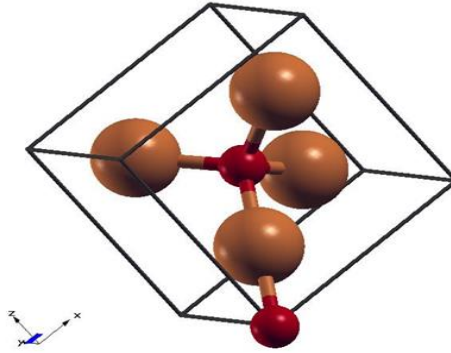
```

الشكل 3-1 : صورة لملف fdf

III-1-1-1- البنية الهندسية للخلية الأساسية :

لادراج بنية الخلية الأساسية نكتب احداثيات Cu_2O في ملف و نسميه ($\text{Cu}_2\text{O}.xsf$) باستعمال xcrystal

نتحصل على الشكل التالي:



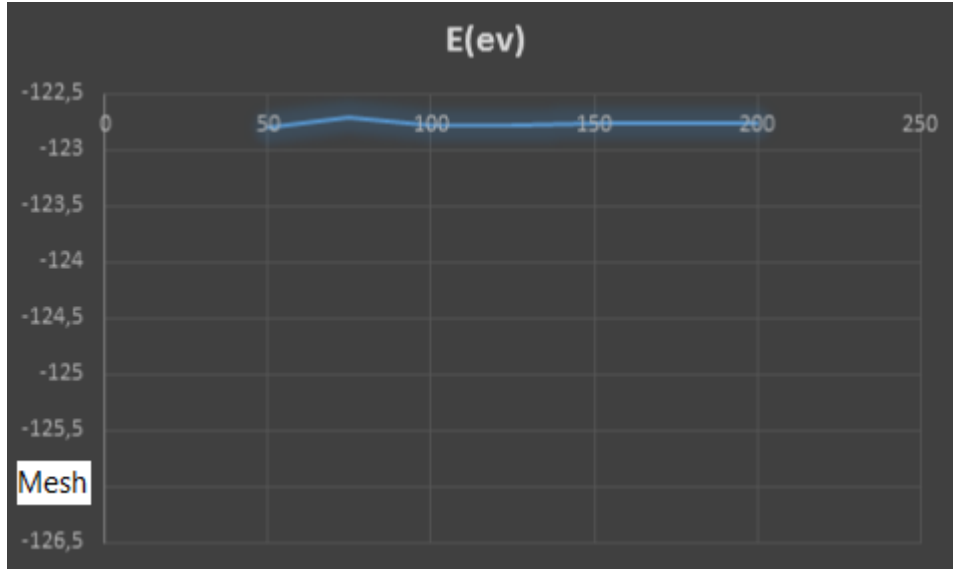
الشكل 3-2: بنية خلية أساسية

III-1-1-2- تقارب طاقة التقسيم (Mesh cut):

ترتبط طاقة التقسيم بالطاقة الحركية للإلكترونات فهي اذن تتركز على دوال الموجة المعبرة عنها في البنية البلورية ، في هذه المرحلة نقوم

بتغيير قيم Mesh cut في المعطيات الأولية للبرنامج من أجل حساب قيم الطاقة الكلية و رسم منحنى الطاقة بدلالة قيم Mesh

. cut



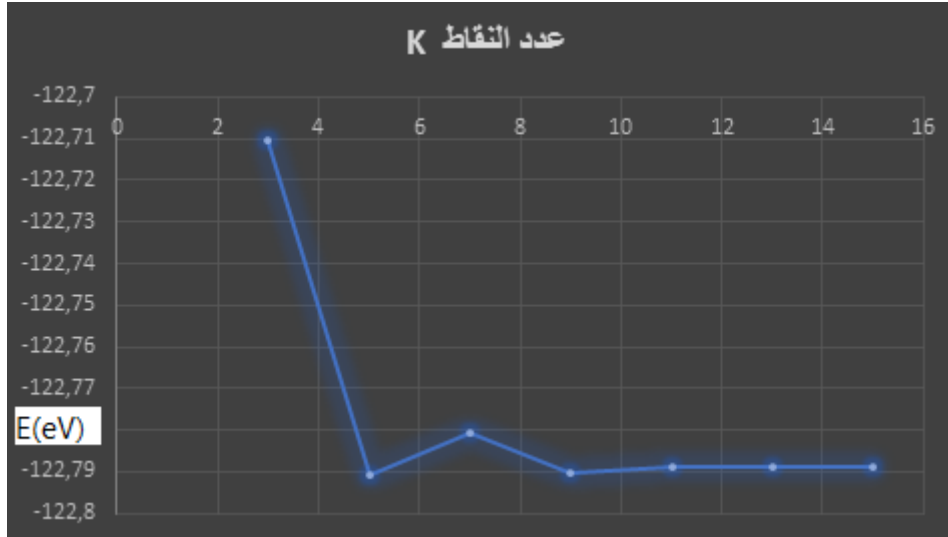
شكل 3-3: تقارب الطاقة بدلالة Mesh cut

تثبت الطاقة الحركية بدلالة طاقة التقسيم عند 100 و نختار في عملنا هذا 150.

III-1-1-3- تقارب قيمة النقاط K:

تعرف بعدد النقاط في منطقة بريلوان المستعملة لتقسيم هذه المنطقة في الفضاء العكسي و حساب مختلف المقادير الفيزيائية بطريقة DFT . تقدر النقاط K على طول المحاور *a و *b و *c مع إعطاء ثلاث قيم توافق المقادير الفيزيائية في المعطيات الأولية من أجل الحساب في برنامج Siesta.

نثبت قيمة الطاقة الحركية ($E_c=150$ Ry) في المعطيات الأولية ، نقوم بتغيير قيم النقاط k من 13 الى 15 في كل قيمة نقوم بحساب الطاقة الكلية لرسم منحنى الطاقة بدلالة النقاط K .

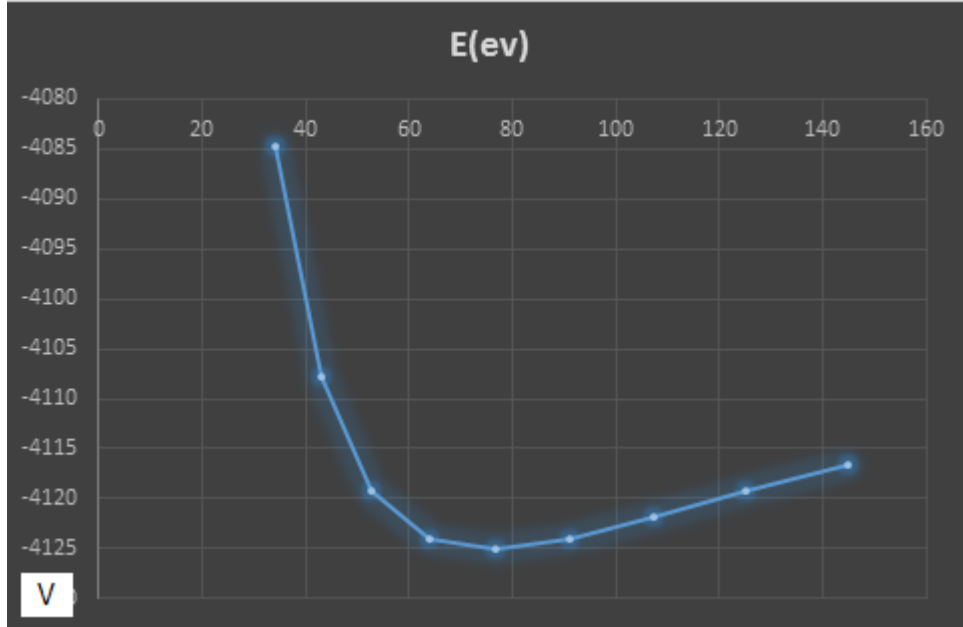


الشكل 3-4: منحنى الطاقة بدلالة نقاط K

نتحصل على منحنى الشكل تأخذ قيمة (13) في الحسابات المولية و ذلك أن المنحنى يثبت ابتداءً من قيمة (9) .

III-1-1-3- حساب ثابت الشبكة a و الانضغاطية β :

ان تقارب الطاقة الحركية (Mesh cut) و عدد النقاط K ليست كافية لاعطاء قيمة أصغرية للطاقة الكلية للنظام ، و بالتالي نقوم بتعيين قيمة ثابت الشبكة بتغيير قيمة ثابت الشبكة في المعطيات الأولية و نحسب الطاقة الكلية للنظام بالبرنامج (Siesta). نثبت قيم طاقة التقسيم و قيمة النقاط k و نقوم بحساب الطاقة الكلية عند كل قيمة لثابت الشبكة ، و نرسم المنحنى الموافق لها بدلالة V حيث $a^3=v$.



الشكل 3-5: منحنى الطاقة بدلالة V

باستخدام علاقة **Birch-Murnaghan** للحالة ، نعين ثابت الأنضغاطية β مع حجم معين للخلة الأساسية ، تقدم هذه العلاقة تقريبات للتحويلات الديناميكية الحرارية .

يتم حساب كلا الثابتين السابقين بعملية التطابق بين المنحنيين .

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}, \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$a_{thé} = 4.236 \text{ \AA}$$

نتحصل على

$$\beta_{thé} = 120 \text{ Gpa}$$

مع مقارنتها مع قيمة تجريبية $\beta = 123 \text{ Gpa}$ [3]

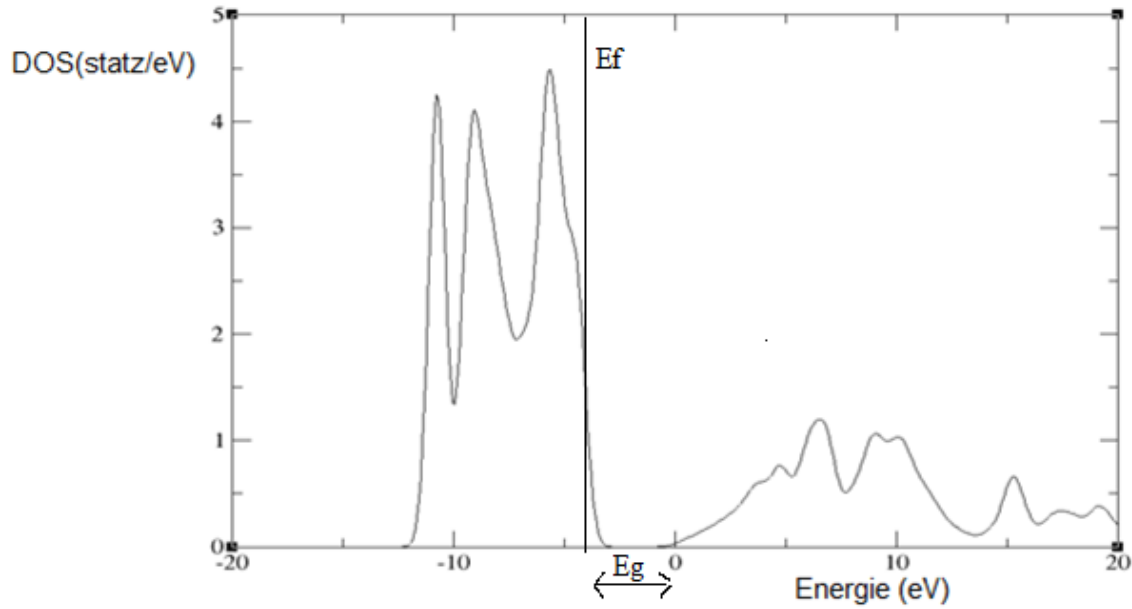
نجد تقارب بينها و بين القيمة النظرية المتحصل عليها .

III-1-2- الخواص الإلكترونية:

III-1-2-1- كثافة الحالات DOS:

كثافة الحالات (DOS) هو مقدار فيزيائي مهم , بواسطته نفهم الحالات الالكترونية في المادة , و تأثيرها على الخواص الفيزيائية , تسمح لنا كثافة الحالات في التعرف على أغلب خواص النقل الالكتروني , و يمكن من خلالها معرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة و انتقال الشحنة عبر المدارات . نجد قيمة النطاق الممنوع E_g من 1.8 إلى 2.1 eV و القيمة النظرية المتحصل عليها [3].....

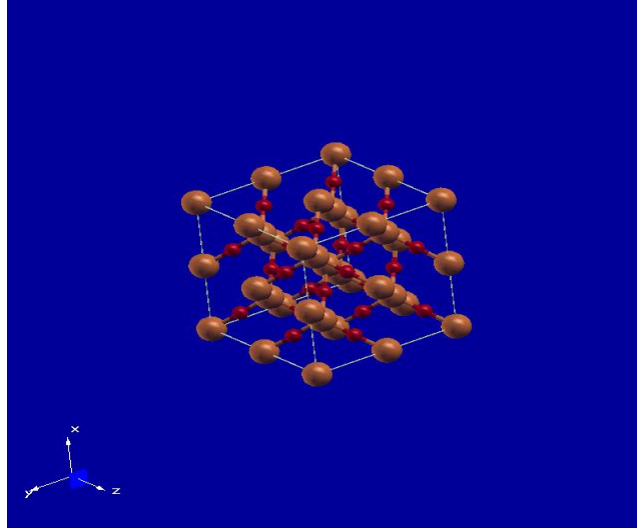
$$E_g = 1.9 \text{ eV}$$



الشكل 3-6 منحنى الطاقة بدلالة كثافة الحالات

III-2- الخواص الإلكترونية لبلورة فائقة $2 \times 2 \times 2$:

III-2-3- بنية الخلية $2 \times 2 \times 2$:



الشكل 3-7 : بنية البلورة 2x2x2

III-2-2- - كثافة الحالات الكلية DOS و الجزئية PDOS :

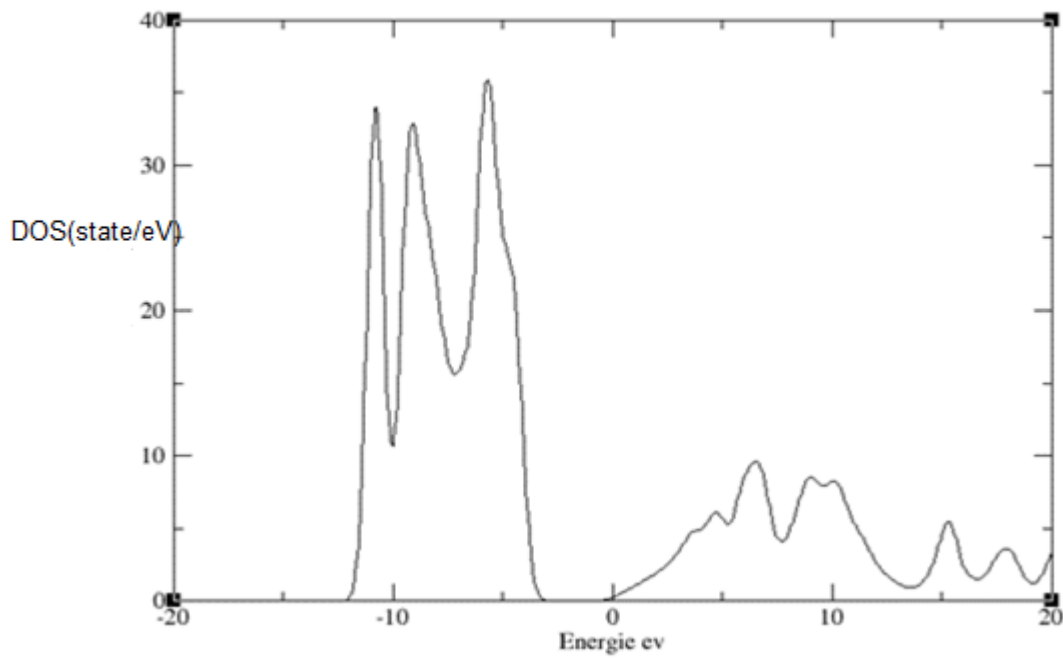
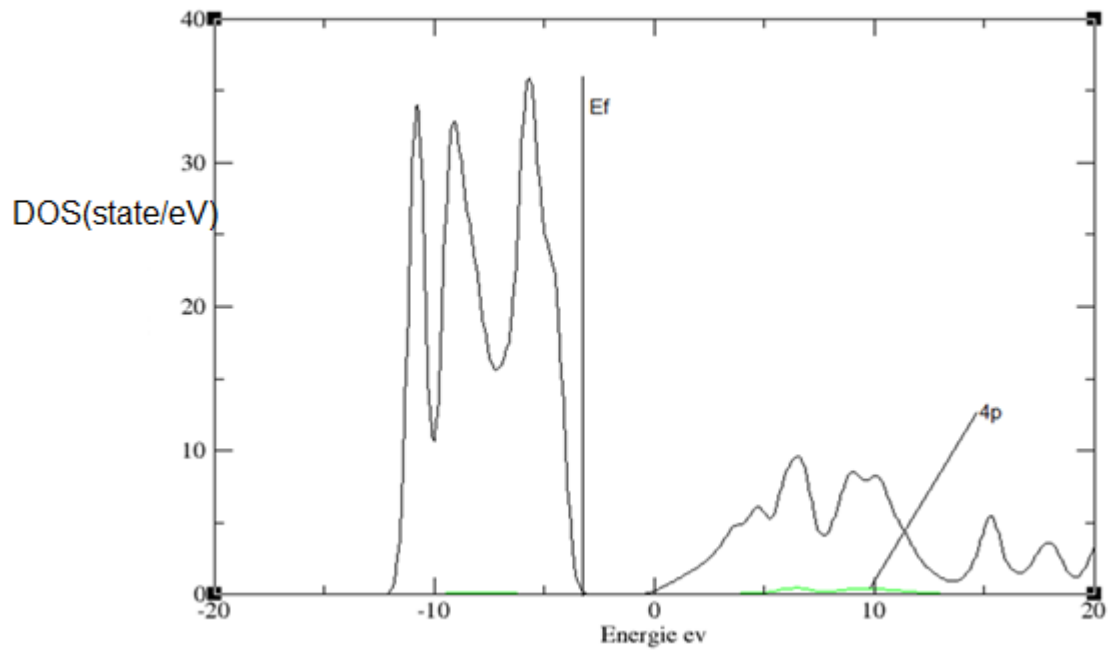
كثافة الحالات الجزئية PDOS تسمح بمعرفة طبيعة الروابط بين الذرات من ناحية تغيرات المدارات الذرية , حيث كثافة الحالات الإلكترونية تعرف بسلوك المدارات (s .p....), و لحسابها نستعمل التعليمات التالية :

```

wah@prphys:~/Cu$ fmpdos
Input file name (PDOS):
cu.PDOS
Output file name :
cu-PDOS-4p.dat
Extract data for atom index (enter atom NUMBER, or 0 to select all),
or for all atoms of given species (enter its chemical LABEL):
Extract data for n= ... (0 for all n ):
Extract data for l= ... (-1 for all l ):
Extract data for m= ... (9 for all m ):

```

لنتحصل على PDOS لكل مدار على النحو التالي مقارنة مع رسم DOS



الشكل 3-8: منحنى كثافة الحالات الكلية و الجزئية

III-3- الخصائص الإلكترونية بعد الإنخلاع :

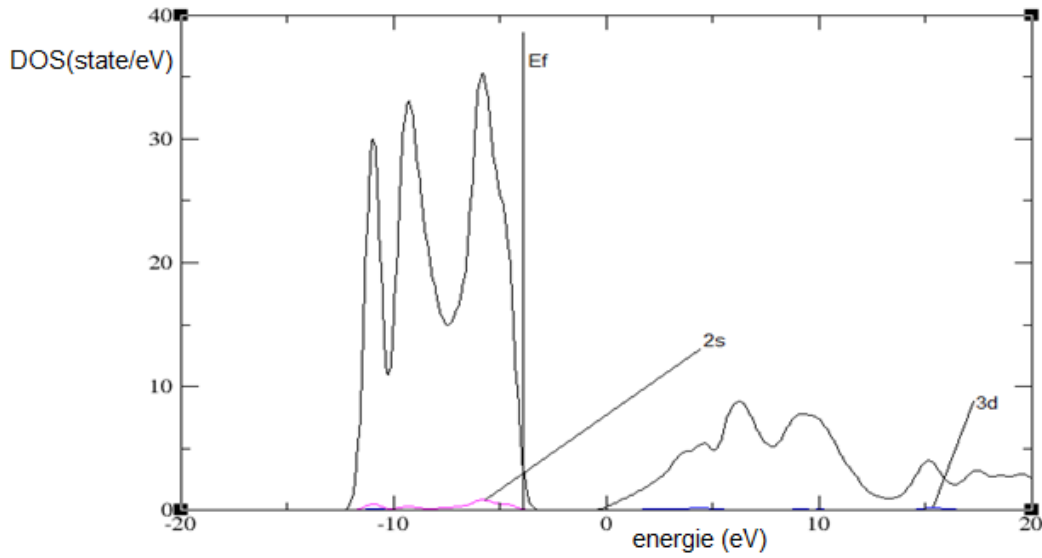
لمحاكاة الخصائص الإلكترونية نقوم بنزع ذرة نحاس و ذرة أكسجين .

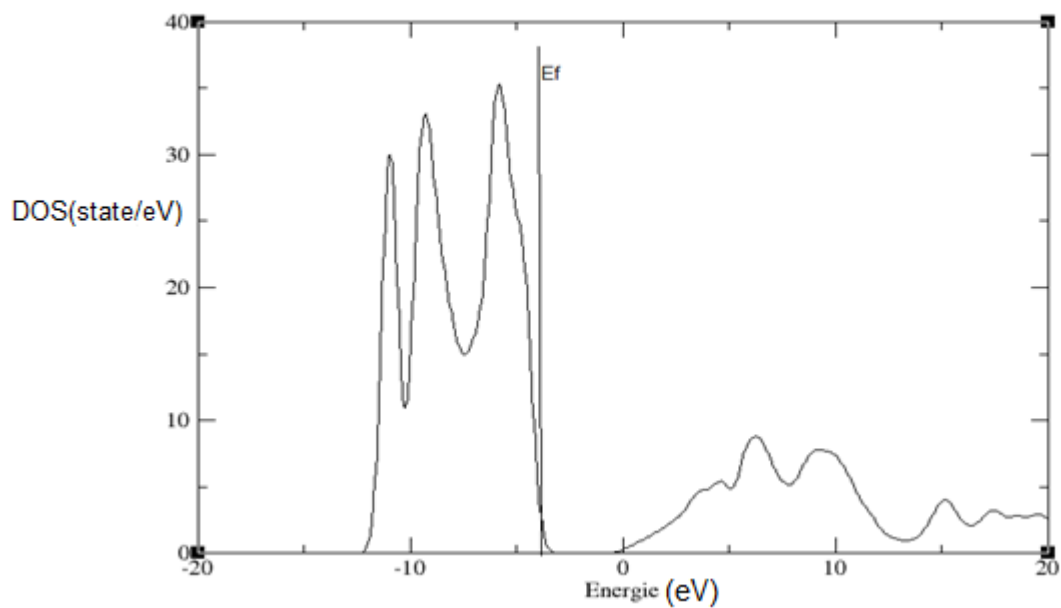
III-3-1- بعد نزع ذرة نحاس :

❖ بنية الخلية الفائقة ناقص ذرة نحاس $2 \times 2 \times 2$:

a

❖ كثافة الحالات الكلية DOS و الجزئية PDOS:

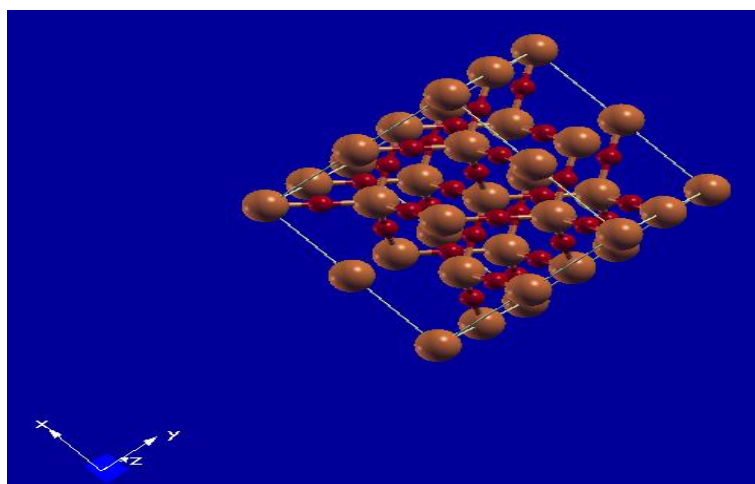




الشكل 3-10: منحنى كثافة الحالات الكلية و الجزئية

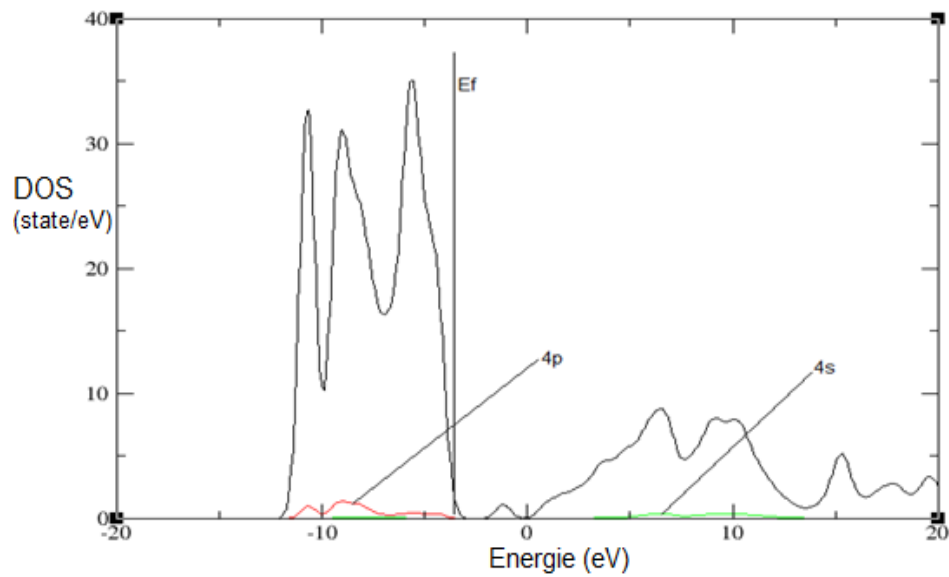
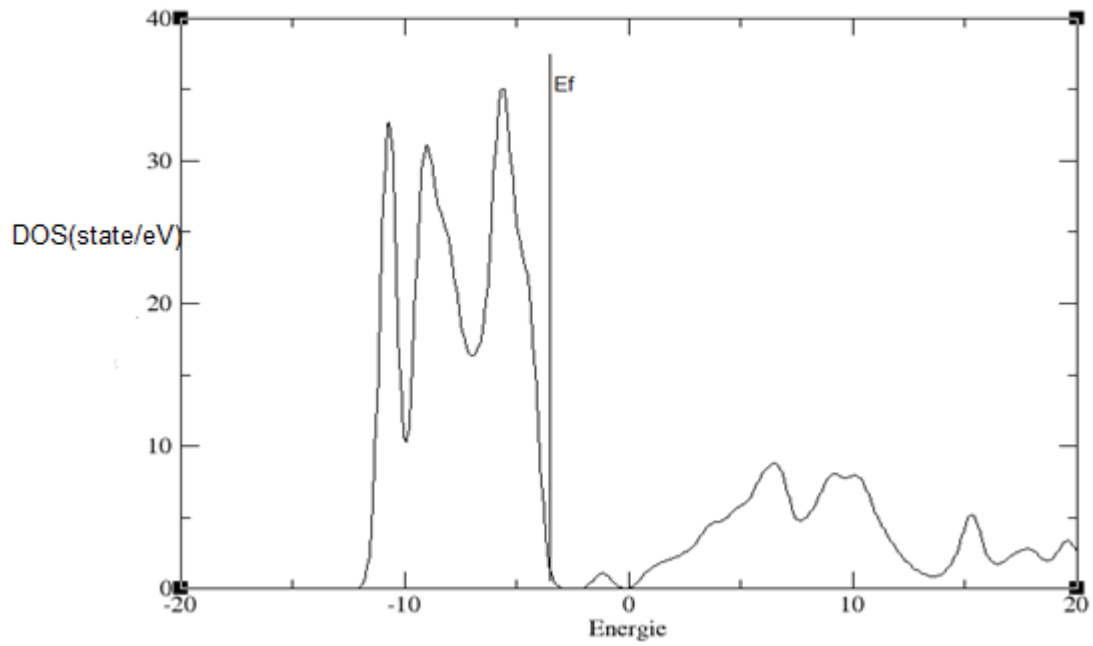
III-3-2- بعد نزع ذرة أكسجين :

❖ بنية الخلية الفائقة ناقص ذرة أكسجين $2 \times 2 \times 2$:



3-11: بنية بلورة منزوعة ذرة الأكسجين

❖ كثافة الحالات الكلية DOS والجزئية PDOS:



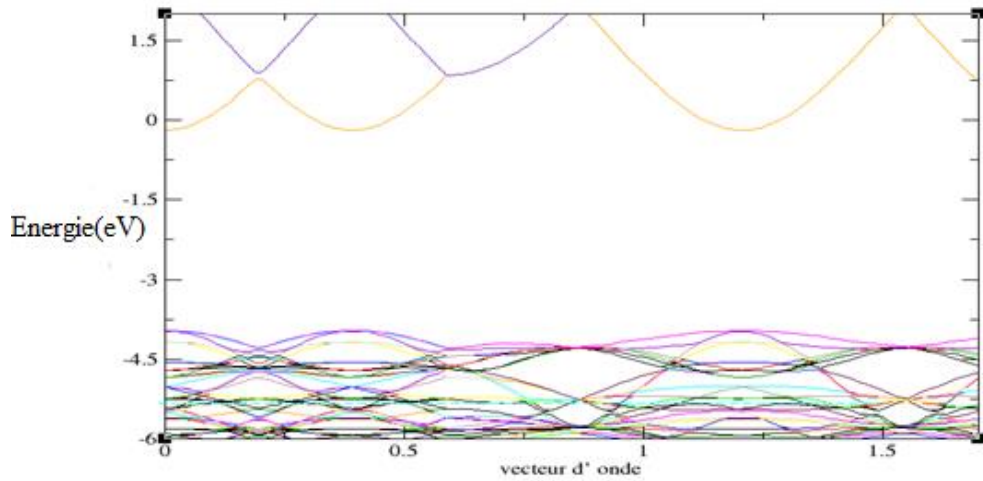
12-3: منحنى كثافة الحالات الجزئية و الكلية

III-4- بنية عصابات الطاقة :

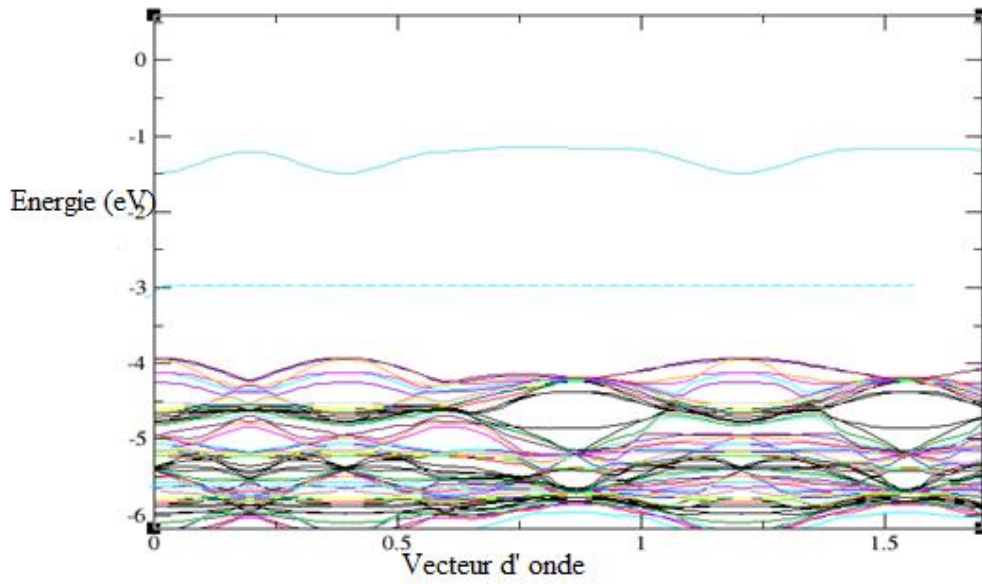
تعتمد الخواص الفيزيائية للبلورات على مخططات عصابة الطاقة للإلكترونات ، حسب نموذج بور للذرة المعزولة فإن المستويات الطاقة تكون مفرغة ، يفصلها فاصل طاقة يتغير بين مستوى و آخر ، في المواد الصلبة تكون الذرات متقاربة كفاية مما يؤدي إلى تفاعلها مع بعضها ، في هذه الحالة فإن كل مستوي طاقة في الغلاف الخارجي ينقسم على نفسه إلى عدة مستويات طاقة مكونا حزما طاقة متميزة تسمى عصابات الطاقة ، نسمي عصابة التكافؤ آخر عصابة ممتلئة كليا بالإلكترونات نسمي عصابة التي تعقبها مباشرة عصابة النقل ، و نسمي فاصل الطاقة الفجوة الطاقة E_g .

نجد في المواد العازلة و نصف ناقلة عصابة التكافؤ تكون مشغولة كليا بالإلكترونات ، بينما عصابة النقل تكون فارغة و يمكننا التفريق بين المواد العازلة و النصف الناقلة عن طريق فاصل الطاقة بينهما و التي تكون أكبر في العوازل منها في أنصاف النواقل

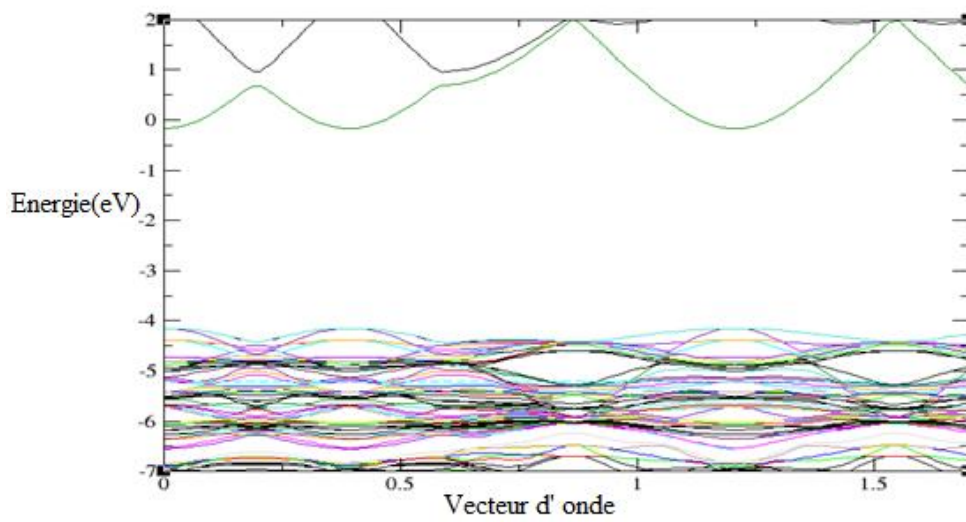
- بعد نزع ذرة نحاس و ذرة أكسجين من أكسيد النحاس الذي يعتبر نصف ناقل , نسعى إلى معرفة خصائص بنية عصابات الطاقة للمادة المتحصل عليها :



الشكل 3-13: منحنى بنية عصابات الطاقة



الشكل 3-14: منحني الطاقة بنية عصابات الطاقة بدلالة شعاع الموجة عند نزع ذرة أكسجين



الشكل 3-15: منحني بنية عصابات الطاقة بدلالة شعاع الموجة عند نزع ذرة نحاس

- نلاحظ أن مستوي داخل نطاق التكافؤ أي أنه نصف ناقل منحط ذو نطاق مباشر , في حالة البلورة كاملة النطاق الممنوع

$$E_g=3.7 \text{ eV} \text{ أما عند نزع ذرة نحاس نجد } E_g=4.2 \text{ eV}, \text{ و عند نزع ذرة أكسجين نجد } E_g=3.4 \text{ Ev}$$

III. 4. الخصائص الضوئية:

أثبتت دراسة الخصائص الضوئية للمواد الصلبة أنها طريقة تمكننا من فهم الخصائص الإلكترونية للمواد .
كفجوات الطاقة، حركة الإلكترونات بين شرائطها وذلك بتحليل الظواهر الطيفية المتمثلة في الامتصاص، الانعكاس، الانكسار والنفاذ.

يمكن معرفة الخواص الضوئية للمادة بمعرفة دالة السماحية:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (2. \text{ III})$$

مع $\varepsilon_1(\omega)$ الجزء الحقيقي يمثل انتشار الضوء داخل المادة .

$\varepsilon_2(\omega)$ الجزء التخيلي يمثل امتصاص المادة الضوء.

يحسب الجزء التخيلي بالعلاقة الآتية [4]:

$$(6. \text{ III}) \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3K \sum_{mn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)[1 - f(kn')] \delta[E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega]$$

\hbar : ثابت بلانك

ω : تواتر الفوتون $\hbar\omega$: طاقة

الفوتون

$|\langle kn|p|kn' \rangle|$: عناصر المصفوفة لعزوم ثنائي القطب pn و kn' :

هما الحالة الابتدائية و النهائية

$f(kn)$ هي دالة توزيع فارمي،

احتمالية الانتقال من الحالات kn لشريط التكافؤ نحو الحالات kn' لشريط النقل. : $| \langle kn | p | kn' \rangle |^2 f(kn)[1 - f(kn')]$

مع p هي القيمة الأساسية لتكامل كوشي.

$$\delta[E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega]$$

دالة ديراك.

اما الجزء الحقيقي يحسب عن طريق الجزء التخيلي وذلك بعلاقة كرامر - كرونيج [6,5] :

$$(7. III) \quad \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}$$

تتيح معرفة الأجزاء الحقيقية والخيالية لدالة السماحية إلى إمكانية حساب الثوابت الضوئية المهمة باستخدام العلاقات التالية [2 - 1] :

ثابت الانعكاسية $R(\omega)$

$$(8. III) \quad R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon(\omega)^{0.5} - 1}{\varepsilon(\omega)^{0.5} + 1} \right|^2$$

معامل الانكسار $n(\omega)$

$$(9. III) \quad n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2}$$

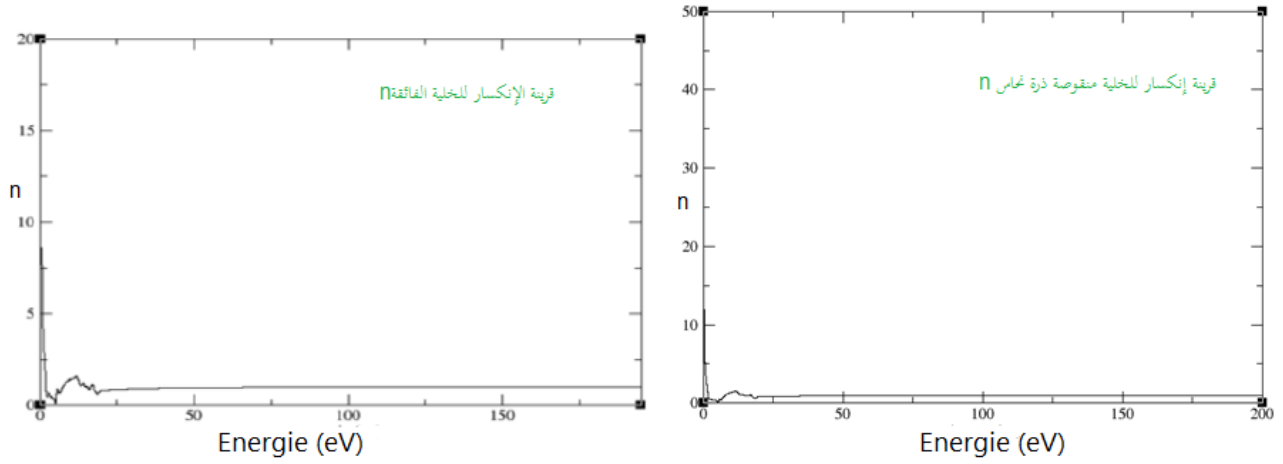
معامل الخمود $k(\omega)$

$$(10. III) \quad k(\omega) = - \left[\frac{\varepsilon_1}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2}$$

, معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$

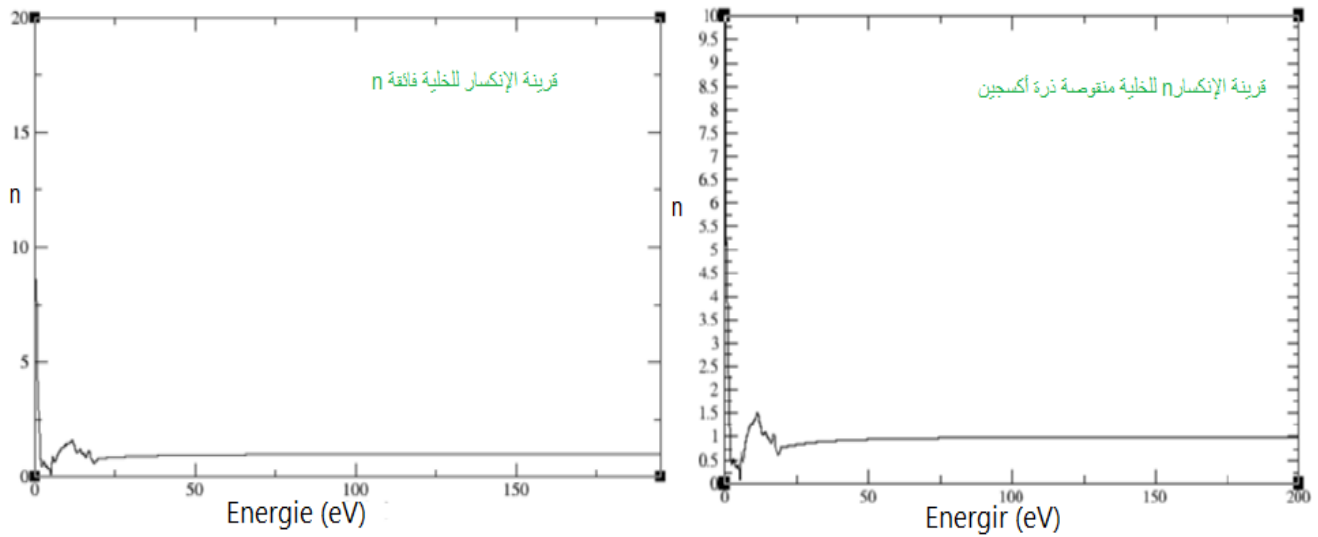
$$(11. III) \quad \alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega) \cdot \omega}{c \cdot n}$$

III.1.4. قربة الإنكسار n:



الشكل 3-17: منحنى قربة الانكسار لخلية فائقة و لخلية فائقة منقوصة ذرة نحاس

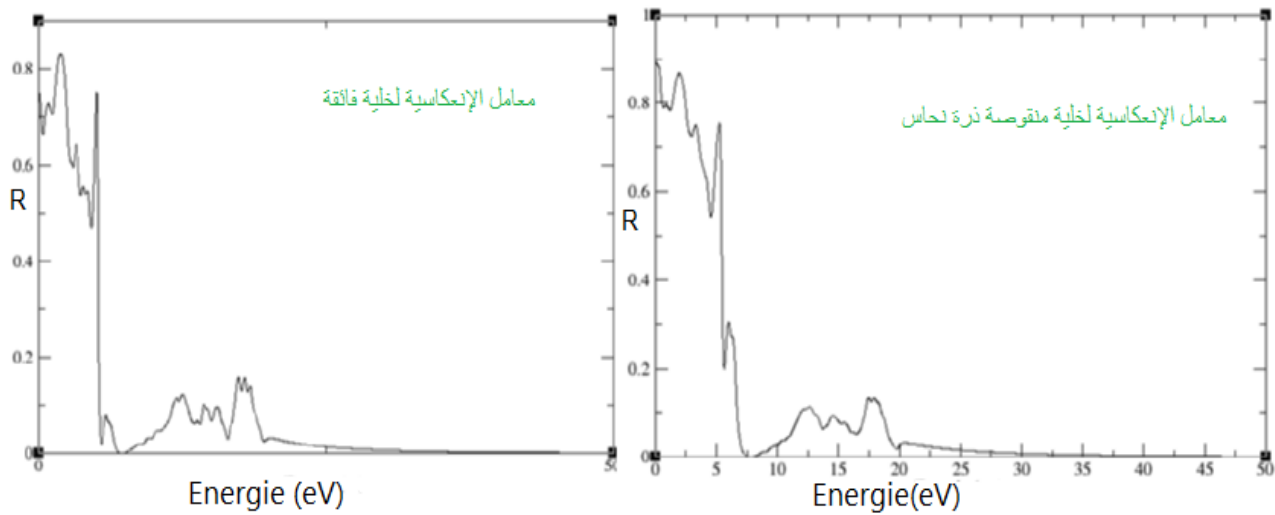
- نلاحظ أن قيمة الأعظمية لمعامل الإنكسار تكون عند 0 eV. حيث تصل قيمة الإنكسار إلى 17.5 في الخلية الفائقة و 12.5 في الخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس ثم تنخفض بعد ذلك .



الشكل 3-18: قربة الانكسار لخلية فائقة و لخلية فائقة منقوصة ذرة أكسجين

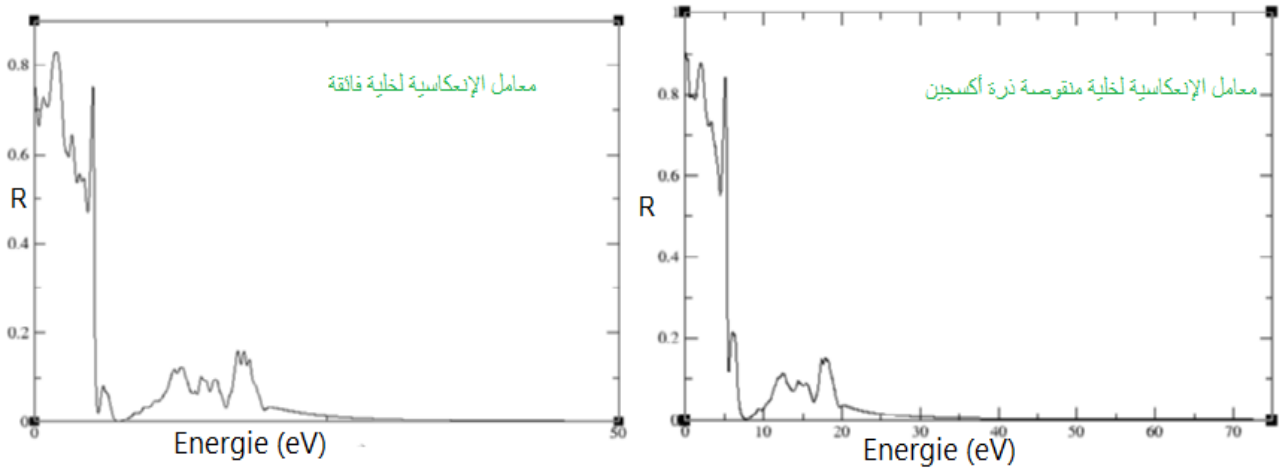
- نلاحظ أن قيمة الأعظمية لمعامل الإنكسار تكون عند 0 eV . حيث تصل قيمة الإنكسار إلى 17.5 في الخلية الفائقة و 10 في الخلية الفائقة منقوصة ذرة أكسجين ثم تنخفض بعد ذلك .
- قيمة الأعظمية لمعامل الأنكسار تكون كبيرة عند الخلية الفائقة لتتقص بعدها في الخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس ثم تكون أصغر في الخلية الفائقة منقوصة ذرة أكسجين .

III. 4. 2. معامل الإنعكاسية :



الشكل 3-19: منحنى معامل الإنعكاسية لخلية فائقة و خلية فائقة منقوصة ذرة نحاس

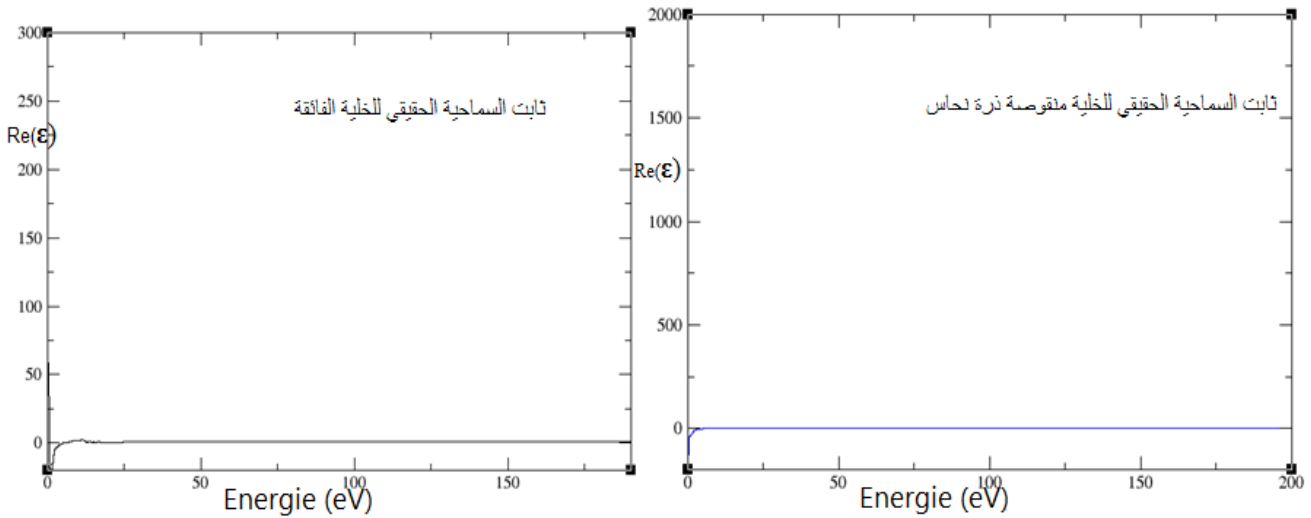
- نلاحظ أن قيمة الأعظمية لمعامل الإنعكاسية تكون في المجال بين 5 eV - 0 eV . حيث تصل قيمة الإنعكاس إلى 0.83 في الخلية الفائقة و 0.9 في الخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس عند قيمة الطاقة 2.5 eV .



الشكل 3-20: منحنى معامل الانعكاسية بدلالة الطاقة للخلية الفائقة منقوصة ذرة أكسجين

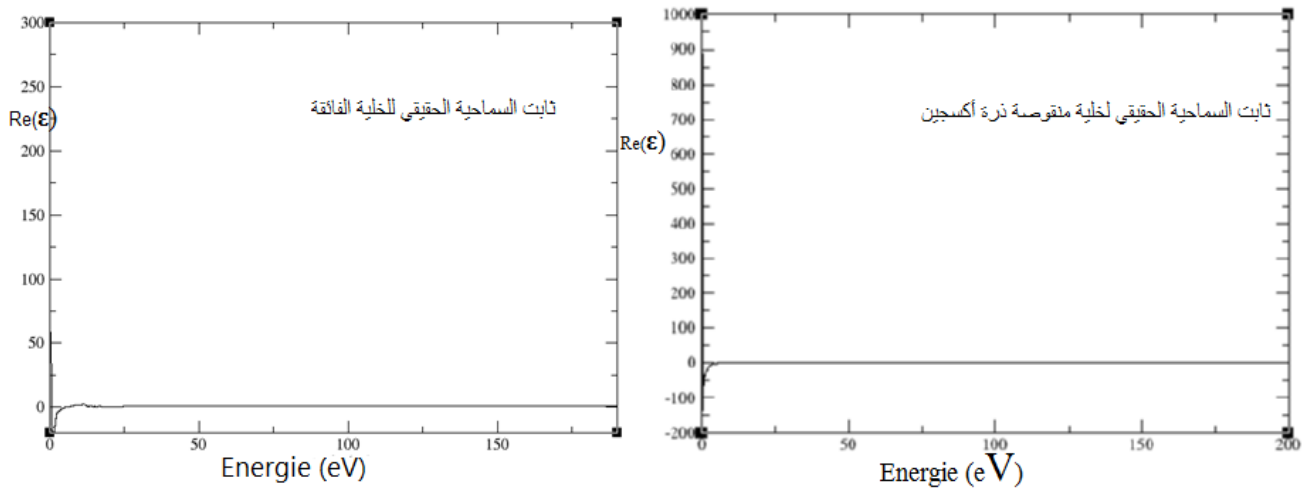
- نلاحظ أن قيمة الأعظمية لمعامل الانعكاسية تكون في المجال بين $5 \text{ eV} - 0$. حيث تصل قيمة الانعكاس إلى 0.83 في الخلية الفائقة و 0.9 في الخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس عند قيمة الطاقة 2.5 eV .
- تتساوى القيمة الأعظمية لمعامل الانعكاسية في الخلية الفائقة منقوصة ذرة أكسجين و الخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس عند 0.9 بينما تكون أقل في الخلية الفائقة التامة .

III. 4. 3. ثابت السماحية الحقيقي ϵ :



الشكل 3-21: منحنى ثابت السماحية الحقيقي بدلالة الطاقة

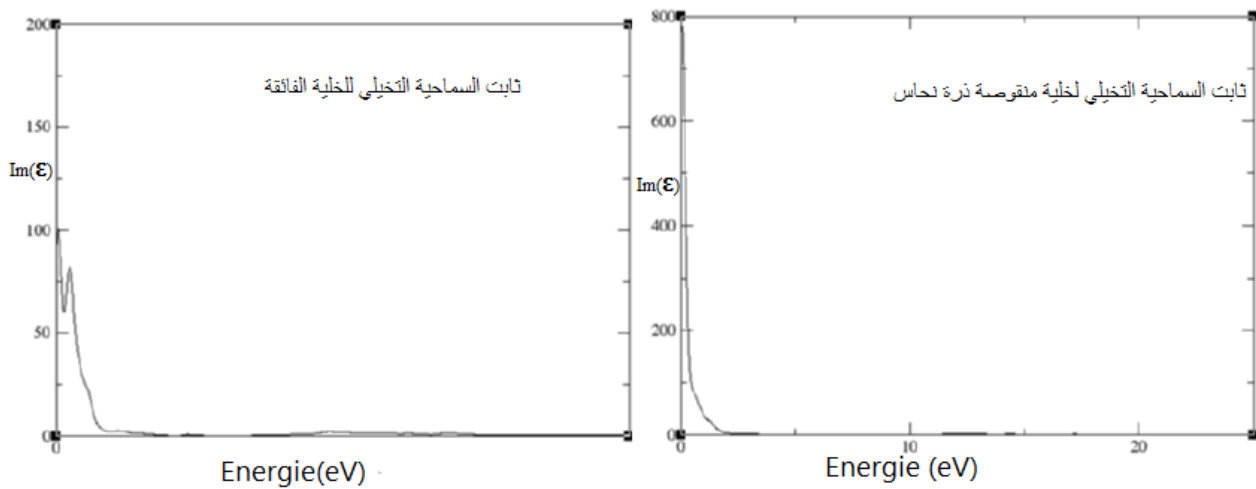
- حيث نلاحظ ثابت السماحية الحقيقي متساوي في الخلية الفائقة و في الخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس و يساوي 0 .



الشكل 3-22: منحنى ثابت السماحية الحقيقي للبلورة منزوع ذرة أكسجين

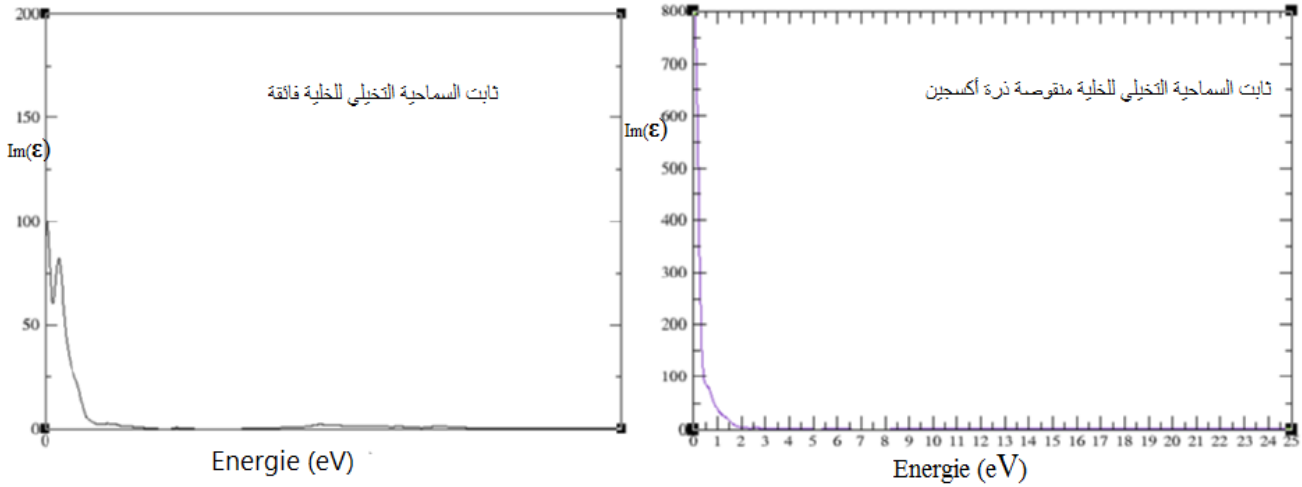
- حيث نلاحظ أن ثابت السماحية الحقيقي متساوي أيضا في الخلية الفائقة و الخلية الفائقة منقوصة ذرة أكسجين فإنه ثابت السماحية الحقيقي ثابت في الحالات الثلاث .

III. 4. 4. ثابت السماحية التخيلي :



الشكل 3-23: منحنى ثابت السماحية التخيلي

- حيث نلاحظ أن ثابت السماحية التخيلي $\epsilon(\omega)=100$ بالنسبة للخلية الفائقة و $\epsilon(\omega)=790$ بالنسبة للخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس عند الطاقة $0eV$.

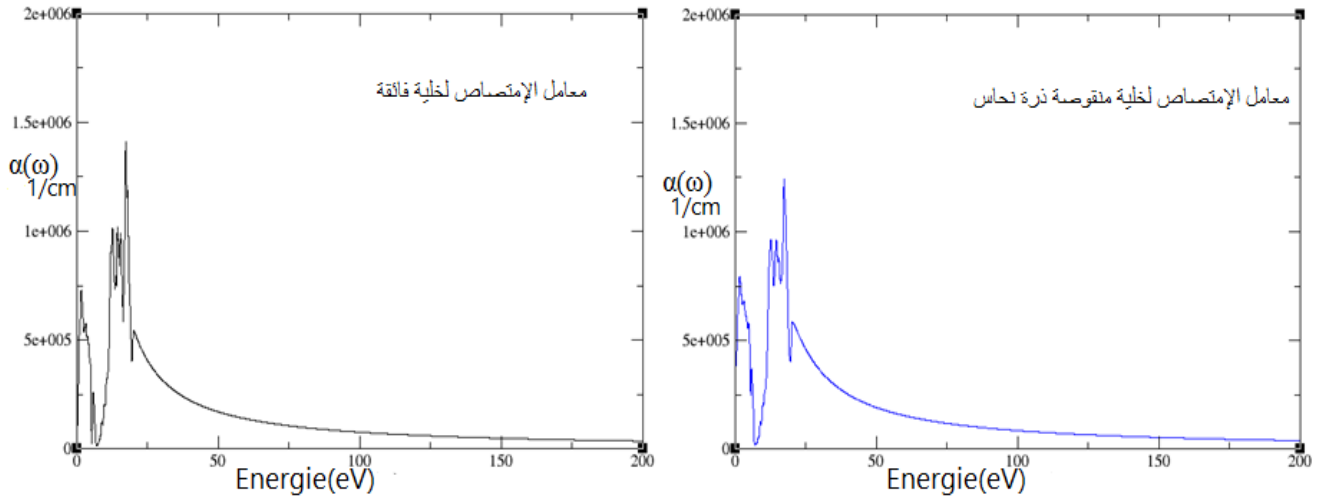


الشكل 3-24: منحنى ثابت السماحية التخيلي لبلورة منزوعة ذرة النحاس

- حيث نلاحظ أن ثابت السماحية التخيلي $\epsilon(\omega)=100$ بالنسبة للخلية الفائقة و $\epsilon(\omega)=800$ بالنسبة للخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس عند الطاقة $0eV$.

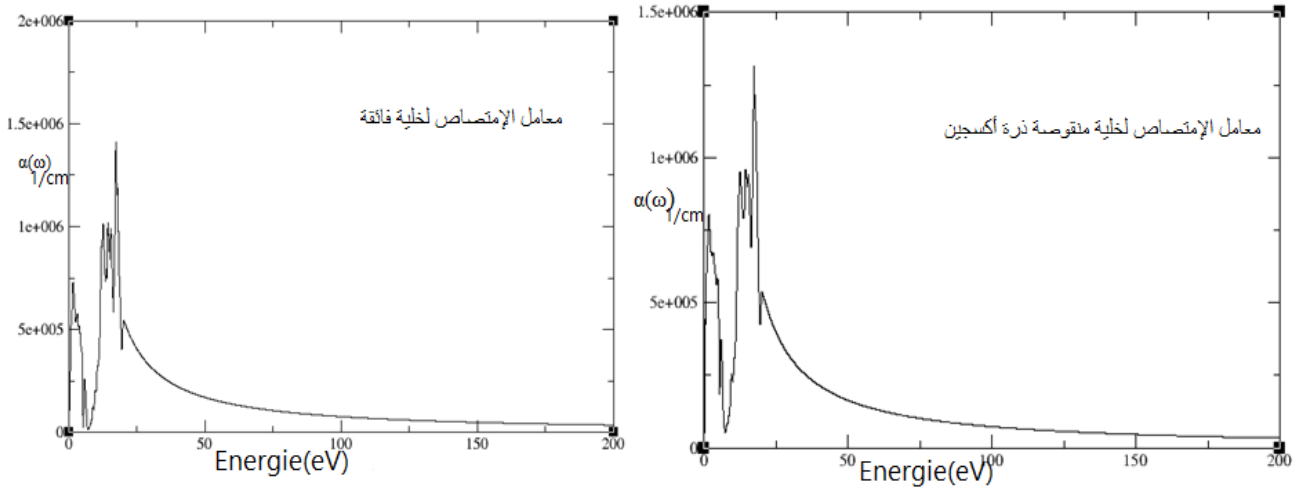
- ثابت السماحية التخيلي كبير في الخلية الفائقة منقوصة ذرة أكسجين و الخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس مقراة بالخلية الفائقة التامة .

III. 5.4. معامل الإمتصاص :



الشكل 3-25: منحنى معامل الأمتصاص

- حيث نلاحظ أن قيمة معامل الإمتصاص كانت $1.4 \cdot 10^6$ في الخلية الفائقة بينما في الخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس $1.25 \cdot 10^5$ و ذلك عند الطاقة 20eV .

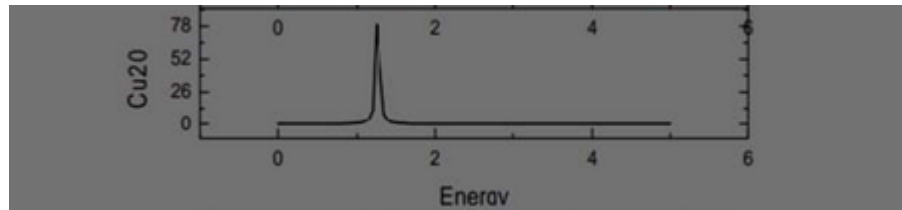


الشكل 3-26: منحنى معامل الامتصاص لخلية فائقة منزوعة ذرة أكسجين

- حيث نلاحظ أن قيمة معامل الإمتصاص كانت $1.4 \cdot 10^6$ في الخلية الفائقة بينما في الخلية الفائقة منقوصة ذرة نحاس $1.3 \cdot 10^5$ و ذلك عند الطاقة 20eV .

- وكذا نلاحظ أن قيمة الإمتصاص تكون عالية في الخلية الفائقة بينما تكون أقل في الخلية الفائقة منقوصة ذرة أكسجين ثم الخلية الفائقة منزوعة ذرة نحاس .

- بمقارنة ثابت السماحية التخيلي مع نتائج نظرية متحصل عليها في دراسة قدمت من قبل



الشكل 3-27: صورة لثابت السماحية التخيلي [3]

- حيث أن في خلية واحدة أكسيد النحاس الأحادي Cu_2O نجد قيمة الطاقة التي يكون فيها ثابت السماحية التخيلي أعظما هي 78 و في خلية فائقة نجد قيمة الطاقة عند 100 .

مراجع الفصل الثالث:

- [1] Fox M 2001 optical properties of solids (new york: oxford university press) p 6
- [2] Delin A, Eriksson A O, Ahuja R, Johansson B, Brooks M S S, Gasche T, Auluck S and Wills J M 1996 Phys. Rev. B 54 1673
- [3] Electric and optical studies of Cu_2O with oxygen defects a dft approach
- [4] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006)
- [5] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North. Holland, Amsterdam, (1956).
- [6] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 54

الخلاصة

الخلاصة

الخلاصة:

لأنصاف النواقل أهمية كبرى في وقتنا الحاضر، نظرا لما تكتسبه من أهمية كبرى في مختلف المجالات، خاصة في الاستخدامات التقنية، و لذلك في إطار اهتمامنا بدراسة مجموعة من الخصائص لأكاسيد النحاس .

هذا العمل قمنا بتطبيق عمليات حسابية لدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لأكاسيد النحاس قصد معرفتها نظريا، حيث أجريت هذه الدراسة باستعمال برنامج (Siesta) الذي يركز على نظرية دالية الكثافة (DFT) معتمدين بذلك على تقريب التدرج المعمم (GGA)، مما توصلنا إلى وصف مفصل لخصائص البنيوية والإلكترونية لأكاسيد النحاس، مثل شكل الخلية الأساسية لكا بلورة، استنباط بنية العصابات، كثافة الحالات DOS

1- الخصائص البنيوية:

- كانت النتائج الخاصة بإيجاد الخصائص البنيوية قريبة من حسابات سابقة أو نتائج نظرية .

2- الخصائص الإلكترونية:

- النتائج الإلكترونية المحصل عليها في دراستنا تؤكد بأن العينة المدروسة، هي عبارة عن نصف ناقل من خلال ما أظهرته عصابات الطاقة $E_g=3.7\text{eV}$ عند خلية فائقة $E_g=3.4\text{eV}$ عند خلية منزوعة ذرة أكسجين $E_g=4.2\text{Gpa}$.

3- الخصائص الصوتية :

--وجدنا أن معامل الامتصاص يزيد للخلية الفائقة منقوصة ذرة أكسجين مقارنة بالخلية الفائقة التامة و الخلية الفائقة منقوصة ذرة

النحاس

-وجدنا أن قيمة الطاقة الاعظمية عند قرينة الانكسار كبيرة في الخلية الفائقة منقوصة ذرة النحاس و الخلية الفائقة منقوصة ذرة أكسجين

مقارنة مع خلية فائقة تامة

-وجدنا أن قيمة الطاقة الأعظمية لثابت السماحية التخيلي كبيرة عند الخلية الفائقة منقوصة ذرة الأكسجين و الخلية الفائقة منقوصة ذرة

النحاس حيث تساوي 800 eV أما عند الخلية الفائقة التامة تساوي 100 Ev .

-وجدنا أن قيمة الطاقة الأعظمية لمعامل الانعكاسية كبيرة في الخلية الفائقة منقوصة ذرة النحاس و منقوصة ذرة أكسجين مقارنة مع الخلية

الفائقة التامة .

تبرز الأهمية الكبرى للمادة المدروسة إلى امتلاكها مميزات هامة في خصائصها الضوئية من شفافية عالية و هذا ما إتضح من خلال

منحنيات الإمتصاص و الإنعكاس ، مما يفتح لها آفاق استعمالات كثيرة خاصة كاستعمالها كمادة مرشحة ، و طلاء لبعض المواد لغرض

إستعمال الخاص ، مما يجعل باب البحث في هذه العينة مفتوحا من أجل التحسين من خصائصها على حسب استعمالها .

الملخص:

قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية للخصائص البنوية و الإلكترونية لبلورات أنصاف النواقل Cu_2O ، الهدف هو التحقق من الخصائص البنوية ثابت الشبكة ، كثافة الحالات ، بنية عصابات الطاقة ،... باستخدام برنامج Siesta و ذلك في إطار نظرية الكثافة التابعة DFT .

النتائج المتحصل عليها كانت قريبة من النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة حول أكاسيد النحاس مثل ثابت الشبكة $a_{\text{the}}=4.236\text{\AA}$ و $\alpha(\omega)=1.4.10^6 \text{ cm}^{-1}$ و $E_g=3.7\text{eV}$, $\beta_{\text{the}} =120\text{Gpa}$.

الكلمات المفتاحية: أكاسيد النحاس، Cu_2O ، الخصائص البنوية و الإلكترونية، siesta، DFT، GGA.

Abstract:

In this work, we have done a theoretical study of the structural and electronic properties of Cu_2O semiconductor crystals. The aim is to verify the structural properties of the lattice constant, the density of states, the structure of the energy bands, using the Siesta program within the framework of the density dependency theory DFT.

The results obtained were close to the available experimental and theoretical results about copper oxides for exemple $a_{\text{the}}=4.236\text{\AA}$ and $\beta_{\text{the}}=120\text{Gpa}$ $E_g=3.7\text{eV}$ $\alpha(\omega)=1.4.10^6\text{cm}^{-1}$

Key words : Cu_2O , structural and electronic properties, siesta, DFT, GGA.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude théorique des propriétés structurales et électroniques des cristaux semi-conducteurs Cu_2O . Le but est de vérifier les propriétés structurales de la constante de réseau, la densité d'états, la structure des bandes d'énergie, en utilisant le programme Siesta dans le cadre de la théorie de la densité-dépendance DFT.

Les résultats obtenus étaient proches des résultats expérimentaux et théoriques disponibles sur les oxydes de cuivre par exemple $a_{\text{the}}=4.236\text{\AA}$ et $\beta_{\text{the}}=120\text{Gpa}$ $E_g=3.7$ $\alpha(\omega)=1.4.10^6\text{cm}^{-1}$.

Mots clés : Cu_2O , propriétés structurales et électroniques, Siesta, DFT, GGA .