

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء طاقوية

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:
عشور نور الهدى
يوم: 28/06/2022

دراسة نظرية لتأثير الكالسيوم على الخصائص الفيزيائية والإلكترونية و الضوئية لأكسيد النحاس

لجنة المناقشة:

| | | | |
|-------|---------|-----------------|-----------------|
| رئيس | أ. مح ب | جامعة محمد خيضر | بن صالح نجوى |
| مقرر | أ. د. | جامعة محمد خيضر | وهاب عبد الوهاب |
| مناقش | أ. مح ب | جامعة محمد خيضر | مسعي نادية |

التهنئة

إلى ينبوع العطاء الذي نمرع في نفسي الطموح والمثابرة: والدي العزيز

إلى نبع الحنان الذي لا ينضب: أمي الغالية

إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي وشبابي: إخوتي أخواتي

إلى من ضاقت به السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي: صديقات الدراسة

إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد ولو بكلمة

إلى كل محبي العلم والمعرفة

نور العتيبي



شكر و عرفان

الحمد لله الواحد القهار العزيز الذي لا تخفى عليه الأسرار ولا تدركه الأبصار اللهم
أجعل أول أعمالنا فلاحا و آخرها نجاحا اللهم أخرجنا من ظلمات الوهم و أكرمنا بنور
الفهم، والصلاة والسلام على خير الأولين و الآخرين نبينا الكريم محمد و على اله
وصحبه أجمعين.

أما بعد...

أقدم أولا حمدي و شكري لله على إتمام بحثي و من ثم الشكر و التقدير و العرفان بالجميل
للأستاذ المشرف " و هاب عبد الوهاب " على نصائحه و توجيهاته المستمرة في سبيل
انجاح هذا البحث، أسأل الله له دوام الصحة و العافية و أن يحفظه في خدمة العلم .

كما اتقدم بالشكر الجزيل و التقدير الى اللجنة المناقشة الأستاذتين الكريمتين مسعي نادية
و بن صالح نجوى لقبولهما مناقشة المذكرة و تقييمها.

و اوجه بخالص الشكر و الامتنان الى كل المسؤولين على مخبر الشرائح الرقيقة دون ان
لا أنسى ادارة علوم المادة و كل طاقمها الذي ساهم في منحنا الفرصة لتحقيق حلم كنت
تمنيته و من خلاله أوجه خالص شكري الى جميع اساتذة الفيزياء.

و اختتم شكري لجميع أفراد أسرتي لما منحوه لي من دعم و تشجيع طول هذا المشوار
الدراسي.



فهرس المحتويات

الإهداء

شكر و عرفان

قائمة الأشكال و الجداول

| | |
|----|---|
| 1 | مقدمة عامة |
| 2 | مراجع المقدمة العامة |
| 4 | I- الفصل الأول: عموميات حول بعض أكاسيد النحاس والكالسيوم |
| 4 | 1.I- مقدمة |
| 4 | 2.I- أكسيد الكوبريت Cu_2O |
| 7 | 3.I- أكسيد النحاس CuO |
| 10 | 4.I- الباراميلاكونيت Cu_4O_3 |
| 13 | 5.I- الكالسيوم "Ca" وأكاسيده |
| 14 | 6.I- الخاتمة |
| 15 | 7.I- المراجع |
| 21 | II- الفصل الثاني: نظرية تابعة الكثافة DFT Density Functional Theory |
| 21 | 1.II- مقدمة |
| 21 | 2.II- معادلة شرودنغر للبلورة. |
| 22 | 3.II- التقريب الأديابتيكي بورن- أوبنهايمر |
| 23 | 4.II- تقريب هار تري |
| 23 | 5.II- تقريب هار تري- فوك |
| 24 | 6.II- نظرية دالية الكثافة (DFT) |
| 28 | 7.II- تقريب الكثافة الموضعية (LDA) وتقريب (GGA) |
| 29 | 8.II- طريقة شبه الكمون (Pseudo-potential) |
| 31 | 9.II- البرنامج الحسابي Quantum Espresso و برنامج BURAI |
| 32 | 10.II- المراجع |
| 34 | III- الفصل الثالث : النتائج والمناقشة |
| 34 | 1.III- المقدمة |
| 34 | 2.III- الخصائص البنيوية لأكسيد النحاس Cu_2O |
| 34 | 1.2.III- تحسين معاملات الحساب |

| | |
|----|--|
| 34 | III. 1.1.2 - عدد النقاط K في الملف |
| 35 | III. 2.1.2 - طاقة القطع Ecutwfc |
| 36 | III. 3.1.2 - ثابت الشبكة (a) |
| 38 | III. 2.2 - الخطوة الثانية للحساب |
| 39 | III. 3.2 - الخصائص البنوية للخلية الأولية Cu ₂ O ومقارنتها مع نتائج نظرية وتجريبية سابقة |
| 39 | III. 4.2 - الخصائص البلورية للمركبات Cu ₃ CaO ₂ ، Cu ₂ Ca ₂ O ₂ ، CuCa ₃ O ₂ ، Ca ₄ O ₂ |
| 42 | III. 3 - الخصائص الالكترونية للمركب Cu ₂ O |
| 42 | III. 1.3 - بنية عصابة الطاقة الالكترونية |
| 45 | III. 2.3 - كثافة الحالات الكلية DOS |
| 48 | III. 4 - الخصائص الضوئية للمركب Cu ₂ O |
| 48 | III. 1.4 - دالة العزل الكهربائي |
| 50 | III. 2.4 - معامل الانكسار |
| 51 | III. 3.4 - معامل الامتصاص |
| 54 | III. 5 - أكسيد النحاس الثاني CuO |
| 54 | III. 1.5 - الخصائص البنوية للمركب |
| 57 | III. 2.5 - الخصائص الالكترونية |
| 63 | III. 3.5 - الخصائص الضوئية للمركب CuO |
| 66 | III. 6 - المراجع |

فهرس الأشكال

| الصفحة | عنوان الشكل | ترتيب الشكل |
|--------------|--|-------------|
| الفصل الأول | | |
| 4 | مسحوق Cu_2O | (1.I) |
| 5 | التركيب البلوري ل Cu_2O | (2.I) |
| 8 | مسحوق CuO | (3.I) |
| 9 | البنية البلورية لأكسيد النحاس (CuO) | (4.I) |
| 12 | الشكل الطبيعي ل Cu_4O_3 | (5.I) |
| 13 | نموذج الكرة والعصا ل Cu_4O_3 من باراميلكونيت مع شعيرية رباعي الزوايا محورها الجسم. يتم عرض كل من الخلية التقليدية (اللوحة اليمنى) والخلية البدائية (اللوحة اليسرى) | (6.I) |
| 15 | شكل الكالسيوم الرمادي الفضي | (7.I) |
| الفصل الثاني | | |
| 30 | مخطط طول معادلة كوهن-شام | (1.II) |
| 32 | كمون إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له | (2.II) |
| الفصل الثالث | | |
| 34 | بنية ثلاثية الأبعاد لمركب أكسيد النحاس Cu_2O | (1.III) |
| 35 | منحنى الطاقة الكلية بدلالة عدد النقاط K ل Cu_2O . | (2.III) |
| 36 | منحنى الطاقة الكلية بدلالة طاقة القطع ل Cu_2O | (3.III) |
| 37 | منحنى الطاقة الإجمالية ل Cu_2O بدلالة ثابت الشبكة $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ | (4.III) |
| 41 | البنى البلورية للمركبات $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$ ، Cu_3CaO_2 ، Ca_4O_2 ، CuCa_3O_2 | (5.III) |
| 44 | يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب Cu_2O بتطبيق تقريب (GGA- PBE) | (6.III) |

| | | |
|----|--|----------|
| 45 | يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب Cu_3CaO_2 | (7.III) |
| 46 | يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$. | (8.III) |
| 46 | يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب CuCa_3O_2 | (9.III) |
| 47 | يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب Ca_4O_2 | (10.III) |
| 48 | كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب Cu_2O | (11.III) |
| 49 | كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب Cu_3CaO_2 | (12.III) |
| 50 | كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$ | (13.III) |
| 51 | كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب CuCa_3O_2 | (14.III) |
| 52 | كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب Ca_4O_2 . | (15.III) |
| 54 | ثابت العزل لمركب Cu_2O | (16.III) |
| 55 | معامل الانكسار للمركب Cu_2O | (17.III) |
| 56 | معامل الامتصاص ل Cu_2O | (18.III) |
| 57 | ثابت العزل للمركبات $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$ ، Cu_3CaO_2 ، Ca_4O_2 ، CuCa_3O_2 | (19.III) |
| 58 | معامل الانكسار للمركب Cu_2CaO_2 ، Cu_3CaO_2 ، CaO_2 ، CuCa_3O_2 | (20.III) |
| 59 | معامل الامتصاص للمركبات Cu_3CaO_2 ، Ca_4O_2 ، CuCa_3O_2 ، $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$ | (21.III) |
| 60 | بنية ثلاثية الأبعاد لمركب أكسيد النحاس الثاني CuO | (22.III) |
| 61 | البنى البلورية للمركبات $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$ ، Cu_3CaO_4 ، Ca_4O_4 ، CuCa_3O_4 | (23.III) |
| 64 | يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب CuO بتطبيق تقريب (GGa-PBE) | (24.III) |
| 65 | يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب Cu_3CaO_4 . | (25.III) |
| 65 | يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$. | (26.III) |

| | | |
|----|---|----------|
| 66 | يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب CuCa_3O_4 . | (27.III) |
| 66 | يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب Ca_4O_4 . | (28.III) |
| 67 | كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب Cu_4O_4 . | (29.III) |
| 68 | كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب Cu_3CaO_4 . | (30.III) |
| 69 | كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$. | (31.III) |
| 70 | كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب CuCa_3O_4 . | (32.III) |
| 71 | كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب Ca_4O_4 . | (33.III) |
| 72 | ثابت العزل لمركبات Cu_3CaO_4 ، Cu_4O_4 . | (34.III) |
| 73 | ثابت العزل لمركبات Cu_3CaO_4 ، Cu_4O_4 . | (35.III) |
| 74 | معامل الامتصاص للمركبات Cu_4O_4 ، Ca_4O ، CuCa_3O_4 ، $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$ ، Cu_3CaO_4 . | (36.III) |

قائمة الأشكال:

| الصفحة | عنوان الشكل | ترتيب الجدول |
|--------------|--|--------------|
| الفصل الأول | | |
| 6 | الخصائص البلورية للكوبريت Cu_2O | (1.I) |
| 7 | الخصائص الفيزيائية ل Cu_2O | (2.I) |
| 10-9 | الخصائص البلورية ل CuO | (3.I) |
| 10 | الخصائص الهيكلية البلورية ل CuO | (4.I) |
| 13-12 | | (5.I) |
| 14 | الخصائص الهيكلية البلورية ل Cu_4O_3 | (6.I) |
| 15 | الخصائص الفيزيائية ل Cu_4O_3 | (7.I) |
| الفصل الثالث | | |
| 39 | الخصائص البلورية ل Cu_2O | (1.III) |
| 45 | قيمة عصابة الطاقة الممنوعة للمركب Cu_2O | (2.III) |
| 61 | الخصائص البلورية ل CuO | (3.III) |

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تحضي فيزياء المواد الصلبة بدور كبير ومهم في التطبيقات التكنولوجية ، حيث تعتبر هذه الاخيرة من أهم المجالات التي تختص في دراسة المواد وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقله او نصف ناقله أو معدنية أو غير ذلك. ونخص بذلك المواد النصف ناقله التي اصبحت ذات اهمية تقنية بالغة ، والذي تسابقت المخابر العالمية لإنتاج مواد جديدة ومعرفة كيف تتدخل للهيمنة على البنية الداخلية لها واعادة صياغتها وتعديل هويتها عن طريق اضافة ذرات من عناصر اخرى اليها، لذا فقد تم ادراك مدى الدور المهم الذي يؤدي بهذا التدخل الى تحسين المادة و تعظيم خواصها وايجاد افاق تطبيقية جديدة لها [1].

كما يعتمد تصنيف المواد على التطبيقات المطلوبة على وجه الخصوص، بالنسبة للتطبيقات الكهروضوئية او الفوتوضوئية ، نحن مهتمون بأنصاف النواقل التي أتاحت بديلا جديدا للإلكترونيات الحديثة ، والواقع ان الطبيعة المباشرة لفجوة الطاقة لمعظم هذه المواد هي التي منحها مكانا متميزا في مجال الالكترونات الضوئية ، والتي تتمثل مثلا في أنها تستخدم في صناعة الصمامات الثنائية [2].

ونظرا لتطور فيزياء الكم الذي يعد أفضل تطور عن الحالة الفيزيائية وخاصة علم الذرة، وتم إجراء الحسابات بواسطة البرنامج الحسابي BURAI في اطار نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها، التي تدرس الانظمة المعقدة للحصول على معلومات أكثر دقة [3].

والهدف من هذه الدراسة هو اظهار هيمنة تأثير استبدال ذرة الكالسيوم(Ca) وبعدهد معين على الخصائص الفيزيائية الإلكترونية والضوئية للمادة شبه الموصله الممثلة في اكسيد النحاس الاول والثاني.

تنقسم هذه المذكرة الى ثلاث فصول:

❖ الفصل الاول: يتم في هذا الفصل دراسة نظرية لجزيئين مهمين .

أولا: سنتطرق الى عموميات حول بعض اكاسيد لنحاس وخصائصها البنيوية والإلكترونية والضوئية

ثانيا: نتطرق الى دراسة عنصر الكالسيوم بإظهار خصائصه البنيوية و الفيزيائية .

❖ الفصل الثاني:

اما في هذا الفصل فسنتعرف على الأساليب والطرق التقريبية لحل المشاكل التي تواجهها ميكانيك الكم في دراسة الانظمة الفيزيائية، كتقريب بورن- وتقريب هارترى- فوك، كما فصلنا في دراستنا نظرية دالية الكثافة DFT التي تعتمد على طريقة الموجة المستوية ، كما سنتعرف على البرنامج الحسابي Quantum espresso وكذلك BURAI.

❖ الفصل الثالث :

في هذا الفصل نعرض مختلف النتائج المتحصل عليها وهي الخواص الفيزيائية، والالكترونية، الضوئية، ثم قمنا بتفسيرها ومقارنتها ببعض الاعمال النظرية والتجريبية المتوفرة.

وسوف ننهي هذه المذكرة بخلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

مراجع المقدمة العامة :

[1] A. Benamer, Etude des propriétés physiques de quelques composés intermétalliques binaires : APt_3 ($A=Mg, SC, Y$ et Zr). Effet du bore et de la pression hydrostatique, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas– Sétif 1. Sétif, 2018.

[2] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.

[3] بوغرارة الصافية ، " دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية للهيدريد $TiFeH$ "، مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر اكايمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، الجزائر، 2015.

الفصل الأول:

عموميات حول بعض أكاسيد

النحاس والكالسيوم

1.I مقدمة:

حظيت أكاسيد النحاس باهتمام كبير من طرف الباحثين حيث تعتبر من أهم أكاسيد أشباه الموصلات وذلك لما تملكه هذه المواد من صفات فريدة عن غيرها من المواد ، وهذا ما جعل استخدامها في مجموعة متنوعة من التطبيقات في مجال الإلكترونيات والبصريات وخاصة الأغشية الرقيقة ، والكالسيوم يعد خامس العناصر الكيميائية من حيث الوفرة الطبيعية في القشرة الأرضية لهذا يعتبر مادة واعدة للعديد من التطبيقات في هذا الفصل سوف نقدم لكم بعض العموميات حول المادتين المستخدمتين في اطروحتنا هناك ثلاث أنواع من أكاسيد النحاس والكالسيوم.

2.I اكسيد الكوبريت Cu_2O :

اشتق الاسم من الكلمة اللاتينية Cuprum بمعنى نحاس تركيبه الكيميائي ($Cu = 88.22\%$ ، $O=11.18\%$) ، وهو نظام سداسي الثماني الأوجه يوجد على هيئة بلورات شعيرية ، يعتبر الكوبريت من الخامات الثانوية الهامة للنحاس. لون المعدن أحمر ياقوتي أو أسود وبريقه ماسي معتم، يمكن أن تظهر باللون الأسود تقريبًا.

تظهر البلورات الداكنة انعكاسات داخلية للأحمر العميق الحقيقي بالداخل الكريستال الأسود تقريبًا. التطبيقات الجديدة لـ Cu_2O في الإلكترونيات النانوية و spintronics و الكهروضوئية آخذة في الظهور [1].

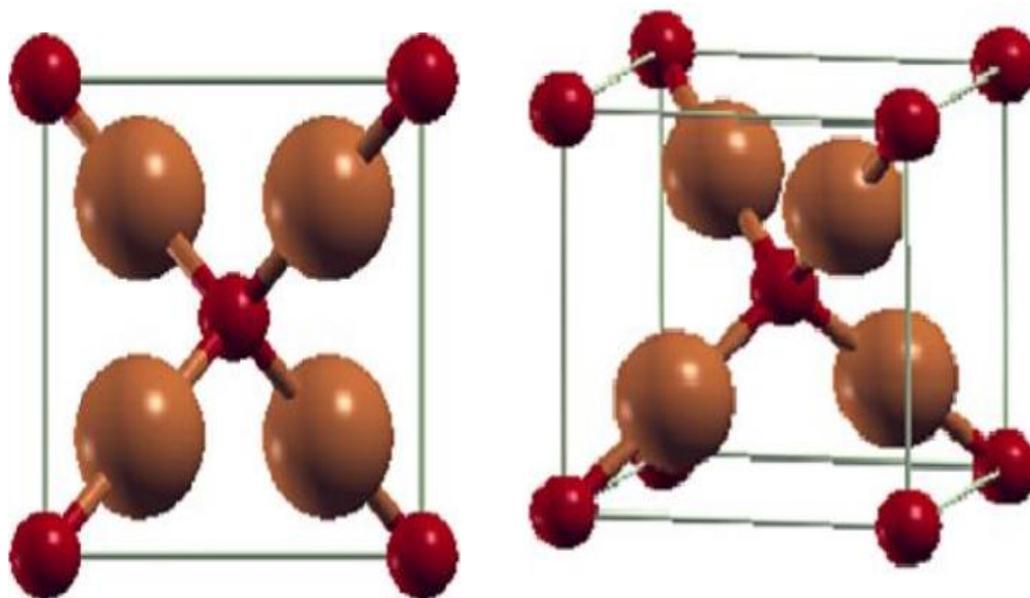


الشكل (1.I): مسحوق Cu_2O .

1.2.I التركيب البلوري لـ Cu_2O :

يتبلور أكسيد النحاس أحادي التكافؤ أو الكوبريت في المجموعة الفضائية $\text{Pn}3\text{m}$ ، تحدد أيونات الأكسجين شبكة مكعبة مركزية تحتل فيها الأيونات النحاسية مركز نصف مكعبات الحواف $(a/2)$.

الهيكل المتماثل للغاية للشبكة البلورية لأكسيد النحاس Cu_2O (هيكل مكعب). يتكون الشكل من أيونات النحاس الموجودة على شبكة التقليدية في الموضع $(0.25, 0.25, 0.25)$ والأيونات الموجودة على شبكة CC في الموضع $(0.75, 0.75, 0.75)$ [2].



الشكل (2.I): التركيب البلوري لـ Cu_2O .

الجدول (1.I): الخصائص البلورية للكوبريت Cu_2O .

| الخصائص البلورية للكوبريت Cu_2O | |
|---|-------------------|
| مكعبة | الشبكة البلورية |
| $\text{Pn}3\text{m}$ | المجموعة الفضائية |
| $a = 4.2696$ | ثابت الشبكة |
| 1.84 \AA° | طول الرابطة Cu- O |
| 3.68 \AA° | O-O |
| 3.02 \AA° | Cu- Cu |

2.2.I الخصائص الفيزيائية لـ Cu_2O :

أكسيد النحاس Cu_2O عبارة عن مادة شبه موصلة لها موصلية من النوع p وفجوة نطاق تبلغ (2.1- 2.6) إلكترون-فولت [3]. يعتبر احد مركبات النحاس الكيميائية التي لا تذوب في الماء أو القواعد، وينصهر عند النقطة 1235°C [4]. يستخدم في نطاق واسع للعديد من التطبيقات بسبب ارتفاع معامل الامتصاص، ويمكن تحضيره بالأكسدة الحرارية [5-6] والترسيب بالرش المهبطي [7]، وعن طريق الترسيب الكهروكيميائي [8].

تبقى الخصائص الكهربائية لأغشية أكسيد النحاس قابلة للتغيير حسب طرق التحضير، وهو أحد أشباه الموصلات الناتجة عن التباين الكبير في مقاومة شرائح Cu_2O [9]. على عكس أغلب أكاسيد المعادن الأخرى، Cu_2O يعرض خصائص مثيرة للاهتمام مثل بنية أكستونية غنية والتي يسمح بملاحظة سلسلة محددة جيدا من الخصائص الالكترونية في طيف الامتصاص والتألق الضوئي لـ Cu_2O [4]، و لديه قدرة على التوصيل والتكافؤ، اختزال وتفكيك الماء إلى هيدروجين وأكسجين [9].

جدول (2.I): الخصائص الفيزيائية لـ Cu_2O [4].

| أكسيد الكبريت Cu_2O | |
|-------------------------------------|--|
| 6.106 | الكثافة (g.cm^{-3}) |
| 77.83 | حجم (Å°) |
| 23.44 | الحجم المولي ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) |
| 143.092 | الوزن الجزيئي الغرامي g/mol |
| 1235 | نقطة الانصهار $^\circ\text{C}$ |
| 7.5 | السماحية النسبية |
| $E_g= 2.09$ | الفاصل الطاقى eV E_g |
| $C_p=70$ | القدرة الحرارية المحددة ($\text{J}/(\text{K}.\text{mol})$) |
| 5.5 | الموصلية الحرارية ($\text{W}/(\text{K m})$) |
| 0.015 | الانتشار الحراري (cm^2/s) |

3.2.I أكسدة النحاس إلى Cu_2O :

يتأكسد النحاس إلى Cu_2O (كوبريت) في الهواء بين 170 و 200 درجة مئوية [10-11]، ويعتمد الحصول على لكوبريت على شرطين أساسيين وبقوة وهما درجة الحرارة وضغط الأكسجين الجزئي [12]. يحدث تعديل في البنية الهيكلية عند احتضان الأكسجين في الفجوات [13]، والتي تؤدي إلى ظهور بذور النحاس التي توسع الحجم المولي وهو ما يشكل عيوباً في البنية المجهرية [14].

3.I أكسيد النحاس:

أكسيد النحاس الثنائي (CuO) يعرف هذا المركب باسم التينوريت تحت شكل مسحوق معدني أسود، هو مادة شبه موصلة تنتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع (P.type).



الشكل (3.I): يمثل مسحوق CuO .

ويمكن الحصول عليه إما مباشرة من النحاس المعدني أثناء انتقاله من الحالة المعدنية إلى حالة أكسيد أو من (Cu_2O) خلال تغيير الطور، وذلك حسب درجة الحرارة ووقت الأكسدة وفق التفاعلات الكيميائية التالية [15-16]:



ويعتبر من أكاسيد النحاس المستقرة، كما يتميز (CuO) بكونه عديم الرائحة، يمتلك طبيعة غير سامة، إمكانية توفره وانخفاض تكلفة إنتاجه إذ يكون في الطبيعة ذو لون بني غامق مائل للسواد، كما يملك فاصل طاقي (1.5-3eV).

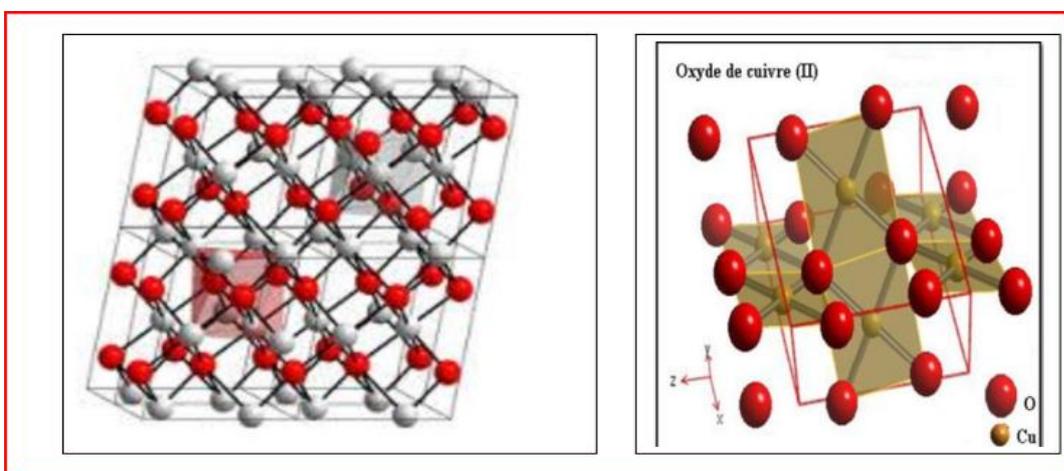
إن الطول الموجي القاطع لمادة أكسيد النحاس هو 680nm، ومعامل الامتصاص فهو (10^4cm^{-1}) عند طول موجة (500nm) [17]، وقد وجد لأكسيد النحاس العديد من التطبيقات خاصة في مجال الطاقة الشمسية والموصل الفائق ذو درجات الحرارة العالية، والخلايا

الكهروكيميائية الضوئية والبطاريات، كذلك النشاط المضاد للميكروبات وحوامل مغناطيسية لالتقاط الغاز [18].

1.3. I الخصائص البلورية ل CuO :

يتميز أكسيد النحاس بشبكة أحادية الميل (Monoclinic). وهو يشكل بلورة تينوريت أكثر تعقيدا من نوع متمركزة القاعدة، وثابت شبكة ($a=4.683\text{Å}, b=3.4226\text{Å}, c=5.1288\text{Å}, \beta=99.548^\circ$) [18]، حيث له زمرة فضائية (C2/c) [19].

يحتوي أكسيد النحاس في خلية الوحدة على أربع جزيئات، حيث يكون تنسيق الذرات كالتالي: يحيط بكل ذرة Cu أربع ذرات من O أو كل ذرة O مجاورة لأربع ذرات Cu (عدد الجوار الأقرب $Z=4$) [18]، بتكوين مستو مربع تقريبا [20]. الشكل يعرض ثابت الشبكة وخصائص بلورية أخرى ل CuO.



الشكل (4.I): البنية البلورية لأكسيد النحاس (CuO) [21].

الجدول (3.I): الخصائص البلورية ل CuO [18-22].

| الخصائص البلورية | |
|---|-------------------|
| C2/c | الزمرة البلورية |
| $a=4.683\text{Å}, b=3.4226\text{Å}, c=5.1288\text{Å}, \beta=99.548^\circ$ | ثوابت الشبكة |
| $\gamma = \alpha = 90^\circ$ | |
| 81.08Å^3 | حجم خلية الوحدة |
| 4 [CuO] | محتوى خلية الوحدة |
| 1.96Å | طول الرابطة Cu-O |
| 2.62Å | طول الرابطة O-O |

| | |
|--------|-------------------|
| 2.90Å° | طول الرابطة Cu-Cu |
|--------|-------------------|

2.3.I الخصائص الفيزيائية لـ CuO:

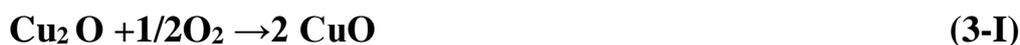
يتم عرض بعض الخصائص الفيزيائية لـ CuO في الجدول:

الجدول (4.I): الخصائص الهيكلية البلورية لـ CuO [23,24,18].

| | |
|---|---------------------------------|
| $\rho = 6,32 \text{g/cm}^3$ | الكثافة |
| g/mol 79.55 | الكتلة المولية |
| $a = 4.69 \text{ \AA}, b = 3.42 \text{ \AA}, c = 5.13 \text{ \AA}$ $\beta = 99.54^\circ$ | ثوابت الشبكة |
| 1134°C | نقطة الانصهار |
| 12.0 | ثابت العزل النسبي |
| 0.16-0.46 m_e | كتلة الإلكترون عند نطاق التوصيل |
| 0.54-3.7 m_e | كتلة الإلكترون عند نطاق التكافؤ |
| 1.96Å° | طول الرابطة Cu-O |
| 2.62Å° | طول الرابطة O-O |
| 2.90Å° | طول الرابطة Cu-Cu |
| (3-1.58) eV | الفاصل الطاقي |
| 0.69Å | نصف القطر الايوني |
| P | نوع نصف الناقل |
| غير قابل للذوبان | الذوبان في الماء |

3.3.I أكسدة Cu₂O الى CuO:

يمكن الحصول على أكسيد النحاس بسهولة عن طريق تسخين Cu₂O أو النحاس في الهواء عند درجة حرارة 1273 - 1373 كلفن تقريبا. يتكون النحاس على النحو التالي [25]:





(4-I)

يحدث هذا التحويل على طول جبهة تفاعل مستوية ومتجانسة على عكس أكسدة النحاس حيث تعمل حدود الحبوب كمسارات أكسدة أولية [14]. لذلك فإن الأنظمة الوحيدة التي يمكن ملاحظتها هي النحاس مع الكوبريت و الكوبريت مع النحاس [26].

I 4.3 الخصائص الضوئية والكهربائية لـ CuO:

I 1.4.3 الخصائص الضوئية لأكسيد النحاس:

يتمتع أكسيد CuO (خاصة الأغشية الرقيقة المصنوعة منه) بخواص بصرية عديدة ميزتها عن غيرها من المواد وجعلتها محل اهتمام العلماء ولباحثين أهمها: امتصاصية عالية في المجال المرئي حيث يبلغ معامل الامتصاص (10^4 cm^{-1}) عند طول موجة (500 nm) [17]، كما تملك معامل انكسار عالي [27]، أما بالنسبة للنفاذية فهي تتراوح بين (0-80)% كما أنها تختلف حسب درجة حرارة القاعدة، وعوامل أخرى كالتركيز ونسب التشويب [24].

I 2.4.3 الخصائص الكهربائية لأكسيد النحاس:

يعتبر أكسيد النحاس من أشباه الموصلات من نوع p ، حيث يعرف كمادة فيرو مغناطيسية مضادة ذات عزم مغناطيسي محلي [27]، وتملك الأغشية الرقيقة لـ CuO عموماً ناقلية منخفضة، كما تعرف تباين في قيم المقاومة، وذلك حسب طريقة الترسيب، فعلى سبيل المثال تكون الأغشية المحضرة بطريقة التريز أو بطريقة الترسيب الكيميائي لأبخرة البلازما ذات مقاومة منخفضة [28].

I 4.1 الباراميلاكونيت (Cu_4O_3):

الباراميلاكونيت أو الأكسيد الثنائي للنحاس Cu_4O_3 هو معدن طبيعي نادر جداً وهو أحد أشباه الموصلات الثنائية أكسيد النحاس من النوع P [29-30]. حيث تم اكتشاف طور الأكسيد الثنائي له في أواخر سبعينات القرن التاسع عشر [31]. تخليق الجزء الأكبر من الباراميلاكونيت تتم من خلال الطرق الكيميائية التقليدية وهي صعبة نوعاً ما، لأنه من الصعب جداً تحقيق الاستقرار في أيونات Cu^+ و Cu^{2+} في نفس الوقت [32]. نافذة معدل تدفق الأكسجين لتكوين Cu_4O_3 ضيقة جداً [33].



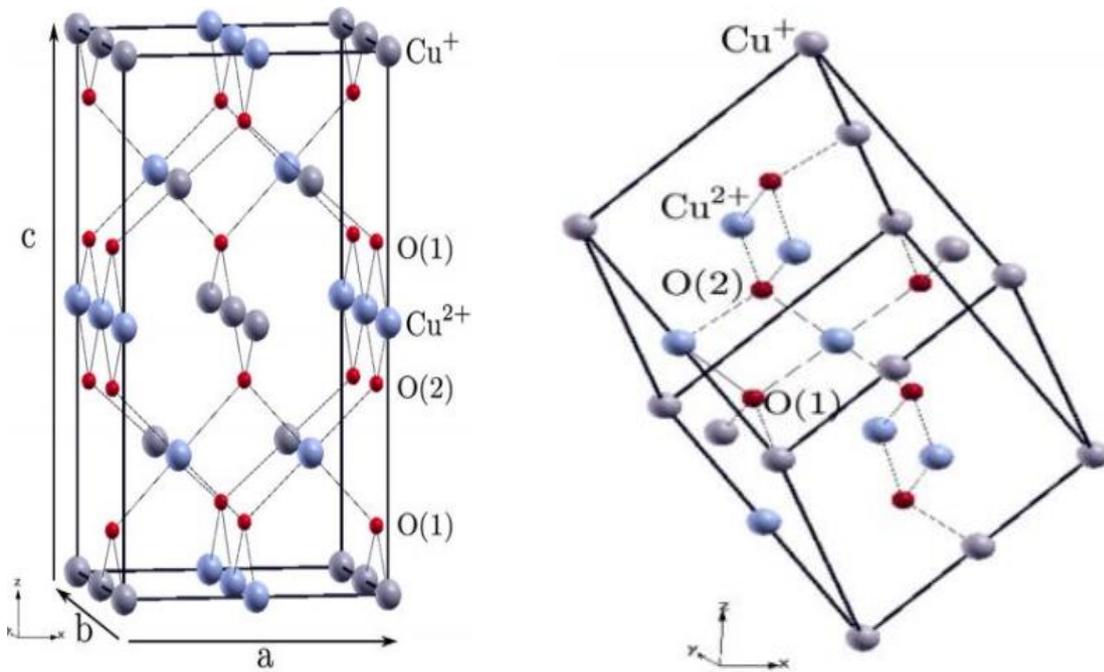
الشكل (5.I): شكل Cu_4O_3 الطبيعي.

1.4. I البنية الهيكلية ل Cu_4O_3 :

الباراميلاكونيت هو أكسيد النحاس الوسيط بين CuO و Cu_2O ، مختلطة التكافؤ ، مع نصف أيونات النحاس رسميا في 1^+ ، والنصف الآخر في حالة الأكسدة 2^+ ، هيكلها البلوري مبني من سلاسل متداخلة من Cu^+ ، O^- و Cu^{+2} [34] O^- ، حيث له هيكل رباعي الزوايا مع ثوابت الشبكة [35]. أدى تخليق باترسون الى وضع ذرات النحاس في (8c و 8d والاكسجين في 4a و $8e$ ($1/4$) ، مع $[36] z = 0.12 \text{ \AA}$. انظر للجدول التالي:

الجدول (5.I): الخصائص الهيكلية البلورية ل Cu_4O_3 [34].

| باراميلاكونيت Cu_4O_3 | |
|--|-------------------|
| رباعي الزوايا | النظام البلوري |
| I41/amd | المجموعة الفراغية |
| $a (\text{Å})= 5.837, c (\text{Å})=9.932,$ $z (c)= 0.12$ | ثوابت الشبكة |
| | Z |
| 338 Å^3 | حجم الخلية |
| Cu(1) 8c X=0 Y=0 Z=0 Cu(2) 8e X= 0 Y= 0 Z=1/2 O (1) 8e X=0 Y=1/ Z=0.1173 O(2) 4a X= 0 Y=1/ Z=3/8 | مواضع الذرة |



الشكل (6. I): نموذج الكرة والعصا للعصا لـ Cu_4O_3 من باراميلاكونيت مع شعيرية رباعي الزوايا محورها الجسم. يتم عرض كل من الخلية التقليدية (اللوحة اليمنى) والخلية البدائية (اللوحة اليسرى) [36].

I. 2.4 الخصائص الفيزيائية لـ Cu_4O_3 :

يعتبر الباراميلاكونيت محفزاً جيداً للأكسدة [35]. لديه فجوة النطاق الغير مباشرة لـ Cu_4O_3 هي 1.56 إلكترون فولط [34] والمباشرة تبلغ 2.34 إلكترون فولط ، وأغشية رقيقة من هذا المعدن هي أشباه موصلات من النوع p [36].

الجدول (6.I): الخصائص الفيزيائية لـ Cu_4O_3 [37].

| باراميلاكونيت Cu_4O_3 | |
|---------------------------------------|-----------------|
| 302.18 g/mol | الكتلة المولية |
| 5.93 g/cm ³ | الكثافة |
| $3.38 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ | حجم خلية الوحدة |

5.I الكالسيوم "Ca" وأكاسيده:

الكالسيوم Calcium، هو عنصر كيميائي ينتمي الى مجموعة المعادن القلوية يرمز له ب (Ca)، وهو أكثر المعادن وفرة في القشرة الارضية، يتميز بالنشاط الكيميائي لذا لا يتواجد على شكله الحر في الطبيعة، فصل فيه عن طريق تقطير الزئبق من ملغم (خليط) مكون من الجير وأكسيد الزئبق وتم تمرير تيار كهربائي وهذه التجربة من انجاز العالم الكيميائي همفري ديفي عام 1808 [38].

يعتبر كربونات الكالسيوم أحد أكاسيد الكالسيوم صيغته $CaCO_3$ ، وهو عنصر موجود في الصخور ، يتميز بأن له أشكال بلورية مختلفة لمجموعة من المتغيرات [39]، ويمتلك هذا المركب مجموعة من الخصائص الكيميائية مثل : درجة حرارة تقدر ب 1200 كلفن ، عندما تتحلل كربونات الكالسيوم تعطي أكسيد الكربون وأكسيد الكالسيوم وذلك كما هو موضح في المعادلة الآتية [40]:



تلعب كربونات الكالسيوم دورا مهما في الصناعات التحويلية، ويستخدم كذلك في مجال الطب لأنه يعمل على المحافظة على درجة الحموضة (PH).



الشكل (7. I): شكل الكالسيوم (Ca) الرمادي الفضي.

I. 1.5 الخصائص الفيزيائية والكيميائية :

الجدول (7.I): الخصائص الفيزيائية للكالسيوم Ca.

| | |
|------------------------|-----------------|
| بلوري مكعب مركزي الوجه | البنية البلورية |
| فضي باهت | اللون |
| 842 ° | درجة الانصهار |
| 1484° | درجة الغليان |
| 1.55g/cm ³ | الكثافة |

للكالسيوم صلادة أكبر من الرصاص، لكن يمكن قطعه بأداة بسيطة وحادة عند تطبيق الجهد الموافق، ومن جهة أخرى فإن لهذا الفلز موصلية كهربائية أقل من نظيرتها في عنصري النحاس والالمنيوم [41]، وتعتبر جيدة نسبياً في وسط معزول من الهواء مما دفع لبعض في التفكير باستخدامه في الفضاء الخارجي [42].

I. 2.5 الخصائص الكيميائية :

لذرة الكالسيوم التوزيع $[Ar] 4s^2$ ، يمتلك الكالسيوم تكافؤاً ثنائياً يجعله يميل لفقد الإلكترونين الموجودين في الغلاف الخارجي ليشكل أيون كالسيوم مستقر Ca^{+2} ، ليصبح لديه بنية شبيهة لعنصر الأرغون Ar (أقرب عنصر نبيل له في الجدول الدوري)، حيث يشبه الكالسيوم في خواصه الكيميائية العناصر الأثقل في مجموعة الفلزات القلوية الترابية. يجعل البعض التصنيف العلمي للفلزات القلوية الترابية يبدأ من عنصر الكالسيوم [43 ، 44].

I. 6 الخاتمة :

تم في هذا الفصل تقديم لمحة عامة حول أكاسيد النحاس الموجودة والمفاهيم المتعلقة بها انطلاقاً من تعريفها إلى خصائصها وأنواعها، ثم خصصت الدراسة حول مادة أكسيد النحاس الأول والثنائي وكذلك الكالسيوم Ca والذي هو محل دراسة هذا العمل، حيث تم التعرف على بعض خصائصها (البنوية والفيزيائية، الكيميائية والضوئية).

7.I قائمة المراجع :

- [1] P. A. Korz havyi and B Johansson ;" literature review on the propeties of cuprous oxide Cu_2O and the process of copper oxidation", Technical Report, October 2011,1404-0344.
- [2] Mehadjebi, S ;" la synthèse des nano pondres de CuO avec la méthode précipitation sol-Gel en utilisation le précurseur $CuSO$ et l'étude de leus propriétés structurales et optiques," Thèse de magistère. Université Constantine, (2015).
- [3] Hannes Raebiger, Stephan lany and Alex Zunger," Origins of the P. type nature and cation deficiency in Cu_2O and related materials ", Physical Review B76, 045209, 2007.
- [4] D.D. Arhin, Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie, 2006.
- [5] V. Figueiredoa, E. Elangovana, G. Gonçalvesa, P. Barquinhaa, L. Pereiraa, N. Francob, E. Alvesb, R. Martinsa and E. Fortnato, Applied surfase science volume 254, Issue 13, 30 April 2008, Page 3949- 3954.
- [6] M. Kaur, K. P. Muthe, S.K. Despande, S.choudhury, J. B singh, N.Verma, S. K Gupta, J.V. Yakhmi, Journal of Crystal Growth volume 289, Issue2, 1April 2006 Page 670-675.
- [7] S.Ghosh, D. KA vasthi, P. shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, w. Assmann, Vacuun volum 57, Issue , June 2000, Pages 377-385.
- [8] X. M. lui and Y.C. Zhou, Applied physic A : Materials Science and Processing volume 81, Number (2005), 685-689.
- [9] 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.
- [10] J. Li, J.W. Mayer, "Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films", J. Appl. Phys., 70 5 (1991) 2820-2827.
- [11] 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).

[12] Jérôme. R, " Couplage entre modelisations et experimentations pour etudier le role de l'oxydation et des sollicitations mecaniques sur la rheologie et les debits de troisième corps solide Cas de l' usure de contacts de geometrie conforme" .Thèse de magistère. Ecole Doctorale de Lyon. 2005.

[13] 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.

[14] T. Fiody, " Electronic Devices, Conventional current version", The edition pearson prentice hall, (2005).

[15] A.N.Doral, " Semi- conducteur physic and devies ", Irwin USA, (1992).

[16] ص. جاسم محمد ، ر. قاسم عبد القادر، " دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية CuO الرقيقة " ، المجلد (12) ، العدد(1) ، مجلة كلية التربية ، جامعة تكريت ، العراق ، 2016.

[17] A. BEJAOU, "Capteurs à base des couches mince d'oxyde de cuivre (II) CuO: Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz " , thèse de doctorat, Université Aix Marseille et Université de Carthage, 2013.

[18] M.LAMRIZEGGAR, "Cupric oxide thin films déposition for gaz sensor application " , thèse de doctorat, Université FRERES; MENTOURI Constantine -1,(2015) .

[19] Kirdous Arezki, Bouchekhchoukh Athmane,"Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre : application électrocatalytique sur l'acide ascorbique", mémoire de master, Université A. MIRA - Bejaïa, (2012).

[20] M.Z. Sahdana- et al , "Fabrication and characterization of crystalline cupric oxide (CuO)films by simple immersion method", Procedia Manufacturing , 2 (2015), 379 – 384.

[21] B. RABIE, "la synthèse des nano particules des CuO avec la méthode de précipitations sol-gel, en utilisant le précurseur CuCl et l'étude de leurs propriétés structural et optiques", Thèse de magister, Université MENTOURI CONSTANTINE - 1- , (2015).

[22] 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.

[23] D.D adoo " Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre " , Thèse de doctorat, Université de Trento- Italie, (2010).

[24] ز. محمد عبود ، خ . عباس مشجل ، أ. عبد الكريم جاسم ، تأثير درجة حرارة القاعدة على الثوابت البصرية لأغشية CuO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري ، العدد (1) ، الجامعة المستنصرية ، العراق ، (2007).

[25] S. M. wilhelm, Y. Tananzawa, and N. Hachem. 77(1995) 5422.

[26] Fatima Zahra CHAFI, "Deposition of undoped and doped Copper Oxide thin films by Spray Pyrolysis technique: Experiment and Theory", thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat, 29 December 2017.

[27] A. BEJAOU, "Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) CuO: Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz " , thèse de doctorat, Université Aix Marseille et Université de Carthage, (2013) .

[28] A. chapelle, "Élaboration et caractérisation de films minces nano composites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine de capteurs CO2 " , thèse doctorat, Université DE Toulouse.

[29] Heinemann, M.Eifert ; B.Heilger, C. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃. Phys. Rev. B2013, 87, 115111.

[30] Zoolfakar, A. S. .Rani, R.A. Morfa, A. J. O Mullane, A. P. Kalantarzadeh, K. Nanostructured Copper oxide semiconductors : Apirepective on materials, sythesis and application. J. Mater. Chem. C 2014, 2 , 5247-5270.

[31] Zhao, L. chen, H. wang, Y. che, H. Gunawan, P. Zhong, Z. Hong, L. Su, F. Facile solvothermal sythesis of phase- pure Cu₄O₃ microspheres and their lithium storage properties. Chem. Mater. 2012, 24, 1136- 1142.

[32] ن ، محمد علي الكرخي ، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO :Sn) المحضرة بطريقة التحليل الحراري " ، جامعة ديالي ، العراق ، (2012).

[33] G.T. Tunnel, E. Posnjak, C.J. Ksanda, "Crystal structure of tenorite", J. Washington Acad. Sci. 23(1933) 195-198.

- [34] Wang, Y. Lany, S.Ghanbaja, J. Fagot. Reveurat,Y. Chem ,Y.P.; soldera, F. ; Horwat, D. ; Mucklich, F. ; Pierson, J. F. Electronic structures of Cu₂O, CuO and Cu₄O₃ : Ajoint experimental and theoretical study. Phys. Rev. B 2016, 94, 245418. [Cross Ref].
- [35] Wang Y et al , " Tuning the structure and preferred orientation in reactively sputtered copper oxide thin films", 2015 Appl. Surf. Sci. 335 85.
- [36] Dhanya S. Murali and A. Subrahmanyam," Synthesis of low resistive p type Cu₄O₃ thin films by DC reactive magnetron sputtering and conversion of Cu₄O₃ into CuO by laser irradiation", Journal of Physics D: Applied Physics, 49 (2016) 375102.
- [37] M.H Jacobs, "Introduction to Aluminum as an Engineering Material", TALAT Lecture 1201, 1999, EAA - European Aluminum Association.
- [38] "Calcium", www.britannica.com, Retrieved 24-4-2019. Edited
- [39] Calcium Carbonate," [www.sciencedirect](http://www.sciencedirect.com). 2016,Retrieved, (2019). Edited.
- [40] Calcium Carbonate," byjus.com, Retrieved, (2019).Edited.
- [41] Ropp, Richard C (2012) ، Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds، P 12–5.
- [42] Hluchan and Pomerantz, p. 484
- [43] Parish, R. V. (1977) ، The Metallic Elements، London: Longman،P 34،
- [44] Fukuma, Chihito (2013) ، Lecture Notes on Fukuma's Inorganic Chemistry 3rd Edition Wangbunsha Co, Ltd. ..P ،126ISBN

الفصل الثاني:

نظرية تابعية الكثافة DFT

Density Functional
Theory

1.II مقدمة :

في هذا الفصل سنقوم بتقديم بعض التقريبات النظرية المختلفة المستعملة في حساب الخصائص الفيزيائية والإلكترونية والضوئية في البنى البلورية.

في سنة 1926 تم التعبير عن حركة مجموعة من الإلكترونات والأنوية المتفاعلة بعبارة رياضية من طرف العالم اروين شرودنغر تدعى 'معادلة شرودنغر' وهذه المعادلة تنص أن لكل جسم دالة موجة خاصة به، والتي من خلال حلها يمكن الحصول على الخصائص الفيزيائية والكيميائية و معرفة البنية الإلكترونية للبنية البلورية [1-5]. التي تحتوي على عدد كبير من الإلكترونات، الحالات الأكثر تعقيدا والتي لا يوجد لها حل تحليلي ونستعمل لهذا التقريب نظرية دالية الكثافة DFT التي تعتمد على طريقة الموجة المستوية [6].

2.II معادلة شرودنغر للبلورة:

معادلة شرودنغر هي معادلة تفاضلية جزئية تصف الكم. تعتبر منطلق لكل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي، يصف نظام الجسيمات المتفاعلة (أنوية + إلكترونات) بالمعادلة التالية [7] :

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

H: يمثل الهاملتوني.

Ψ : دالة الموجة.

E: طاقة النظام.

يمكن كتابة معادلة البلورة كالتالي:

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (2. II)$$

أن الهاملتوني الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينهما ، وعند الضرورة طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي ، حيث يكتب الهاملتوني في غياب الحقل الخارجي بالشكل التالي :

حيث:

$$T_N = \sum_a \frac{p_a^2}{2M_a} = \sum \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_a^2) \quad (3. II)$$

: الطاقة الحركية للأنوية.

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (4. II)$$

: جهد تفاعل الكترون مع نواة.

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (5. II)$$

: جهد تفاعل الكترون مع الكترون.

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum \frac{e^2 Z_a Z_B}{|\vec{R}_a - \vec{R}_B|} \quad (II.6)$$

: جهد تفاعل نواة مع نواة.

Te و M ، الطاقة الحركية للإلكترونات وكتلة الأنوية والالكترونات على الترتيب.

e : شحنة الالكترون.

Ze : العدد الذري للإلكترون

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

$|R_\alpha - R_\beta|$: المسافة بين النواتين α و β .

$|r_i - R_\alpha|$: المسافة بين النواة α والإلكترون i.

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الإلكترونين i و j.

في حالتنا هذه تكون معادلة شرودنغر مستقلة عن الزمن وتكتب بالعلاقة التالية:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (7. II)$$

بحيث تمثل Ψ دالة الموجة وتتعلق بكل مواقع الجسيمات (الالكترونات + أنوية) ، E تمثل القيمة الذاتية الموافقة.

معادلة شرودينغر لـ N ذرة تحتوي على $3(Z+1)N$ متغير، أي أن المعادلة ذات عدد كبير من المجاهيل ، الأمر الذي يجعلها مستحيلة الحل ، و من أجل تبسيطها وتسهيل حلها وضعت عدة تقريبات نذكر منها [8]:

II . 3 التقريب الأديابتيكي بورن- أوبنهايمر:

ويسمى أيضا التقريب الكاظم، أين يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الالكترونات عن الأنوية والذي يأخذ بعين الاعتبار الفرق الكبير بين كل من سرعة وكتلة الأنوية و الالكترونات، حيث نجد بالنسبة للكتلة أي إن كتلة الأنوية اكبر بكثير من كتلة الالكترونات ($mp=1836me$) ، بينما بالنسبة للسرعة فنجد إن الالكترونات أسرع بكثير . فيتم حل هذه المعادلات باعتبار الأنوية ساكنة وإهمال طاقتها الحركية [9].

يتم تقسيم الهاميلتونيان الى جزئين، الجزء الالكتروني والجزء النووي:

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (8. II)$$

$$H_{noy} = T_n + V_{n-n} = V_{n-n} \quad (9. II)$$

ويسمى H_e بهاملتوني الالكترونات.

فتصبح معادلة شرودنغر بالشكل التالي :

$$H_e \psi_e(r, R) [T_e + V_{e-e} + V_{e-n}] \psi_e(r, R) \quad (10. II)$$

هذا التقريب سهل كثيرا حل المعادلة، ومع ذلك سبب حركة الالكترونات غير المستقلة عن بعضها وتفاعلاتها القوية الكترون- الكترون، تبقى الحاجة لإجراء تقريب اخر.

II 4. تقريب هارترى Hartree:

وهو تقريب الحقل المتوسط أو تقريب الإلكترون الحر، حيث يعتمد هذا التقريب على نموذج الإلكترون المستقل أي أن لكل إلكترون حركة ذات شكل منفر ومستقل في حقل متوسط تم إنشاؤه من النواة الإلكترونية الأخرى [10]، وبالتالي يصبح من الممكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجاء مباشر للدوال الأحادية الإلكترونية [11] بحيث:

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (11. II)$$

N: العدد الكلي للإلكترونات.

كما تصبح طاقة النظام عبارة عن مجموع طاقات جميع الإلكترونات:

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (12. II)$$

يمكن كتابة الهاميلتونيان للإلكترون i بالشكل التالي:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (13. II)$$

حيث:

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

: الكمون الفعال لهارترى.

$U_i(r_i)$: الطاقة الكامنة للإلكترون الحر.

إذن يمكننا كتابة معادلة شرودنغر ذات الإلكترون الواحد والتي تسمى معادلة هارترى على النحو التالي:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) = \Psi_i(r_i) E_i(r_i) \quad (14. II)$$

II 5. تقريب هارترى-فوك Hartree-Fock:

في هذا التقريب الجديد المعروف باسم تقريب هارترى-فوك، عم المفهوم من خلال اظهار مبدأ استبعاد باولي Pauli (الذي يتطلب عدم وجود إلكترونين قادر على شغل نفس الدوران المداري)، ويقترح لكتابة المجموع دالة الموجة للنظام الإلكتروني والذي يعتبر مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الاشارتين (+) و (-) لتصبح بكل محدد يسمى "محدد سلايتر Slater" [12]:

$$\Psi_e = \Psi_e(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_1(r_n) \\ \Psi_n(r_1) \Psi_n(r_2) \dots \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (15. II)$$

حيث : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ثابت التوحيد او التعامد.

نستخدم هذا التقريب بكثرة في الكيمياء الكمية لدراسة الجزيئات والذرات، بينما في الجسم الصلب نستعمل طرق حديثة واكثر دقة وفعالية مثل نظرية دالية الكثافة (DFT) [13].

6. II نظرية دالية الكثافة (DFT) :

على عكس الطرق السابقة والتي تعتمد على دوال الموجات الإلكترونية المتعددة، فان نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) هي إعادة صياغة المشكلة الكمومية ل N جسيم في مشكلة جسيم واحد أو بالمعنى الأدق للكلمة ثنائي الجسيمات إذا أخذنا بعين الاعتبار إسكان السبين "أعلى" أو "أسفل" مع استبدال دوال الموجات الإلكترونية المتعددة (الدوال الموجية) بالكثافة الإلكترونية كمتغير أساسي في الحسابات [14] ، أي أنه يمكن التعبير عن طاقة نظام الكروني بدلالة كثافته حيث يتم فيها استبدال عدد الكروونات النظام N_e بكثافة الالكترونات الكلية $\rho(r)$ تكون كدالة للاحداثيات (x,y, z) [15] . وتكتب طاقة النظام من الشكل :

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

تاريخيا، ظهرت نظرية دالية الكثافة في عام 1927 على يد العالمين توماس Thomas [16] وفيرمي Fermi [17] ، ومع هذا لم يتم تأسيس النظرية حتى عام 1964 أين تم وضع قاعدة أساسية لنظرية من طرف كل من هوهنبارغن Hohenberg، كوهن Kohn و شام Sham [18-19] والتي تعتمد عليها الطريقة الحالية ، فهي تصف النظام من خلال اعتبار الكثافة $\rho(r)$ على أنها المقدار الأساسي [17].

1.6. II توماس – فرمي Fermi-Thomas :

صاغ كل من توماس وفيرمي الطاقة الكلية لغاز الالكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الالكترونات المعروفة لغاز متجانس [16-20]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة بريلوان وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الالكترونات، أي أنه نموذج احصائي لتقريب التوزيع الالكتروني حول الذرات. حيث انه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الالكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوان المقسمة [15-16-21].

هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، وتكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل التالي:

$$E = \int \mathcal{E}_i[\rho(r)] dr \quad (17. II)$$

وتعطى علاقة كثافة الغاز المتجانس ب:

$$P = E_f^2 \left(\frac{2m_e}{h^2} \right) \quad (18. II)$$

الطاقة الحركية للغاز المتجانس ب:

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

E: طاقة النظام عند الموضع x.

ρ : كثافة الغاز المتجانس.

E_f : طاقة فيرمي.

من المعادلتين السابقين (18. II) و (19. II) نجد :

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

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2 \rho^{\frac{5}{3}}}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (21. II)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي :

$$T_{TF} = \int T dr \rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (22. II)$$

أي:

$$T_{HF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} \quad (23. II)$$

وكما ذكرنا فإن نظرية توماس-فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات ولا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات. إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فيرمي تأخذ الشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (24. II)$$

II. 2.6 نظريتي هوهنبارغ-كوهن :

في عام 1964 قام العالمان هوهنبارغ (Hohenberg) و كوهن (kohn) بوضع القاعدة الأساسية للنظرية الدالية للكثافة بنظريتهما التي أثبتت إمكانية لاستغلال الكثافة في حساب خصائص النظام لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدأ به و أوجد تطبيقاً له [21].

نظرية هوهنبارغ-كوهن قابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة وتتلخص في نظريتي أساسيتين هما [17]:

النظرية الأولى:

يتم فيها تعريف الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي $V_{ext}(r)$ للأنوية. على أنها دالة وحيدة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ بالشكل التالي :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (27. \text{ II})$$

$$F(\rho) = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (28. \text{ II})$$

$F(\rho)$: دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

$T[\rho(\mathbf{r})]$: الطاقة الحركية.

V_{ee} : طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.

النظرية الثانية:

تنص هذه النظرية على أن الحد الأدنى لطاقة الكلية لنظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (29. \text{ II})$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle \quad (30. \text{ II})$$

$$F_{H,K}(\rho) = \langle \Psi | T+V | \Psi \rangle \quad (31. \text{ II})$$

ρ_0 : كثافة الحالة الأساسية.

بحيث يعبر عن دالية الطاقة ب (30. II)

دالة شاملة للكثافة الإلكترونية في المعادلة (31. II)

إذن بمعرفة $F(\rho)$ يمكننا حساب الخصائص الإلكترونية لجميع الأنظمة.

T : الطاقة الحركية للإلكترونات.

V : كمون تفاعل الإلكترونات.

3.6. II معادلة كوهن-شام:

أن حركة الإلكترونات يصعب وصفها بشكل دقيق من خلال كثافتها الإلكترونية، كما أن مبدأ باولي للاستبعاد يجعل الأمور أكثر تعقيدا بسبب الدوال المختلفة التي يجب أخذها بعين الاعتبار [22]. لتحقيق ذلك قام تم تطوير نظرية دالية الكثافة من طرف كوهن وشام من خلال وضع معادلات محاكية لمعادلة شرودنغر بهدف تحديد دالة الموجة التي توافق أقل قيمة للطاقة الكلية، وهذا باستبدال النظام التفاعلي الحقيقي بنظام خيالي غير تفاعلي ، حيث تسري الإلكترونات ضمن كمون كوهن-شام الناشئ عن جميع الأنوية و الإلكترونات الأخرى $V_{eff}(\mathbf{r})$ والكثافة الإلكترونية $\rho(\mathbf{r})$ هي نفسها النظام الحقيقي ، ولتطبيق نظرية كوهن-شام نكتب $F[\rho]$ بالصيغة التالية :

$$F[\rho] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (32. \text{ II})$$

حيث طاقة تفاعل الكترون –الكترون لهارثري:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d_r d_{r'} \quad (33. II)$$

تابع طاقة تبادل- ارتباط:

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] d_r \quad (34. II)$$

$T[\rho(r)]$: هي الطاقة الحركية لغاز الالكترونات دون تفاعلات ولها نفس الكثافة الالكترونية.

فيمكن كتابة معادلة كوهن- شام بالصيغة التالية:

$$H\psi_i(r) = \left[-\frac{2m}{\hbar^2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (35. II)$$

حيث V_{eff} الكمون الفعال الناتج من الأنوية و الالكترونات ويعطى بالشكل التالي:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_H + V_{XC}(r) \quad (36. II)$$

V_H : كمون هارثري .

V_{ext} : كمون الانوية .

V_{XC} : كمون تبادل- ارتباط ويعطى :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (37. II)$$

II 4.6 حل معادلة كوهن شام:

تعتبر نظرية الدالة الوظيفية DFT الركيزة الابتدائية لمعظم طرق حساب بنية عصابات الطاقة، بأخذ بعين الإعتبار

استخدامها للكثافة، بحيث تكون القيمة الدنيا هي التي تعطي القيمة الكلية للطاقة.

يتم حل معادلة كوهن-شام بشكل متكرر باستخدام حلقة تكرارية موضحة في الشكل (II 1)، ويتطلب هذا تعريف المعامل C_{ij} لكل مدار مشغول الذي يميز دالة الموجة الأساسية التي تعطى بالعلاقة التالية [8-22]:

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \varphi_j(r) \quad (38. II)$$

C_{ij} : معاملات النشر لدالة الموجة.

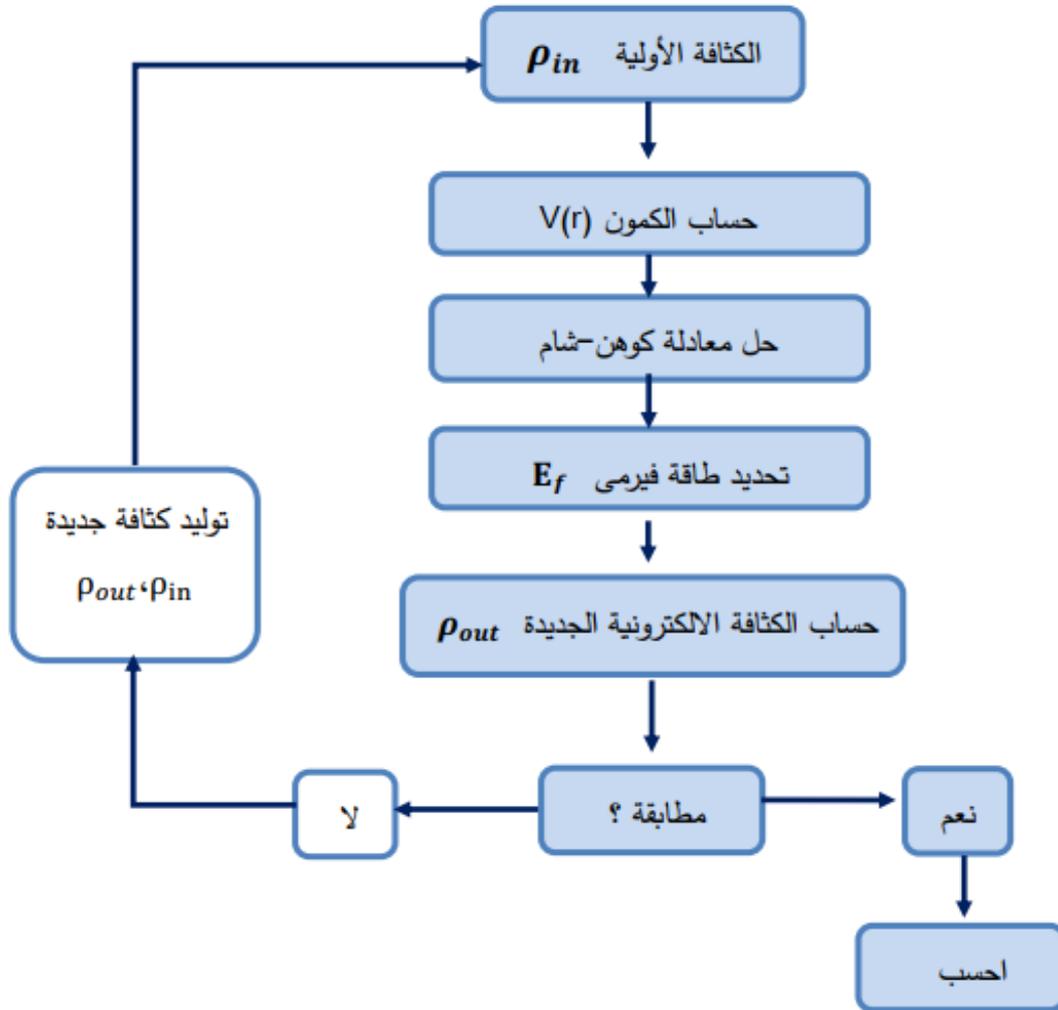
بحيث حلول معادلة كوهن شام تعطى بالعلاقة التالية:

$$(H - \epsilon_i S) C_i = S$$

$$(39. II)$$

حيث: H : هاميلتون كوهن-شام.

S: معامل التغطية.



الشكل (1. II): مخطط حلول معادلة كوهن-شام

7. II تقريب الكثافة الموضعية (LDA) وتقريب GGA:

تقريب الكثافة الموضعية هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعياً متجانساً [23]، وقد طرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام سنة 1965 من أجل حل مشكلة التبادل – ارتباط.

يمكن تعريف تابع طاقة تبادل – ارتباط بالشكل التالي :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int [\rho(r)] \epsilon_{XC}(r) d^3r \quad (40. II)$$

ويمكن تقسيم المقدار $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ إلى مساهمة في التبادل ومساهمة في الارتباط.

$$\varepsilon_{xc} [\rho(r)] = \varepsilon_x [\rho(r)] + \varepsilon_c [\rho(r)] \quad (41. \text{II})$$

حيث $[\rho(r)]$ هي طاقة تبادل-ارتباط الجسم في غاز الالكترونات المتجانس له كثافة الكترونية $\rho(r)$ تعطي مساهمة التبادل بواسطة معادلة ديراك للغاز المتجانس كتالي [24]:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (42. \text{II})$$

2.7. تقريب التدرج المعمم (GGA):

تعد GGA بمثابة الدرجة الثانية من محاولات التقريب لتصحيح عيوب LDA، حيث يتكون هذا التقريب من مراعاة الاختلافات المحلية في الالكتروني الكثافة $\rho(r)$ من خلال تدرجها. وبالتالي فان عدم تجانس الكثافة الالكترونية مأخوذ من الاعتبار. ثم يتم التعبير عن مصطلح التبادل والارتباط بالمعادلة التالية [25]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r = \int f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (43. \text{II})$$

f : عامل تحسين يعتمد أساسا على GGA المستعملة.

$\nabla \rho(r)$: تدرج الكثافة الالكترونية.

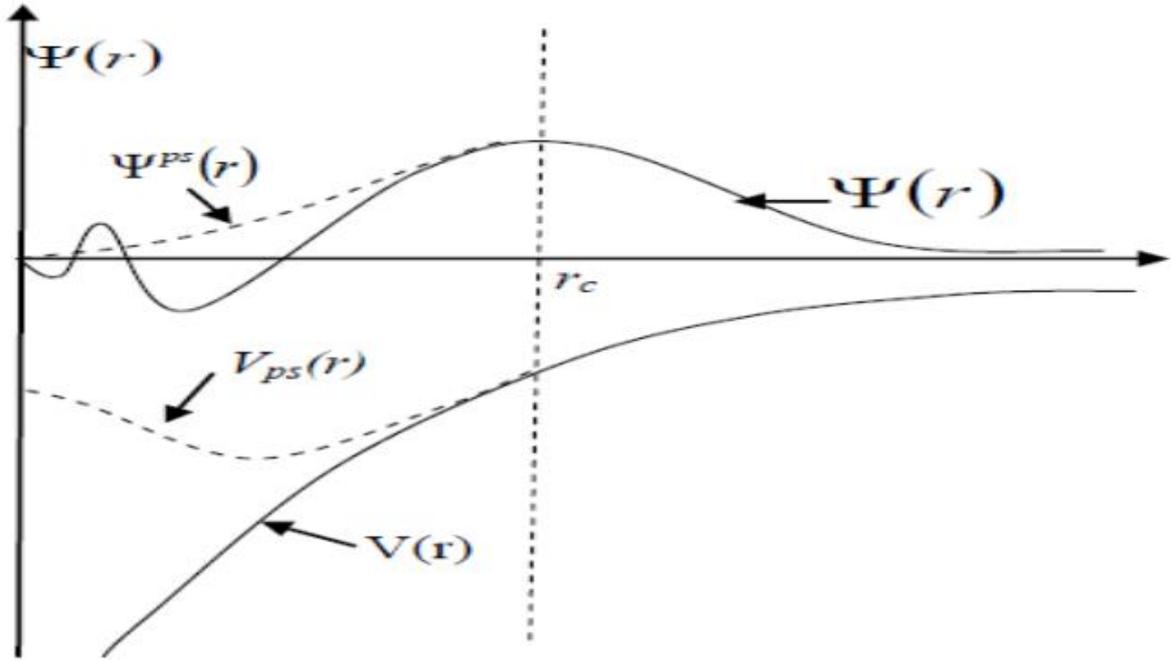
8. طريقة شبه الكمون (Pseudo-potential):

الكمونات الزائفة أو أشباه الكمون (Pseudo-potential) هي عنصر أساسي في حسابات فيزياء الحالة الصلبة بسبب التبسيط الجيد الذي تقدمه، وهو أهم نهج لتقليل العبء الحسابي بسبب الإلكترونات الأساسية [26].

الإلكترونات الداخلية (الإلكترونات القلب القريبة من النواة الذرية Core electrons) ليست مهمة بشكل خاص في تحديد الترابط الكيميائي والفيزيائي (و بالتالي خصائص المواد) بينما تهيمن على هذه الخصائص الكترونات التكافؤ. لذلك يتم تبسيط حسابات الهياكل الإلكترونية عن طريق الحذف من حالات القلب، سيتم استبدال الجهد الأيونني القوي بجهد زائف أضعف يعطي دوال موجة للإلكترونات التكافؤ متطابقة مع الدوال الموجية الأصلية لها.

كما ان في هذا التقريب يتم استبدال دوال الموجة $\psi(r)$ بشبه دوال الموجة $\psi^{ps}(\vec{r})$ الشكل (II.2).

حيث يتم فرض المساواة $\psi_{ps}(\vec{r}) = \psi(r)$ خارج منطقة القلب ويتم اختيار شكل $\psi_{ps}(\vec{r})$ داخل هذه المنطقة لإزالة العقد و الذبذبات الناتجة عن تعامد دوال الموجة [27].



الشكل (2. II): كمون إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له.

II. 1.8 شبه كمون ذو الطويلة المحفوظة :

سنة 1979 قام Hamann و Schluter و Chiang بتطوير شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة، [28] وهذا لأجل اقتراح أحسن طريقة لاستخراج أحسن شبه كمون في المبادئ الأولية للحساب [29].

يقال أن هذا النوع من شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة راجع لإنشاء الكمون ذو الطويلة المحفوظة الذي احتل مكانا خاصا في تطوير شبه الكمونات في حسابات المبدأ الأول ab-initio، لأنه يجعلها أكثر دقة، ويبسط تطبيقها، وبذلك يمكن تحويلها، حيث يجب أن تكون شبه دالة الموجة ودوال الموجة الحقيقية متطابقة خارج منطقة القلب، وأن تتقارب الشحنة الموجودة في منطقة القلب مع الشحنة الحقيقية لتلك المنطقة [17].

II. 2.8 شبه الكمون فائق الليونة فاندربيلت:

أنشأ فاندربيلت شبه كمون جديد بحيث تكون شبه دوال الموجة سلسلة في داخل المنطقة الباطنية [30]، ولهذا سميت بشبه الكمون فائق الليونة. الهدف من هذا الكمون هو التقليل في قيمة طاقة القطع، وذلك عن طريق استعمال نصف قطر قطع أكبر من المستعمل في شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة.

II. 3.8 انشاء شبه الكمون:

شبه الكمون يجب ان يحقق الخصائص الاتية :

- ✓ يجب ان يكون تجميعي (تكميلي) مما يعني أن الكمون الكلي لعدة ذرات هو مجموع شبه الكمون لذرات فردية.
- ✓ يجب ان يكون تحويلي أي انه في الأوساط الكيميائية المختلفة يمكن استعمال نفس شبه الكمون.

✓ ينتج من التغيرات المنخفضة للكُمون كما في حالة الكُمون الباطني الحقيقي، وهذا عن طريق تقليل عدد الموجات المستوية للزمة لوصف دوال الموجة.

9. البرنامج الحسابي Quantum Espresso و BURAI:

هو عبارة عن مجموعة من أكواد الكومبيوتر ، للهياكل الالكترونية ونمذجة المواد، على أساس نظرية الكثافة الوظيفية ، وعلى أساس الكُمونات الزائفة لتحديد الخصائص الفيزيائية الالكترونية والضوئية [31].

تم إنشاء مجموعة الرموز هذه المتركزة على استخدام الشروط الحدودية الدورية التي من الممكن ان تعالج الأنظمة البلورية . ويتم أيضا معالجة الأنظمة النهائية باستخدام الخلايا الفائقة. حيث يتم استخدام Quantum espresso لكل من المعادن والعوازل ، ويمكن أيضا تمثيل النوى الذرية من خلال الكُمونات المحفوظة فيه.

أما برنامج BURAI هو منشئ مداخلات واجهة المستخدم الرسومية لمجموعة متكاملة لحسابات Quantum espresso وأكواد البنية الالكترونية ونمذجة المواد بها

1.9. مراحل العمل باستخدام برمجية Quantum Espresso :

- ادخال البنية او النموذج (التعرف على الخلية الاساسية).
- القيمة الفضلى لطاقة القطع $ecutwfc$.
- القيمة الفضلى لعدد نقاط K في الفضاء المعكوس.
- خصائص البلورة $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.
- الخصائص الالكترونية $DOS, band\ structure$.
- الخصائص الضوئية : معامل الانكسار ، النفاذية ، معامل الامتصاص .

10. الخاتمة:

في هذا الفصل تطرقنا لحل المشاكل التي تواجهها ميكانيك الكم في دراسة الأنظمة الفيزيائية من خلال بعض النظريات والتقريبات التي وضعها العلماء. ومن أهمها تقريب بورن أوبنهايمر وتقريب هارترى- فوك .

وكذلك تطرقنا لنظرية تابعة الكثافة DFT والتي تعتبر اداة قوية تظهر بشكل جيد لنجاحها في العديد من التطبيقات في إطار DFT. حيث من مميزات هذه النظرية اجراء حسابات وإعطاء قيم دقيقة وفي وقت محدد مقارنة بالتقريبات الأخرى السابقة . وقد تم استعمالها في هذا العمل المقدم من خلال هذه المذكرة .

11. قائمة المراجع:

- [1] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, Z. Kristallogr. 220 (2005) 567.
- [2] A. Khaldi, N. Bouarissa, L. Tabourot, Acta Phys. Pol. A 137 (2020) 480.
- [3] A. Khaldi, A. Gueddim, N. Bouarissa, L. Tabourot, Acta Phys. Pol. A 137 (2020) 483.
- [4] A. Menedjhi, N. Bouarissa, S. Saib, M. Boucenna, F. Mezrag, Acta Phys. Pol. A 137 (2020)- 486.
- [5] A. Khaldi, N. Bouarissa, H. Ghodbane, L. Tabourot, Physica B 553 (2019) 6.
- [6] Payne MC, Allan DC, Arias TA, Joannopoulos JD, "Iterative minimization techniques for ab initio total- energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients ", Reviews of Modern Physics, 1992; 64: 1045-1098.
- [7] Djemia P, Dugautier C, Chauveau T, Dogheche E, De Barros M.I, Vandebulcke L, "Mechanical properties of diamond films: a comparative study of polycrystalline and smoothfine - grained diamonds by Brillouin Light Scattering", J. Appl. Phys, vol 90, n° 8 2001, p. 3771- 3779.
- [8] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل X_2GdIn (X= Au, Ag, Cu) ، اطروحة شهادة دكتوراه في العلوم، جامعة سطيف (2003).
- [9] M.BORN, R. J. Oppenheimer, On the quantum Theory of Molecules, Ann.phys.84,457, 1927.
- [10] C. Friedrich and A. Schindimayr, "Many body Perturbation Theory: The GW Approximation", John von Neumann Institute for Computing, pp. 335-355, 2006..
- [11] V. Fock , On a possible geometric interpretation of relativistic quantum theory, Z. physic ,61,126(1900).
- [12] Boucheriguene Hayat, "Les propriétés géométriques et magnétiques des agrégats de fer (Fen) en fonction de leur taille (n=1-15) " , mémoire master, Université de Bouira, 2013/2014.
- [13] A. Meziani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba (2012).
- [14] M.H .Cohen, D. Frydel, K. Bruke and E. Engel, J .Chem. Phys Vol 113, (2000).

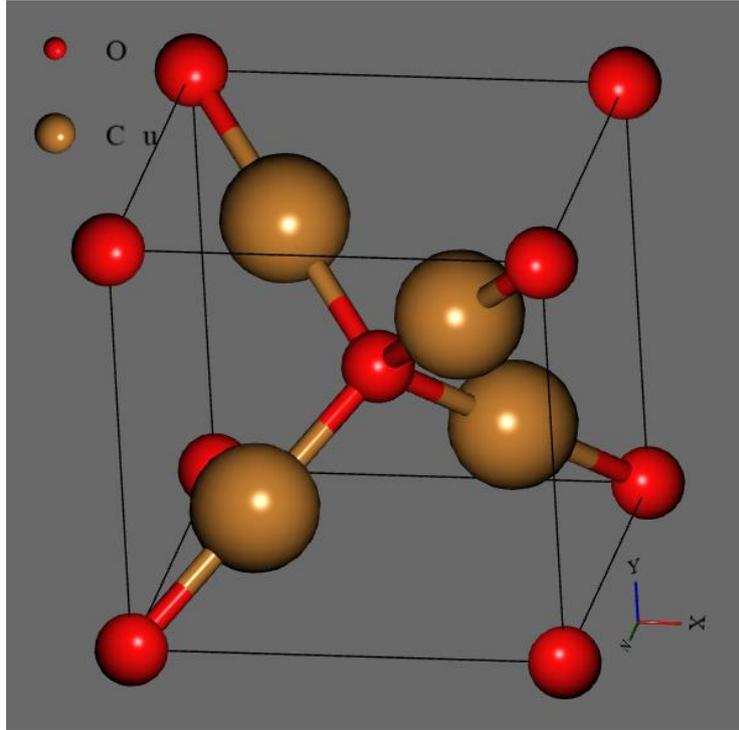
- [15] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [16] E. Fermi, Z. phys. 5 (1927) 1466.
- [17] دلمي سعاد، تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد الفائقة التوصيل، أطروحة شهادة دكتوراه، جامعة المسيلة (2020).
- [18] W. Khon and L. J. Sham, phys.Rev.140, A1133 (1965).
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, (1964) 864.
- [20] E. Fermi. Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [21] عهد غدير إبراهيم . دراسة بنيوية وضوئية لمركب الكينوكسالين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة . (2021) .
- [22] <https://www.wikipidia.org/wiki>.
- [23] S. Cottenier," Density Functional theory and the family of (L)APW- methods: a step-by- step introduction", (2004)
- [24] P.A. Dirac, Cambridge philos. Soc. 26 (1930) 376.
- [25] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev .Let. 77(1996)3865.
- [26] David S.SHOLL, Janice A. stecked," Density Functional Theory" published by john wiley and sons ,inc , hoboken new jersey ,Canada, 2009.
- [27] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, 1976, Holt, Rinechart and Winston.
- [28] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1981) 1494.
- [29] S. Benyettou, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, Thèse de doctorat, Université de Mohamed Khider, Biskra, 2016.
- [30] Geral Bastard, wave mechanics applied to semiconductor heterostrucures, leséditions de physique, Paris, (1988).
- [31] P. Giannozzi ,et al," Quantum Espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", Journal of Physics :Condensed Matter, 21 (2009) 395502, p19.

الفصل الثالث: النتائج و المناقشات

1.III المقدمة:

مع تطور ميكانيك الكم، أصبح من الممكن تحديد العديد من الخصائص الفيزيائية والالكترونية انطلاقا من حسابات ميكانيك الكم وبالتحديد باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

في هذا الفصل سوف نقدم نتائج الحساب النظري لتأثير الكالسيوم على الخصائص الفيزيائية والالكترونية والضوئية لمركب عنصر النحاس الاول والثاني باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT. لقد استخدمنا برنامج Quantum espresso كواجهة رسمية وبرنامج BURAI من أجل دراسة الخصائص، وكذلك من أجل استعماله في استرخاء الخلية (البنية البلورية) بعد اضافة ذرات الكالسيوم. حيث تظهر بنية اكسيد النحاس في الشكل التالي :



الشكل (1.III): بنية ثلاثية الأبعاد لمركب اكسيد النحاس Cu_2O .

2.III الخصائص البنيوية للمركب Cu_2O :

1.2.III تحسين معاملات الحساب:

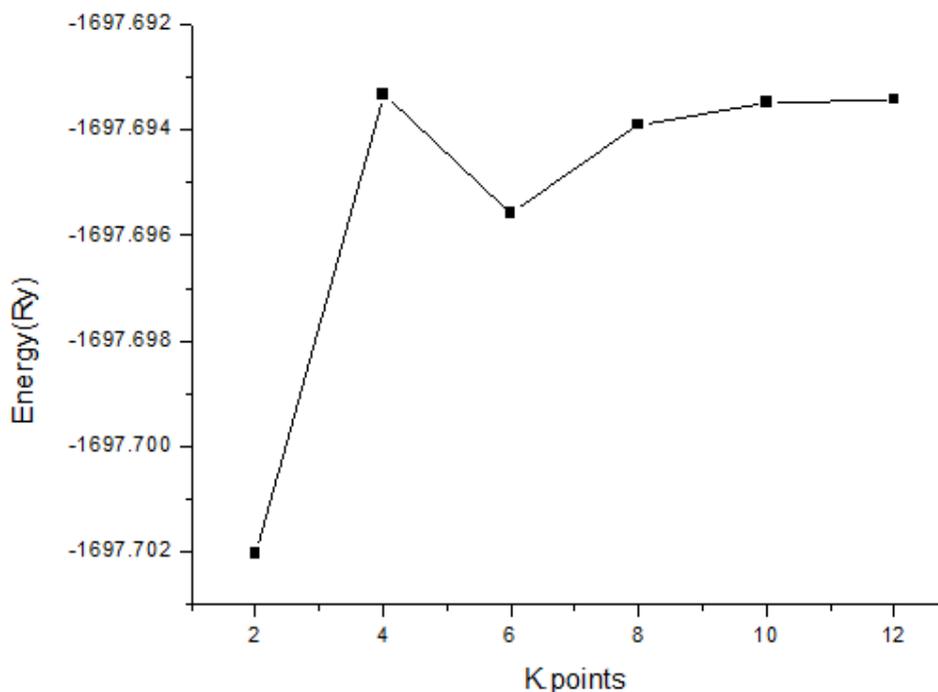
قبل الشروع في الحسابات المستندة الى DFT من الشائع ان نبدأ بتحسين بعض الكميات التي يستخدمها الكود والتي تختلف من مادة لأخرى.

في معظم الحالات يجب تحسين مقدارين و هما:

1.1.2.III عدد النقاط K في الملف: يتم استخدامها من أجل تقسيم هذه المنطقة في الفضاء

المتبادل وكذلك لحساب كميات وخصائص فيزيائية بواسطة DFT. لأن هذه النقاط لها تأثير كبير على الوقت ودقة الحساب .

ونحسب طاقة البلورة وذلك بعد تغيير قيمة عدد النقاط K في الملف ل Cu_2O ، ونرسم المنحنى ونأخذ أي قيمة بعد استقرار قيمة الطاقة ، كما هو موضح في الشكل :



الشكل (2. III): منحنى الطاقة الكلية بدلالة عدد النقاط K ل Cu_2O .

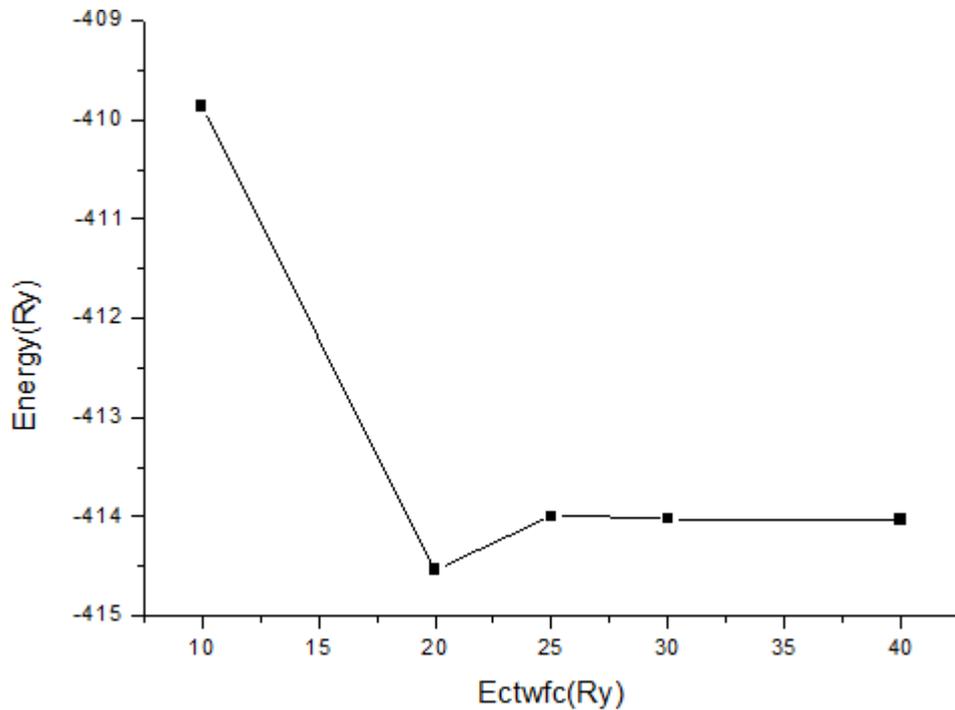
يمثل الشكل (2. III) اجمالي الطاقة ل Cu_2O بدلالة عدد النقاط K حيث نلاحظ : تنذباً طفيفاً في قيم الطاقة عند القيمة ($E = -1697.698$) ، وبذلك نختار القيمة الفضلى لعدد نقاط K في الفضاء المعكوس $K = (k_x \ k_y \ k_z) = (8 \ 8 \ 8)$.

2.1.2. III طاقة القطع Ecutwfc : تحدد عدد الموجات المستوية في قاعدة الأمواج المستعملة، لأنها مرتبطة بالطاقة الحركية للإلكترونات في المادة.

نغير قيمة Ecutwfc في ملف الإدخال ونحسب طاقة البلورة في كل مرة بتطبيق التعليمة التالية في واجهة الاوامر للنظام :

Pw. x < Cu2O.in > Cu2O.out

حدود التغيير في القيم كانت (10 20 25 30 3 40)، ويظهر ذلك في المنحنى التالي :



الشكل (3. III): منحنى الطاقة الكلية بدلالة طاقة القطع ل Cu_2O .

يوضح المنحنى الشكل (3. III) أن القيمة الفضلى لطاقة القطع تقع بعد (25Ry).

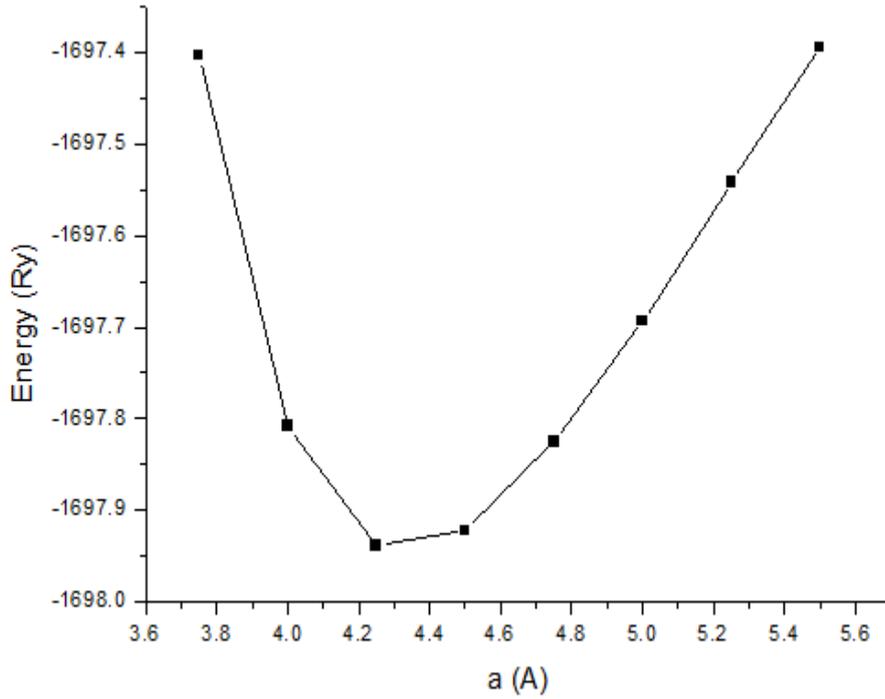
3.1.2. III ثابت الشبكة (a):

الخطوة الأخيرة يلي تلي الخطوات التي تحصلنا فيها على القيمة الفضلى لعدد نقاط K في الفضاء المعكوس ، وكذلك القيمة الفضلى لطاقة القطع Ecutwfc .

نقوم بتغيير قيمة ثابت الشبكة a بالقيم (3.5 ، 3.75 ، ... ، 5.25 ، 5.75) $^\circ\text{A}$.

نرسم منحنى طاقة البلورة بدلالة ثابت الشبكة المقابلة للقيمة التقريبية لثابت الشبكة هو القيمة المقابلة لقيمة أدنى طاقة .

حيث تظهر النتائج في المنحنى التالي:



الشكل (4. III): منحني الطاقة الاجمالية ل Cu₂O بدلالة ثابت الشبكة a_{Cu₂O}.

يمثل المنحنى اجمالي الطاقة لخلية وحدة Cu₂O بدلالة ثابت الشبكة a، حيث تلاحظ أن قيمة ثابت الشبكة تتطابق مع أدنى طاقة اجمالية ° 3.346 A a_{Cu₂O}، وبهذا يتم استخدام هذه القيمة في جميع العمليات الحسابية القادمة في هذا العمل.

باستخدام علاقة Birch - Murnaghan للحالة ، التي تقدم تقريبات التحولات التروموديناميكية الخاصة بتغير الطاقة بدلالة الحجم ، وبذلك نعين ثابت الانضغاطية β مع حجم معين للخلية.

$$E(v) = E_0 + \frac{\beta}{\beta'(\beta'-1)} \left[v \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\beta'} - v_0 \right] + \frac{\beta}{\beta'} (v - v_0) \quad (1. III)$$

β، β' : معامل الانضغاطية ومشتقه.

E(v) : الطاقة الإجمالية كدالة في حجم البلورة V .

نتحصل على القيم التالية :

$$a_{the} = 4.346 \text{ \AA}$$

$$\beta = 93.65 \text{ GPa}$$

تم حساب قيمة ثابت الشبكة باستعمال شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة (PP- NC) مع وجود خطأ نسبي يقدر بحوالي 7 % ، أما معامل الانضغاطية قريب بنسبة كبيرة من القيم النظرية 113 GPa [2-1] ، والتجريبية التي تم الحصول عليها في المرجع [3] .

III. 2.2 الخطوة الثانية للحساب:

استعملنا في هذه الدراسة تطبيق **BURAI** لرسم البلورة والحساب وذلك من خلال ادخال بيانات الخصائص البنوية للعنصر، وبذلك يظهر البلورة مما هو موضح بالشكل (III-1) و ملف الادخال أدناه لأكسيد النحاس كما هو موضح في الملف أدناه.

```

!SCF
&CONTROL
calculation = 'scf'
  restart_mode='from_scratch'
  prefix = 'Cu20'
  outdir = './'
  pseudo_dir = './'
/
&SYSTEM
ibrav          = 1
A              = 4.56
nat           = 6
ntyp          = 2
ecutwfc       = 30
occupations    = 'smearing'
degauss        = 0.02
smearing       = 'gaussian'
/
&ELECTRONS
/
ATOMIC_SPECIES
Cu 63.54650 Cu_pbe.UPF
O 15.99900 O_pbe.UPF
ATOMIC_POSITIONS alat
O 0.000000000 0.000000000 0.000000000
O 0.500000000 0.500000000 0.500000000
Cu 0.250000000 0.250000000 0.750000000
Cu 0.250000000 0.750000000 0.250000000
Cu 0.750000000 0.250000000 0.250000000
Cu 0.750000000 0.750000000 0.750000000
K_POINTS automatic
8 8 8 0 0 0
    
```

3.2.III الخصائص البنيوية للخلية الأولية Cu₂O ومقارنتها مع نتائج نظرية وتجريبية سابقة:

يظهر الجدول بعض الخصائص البنيوية المحسوبة في هذه الدراسة :

الجدول (1.III): الخصائص البلورية ل Cu₂O.

| الخصائص البلورية | |
|---|------------------|
| a =4.337 Å° ، b =4.33 ، c =4.337 Å° α = 90 ° ، β = 90 ° ، γ = 90 ° | ثوابت الشبكة |
| Cu : (0.25 0.25 0.75 مكعبة 0.25 0.75 0.25 0.75 0.25 0.25 0.75 0.75 0.75) O : (0 0 0 0.5 0.5 0.5) | نوع الشبكة |
| تناظر شبكة مكعبة | نوع التناظر |
| 0.4ev | الفاصل الطاقى Eg |
| [3] 1.8 eV | العمل التجريبي 1 |
| [4] 1.9 eV | العمل التجريبي 2 |

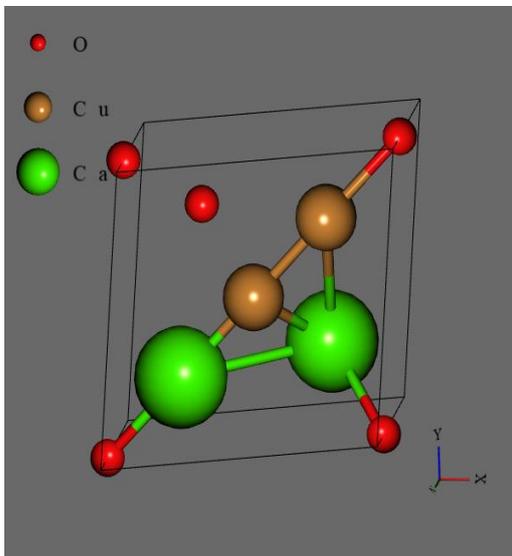
4.2.III الخصائص البلورية للمركبات Cu₂Ca₂O₂ ، Cu₃CaO₂ :Ca₄O₂ ، CuCa₃O₂

بعد الوصول الى القيم الفضلى للحساب نلجأ الى عملية استرخاء البنية باستبدال ذرات النحاس بذرات الكالسيوم الواحدة تلو الأخرى نتحصل على المركبات Cu₂Ca₂O₂ ، Cu₃CaO₂ ، CuCa₃O₂ ، Ca₄O₂.

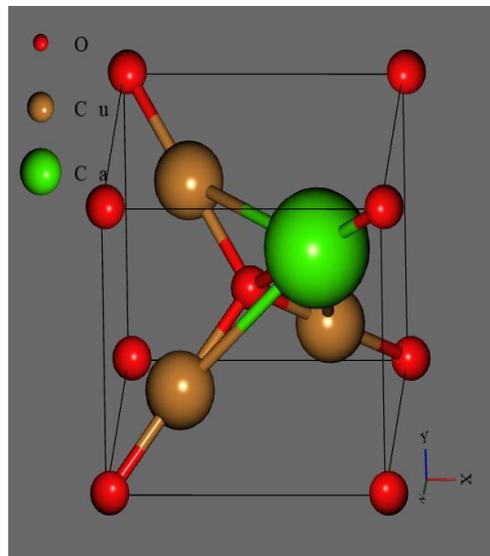
نحسب الخصائص البلورية للبنى الجديدة من خلال عملية استرخاء الخلية (structural optimization)

تظهر البنى البلورية للمركبات على الشكل التالي:

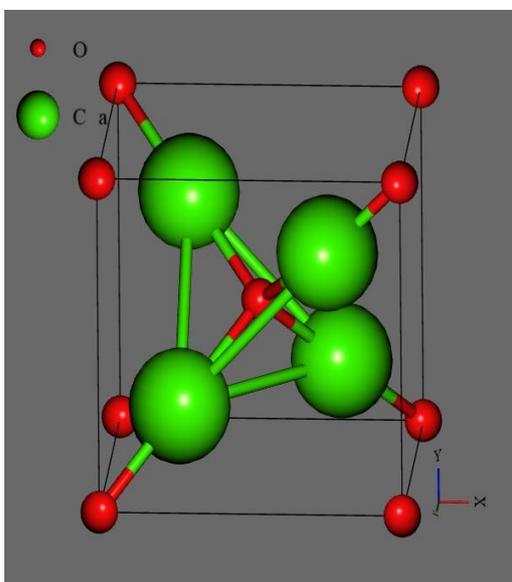
البنية البلورية للمركب بعد اضافة ذرتي
كالسيوم ($\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$)



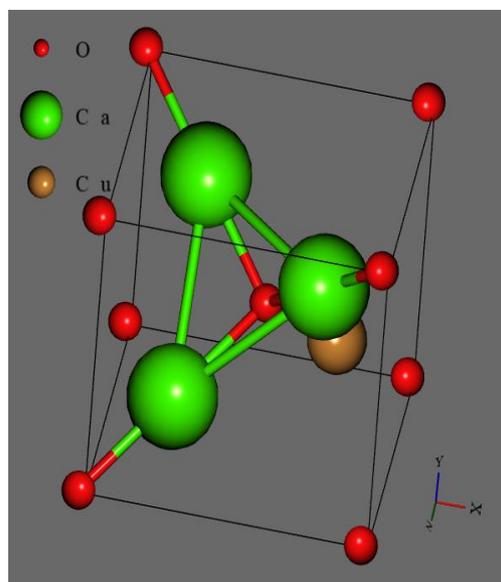
البنية البلورية للمركب بعد اضافة ذرة
كالسيوم (Cu_3CaO_2)



البنية البلورية للمركب بعد اضافة اربع ذرات
كالسيوم (Ca_4O_2)



البنية البلورية للمركب بعد اضافة ثلاث ذرات
كالسيوم (CuCa_3O_2)



الشكل (5.III) : البنى البلورية للمركبات $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$ ، Cu_3CaO_2 ، CuCa_3O_2 ، Ca_4O_2 .

نلخص نتائج الخصائص البنوية في الجدول التالي :

| الخصائص البلورية | | | | |
|---|---|---|--|---------------------|
| Ca_4O_2 | CuCa_3O_2 | $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$ | Cu_3CaO_2 | المركبات |
| $a = b = c = 5.074 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $a = b = c = 5.299 \text{ \AA}$ $\alpha = 87.49^\circ$ $\beta = \gamma = 92.51^\circ$ | $a = b = 5.106 \text{ \AA}$ $c = 3.415 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 80.09^\circ$ | $a = b = c = 4.506 \text{ \AA}$ $\alpha = 87.97^\circ$ $\beta = 87.97^\circ$ $\gamma = 87.69^\circ$ | ثوابت الشبكة |
| شبكة مكعبة | شبكة مائلة ثلاثية الميل | شبكة مائلة ثلاثية الميل | شبكة مائلة ثلاثية الميل | نوع الشبكة |
| // | 0eV | 0.1eV | 0.15eV | الفاصل الطاقي E_g |

بالإضافة للخصائص المذكورة في الجدول نلاحظ التالي :

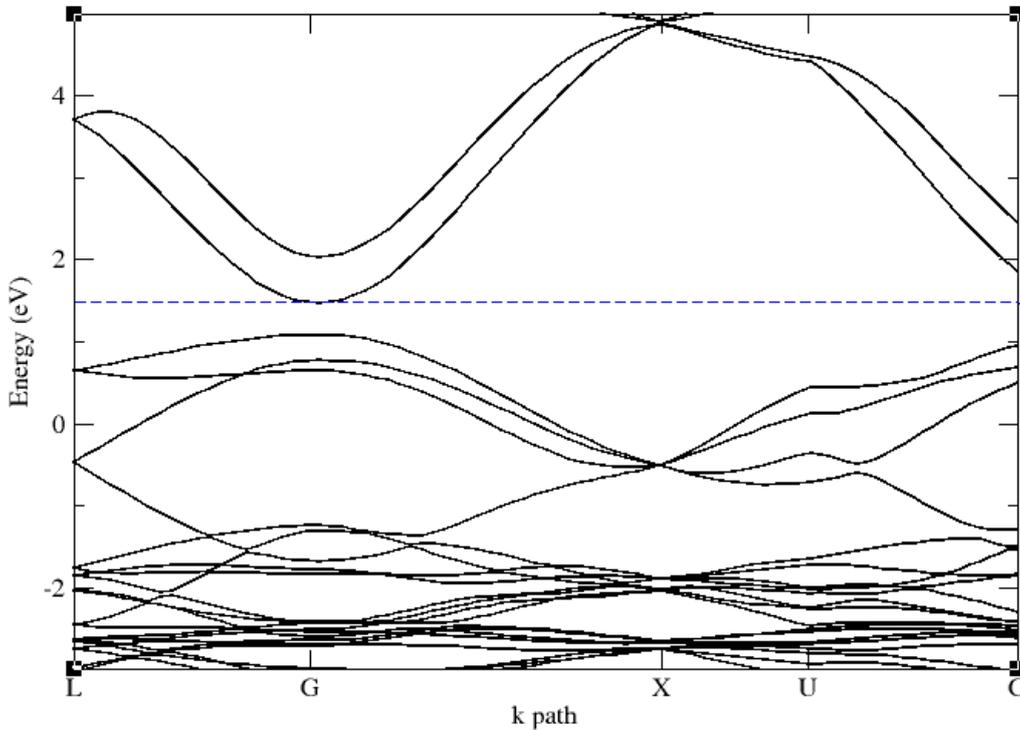
- ✓ عند اضافة ذرة واحدة من الكالسيوم (Cu_3CaO_2) نلاحظ تغير في ثوابت الشبكة وهذا راجع الى ان حجم ذرة الكالسيوم يحدث تشوها في البنية لتصبح الشبكة مائلة.
- ✓ أما عند اضافة ذرتين (Cu_2CaO_2) فنلاحظ ان الثوابت الشبكية تغيرت ليصبح $a=b$ و c مختلف عنهما وهذا ما يحدث الميلان في الشبكة وبالتالي التغير في الزوايا .
- ✓ عند اضافة 3 ذرات كالسيوم (CuCa_3O_2) نلاحظ ان الاطوال a, b, c متساوية أما الزاوية α تختلف عن β, γ وهذا راجع الى حجم ذرات الكالسيوم عن ذرة النحاس لتجعل الشبكة مائلة.
- ✓ عند اضافة أربع ذرات كالسيوم ذات المواقع المتناظرة نتحصل على شبكة مكعبة (أي $c = b = a$ و $\alpha = \beta = \gamma$).
- ✓ تتغير المواقع الذرية عند اضافة الكالسيوم وهذا ما يجعل الشبكة مائلة .

3.III الخصائص الإلكترونية للمركب Cu_2O :

إن هذه الدراسة تمكنا من الحصول على خصائص المركبات الإلكترونية ، حيث تسمح بتحديد ماهية المركب سواء كان عازلا، ناقل أو نصف ناقل ، وكذلك تحديد الروابط بين ذراته وذلك من أجل الفهم الجيد للخصائص الفيزيائية للجسم.

1.3.III بنية عصابة الطاقة الإلكترونية :

إن بنية عصابة الطاقة عبارة عن تمثيل لقيم الطاقة بالنسبة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة في الشبكة، و للتبسيط يتم التعامل فقط مع اتجاهات التناظر الأعلى في منطقة Brillouin الأولى ، ويمكن تعريف الفاصل الطاقى E_g أنه عبارة عن الفرق بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل في نقاط محددة كما هو موضح في الشكل (6.III).



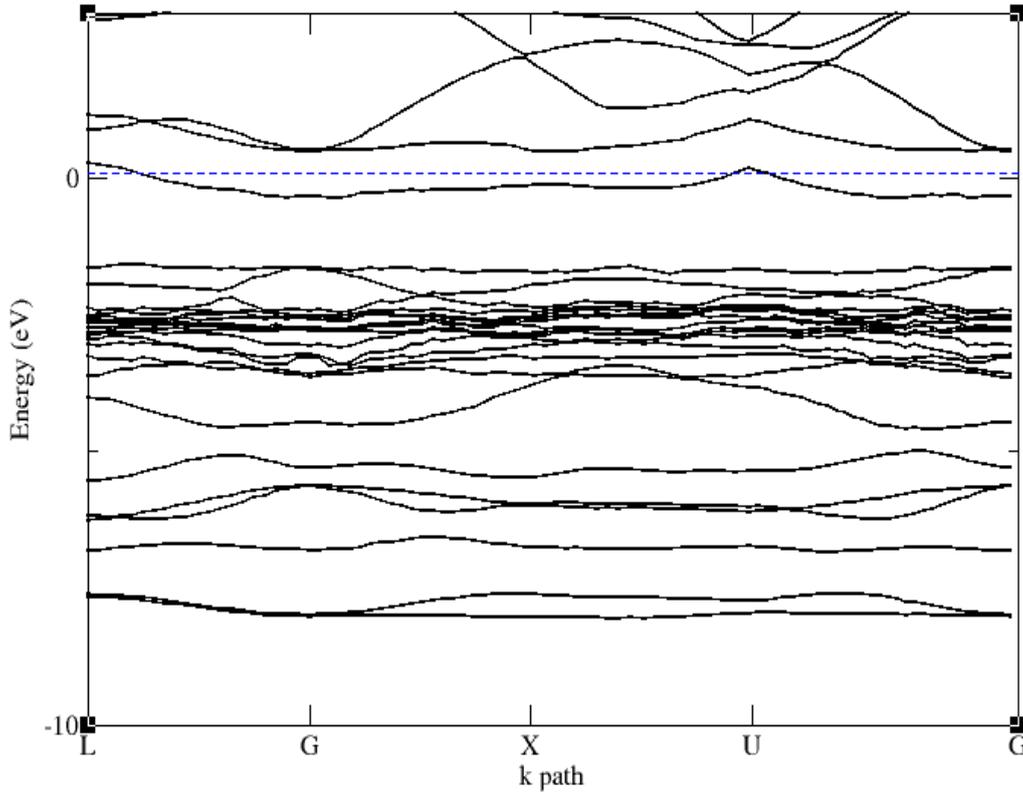
الشكل (6.III): يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب Cu_2O بتطبيق تقريب (GGA- PBE) .

نلاحظ من خلال بنية عصابة الطاقة التي حصلنا عليها وجود فاصل طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل تقعان في نقطة التناظر G لمنطقة بريلوان للمركب Cu_2O . إنه من المعروف أن تقريب (GGA) يقلل من قيمة العصابة الممنوعة المحسوبة على القيمة التجريبية ، لهذا تبقى القيمة المحسوبة كتقدير أدنى للقيم الحقيقية للعصابة الممنوعة [5].

يعرض الجدول (3.III) النتيجة التي تحصلنا عليها ، وبمقارنتها بالقيم النظرية والتجريبية نجد أن القيمة المحسوبة للعصابة الممنوعة للمركب Cu_2O عند استعمالنا تقريب (GGA-PBE) مقبولة في اطار نظرية تابعة الكثافة DFT لأنصاف النواقل [6].

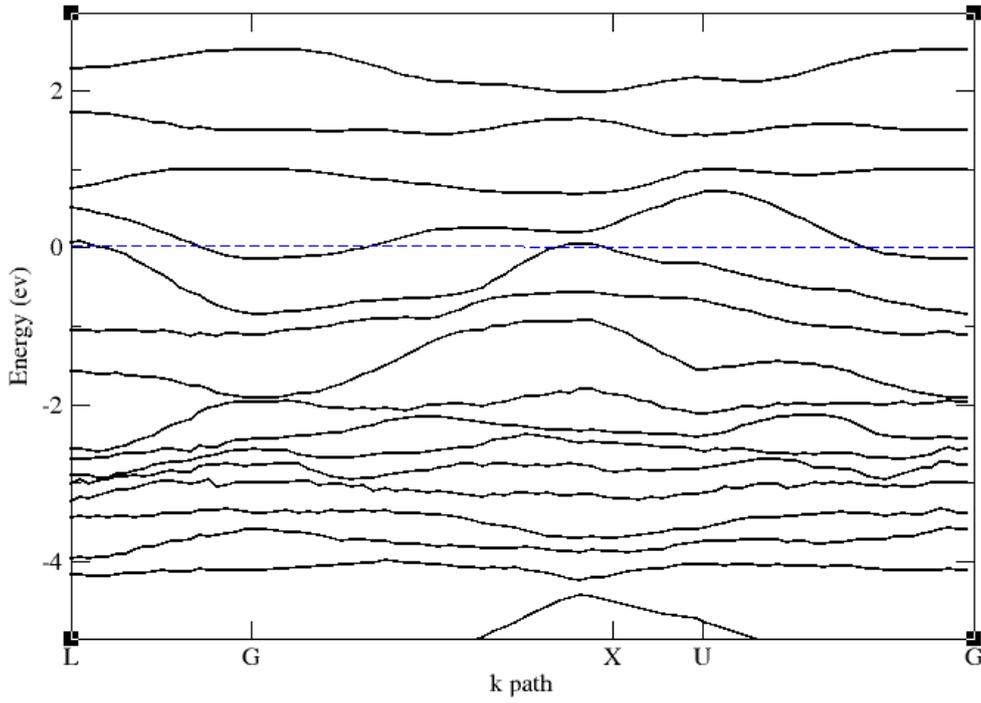
الجدول (3.III): قيمة عصابة الطاقة الممنوعة للمركب Cu₂O.

| القيم التجريبية | القيم النظرية | عملنا الحالي (GGA-PBE) |
|-----------------|---------------|------------------------|
| 1.9eV | 1.8eV | 0.4 eV |



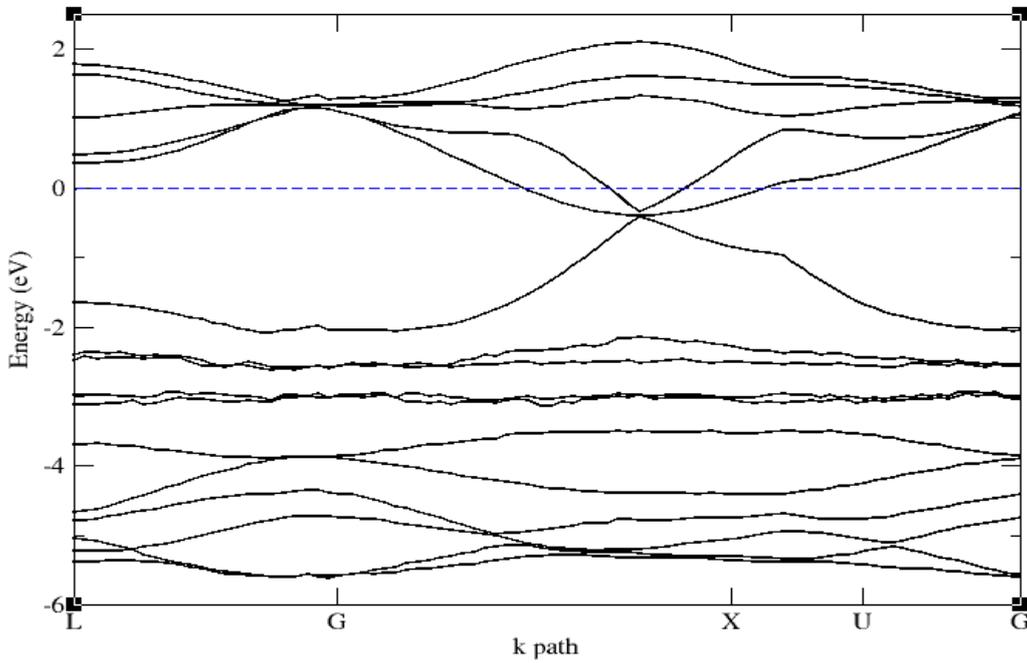
الشكل (7.III): يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب Cu₃CaO₂.

✓ نلاحظ وجود فاصل طاقي ، وبالتالي المركب عبارة عن نصف ناقل.



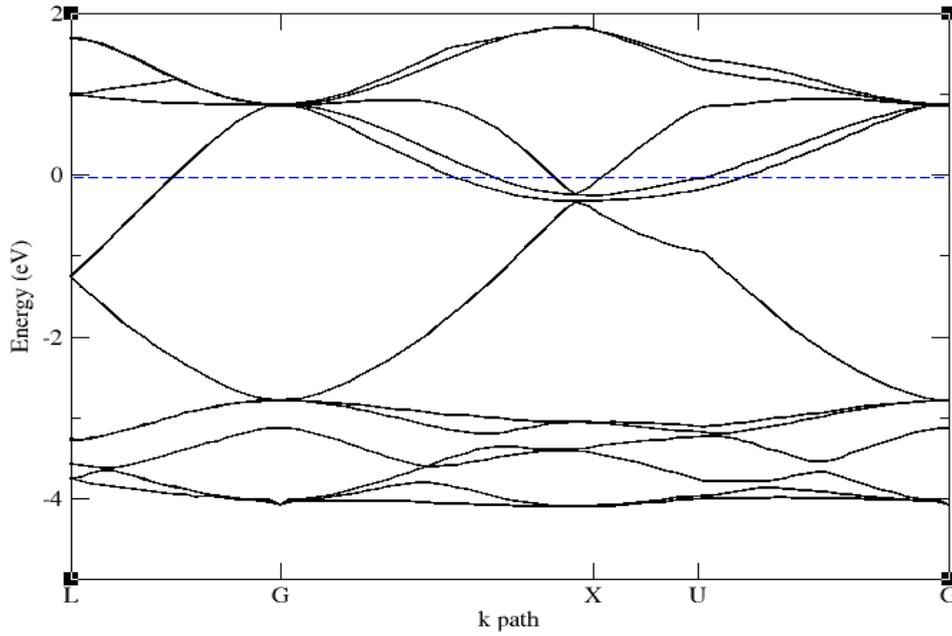
الشكل (8.III): يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$.

✓ نلاحظ وجود فاصل طاقي ، ويعتبر المركب نصف ناقل.



الشكل (9.III): يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب CuCa_3O_2 .

✓ هذا المركب عبارة عن مادة ناقلة (معدنية).

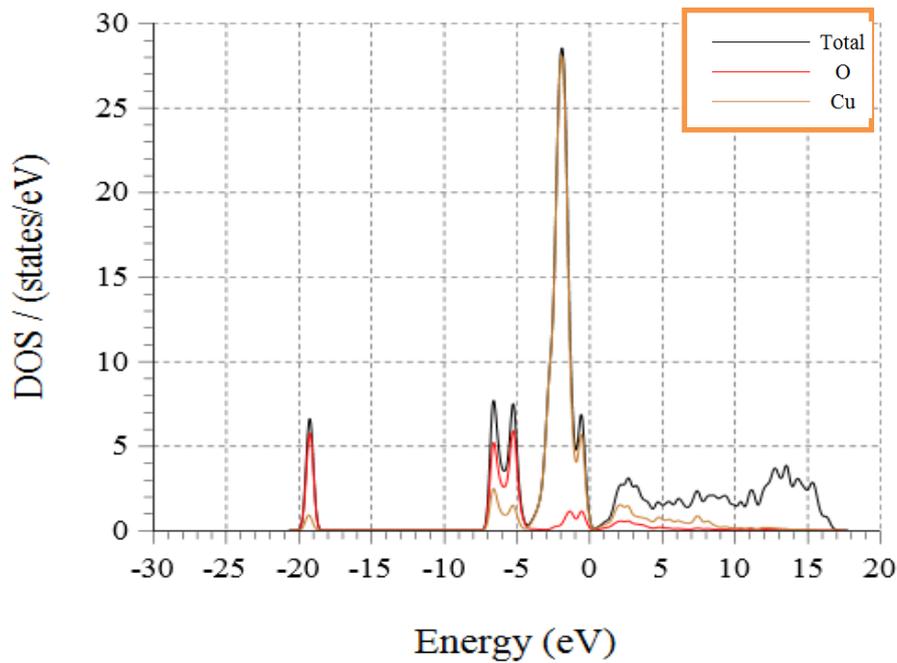


الشكل (10.III): يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب Ca_4O_2 .

✓ نلاحظ عدم وجود فاصل طاقي ، ويعتبر المركب معدنيا .

2.3.III كثافة الحالات الكلية DOS :

كثافة الحالات الكلية هي عدد الحالات الإلكترونية المتوفرة عند طاقة معينة. تسمح لنا كثافة الحالات في التعرف على توزيع كثافة الحالات المتوفرة بدلالة الطاقة وبالتالي يمكن استنتاج أغلب خصائص النقل الإلكتروني و تشكل الروابط في المركب. لقد تم حساب كثافة الحالات (DOS) للمركب Cu_2O كما هو موضح في الشكل (11.III)

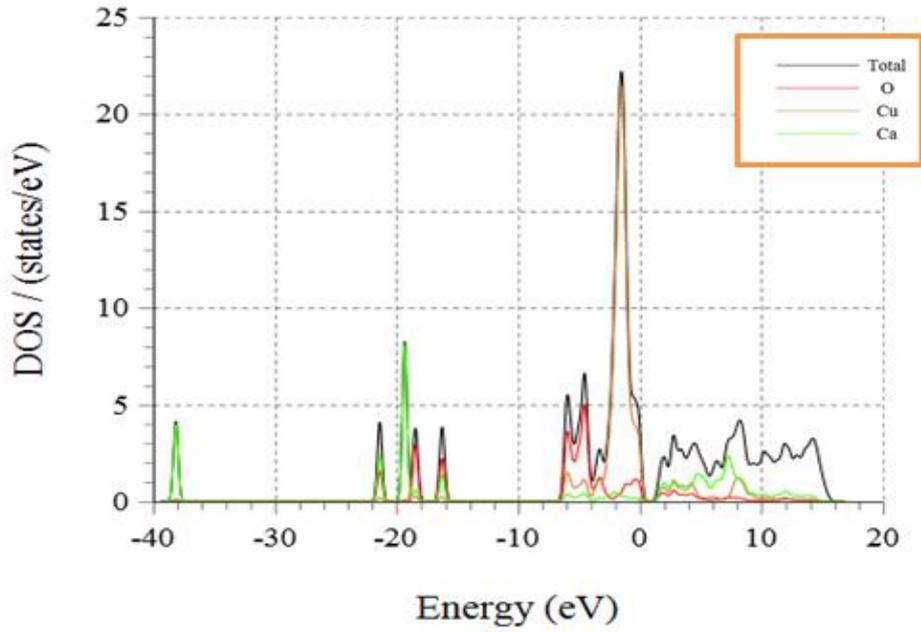


يمثل الشكل (11.III) : كثافة الحالات الإلكترونية الكلية للمركب Cu_2O .

من خلال الشكل (11. III) يمكننا القول بأن تواجد قمم لكثافة الحالات في منطقة عصابة التكافؤ يرجع في الأساس الى ذرات النحاس (Cu) ، بينما في القمم الصغيرة المشاهدة ضمن منطقة عصابة النقل فهي ترجع في الأساس الى عنصر الاوكسجين (O) وعليه فان المسؤول عن كثافة الحالات المتواجدة في منطقة عصابة التكافؤ هو النحاس ، كما يبدو لنا ظهور محط رابط تحت مستوى فيرمي وذلك عند طاقة قدرها -7.5eV .

وبهذا يمكن القول ان هذه المادة لوجود فاصل طاقى ضعيف يقدر ب 0.4 eV كما مر معنا سابقا في بنية العصابات لهذا المركب.

✓ كثافة الحالات عند اضافة ذرة كالسيوم (Cu_3CaO_2):



يمثل الشكل (12. III): كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب Cu_3CaO_2 .

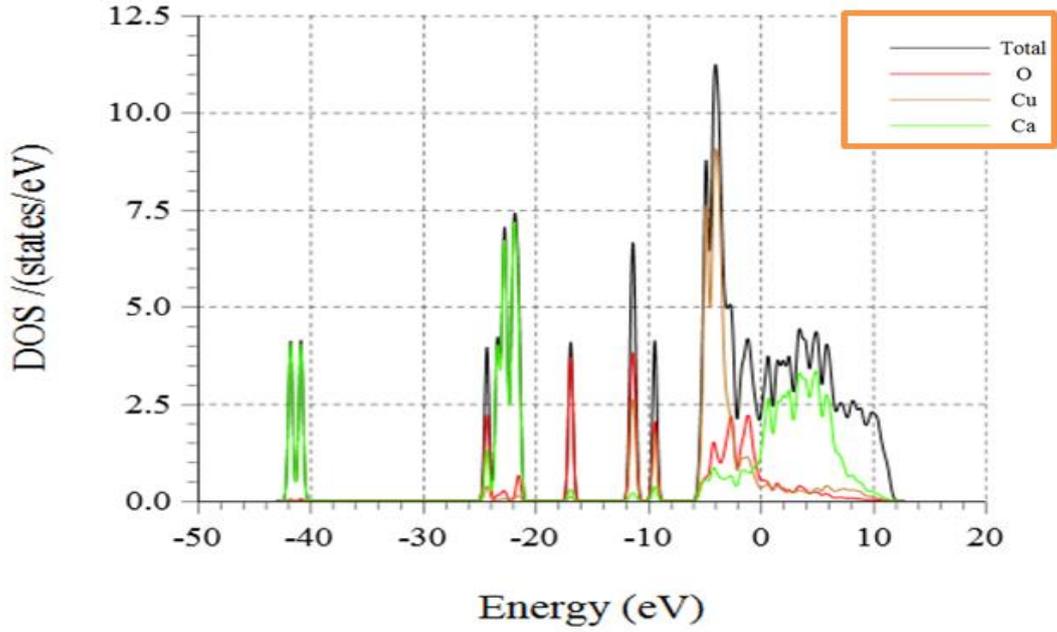
يظهر لنا من خلال الشكل (12. III) أنّ أعلى قمة لكثافة الحالات عند مستوى فيرمي تقارب القيمة (4حالة /الكترون فولط) بالنسبة لذرة النحاس تليها قمة اقل وتقرب ب 1حالة /الكترون فولط بالنسبة للأوكسجين وأقل من سابقتها قمة مسجلة في حالة اضافة ذرة أوكسجين تقدر ب 0.2 حالة /الكترون فولط .

كما لوحظ تسجيل قيم كثافة الحالات للعناصر السابقة في منطقة عصابة التوصيل القريبة من مستوى فيرمي والتي تبدو متقاربة في القيم ، أي أنها تمتاز بتواجد لكثافة الحالات في هذه المنطقة .

وأیضا تم تسجيل قمم لكثافة الحالات وذلك في المجال [$-7.5\text{eV} - 5.5$] في كل من العناصر الثلاثة للمركب ، وهذا يوافق عصابة التكافؤ بتواجد الالكترونات .

من المعروف أن الزيادة في قيمة كثافة الحالات تتعلق بعدد الذرات المضافة للمركب Cu_2O وعدد الالكترونات التكافؤ فيها.

✓ كثافة الحالات عند اضافة ذرتي كالسيوم ($\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$):

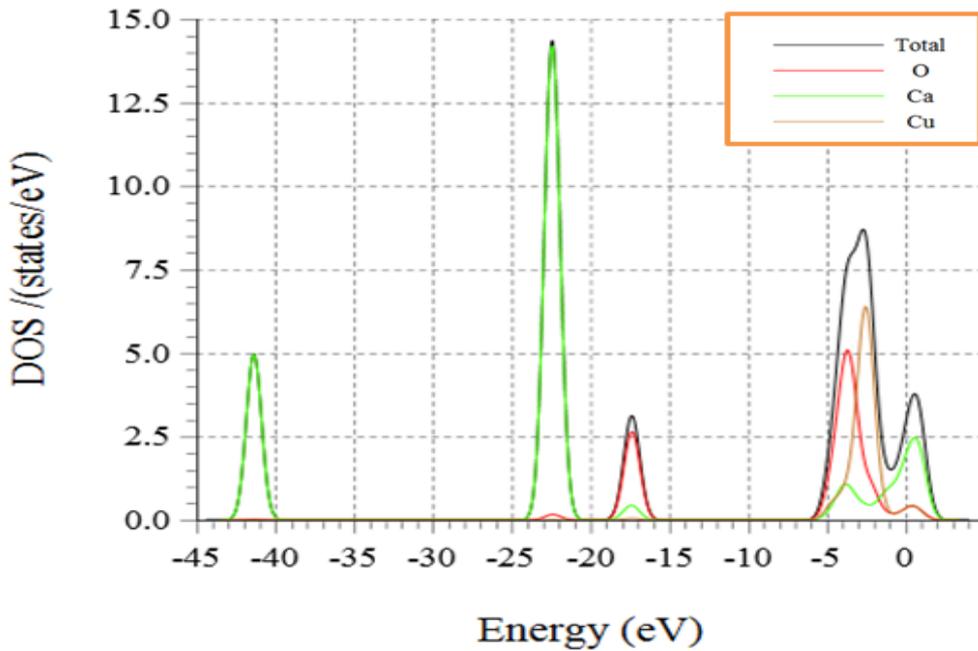


يمثل الشكل (13.III): كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$.

نلاحظ تواجد كثافة حالات معتبرة عند مستوى فارمي وفي جواره ، كما يبدو لنا وجود محط رابط بين القمم تحت مستوى فيرمي .

يمكن القول أن المادة معدنية ذات ناقلية جيدة نوعا ما ، ويرجع هذا لعدم وجود فاصل طاقي .

✓ كثافة الحالات عند اضافة ثلاث ذرات كالسيوم (CuCa_3O_2)

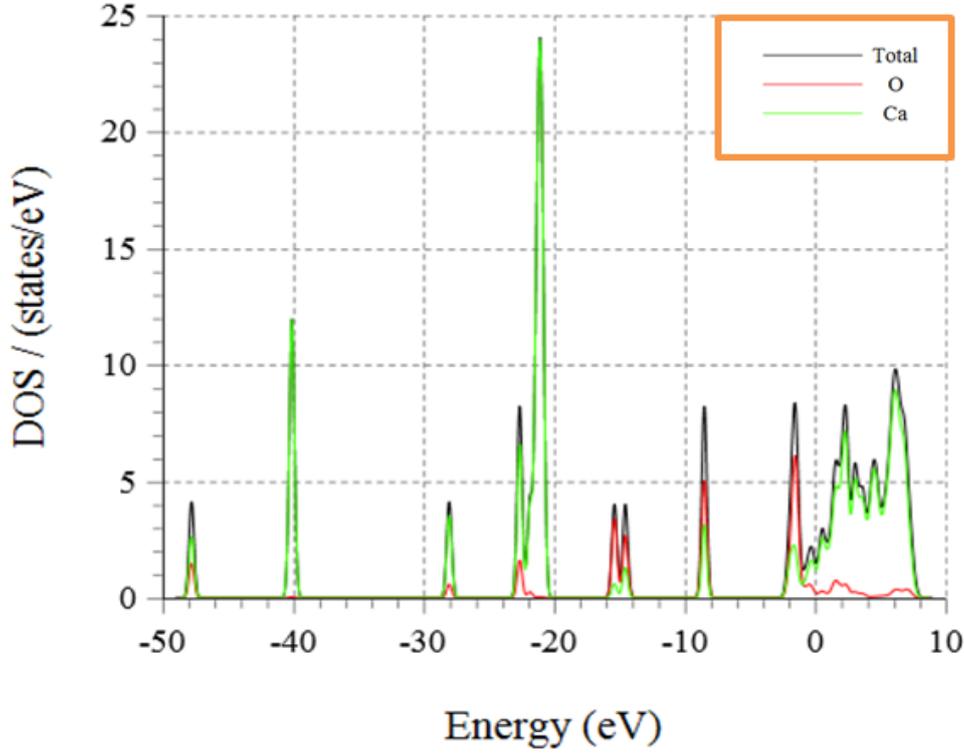


يمثل الشكل (14.III): كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب CuCa_3O_2 .

من خلال الشكل (14.III) يمكننا القول بأن تواجد قمم لكثافة الحالات يرجع في الأساس إلى ذرات الكالسيوم والنحاس بجوار مستوى فارمي ، ، كما يبدو لنا ظهور محط رابط بين ذرات النحاس والكالسيوم والاكسجين وذلك عند طاقة قدرها -17.5 eV تحت مستوى فيرمي.

وبهذا يمكن القول أن المادة عبارة عن معدن.

✓ كثافة الحالات عند اضافة اربع ذرات كالسيوم (Ca_4O_2):



يمثل الشكل (15.III): كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب Ca_4O_2 .

نلاحظ تواجد قمم لكثافة الحالات في منطقة عصابة التكافؤ وهذا راجع لذرات الكالسيوم ، والتي تمثل أعلى قمة في المنحى وتمثل عدد الالكترونات القريبة من مستوى فارمي ، حيث ان هذه الالكترونات تمتلك أقل تسهل اقتلاعها .

وبهذا يمكن القول أن هذه المادة عبارة عن معدن.

4.III الخصائص الضوئية للمركب Cu_2O :

إن الخواص الضوئية من انعكاس وامتصاص وإنشطار وانبعثات، تعد جزءا مهما في فيزياء الحالة الصلبة [7-8].

1.4.III دالة العزل الكهربائي:

دالة العزل الكهربائي خاصية اساسية ومهمة لجميع المقاييس والخواص الضوئية ، وهي عبارة عن ترجمة لاستجابة الكترونات المادة الصلبة للإشعاع الكهرومغناطيسي وتقيس قابلية استقطاب

المادة نتيجة تطبيق حقل كهربائي [9]، ويمكن وصفها كدالة معقدة $\mathcal{E}(k, \omega)$ من الناحية المجهرية والتي تربط شعاع الحقل الكهربائي \vec{E} والتحريض الكهربائي \vec{D} في المادة الصلبة [10].

$$\vec{D}(k, \omega) = \vec{\mathcal{E}}(k, \omega) \cdot \vec{E}(k, \omega) \quad (2. III)$$

$\mathcal{E}(\omega)$: وهي دالة العزل المعقدة، التي تتم كتابتها على الشكل التالي [11-12].

$$\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}_1(\omega) + i\mathcal{E}_2(\omega) \quad (3. III)$$

حيث:

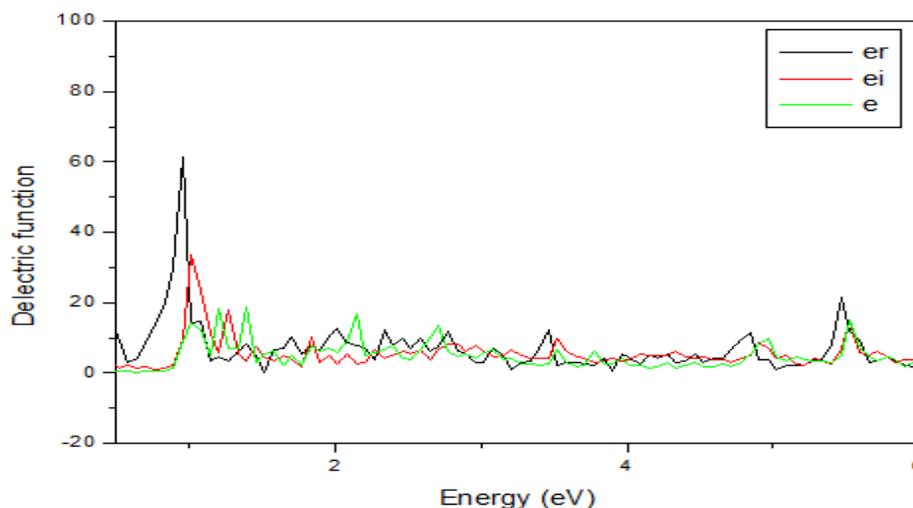
$\mathcal{E}_1(\omega)$: الجزء الحقيقي والذي يترجم امتصاص المادة.

$\mathcal{E}_2(\omega)$: الجزء التخيلي ويرتبط باستقطاب الوسط.

معرفة هذين الجزئين لدالة العزل الكهربائي يجعل من الممكن حساب الثوابت النظرية الأخرى مثل معامل الانكسار $n(\omega)$ ، ومعامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ [13].

لوصف الخصائص الضوئية الخطية لمواد أشباه الموصلات ذات التناظر المكعب، يكفي معالجة مكون واحد ممتد لعازل كهربائي. وهكذا يتم الحصول على الجزء التخيلي لدالة العزل باستخدام نفس المنهجية الموضحة في المرجع [14]، وبهذا الصدد يتم اشتقاق الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي من الجزء التخيلي باستخدام تعبير كرامر-كرونر، حيث يكون الشكل العام للجزء الحقيقي هو ذلك المتوقع لمذبذب توافقي. هذا الأخير له تردد طنين. أما فيما يتعلق بالجزء التخيلي، يمكننا أن نلاحظ وجود قمم تليها مناطق معدلة بواسطة هياكل ذروة مرتبطة بالنقاط الحرجة في منطقة Brillouin [15].

يوضح الشكل (III-16) الأجزاء الضوئية المحسوبة الحقيقية والتخيلية لدالة العزل الكهربائي للمركب قيد الدراسة.



الشكل (16. III): ثابت العزل لمركب Cu_2O .

من خلال تحليل الشكل (III- 16) يمكن ملاحظة أن الأجزاء الحقيقية والخيالية لدالة العزل تُظهر نفس السلوك النوعي تقريبا مع بعض الاختلافات في التفاصيل. حيث نلاحظ أنه بالنسبة للترددات الأصغر يظهر منحنى الجزء الحقيقي حد أقصى (قمة قدرها 60) عند طاقة فتونات 1eV (طول موجة بجوار 1240nm). بقية المجال المعتبر قيمة السماحية الكهربائية تقدر ب 9 وهي مقاربة للقيمة التجريبية لهذا المركب .

III.4.2 معامل الانكسار:

معامل الانكسار يمثل النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v) ، حيث يرتبط الأشعاع احادي اللون مباشرة بقيمة عازل المادة، وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار (n (ω) [17].

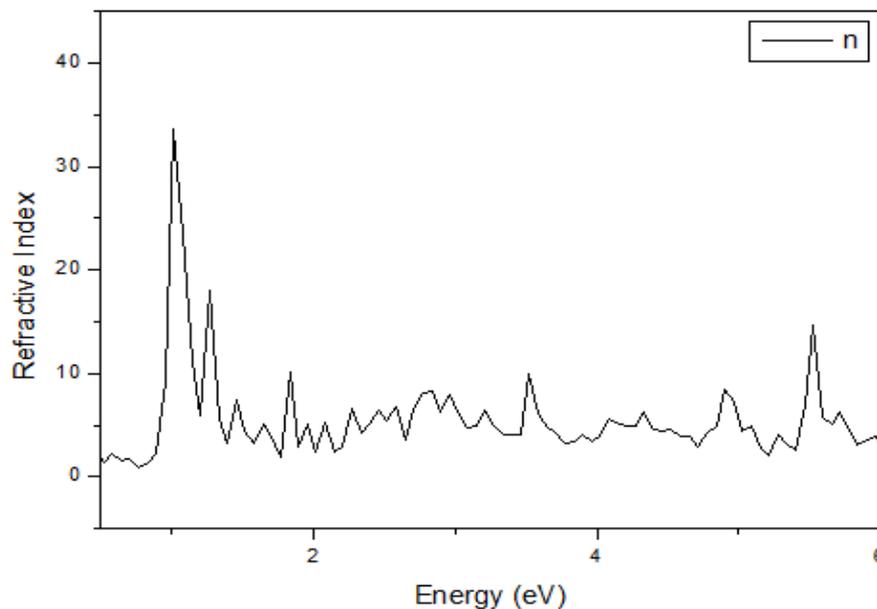
n (ω) : معامل الانكسار ويعطي بالعلاقة :

$$n(\omega) = ([\{ \epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega) \}^{1/2} + \epsilon_1(\omega)]^{1/2}) / \sqrt{2} \quad (4. III)$$

وبذلك يتم تحديد الارتباط الموجود بين دالة العزل الكهربائي ومؤشر الانكسار المعقد من خلال علاقة (Kramer- Kronig) [18]:

$$\alpha(\omega) = \epsilon(\omega) / (c \omega) \quad (5. III)$$

تظهر نتائج معامل الانكسار للمركب Cu₂O في الشكل التالي (III-7) :



الشكل (III.17) : معامل الانكسار للمركب Cu₂O.

يعتبر معامل الانكسار عامل مهم في تصميم الاجهزة الكهروضوئية . نلاحظ أن هناك مظهر للقمم من انتقالات الاكسيتون التي تحدث عند حواف E0. حيث في منطقة بريلون الاولى تسعى تأثيرات الاكسيتون الى زيادة قوة المذبذب ، ترتبط أقوى ذروة في الطيف n(E) بشكل أساسي بانتقال الاكسيتون ثنائي الابعاد (E1) . تتنبأ نتائجنا بقيمة 34 لمعامل الانكسار الثابت عند 1eV للمركب المدروس.

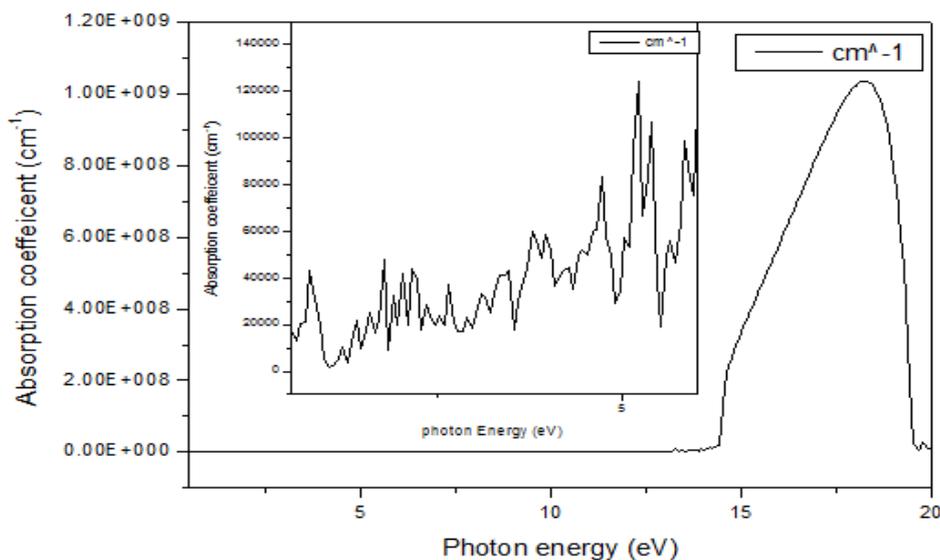
III.3.4 معامل الامتصاص:

يعتبر معامل الامتصاص خاصية أساسية في دراسة المواد الالكتروضوئية [19] . يتسبب الفوتون الممتص من طرف المادة في قفزة الكترونية من حالة مشغولة في حزمة التكافؤ إلى حالة فارغة من حزمة التوصيل فيقال بأن هناك امتصاص ، لذلك فان العلاقة بين فجوة الطاقة Eg ومعامل الامتصاص α تعطى بالعلاقة [20]:

$$\alpha = \frac{A [E - E_g]^{1/2}}{h\nu} \quad (6.III)$$

A : يمثل ثابت التناسب الذي يعتمد على كثافة الحالات المرتبطة بامتصاص الفوتون. E طاقة الاشعاع في eV . h ثابت بلانك . ν تردد الاشعاع.

وقد ذكرنا أن دالة العزل تمكنا من حساب معامل الامتصاص، حيث تظهر نتائج عامل الامتصاص لمركب Cu₂O التي حصلنا عليها في الشكل التالي:

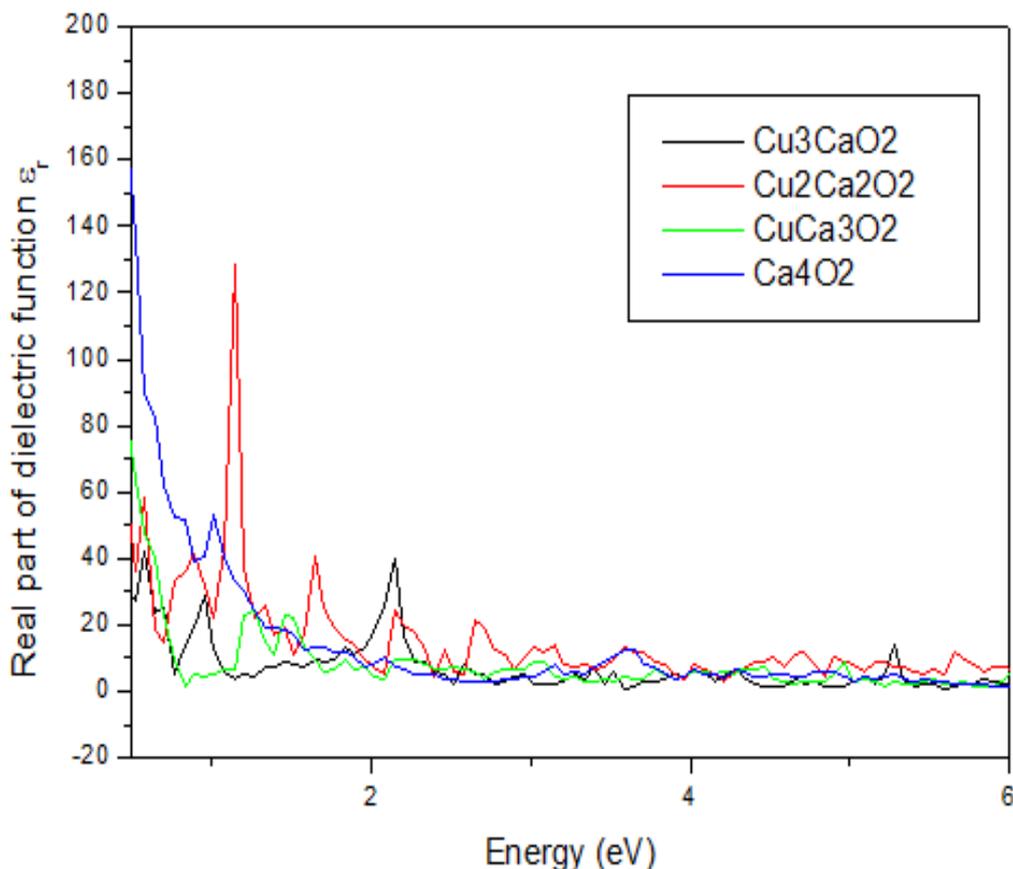


الشكل (III.18): معامل الامتصاص ل Cu₂O.

يمثل الشكل (III.18) طيف معامل الامتصاص البصري للمركب المدروس. يمكن تحديد اختراق مادة من الضوء بطول موجة معين قبل امتصاصها بواسطة معامل الامتصاص البصري. تم حساب الأخير كدالة لطاقة الفوتونات عند الظروف العادية من ضغط و حرارة. لوحظ أنه عندما تزداد طاقة الفوتون الى أن تصل الى 13 الكترون فولط ، يزداد أيضا معامل الامتصاص الضوئي إلى أن يصل الى الذروة عند طاقة فوتون تبلغ 17.5 الكترون فولط .

تنخفض قمة طيف الامتصاص البصري في السعة . يبدو أن هذا السلوك يعتمد على طاقة الضوء التي يتم امتصاصها. يبدي المركب المدروس طاقة امتصاص عالية من رتبة $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-1}$.

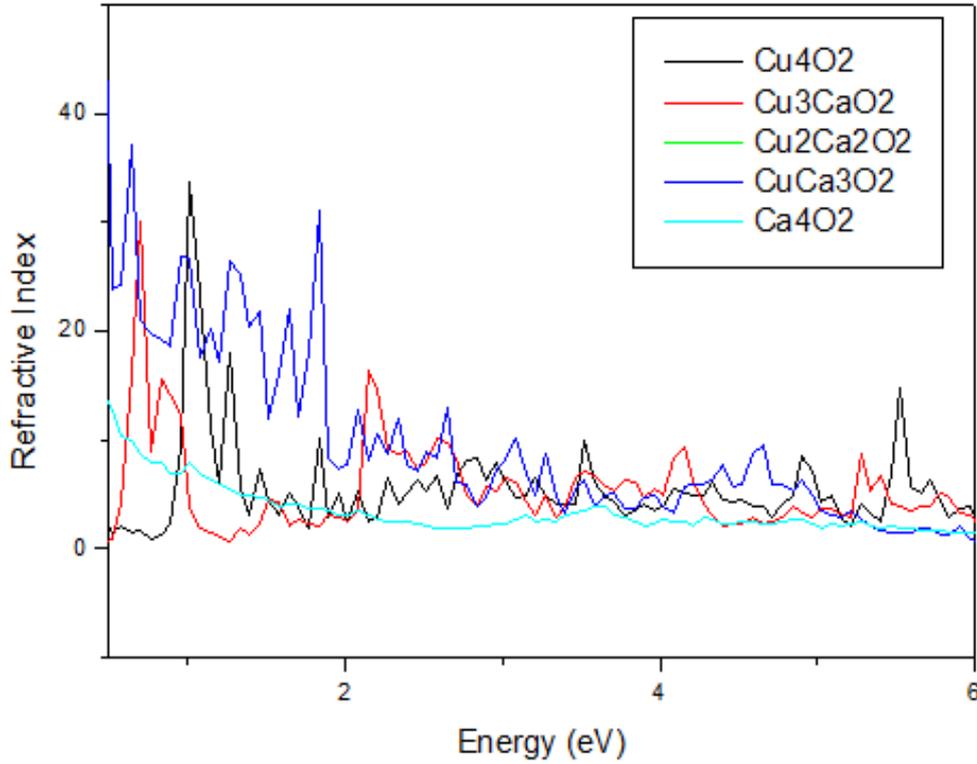
✓ الخصائص الضوئية للمركبات Cu_3CaO_2 ، $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$ ، CuCa_3O_2 ، Ca_4O_2



الشكل (19. III) : ثابت العزل للمركبات Ca_4O_2 ، CuCa_3O_2 ، $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$ ، Cu_3CaO_2 .

من فحص الشكل (19. III) يمكن ملاحظة أن الأجزاء الحقيقية لدالة العزل تُظهر نفس السلوك النوعي تقريباً مع بعض الاختلافات في التفاصيل. نلاحظ أنه بالنسبة للترددات الكبيرة يكون لمنحنى الجزء الحقيقي قيمة أعظمية عند طاقة قدرها 0.5 eV بالنسبة لمنحنى المركب Ca_4O_2 ، أما بالنسبة لمنحنى المركب $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$ تكون القيمة الأعظمية للطاقة عند 1.2 eV ثم نجد انخفاضاً حاداً في قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بالنسبة لجميع المركبات وهذا يدل على أنه ضمن هذا المدى من الطاقات تنتهي فترة استقطاب الشحنة الفراغية ، إذ تكون ثنائيات القطب المسؤولة عن الإستقطاب التوجيهي غير قادرة على مواصلة التغيير في اتجاه المجال الكهربائي هذا ما يؤدي الى تناقص قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي [21].

نتائج معامل الانكسار موضحة في الشكل التالي :

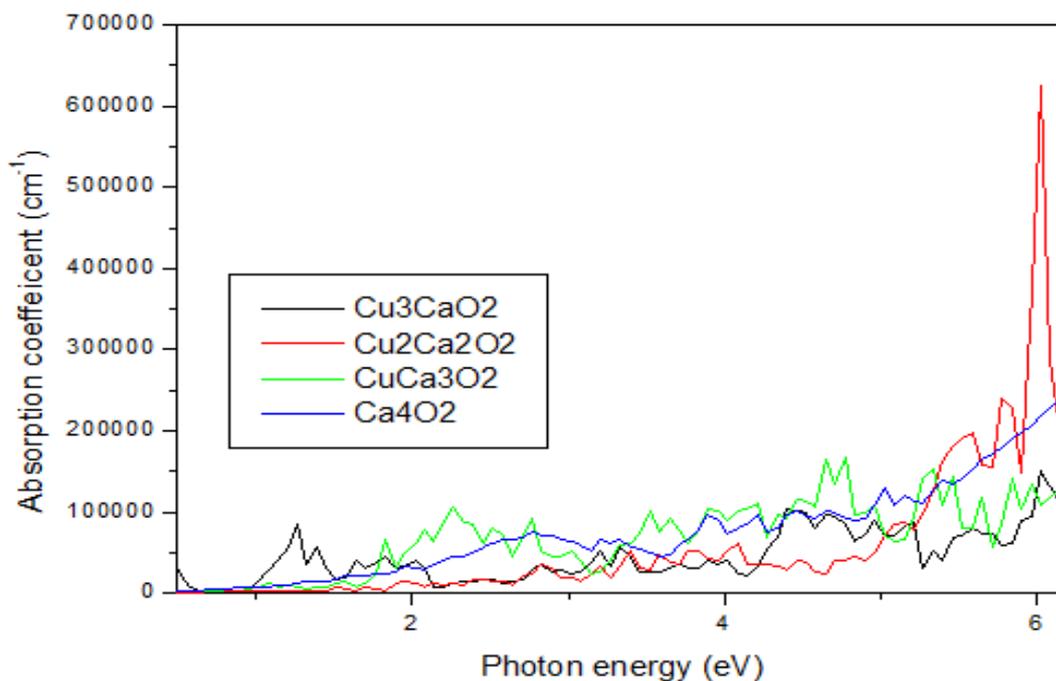


الشكل (20. III) : معامل الانكسار للمركب CaO_2 ، CuCa_3O_2 ، Cu_2CaO_2 ، Cu_3CaO_2

من فحص الشكل (20. III) نلاحظ أن معامل الانكسار بلغ قيمة حدية عند للمركبات في مجال طاقة مقدر ب 0.5 eV الى ان يصل الى قيمة طاقة 2 eV ثم نجد انخفاضا في معامل الانكسار الكهربائي الحقيقي بالنسبة لجميع المركبات التي لها نفس السلوك.

- يوضح الشكل طيف معامل الامتصاص البصري للمركبات المدروس. يمكن تحديد اختراق مادة من الضوء بطول موجة معين قبل امتصاصها بواسطة معامل الامتصاص الضوئي .

نتائج معامل الامتصاص للمركبات موضحة في الشكل التالي:



الشكل (21.III): معامل الإمتصاص للمركبات Cu_3CaO_2 ، $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_2$ ، CuCa_3O_2 ، Ca_4O_2

✓ نلاحظ أن جميع المركبات لديها نفس السلوك في مجال الطاقة الى أن تصل الى قيمة طاقة 6 الكترون فولط مع إظهار سلوك مشابه للمركب الاصيلي Cu_4O_2 حيث يتزايد معامل الامتصاص مع تزايد طاقة الفوتونات.

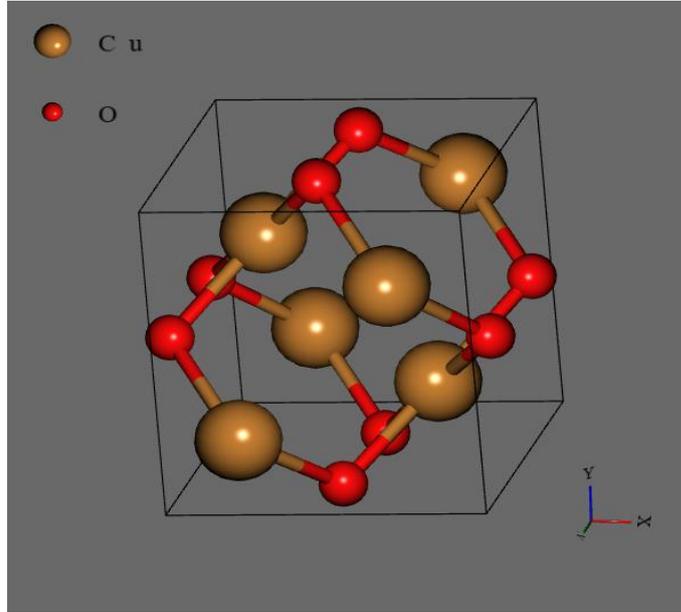
5.III أكسيد النحاس الثاني CuO :

لدراسة هذا المركب نتبع نفس الخطوات المتبعة في دراسة المركب الأول (Cu_2O):

1.5.III الخصائص البنوية للمركب :

من أجل الحصول على الخصائص البلورية لهذا المركب نمر بنفس الخطوات التي سبق وقمنا بها في أكسيد النحاس Cu_2O :

تظهر بنية اكسيد النحاس الثاني في الشكل المقابل:



الشكل (22.III): بنية ثلاثية الأبعاد لمركب أكسيد النحاس الثاني CuO.

- الخصائص البلورية للخلية الأولية CuO ومقارنتها مع نتائج نظرية وتجريبية سابقة:

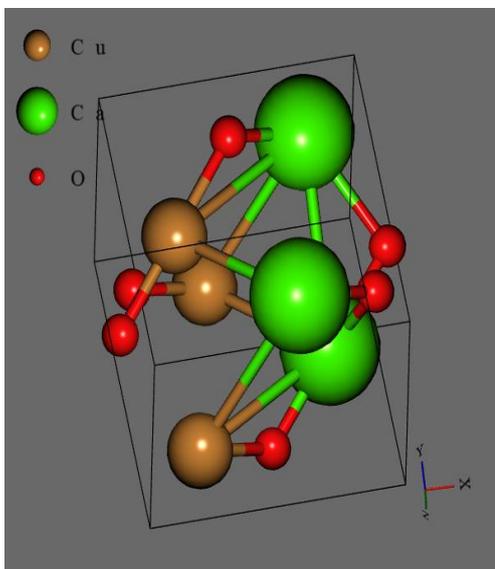
يظهر الجدول التالي النتائج المتحصل عليها في دراستنا الخاصة بالمركب CuO

الجدول (4.III): الخصائص البلورية لـ CuO.

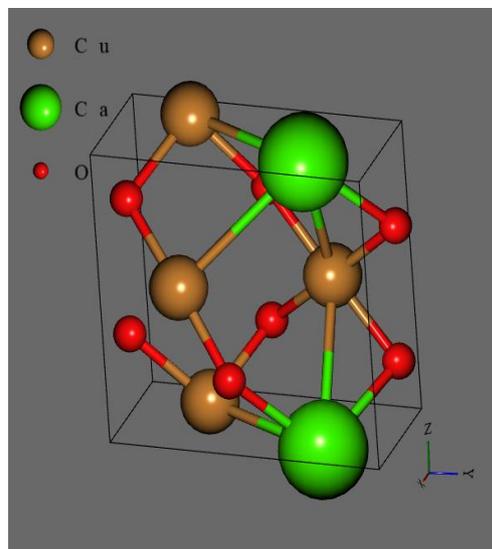
| الخصائص البنيوية | |
|---|---------------------|
| $a = 4.123 \text{ \AA}$ ، $b = .393 \text{ \AA}$ $c = 4.976 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ ، $\beta = 90.02^\circ$ ، $\gamma = 90.45^\circ$ | ثوابت الشبكة |
| مكعبة | نوع الشبكة |
| تناظر شبكة مكعبة | نوع التناظر |
| 0.5 eV | الفاصل الطاقي E_g |
| 1.5eV [21] | العمل التجريبي 1 |
| 1.54eV [22] | العمل التجريبي 2 |

ظهرت البنى البلورية للمركبات على الشكل التالي:

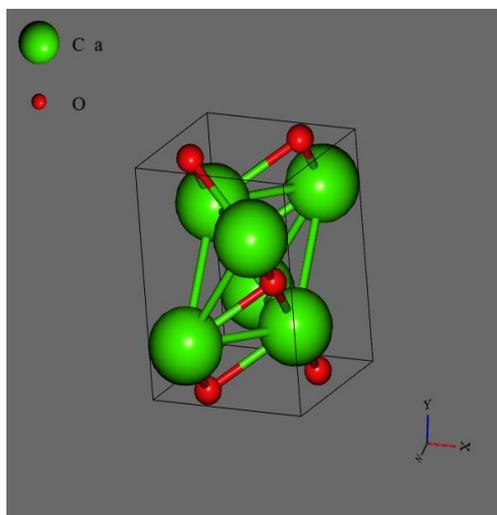
البنية البلورية للمركب بعد اضافة ذرتي
كالسيوم ($\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$)



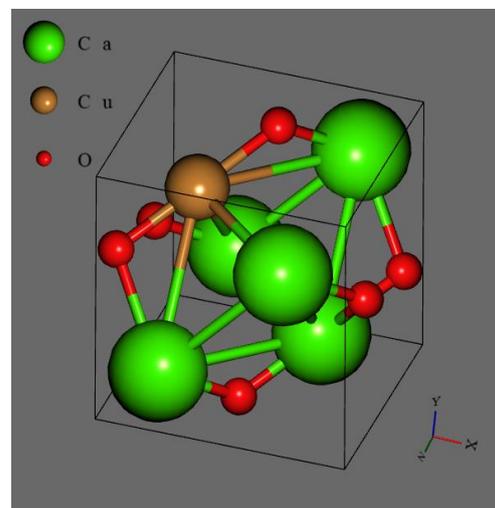
البنية البلورية للمركب بعد اضافة ذرة
كالسيوم (Cu_3CaO_4)



البنية البلورية للمركب بعد اضافة اربع ذرات
كالسيوم (Ca_4O_4)



البنية البلورية للمركب بعد اضافة ذرة
كالسيوم (CuCa_3O_4)



الشكل (23. III): البنى البلورية للمركبات Ca_4O_4 ، CuCa_3O_4 ، $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$ ، Cu_3CaO_4

• الخصائص البنيوية لأكسيد النحاس CuO ومركباته بعد اضافة الكالسيوم:

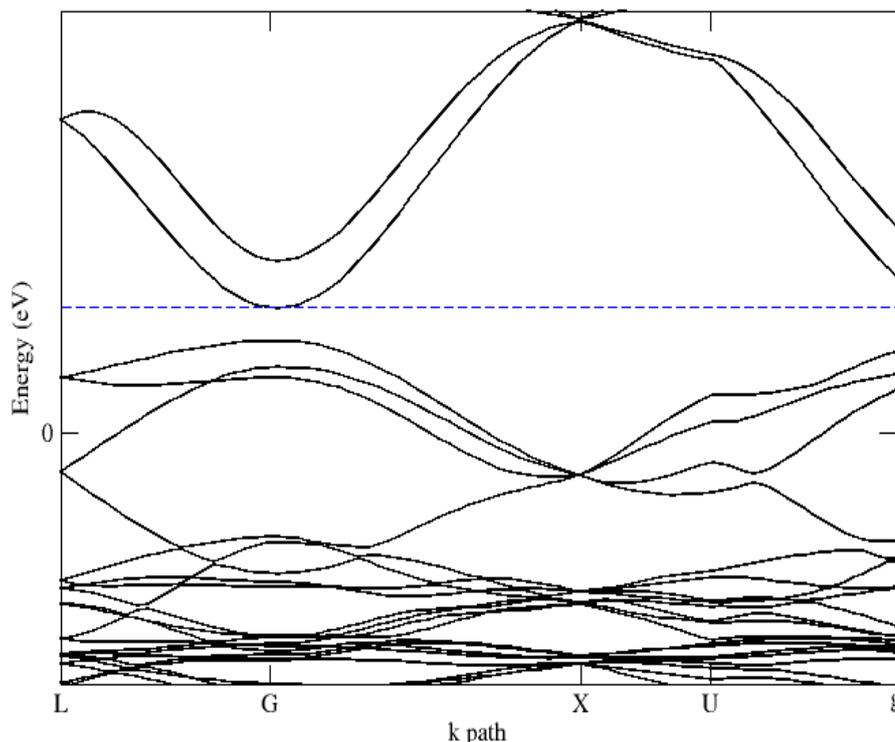
نلخص الخصائص البنيوية للمركبات المدروسة في الجدول المقابل :

| الخصائص البلورية | | | | | |
|--|--|--|---|---|----------------------|
| Ca ₄ O | CuCa ₃ O ₄ | Cu ₂ Ca ₂ O ₄ | Cu ₃ CaO | Cu ₄ O | المركبات |
| a=3.525A° b=5.656A° c=5.245A° α =74.89° β =90.51° γ =91.11° | a=4.356A° b=4.764A° c=4.206A° α =89.16° β =96.10° γ =95.10° | a=4.304A° b=4.781A° c=4.212A° α =89.87° β =95.73° γ =94.28° | a =3.672A° b =5.108A° c =4.974A° α =98.55° β =94.62° γ =96.97° | A =b = c = α =90° β=90° γ=90° | ثوابت الشبكة |
| ثلاثية الميل مائلة | ثلاثية الميل مائلة | ثلاثية الميل مائلة | ثلاثية الميل مائلة | مكعبة بسيطة | نوع الشبكة |
| // | // | 1.6eV | 0eV | 0.5 eV | الفاصل الطاقةي Eg |

- ✓ نلاحظ أن الشبكة البلورية للخلية الأولية عبارة عن شبكة مكعبة بسيطة حيث تتساوى فيها جميع الثوابت .
- ✓ أما عند اضافة ذرة واثنان وثلاث ذرات كالسيوم فيظهر الاختلاف في الأطوال a ، b ، c وكذلك في الزوايا وهذا ما يحدث تشوه في الشبكة البلورية لتصبح شبكة مائلة وهذا راجع الى المواضع الذرية وحجم الذرات المستبدلة داخل البنية الأولية .

2.5.III الخصائص الالكترونية :

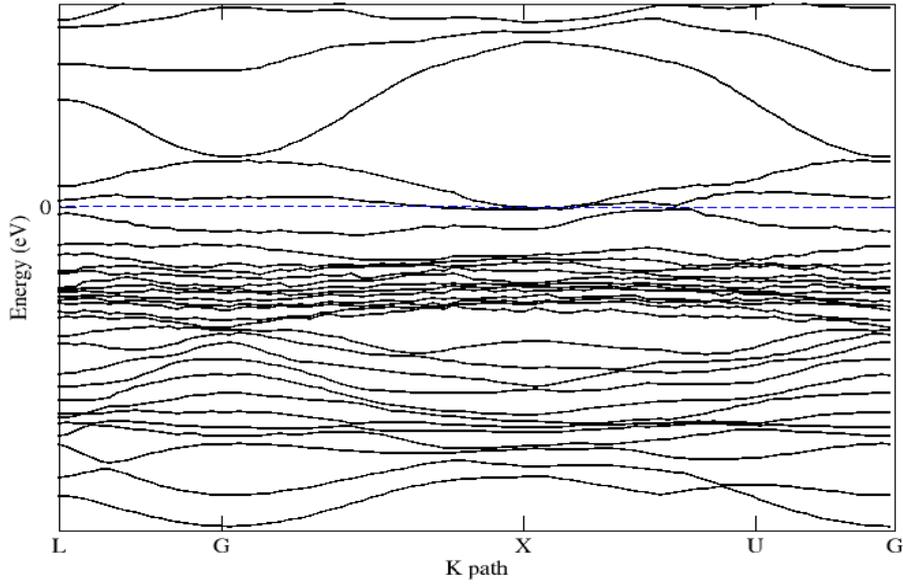
✓ بنية عصابة الطاقة الالكترونية للمركب الاصلي CuO :



الشكل (24.III) بنية عصابة الطاقة للمركب CuO.

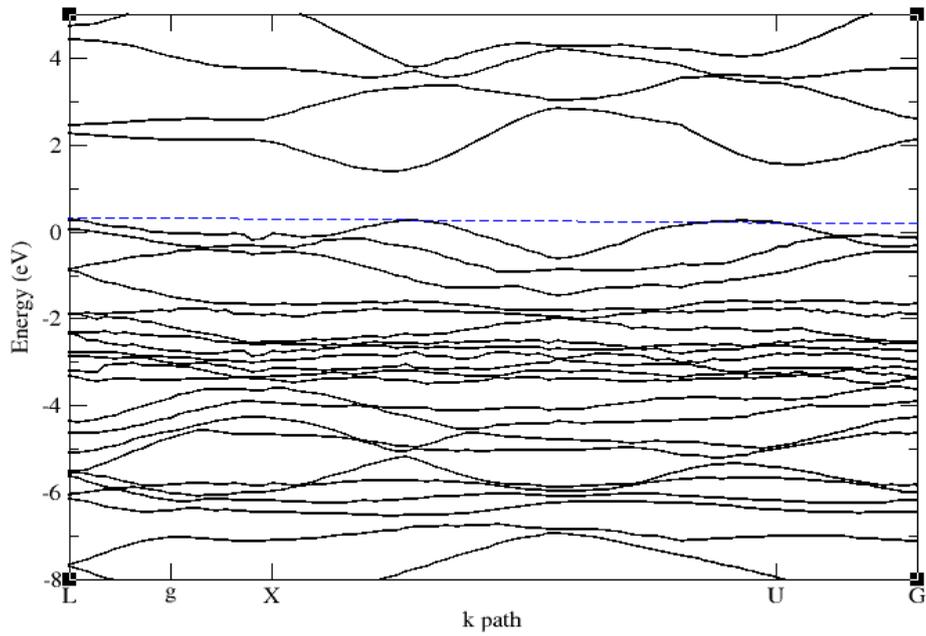
نلاحظ من خلال بنية عصابة الطاقة التي تحصلنا عليها بتقريب (GGa-PBE) في الشكل 24 وجود فاصل طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل تقعان في نقطة التناظر G لمنطقة بريلوان للمركب CuO ، أن تقريب (GGA) يقلل من قيمة العصابة الممنوعة المحسوبة على القيمة التجريبية ، لهذا تبقى القيمة المحسوبة كتقدير أدنى للقيم الحقيقية للعصابة الممنوعة [6].

حيث أن القيمة الموافقة للعصابة الممنوعة للمركب التي تحصلنا عليها في دراستنا هي قيمة جيدة بالنسبة للقيمة التجريبية، و يبقى الفرق الأهم بينه وبين أشباه الموصلات الأخرى يكمن في قيمة عصابة الطاقة الممنوعة.



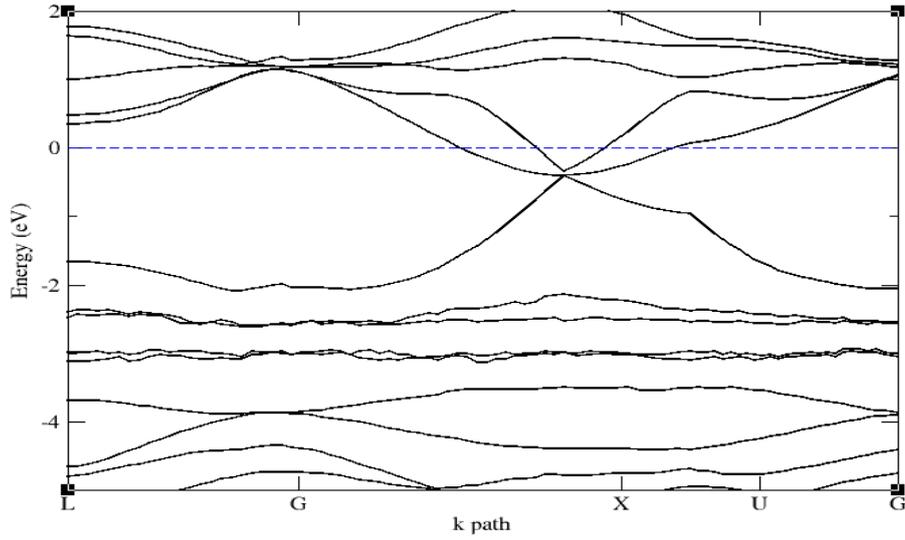
الشكل (25.III) : يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب Cu_3CaO_4 .

✓ نلاحظ عدم وجود فاصل طاقي و كثافة صفرية عند مستوي ، ومنه المركب عبارة عن شبه معدن.



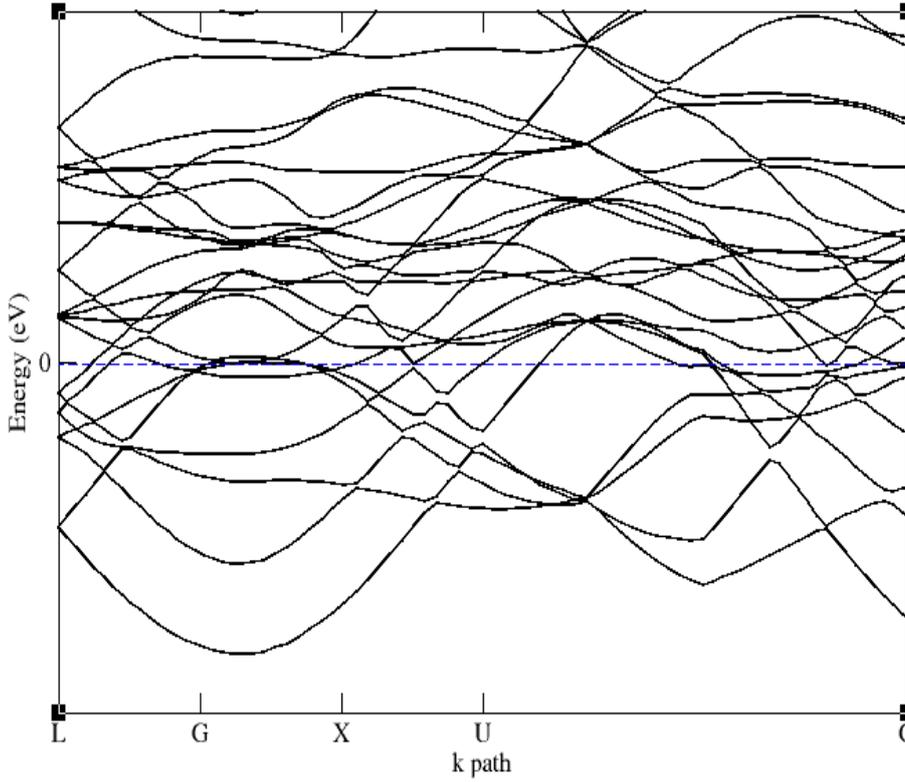
الشكل (26.III) : يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$.

✓ نلاحظ وجود فاصل طاقي مباشر، اذن المادة عبارة عن نصف ناقل.



الشكل (27.III): يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب CuCa_3O_4 .

✓ نلاحظ عدم وجود فاصل طاقي ، اذن المادة عبارة عن معدن .

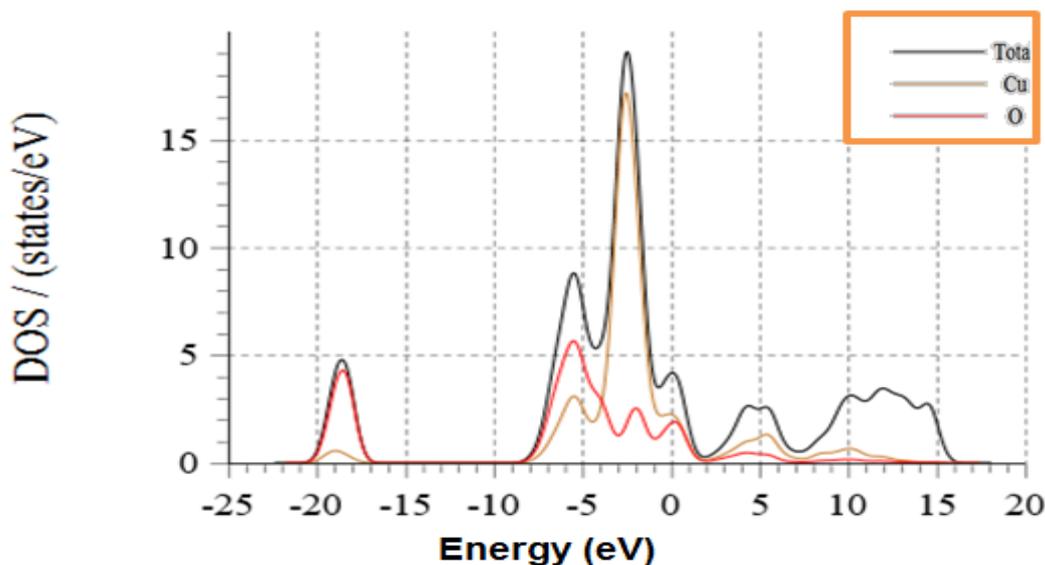


الشكل (28.III): يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب Ca_4O_4 .

✓ نلاحظ عدم وجود فاصل طاقي ، اذن المادة عبارة عن معدن .

كثافة الحالات DOS :

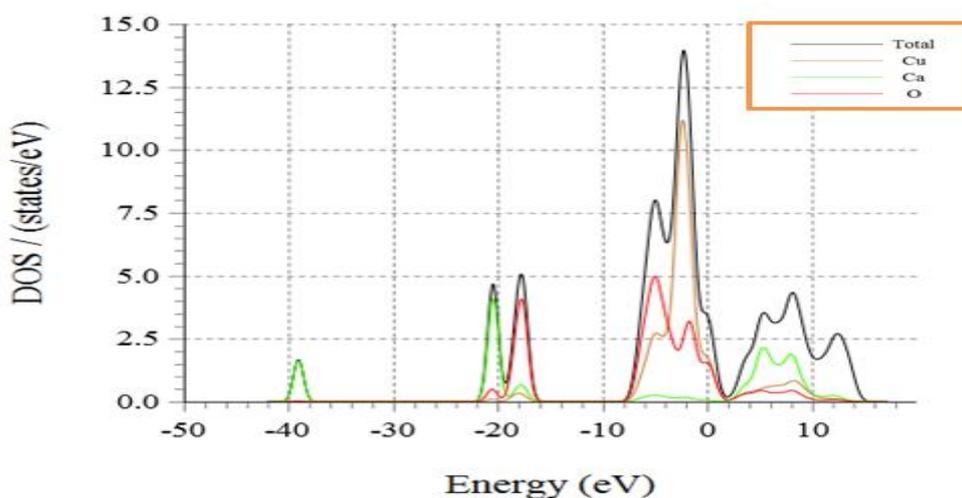
✓ كثافة الحالات للمركب CuO :



الشكل (29.III) : كثافة الحالات الإلكترونية الكلية للمركب Cu_4O_4 .

من خلال الشكل (29.III) يمكننا القول بأن تواجد قمم قسم لكثافة الحالات في منطقة عصابة التكافؤ يرجع في الأساس إلى ذرات النحاس (Cu)، بينما في القمم الصغيرة المشاهدة ضمن منطقة عصابة النقل فهي ترجع في الأساس إلى عنصر الأوكسجين (O)، وعليه فإن المسؤول عن كثافة الحالات المتواجدة في منطقة عصابة التكافؤ هو النحاس، كما يبدو لنا ظهور محط رابط عند قيمة طاقة قدرها -19 eV .

✓ كثافة الحالات عند استبدال ذرة واحدة من النحاس بذرة الكالسيوم:

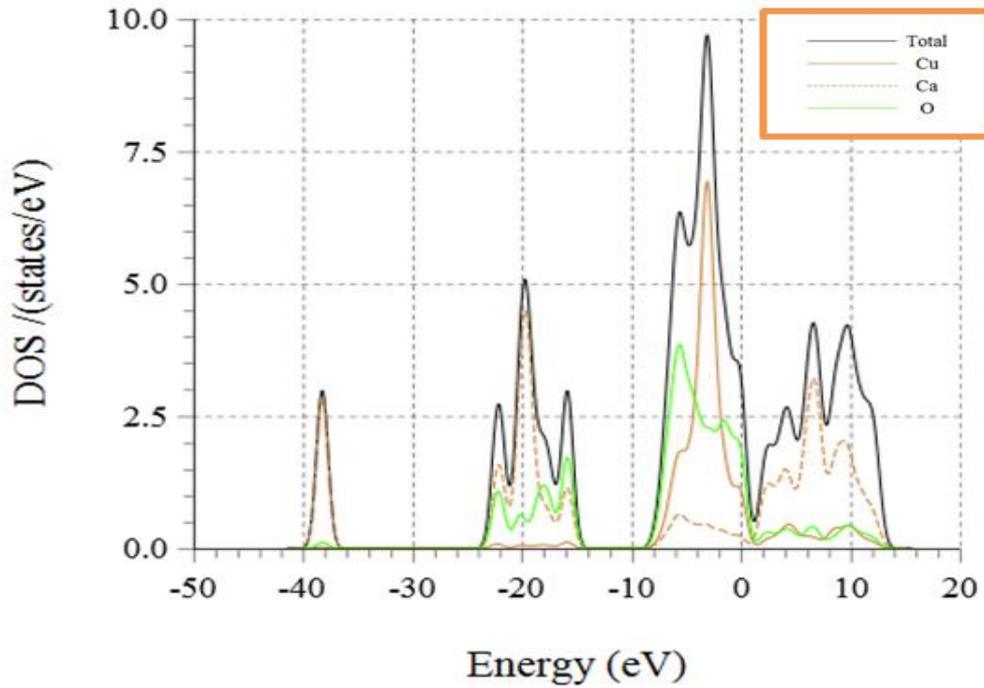


الشكل (30.III) : كثافة الحالات الإلكترونية الكلية للمركب Cu_3CaO_4 .

نلاحظ في الشكل (30.III) أن أعلى قمة لكثافة الحالات عند مستوى فارمي تقارب القيمة المقدر ب 1.75 حالة /الالكترون فولط بالنسبة لذرة النحاس ، تليها قمة أقل تقدر ب 1.5 حالة /الالكترون فولط والاقبل منهما قمة مسجلة في حالة اضافة ذرة كالسيوم تقدر ب 0.1 حالة /الالكترون فولط .

كما لوحظ تسجيل قيم لكثافة الحالات للعناصر السابقة في منطقة عصابة التوصيل القريبة من مستوى فارمي وهي مختلفة في القيم . وأيضا تم تسجيل قمم لكثافة الحالات وذلك في المجال [-8eV، -2eV] في كل من العناصر الثلاثة للمركب (الكالسيوم بقيمة أقل).

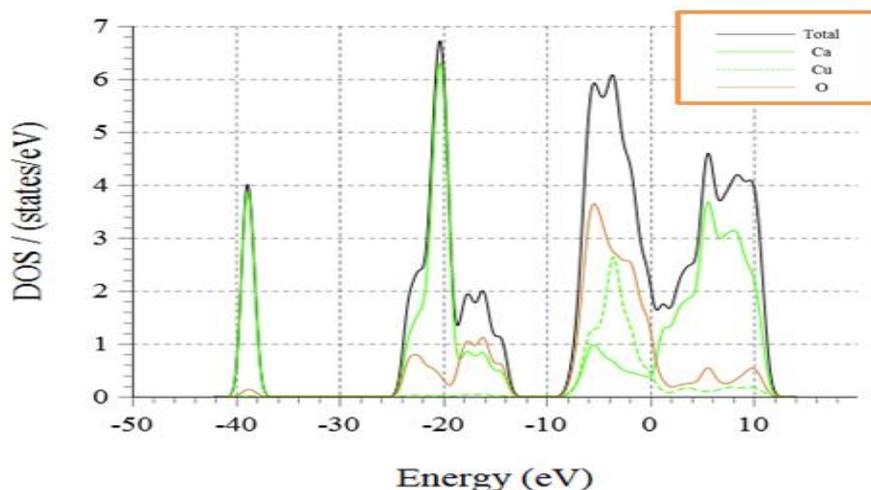
✓ كثافة الحالات عند استبدال ذرتي نحاس بذرتي كالسيوم:



الشكل (31.III): كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب $Cu_2Ca_2O_4$.

نلاحظ في الشكل (31.III) أن أعلى قمة لكثافة الحالات عند مستوى فارمي والتي تمثل عدد الإلكترونات سهلة الاستثارة (تملك طاقة أقل ، عدد الالكترونات كبير) ، والتي تخص عنصر النحاس ، وتليها قمة أقل خاصة بعنصر الاكسجين والقيمة الاقل من سابقتها تخص عنصر الكالسيوم. كما لوحظ تسجيل قيم لكثافة الحالات للعناصر السابقة في منطقة عصابة التوصيل القريبة من مستوى فارمي وهي مختلفة في القيم ، كما يبدو لنا محط رابط تحت مستوى فارمي وذلك في المجال -24eV ، -16 eV .

✓ كثافة الحالات عند استبدال ثلاث ذرات نحاس بأخرى من الكالسيوم:



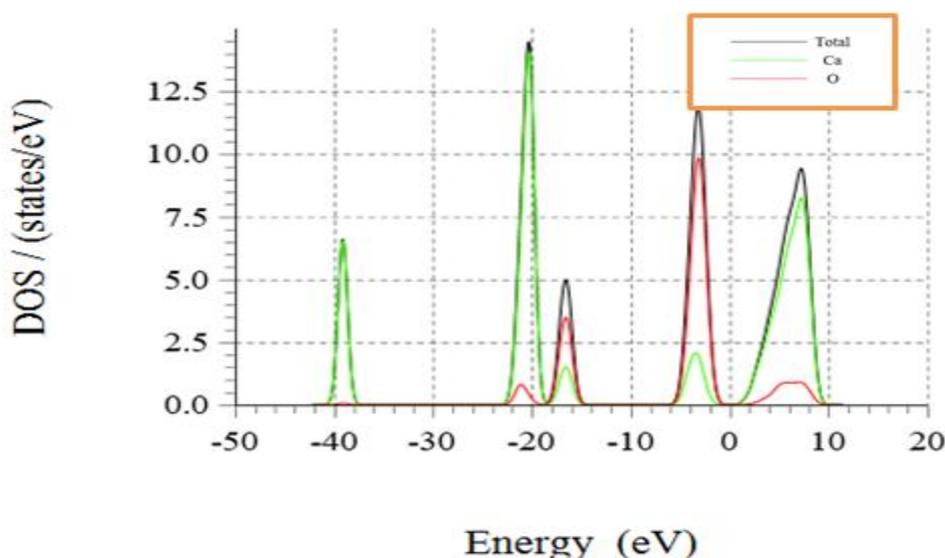
يمثل الشكل (32.III): كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب CuCa_3O_4 .

نلاحظ أن أعلى قمة لكثافة الحالات عند مستوى فارمي والتي تمثل عدد الإلكترونات سهلة الاستثارة ، والتي تخص عنصر الاكسجين ، وتليها قمة أقل تخص عنصر النحاس ، والقيمة الأقل من سابقتها هي الخاصة بالكالسيوم .

كما لوحظ تسجيل قيم كثافة الحالات للعناصر السابقة في منطقة عصابة التوصيل القريبة من مستوى فارمي وهي مختلفة في القيم ، كما يبدو لنا محط رابط بالقرب من مستوى فارمي وذلك عند طاقة قدرها -15eV ، و اخرى عند القيمة -28eV

ونلاحظ عدم وجود فاصل طاقي ، وبهذا يمكن القول أن المادة ناقلة (معدن) .

✓ كثافة الحالات عند استبدال أربع ذرات من النحاس بأربعة من الكالسيوم:



يمثل الشكل (33.III) : كثافة الحالات الالكترونية الكلية للمركب Ca_4O_4 .

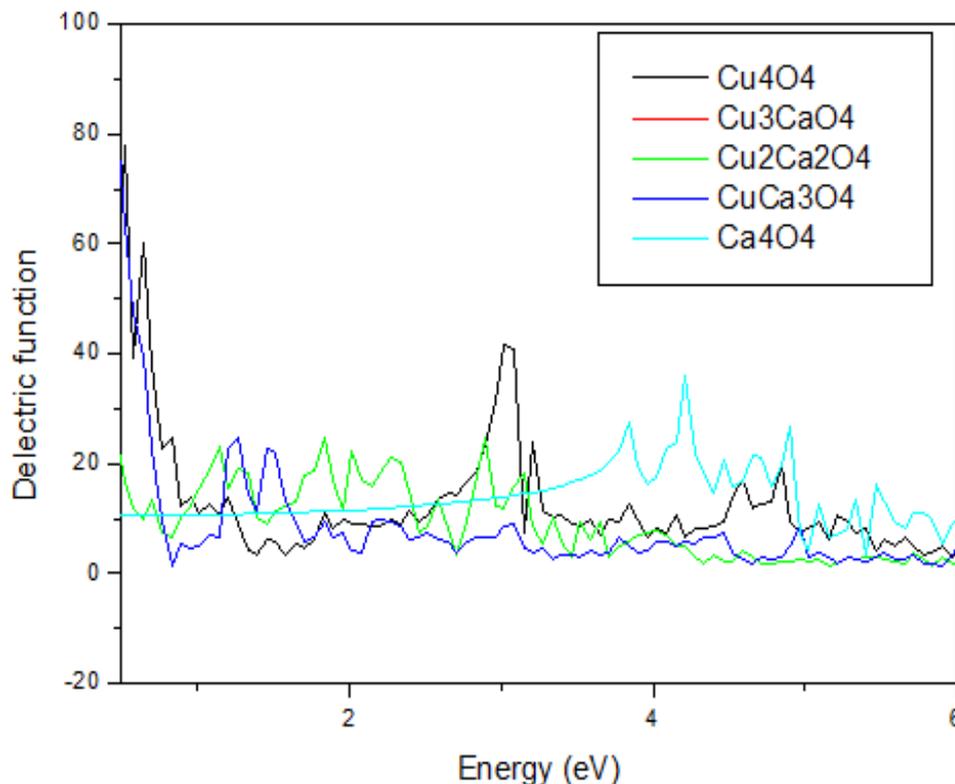
نلاحظ تواجد قمم لكثافة الحالات في منطقة عصابة التكافؤ وهذا راجع لذرات الكالسيوم ، والتي تمثل أعلى قمة في المنحنى وتمثل عدد الالكترونات القريبة من مستوى فارمي .

وبهذا يمكن القول أن هذه المادة من نوع نصف ناقل .

3.5.III الخصائص الضوئية للمركب CuO:

✓ الخصائص الضوئية للمركب Cu₄O₄ والمركبات الاخرى عند استبدال الكالسيوم :

- نتائج ثابت العزل للمركبات التي تحصلنا عليها موضحة في الأشكال التالية :

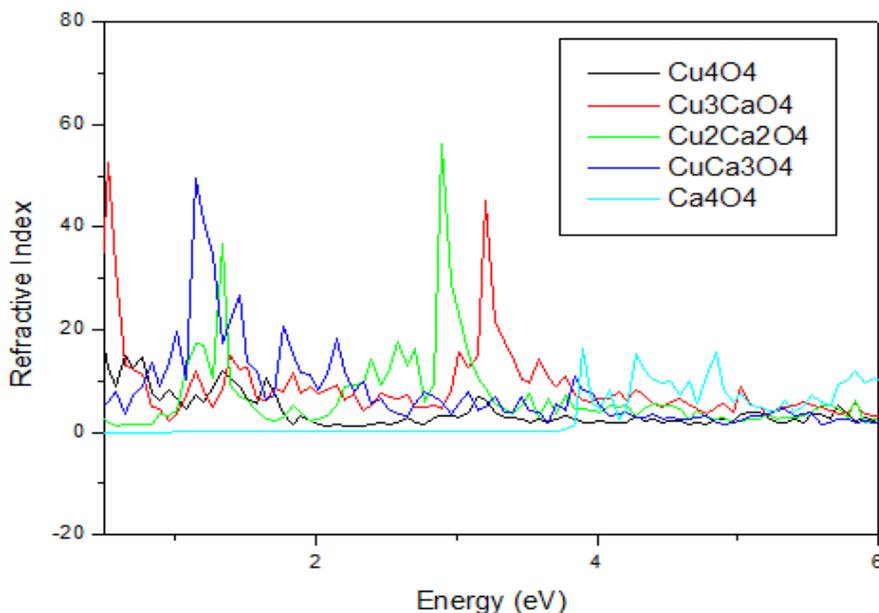


الشكل (34.III): ثابت العزل لمركبات Cu₄O₄ ، Cu₃CaO₄ ،

Cu₂Ca₂O₄ ، CuCa₃O₄ ، Ca₄O₄ .

من خلال الشكل (34.III) نلاحظ أن ثابت العزل الحقيقي للمركبات لديه نفس سلوك أكسيد النحاس Cu₄O₂ من حيث بلوغ القمة عند قيمة طاقة ابتدائية وصلت الى 78 ثم تناقصت الى ان وصلت الى 10 .

- نتائج معامل الانكسار للمركبات التي تم الحصول عليها موضحة في الشكل



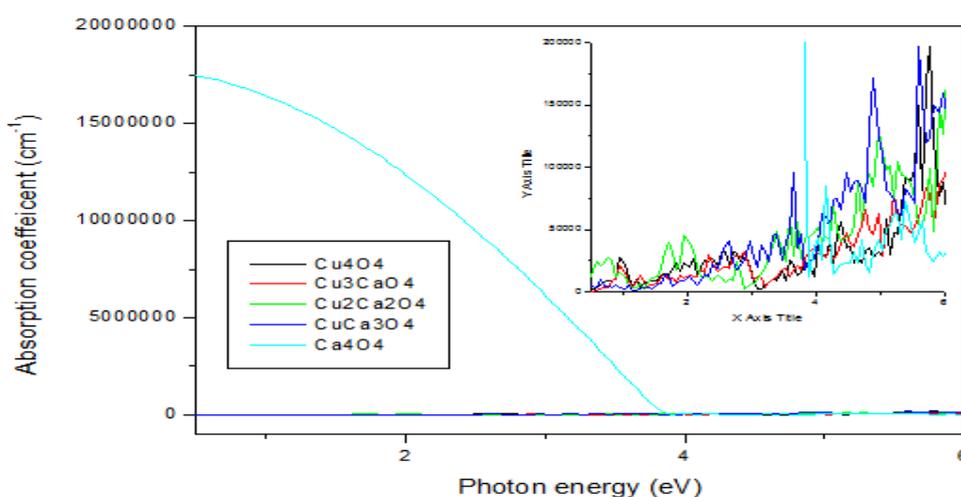
التالي:

الشكل (35.III) : معامل الانكسار للمركبات Cu_4O_4 ، Cu_3CaO_4 ، $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$ ، CuCa_3O_4 ، Ca_4O_4 .

من فحص الشكل (35.III) نلاحظ أن معامل الانكسار بلغ قيمة حدية عند للمركبات في مجال طاقة مقدر ب 0.5 eV وعند قيمة الطاقة 3.2 eV ثم نجد انخفاضا في معامل الإنكسار بالنسبة لجميع المركبات التي لها نفس السلوك.

يظهر الفرق بين هذه المركبات والآخرى المدروسة في الأول انها تقريبا تبدي نفس سلوك معامل الانكسار في مجال الطاقة المدروس.

- نتائج معامل الإمتصاص للمركبات تظهر في الشكل التالي :



الشكل (36.III) : معامل الامتصاص للمركبات Cu_4O_4 ، Cu_3CaO_4 ، $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$ ، CuCa_3O_4 ، Ca_4O_4 .

نلاحظ في الشكل (36.III) أن المركب Ca_4O_4 يملك طاقة الكترون كبيرة تصل للذروة عند قيمة طاقة E_0 وتنخفض قيمة طيف الامتصاص الى أن تصل الى قيمة طاقة 4 الكترون فولط ، أما في مجال الطاقة بعد 4 eV فجميع المركبات تبدي نفس السلوك في تذبذب شدة الامتصاص .

6.III قائمة المراجع:

- [1] V. A. Saleev, A. V. Shipilova, Phys. Part. Nuclei Lett. 166 (2019) 916
- [2] K. Soni, et al., Bull. Mater. Sci. 426 (2019) 275
- [3] ق. فاطمة الزهراء ، " دراسة نظرية باستعمال نظرية الكثافة التابعية للخصائص البنيوية والالكترونية لأكسيد النحاس " ، مذكرة ماستر ، جامعة محمد خيضر – بسكرة.
- [4] Electrical and optical studies of Cu₂O with oxygen defects a DFT apporach, (2018).
- [5] M. Brik, J. Phys.: Condensed Matter, 25 (2013) 345802.
- [6] M. Brik, J. Phys.: Condensed Matter, 25 (2013) 345802.
- [7] M. Ouled Ali, Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques, Mémoire de Magister en physique, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, Algérie, 1022. (2013).
- [8] N. Bouarissa, Optik 138 (2017) 263.
- [9] T. Laniri, Structures électroniques, optiques et magnétiques des composés de type Pérovskite AMnO₃ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe, mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2014, Algérie.
- [10] M. Houari, Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2019), Algérie.
- [11] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, M. Driz, Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 185.
- [12] R. d. L. Kronig, Josa, 12 (1926) 547.
- [13] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, M. Driz, Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 185.
- [14] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, J. Lumin. 135 (2013) 243.

- [15] بن زوادي، " دراسة الخواص البنيوية الالكترونية والضوئية لمركب البيروفسكايت في الحالة المكعبة"، مذكرة ماستر، جامعة محمد بوضياف ، لمسيلة،(2020).
- [16] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 387.
- [17] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 1nd ed., McGraw-Hill, New York, (2002).
- [18] H. Riedl, R. Schoolar, Phys. Rev. 131 (1963) 2082.
- [19] O. Meglali, Etude de L'influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physicochimiques des Couches Minces CuXY₂(X: Al,In; Y: Se,Te),Thèse de Doctorat En Physique,(2014).
Université de Constantine 1, Algérie, 2014
- [20] T. Peng and J. Piprek, Electron. Lett. 32 (1996) 24 .
- [21] ز.محمد عبود، خ.عباس مشجل، أ. عبد الكريم جاسم ،تأثير درجة حرارة القاعدة على الثوابت البصرية لأغشية CuO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، العدد(1)، الجامعة المستنصرية ، العراق،(2017) .
- [22] طوايبيية. ص، عبد المالك .ف،" دراسة الخواص الالكترونية والمغناطيسية ل Cu₂O المطعم بمعدن إنتقالي"، مذكرة ماستر، جامعة العربي التبسي، تبسة ،(2021).

الخاتمة العامة

خاتمة عامة:

خلال هذه الدراسة قمنا بالبحث عن الخصائص الالكترونية والضوئية لمركب أكسيد النحاس Cu_2O ، وذلك في اطار نظرية تابعة الكثافة DFT وتقريباتها المدرجة في برنامج Quantum espresso ، وتظهر النتائج المتحصل عليها في عملنا هذا :

- الثوابت البنيوية المحسوبة للمركبات المدروسة متوافقة تقريبا مع النتائج النظرية والتجريبية السابقة .

تحليل بنية العصابات المحسوبة التي بينت نوع المركبات (المركبين الأصليين و $Cu_2Ca_2O_4$ ، Cu_3CaO_2 ، $Cu_2Ca_2O_2$ عبارة عن مواد نصف ناقلة) ، $(Cu_3CaO_4$ ، $CuCa_3O_2$ ، مواد شبه معدنية) ، $(CuCa_3O_4$ ، Ca_4O_4 ، Ca_4O_2 عبارة عن معادن) ، ونوع الفجوة الطاقية حيث بلغ الفاصل الطاقى للمركبين Cu_2O ، CuO قيمة 0.4 و 0.5 إلكترون فولط على التوالي .

- مصدر الحالات الالكترونية لعصابة التكافؤ والنقل التي تم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية للمركبات حيث المدارات d للنحاس و s و p للأكسجين و s للكالسيوم هي المسؤولة عن الكثافات الالكترونية بجوار مستوي فيرمي ، و الروابط في هذه المركبات .

القيم السكونية لدالة العزل ϵ بلغت القيمة 150 للمركب Cu_2O و 79 للمركبين Cu_4O_4 ، $CuCa_3O_4$ ، 125 للمركبات الأخرى، ومعامل الانكسار n للمركبين Cu_2O ، Cu_4O_4 قيمته 35 و 18 عند طاقة قدرها، أما المركبات الأخرى تأخذ قيمة متوسطة عند 10 في مجال الطاقة من 2 الى 6 الكترون فولط.

- معامل الامتصاص عالي للمركب Cu_2O ، $Cu_2Ca_2O_2$ بلغا قيمة $10^{10}cm^{-1}$ ، $6*10^5cm^{-1}$ و $1.7*10^7cm^{-1}$ للمركب Ca_4O_4 .

النتائج النظرية المتحصل عليها في دراسة المركب باستخدام طريقة النمذجة والمحاكاة ، هذه الدراسة تفتح لنا افاق للبحث واستعمال تقريبات أخرى تعطي قيما أقرب للنطاق الممنوع مثلا HSE ، وتمنح لنا فرصة لدراسة أخرى وهي زيادة نسب الاستبدال في الشبكات البلورية ، كما تتيح لنا توقعاً أفضل للعمل تجريبياً على إنتاج مواد لها الخواص الالكترونية والضوئية المرغوبة.

حيث أن هذه المواد ذات مميزات هامة في خصائصها الضوئية وهذا ما ظهر لنا في النتائج المتحصل عليها ، مما يفتح لنا آفاق استعمالات كثيرة من خلال تحسين خصائصها على حسب تطبيقاتها.

الملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية لمركب أكسيد النحاس الأول والثاني وكذلك بعد استبدال ذرات النحاس بالكالسيوم. لهذا الغرض تم استخدام طريقة الموجات المستوية وشبه الكمون التي تم تنفيذها في برنامج Quantum espresso ضمن تقريب GGA. أشارت حسابات بنية النطاق الممنوع أن المركبين Cu_2O و CuO عبارة عن أنصاف نواقل بنطاق ممنوع يقدر ب 0.4 ، 0.5 إلكترون فولط على التوالي والمركبات الأخرى (Cu_3CaO_4 ، CuCa_3O_2 ، $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$ ، CuCa_3O_2 ، $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$ ، CaO_2 ، Ca_4O_4 ، CuCa_3O_4 ، أما نصف ناقلة، فهي مواد معدنية، علاوة على ذلك وجد أن المركبات الأصلية ذات معامل امتصاص قدره 10^{10} cm^{-1} ، وتشير الخصائص المدروسة للمركب أن هذه المركبات يمكن أن تكون بديلا لتطبيقات كهروضوئية وإلكترونية.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النحاس، كالسيوم - استبدال، نظرية الكثافة الدالية DFT، الخصائص البنيوية، الخصائص الالكترونية - الخصائص الضوئية.

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic and Optical properties of the Cu_2O and CuO copper oxide compounds, as well as the effect of replacing the copper atoms by calcium. For this purpose, the method of planar and quasi-potential waves was used that was implemented in the Quantum espresso code within the GGA approximation. The calculations of the band structure indicated that Cu_2O and CuO are semiconductors with gap energy of 0.4, and 0.5 electron-Volts, respectively. The substations resulting compounds Cu_3CaO_4 , CuCa_3O_2 are semi-metallic materials while $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$, CuCa_3O_2 , $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$ are semiconductors, and CuCa_3O_4 , Ca_4O_4 , CaO_2 are metallic materials. Moreover, it was found that the original compounds have absorption of 10^{10} cm^{-1} , $1.7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ respectively, and their dielectric constants were 150 and 79, respectively. The studied properties of the compound indicate that these compounds can be an alternative for photovoltaic and photovoltaic applications.

Key words: Copper oxide, calcium, Density functional theory, structural properties, electronic properties, optical properties.