

جامعة محمد خيضر بسكرة

أدخل الكلية

أدخل القسم



مذكرة ماستر

علوم المادة

فيزياء

فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

حروشي نسيمة

يوم: 18 جوان 2023

دراسة نظرية لتأثير الإجهاد (stress) و التماثل الكيميائي (stoechiométrie) على الخصائص الالكترونية
و الضوئية لأكسيد القصدير SnO2

لجنة المناقشة:

رئيسا	أ. محاضر جامعة بسكرة	مسعي نادية
مناقشا	أ. مساعد أ جامعة بسكرة	ختار عائشة
مشرفا	أستاذ جامعة بسكرة	وهاب عبد الوهاب

السنة الجامعية : 2023/22

الإهداء

إلى اعز اثنين...

شكر وعرفان

أتقدم بالشكر والتقدير إلى صاحب
الفضل الأستاذ " وهاب عبد الوهاب "
على مجهدياته التي كان لها الأثر
البالغ في ما وصلت إليه
وأشكر أعضاء اللجنة المناقشة كل من
الأستاذ "مسعي نادية " رئيسا و
الأستاذ "ختار عائشة " مناقشة على
تفضلهما بمناقشة عملي
كما أتقدم بالشكر للأستاذ "رحمان"
وكل من المسؤولين على مخبر ولا يسعني
في الأخير إلا أن أشكر كل من كان له
الفضل من قريب أو بعيد في إنجاح
عملي هذا

الفهرس

الصفحة	الموضوع
	الإهداء
	الشكر و العرفان
	قائمة الأشكال و الجداول
01	مقدمة عامة
03	مراجع المقدمة العامة
	I.الفصل الأول : مفاهيم عامة حول أكسيد القصدير SnO ₂
04	1.I مقدمة
04	2.I أكسيد القصدير SnO ₂
04	3.I البنية البلورية لأكسيد القصدير SnO ₂
05	4.I الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير SnO ₂
06	5.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير SnO ₂
08	6.I الخصائص الضوئية
08	7.I الخصائص الالكترونية
09	8.I تأثير الضغط على الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير SnO ₂
09	1.8.I تأثير الضغط على بنية أكسيد القصدير SnO ₂
10	2.8.I تأثير الضغط على الخصائص الالكترونية
10	3.8.I تأثير الضغط على الخصائص الضوئية
12	9.I التماثل الكيميائي
13	10.I الخاتمة
14	11-I المراجع
	II.الفصل الثاني :نظرية تابعة الكثافة DFT Density Functional Theory
16	1.II مقدمة
16	2.II معادلة شرودينغر Schrödinger للبلورة
18	3.II تقريبات لحل معادلة شرودينغر
18	1.3.II تقريب بورن-اوبنهايمر (Born-Oppenheimer approximation)
19	2.3.II تقريب هارترى

20	3.3.II تقريب هارترى – فوك (Hartree-Fock approximation)
21	4.II نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):
22	1.4.II نظرية توماس-فيرمي
23	2.4.II نظريتا هوهنبارغ وكوهن
24	3.4.II معادلة كوهن-شام
25	4.4.II حل معادلة كوهن شام
26	5.II تقريبات دالية الكثافة
26	1.5.II تقريب الكثافة الموضعية (LDA)
27	2.5.II تقريب التدرج المعمم (GGA)
27	6.II الكمون الزائف
27	1.6.II نظرية الكمون الزائف
28	2.6.II إنشاء كمون زائف
28	3.6.II الكمون الزائف ذو الطويلة المحفوظة
29	4.6.II الكمون الزائف فائق المرونة فاندربيلت
29	7.II البرنامج الحسابي CASTEP
29	8.II الخاتمة
30	9.II المراجع
	III. الفصل الثالث : النتائج و المناقشة
33	1.III مقدمة
33	2.III الخصائص البنيوية
33	1.2.III تحسين معاملات الحساب
33	1.1.2.III طاقة القطع Ecutoff
34	2.1.2.III عدد نقاط K
35	3.1.2.III ثابت الشبكة (a,c)
37	3.III تأثير الإجهاد على الخصائص الفيزيائية
37	1.3.III طريقة الحساب
37	2.3.II تأثير الإجهاد على ثوابت الشبكة
39	3.3.III الخصائص الالكترونية

39	1.3.3.III بنية العصابة
41	2.3.3.III كثافة الحالات الالكترونية
45	4.3.III الخصائص الضوئية
45	1.4.3.III دالة العزل الكهربائي
46	2.4.3.III قربنة الانكسار
48	3.4.3.III معامل الامتصاص
50	4.4.3.III الانعكاسية
51	4.III التماثل الكيميائي
51	1.4.III الخصائص البنيوية
52	2.4.III الخصائص الالكترونية
52	1.2.4.III بنية العصابة
56	2.2.4.III كثافة الحالات
58	3.4.III الخصائص الضوئية
58	1.3.4.III معامل الامتصاص
61	2.3.4.III قرينة الانكسار
63	3.3.4. III ثابت العزل
65	4.3.5.III الانعكاسية
68	5.III المراجع
70	الخاتمة العامة
71	الملخص

قائمة الأشكال و الجداول

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
الفصل الأول		
05	الخلية الأساسية أكسيد القصدير	الشكل (1-I)
06	رسم تخطيطي للفواصل الطاقية لأكسيد القصدير	الشكل (2-I)
06	رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل	الشكل (3-I)
09	البنى البلورية لثلاثة أشكال من المركب SnO_2 عند الضغط المرتفعة	الشكل (4-I)
10	عرض النطاق الممنوع لـ SnO_2 المعرض للضغط	الشكل (5-I)
11	ثابت العزل و الامتصاص و قرينة الانكسار كدالة لطاقة الفوتون الساقط لمختلف الضغوط	الشكل (6-I)
الفصل الثاني		
26	مخطط حلول معادلة كوهن شام	الشكل (1-II)
28	الالكترونات التكافؤ و دالة الموجة الموافقة له	الشكل (2-II)
الفصل الثالث		
34	منحنى الطاقة الاستقرار بدلالة طاقة القطع	الشكل (1-III)
34	منحنى الطاقة الكلية بدلالة عدد النقاط K	الشكل (2-III)
35	منحنى الطاقة الكلية بدلالة ثابت الشبكة $a (A^\circ)$	الشكل (3-III)
36	منحنى الطاقة الكلية بدلالة ثابت الشبكة $c (A^\circ)$	الشكل (4-III)
37	تغير الحجم بدلالة الطاقة	الشكل (5-III)
38	منحنى ضغط الخلية بدلالة خطوات استرخاء الخلية عند الضغط $P=0 \text{ GPa}$	الشكل (6-III)
39	تغير النسب a/a_0 ، c/c_0 ، V/V_0 بدلالة الضغط	الشكل (7-III)
40	بنية العصابة لـ SnO_2 عند ضغط $p=0 \text{ GPa}$	الشكل (8-III)
41	(a)بنية العصابة عند $p=2.5 \text{ GPa}$ ، (b) بنية العصابة عند	الشكل (9-III)

	بنية (d) ، p=7.5 GPa ، بنية العصابة عند p=5 GPa ، بنية العصابة عند p=-2.5 GPa ، بنية العصابة عند p=10 GPa ، بنية العصابة عند p=-5 GPa ، بنية العصابة عند p=-10 GPa ، بنية العصابة عند p=-7.5 GPa	
41	كثافة الحالات للإلكترون عند الضغط p= 0 GPa	الشكل (10-III)
42	تغيرات كثافة الحالات الإلكترونية بدلالة الطاقة عند الضغوط من -10 إلى +10 GPa	الشكل (11-III)
43	(a) تغيرات كثافة الحالات الإلكترونية عند الضغوط الموجبة والسالبة في منطقة عرض نطاق الممنوع . (b) تغيرات المسافة بين طاقة فارمي و عصابة التكافؤ ، طاقة فارمي و عصابة النقل بدلالة الضغط . (c) تغيرات عرض النطاق الممنوع بدلالة الضغط	الشكل (12-III)
46	ثابت العزل للمركب SnO ₂	الشكل (13-III)
48	قرينة الانكسار للمركب SnO ₂	الشكل (14-III)
49	معامل الامتصاص للمركب SnO ₂	الشكل (15-III)
50	الامتصاص عند الضغوط الموجبة و السالبة بدلالة الطاقة و طول الموجة عند المجال المرئي	الشكل (16-III)
51	معامل الانعكاسية للمركب SnO ₂ .	الشكل (17-III)
52	(a) البنية الذرية ل SnO ₂ مضاعفة مرتين (b) البنية الذرية ل SnO ₂ مضاعفة أربعة مرات (c) البنية الذرية ل SnO ₂ مضاعفة ثماني مرات .	الشكل (18-III)
53	بنية العصابة (a) للمركب Sn ₄ O ₈ ، (b) للمركب Sn ₅ O ₇ ، (c) للمركب Sn ₃ O ₉	الشكل (19-III)
54	بنية العصابة (a) للمركب Sn ₈ O ₁₆ ، (b) للمركب Sn ₉ O ₁₅ ، (c) للمركب Sn ₇ O ₁₇	الشكل (20-III)
55	بنية العصابة (a) للمركب Sn ₁₆ O ₃₂ ، (b) للمركب Sn ₁₅ O ₃₃ ، (c) للمركب Sn ₁₇ O ₃₁	الشكل (21-III)

56	كثافة الحالات بدلالة الطاقة للمركبات Sn_8O_{16} ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ، Sn_4O_8	الشكل (22-III)
57	كثافة الحالات عند حدود منطقة النطاق الممنوع بدلالة الطاقة	الشكل (23-III)
57	كثافة الحالات بدلالة الطاقة للمركبات Sn_7O_{17} ، $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، Sn_3O_9	الشكل (24-III)
58	كثافة الحالات بدلالة الطاقة	الشكل (25-III)
59	الامتصاص بدلالة الطاقة للمركبات Sn_8O_{16} ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ، Sn_4O_8	الشكل (26-III)
59	معامل الامتصاص بدلالة الطاقة للمركبات Sn_9O_{15} ، Sn_5O_7 ، $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$	الشكل (27-III)
60	تغير معامل الامتصاص بدلالة الطاقة للمركبات Sn_3O_9 ، $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، Sn_7O_{17}	الشكل (28-III)
61	معامل الامتصاص بدلالة طول الموجة للمركبات Sn_4O_8 ، Sn_7O_{17} ، Sn_9O_{15} ، Sn_8O_{16} ، Sn_3O_9 ، Sn_5O_7 ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ، $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ و $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$.	الشكل (29-III)
62	الانكسار بدلالة الطاقة للمركبات Sn_4O_8 ، Sn_8O_{16} ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$	الشكل (30-III)
62	معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركبات Sn_9O_{15} ، Sn_5O_7 ، $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$	الشكل (31-III)
63	معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركبات Sn_3O_9 ، $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، Sn_7O_{17}	الشكل (32-III)
64	تغير ثابت العزل بدلالة الطاقة للمركبات Sn_8O_{16} ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ، Sn_4O_8	الشكل (33-III)
64	تغير ثابت العزل بدلالة الطاقة للمركبات Sn_9O_{15} ، Sn_5O_7 ، $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$	الشكل (34-III)
65	تغير ثابت العزل بدلالة الطاقة للمركبات Sn_3O_9 ، $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، Sn_7O_{17}	الشكل (35-III)
66	تغير الانعكاسية بدلالة الطاقة للمركبات Sn_8O_{16} ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ، Sn_4O_8	الشكل (36-III)

66	تغير الانعكاسية بدلالة الطاقة للمركبات Sn_5O_7 ، $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ ، Sn_9O_{15}	الشكل (37-III)
67	تغير الانعكاسية بدلالة الطاقة للمركبات Sn_3O_9 ، $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، Sn_7O_{17}	الشكل (38-III)

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الجدول
الفصل الأول		
07	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير	الجدول (1-III)
الفصل الثالث		
38	الخصائص البنيوية لـ SnO_2	الجدول (1-III)
41	تغيرات عرض النطاق الممنوع مع الضغط.	الجدول (2-III)

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تعتبر فيزياء المواد الصلبة بصورة خاصة من أهم المجالات التي تختص في دراسة المواد وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقلة، نصف ناقلة أو معدنية أو غير ذلك. ففي السنوات الأخيرة، تم توجيه العديد من الأبحاث العلمية نحو استخدام المواد لأنها تلعب دوراً مهماً للغاية في التطبيقات التكنولوجية، وتم تركيز معظم الأعمال البحثية على تطوير مواد صلبة جديدة بفضل خصائصها المحددة. قبل استخدام المواد الصلبة في الصناعة، من الضروري ضمان جودة خصائصها الفيزيائية والكيميائية. يتطلب فهم هذه الخصائص و معرفة أساسية هيكلها واستقرارها ومختلف خواصها الهيكلية والإلكترونية والميكانيكية [1].

تم استخدام أشباه الموصلات على نطاق واسع في الأجهزة الإلكترونية والضوئية و مجالات التطبيق الأخرى وهذا لأنها تحظى بموصلة كهربائية عالية و الشفافية الضوئية في المنطقة المرئية من بين هذه المواد [2-3]. يعد أكسيد القصدير SnO_2 من ضمن الأكاسيد الشفافة التي لقيت اهتماماً لدى الكثير من الباحثين وخاصة في السنوات الأخيرة وهذا راجع إلى كونها تتمتع بخصائص مميزة نذكر الشفافية العالية في المجال المرئي بالإضافة إلى ذلك ناقلها الكهربائية الجيدة التي جعلتها تدخل في العديد من التطبيقات منها استشعار الغاز ، الشاشات المسطحة ، الخلايا الشمسية الصمامات الباعثة للضوء [4]. نظراً لأن أنصاف النواقل ذات فجوة نطاق عريضة فإن SnO_2 لها فجوة نطاق تبلغ 3.6 eV كبيرة نسبياً مقارنة بالضوء المرئي [2] لذلك تستخدم كمادة داعمة للمحفزات المشتتة ولكنها غالباً ما تظهر نشاطاً تحفيزياً من تلقاء نفسها [5] .

من خلال استغلال SnO_2 في تطبيقات جديدة يجب دراسة خصائصه الرئيسية بشكل معمق [6]. الضغط الخارجي و الإجهاد من الممكن أن يقوم بتغيير البنية الإلكترونية لأشباه الموصلات لتحسين خصائصها لان بنية النطاق لأشباه الموصلات يمكن تعديلها من خلال المسافات بين الذرات و المواقع النسبية بين الذرات [2].

يعرف التماثل الكيميائي من أهم الموضوعات في الكيمياء العامة ويتم تقديمه عادة بعد مناقشة أجزاء من تحويلات الذرة و الوحدة في حين انه يشير بشكل أساسي على الكتلة حيث نتوقع التحول بين الوحدات الأخرى

وهذا ما جعلنا نركز في دراستنا على هذا المركب والذي يهدف إلى فهم خصائصه البنيوية والإلكترونية والضوئية، من خلال العمليات الحسابية التي تم إجراؤها بواسطة البرنامج الحسابي CASTEP في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT).

وتنقسم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول:

يتم في الفصل الأول دراسة نظرية للمركب SnO_2 وسنتطرق لأهم المفاهيم و مميزات و خصائص هذا المركب .

أما في الفصل الثاني سنتعرف على الأساليب والطرق التقريبية لحل المشاكل التي تواجهها ميكانيكا الكم في دراسة الأنظمة الفيزيائية، كتقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارتري-فوك، كما فصلنا في دراستنا نظرية دالية الكثافة DFT وسنتعرف كذلك على البرنامج الحسابي CASTEP

وفي الفصل الثالث نعرض مختلف النتائج المتحصل عليها وهي: الخواص البنيوية، والإلكترونية، والضوئية، ثم نقوم بتفسيرها ومقارنتها ببعض الأعمال النظرية والتجريبية المتوفرة .

[1]A. Benamer, Etude des propriétés physiques de quelques composés intermétalliques binaires : APt3 (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] W. Zhou, Y. Liu, Y. Yang, P. Wu, Band gap engineering of SnO₂ by epitaxial strain: experimental and theoretical investigations, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 6448–6453.

[3]Ginley, D. S.; Bright, C. Transparent Conducting Oxides, Cambridge University Press: Cambridge, U. K.(2000)

[4] هاني امنة " تحديد خصائص اغشية اكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالليثيوم Li "، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر الاكاديمي ، جامعة حمه لخضر الوادي ، الجزائر ، 2016.

[5]Matthias Batzill –Ulrike Diebold- The surface and materials science of tin oxide - Tulane University, 6400 Freret St., Stern Hall 2001, New Orleans, LA 70118, United States.

[6]A. Miglio a , R. Saniz b, D. Waroquiers a, M. Stankovski a, M. Giantomassi a, G. Hautier a, G.-M. Rignanese a, X. Gonze -Computed electronic and optical properties of SnO₂ under compressive stress (2014)

الفصل الأول

عموميات حول أكسيد القصدير

1.I مقدمة:

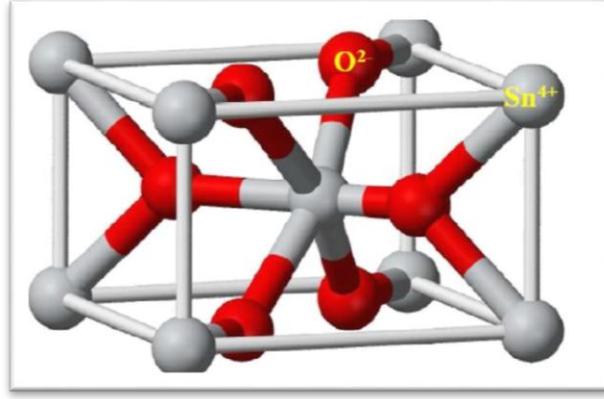
إن تعدد وتنوع خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة جعلتها مواد مثيرة للاهتمام وأساسا للبحث والتطبيقات التكنولوجية على حد سواء . فقد سرعت في توسيع عدة مجالات منها مجال الخصائص الكهربائية والخصائص الضوئية وكذلك البنيوية . يعد أكسيد القصدير SnO_2 من أبرز هذه الأكاسيد وأكثرها استعمالا و يصنف إلى المواد التي تتمتع بناقلية كهربائية عالية وشفافية ضوئية لذلك يشكل مكونا مهما في التطبيقات الكهروضوئية، حيث يستخدم كناقل شفاف في المحفزات وأجهزة استشعار الغاز، وله مقاومة كهربائية منخفضة و فاصل طاقي كبير $E_g=3.6\text{eV}$ ، ويمكن أيضا أن يستخدم في الخلايا الشمسية . يكون أكسيد القصدير شفافا في المجال المرئي ويملك معامل انكسار مرتفع عند الأشعة تحت الحمراء [1] . تركيزنا الرئيسي في هذا الفصل كان التعرف على الخصائص المختلفة لأكسيد القصدير.

2.I أكسيد القصدير SnO_2 :

يتواجد أكسيد القصدير في حالته الطبيعية على شكل معدن حيث يعتبر أكسيد القصدير الطبيعي ذو لون متغير من الأصفر إلى الأسود ويتصف باللمعان، وقد عرف و أستغل منذ أقدم العصور، قد يكون شفاف أو غير شفاف ويكون كذلك صلبا و ثقيلًا صعب التشقق والانكسار، مقاوم للانصهار حتى درجة 1620C° [1].

3.I البنية البلورية لأكسيد القصدير SnO_2 :

يمتلك أكسيد القصدير حالة مستقرة واحدة في الضغط المحيط [2] لذلك يسمى حجر القصدير. وهو يملك بنية مفصلية (Rutile) رباعية الزوايا مجموعتها الفضائية $P4/mnm$ وتحتوي الخلية الواحدة على ستة ذرات (ذرتي قصدير وأربع ذرات أوكسجين). كل أيون قصدير Sn^{4+} يكون في مركز المجسم الثماني المنتظم والذي تشكله ستة أيونات أكسجين O^{2-} في حين تحيط بكل O^{2-} ثلاثة Sn^{4+} تقع على رؤوس مثلث متساوي الساقين توجد مجموعة أخرى من الأكاسيد المعدنية التي تمتلك نفس هذه البنية مثل TiO_2 ، TeO_2 ، TaO_2 ، PbO_2 ، RuO_2 . يمثل الشكل (1.I) الخلية الأساسية لأكسيد القصدير SnO_2 حيث تشكل ذرات القصدير Sn سداسي ويمثل الأوكسجين الجوار الأقرب [3].

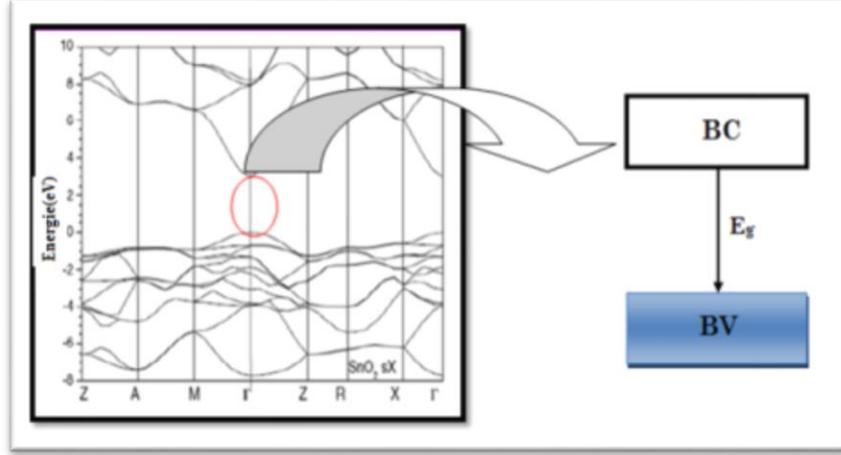


الشكل (1.I) : الخلية الأساسية لأكسيد القصدير [3].

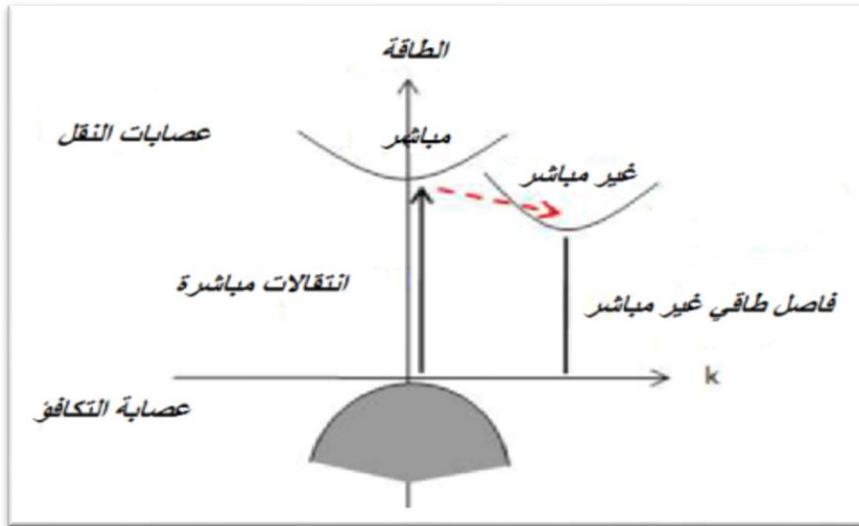
يختلف وصف الاتجاه البلوري للشبكة مع اختلاف طريقة تطوير أكسيد القصدير ففي الاتجاه (110) طاقة التكوين منخفضة و في (101) وبالتالي يعتمد الاتجاه البلوري للطبقات على درجة حرارة الإنتاج كما لوحظ انه بالنسبة لدرجات الحرارة التي تقل عن 350°C تكون الأفلام غير متبلورة [4-5].

I. 4. الفاصل الطاقى لأكسيد القصدير SnO_2 :

تملك أغشية أكسيد القصدير فاصل طاقي مباشر يتراوح بين 3.6 و 4.1 eV و يختلف باختلاف الطرق المستعملة في الترسيب أو الشروط التجريبية، إن مفهوم الفاصل الطاقي المباشر أو غير المباشر (العصابة الممنوعة) يرتبط بوضعية القيم القصوى لعصابة التكافؤ والقيم الدنيا لعصابة النقل، فمن خلال المنحنى البياني تمثل هذه الطاقات بدلالة الشعاع الموجي \vec{k} . إن انتقال الإلكترونات يكون عمودي ويعرف عندها بالفاصل الطاقي المباشر إذا كانت كل من عصابة النقل والتكافؤ توافقان نفس المتجه الموجي \vec{k} . أما إذا كانت القيم الدنيا لعصابة النقل تنزاح بحيث تختلف عن القيم القصوى لعصابة التكافؤ ويكون عندها الانتقال غير مباشر [6]. يوضح الشكل (3.I) قمة عصابة التكافؤ وعصابة النقل متوضعة على نفس المحور مع الشعاع الذي يمثل شعاع الموجة في منطقة بريلووان و بالتالي تكون الانتقالات الإلكترونية عموديا من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل.



الشكل (2.1): رسم تخطيطي للفصل الطاقى لأكسيد القصدير [7].



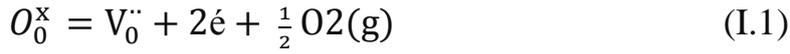
الشكل (3.1): رسم تخطيطي يوضح الانتقالات المباشرة وغير المباشرة في أشباه النواقل.

I. 5 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير SnO_2 :

يتميز أكسيد القصدير SnO_2 ببنية الروتيل (rutile) مما يجعله أكثر استقراراً، ويعتبر أكسيد القصدير خاملاً كيميائياً وصلباً ميكانيكياً ذو فاصل طاقي يتراوح 3.6eV إلى 4.1eV حسب Jarsebski [8] فإن أكسيد القصدير SnO_2 يمتلك شفافية ضوئية في المجال المرئي، أما بالنسبة لخواصه الكيميائية فيتميز أكسيد القصدير بامتلاكه فاصل طاقي كبير وناقلية مرتفعة. كما هو الحال في الأكاسيد المعدنية ZnO ، In_2O_3 أما كيميائياً فإن المواقع الشاغرة للأكسجين هي المسؤولة عن ناقلية إلكترونات النقل الناشئة في أكسيد القصدير ويمكن وصف الإلكترونات المتولدة وفقاً للمعادلة التالية باستعمال تصنيف Kroger-Vink [9]-

: [10]

الفصل الأول: عموميات حول أكسيد القصدير



ووفقا لهذه المعادلة فإن أيونات الأكسجين تشكل فراغا في البنية البلورية O_2 من الأكسجين الشاغل لموقعه والذي يولد تأين مضاعف للمواقع الشاغرة $V_0^{\cdot\cdot}$ وإلكترونين من حاملات الشحنة الحرة. تنشأ العديد من حاملات الشحنة نتيجة لعيوب بلورية ، وذلك بسبب التقليل من انتشار حاملات الشحنة في الشوائب البلورية [10].

الجدول (I.1): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد القصدير [1]

الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد القصدير	
اسم المعدني	حجر القصدير
الصيغة الكيميائية	SnO ₂
البنية البلورية	رباعي الزوايا
الزمرة الفضائية	P42mm
ثوابت الشبكة البلورية	a= 4.738 Å / c= 3.187 Å
الكتلة المولية	150.69 g/mol
المظهر	صلب بلوري
اللون	أبيض أو رمادي
نقطة الإنصهار	1500-1630 °C
نقطة الغليان	1800-1900 °C
الفصل الطاقى	E _g = 3.6 eV
الكثافة	6.90 g/cm ³
الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان (قابل للذوبان في حمض الكبريت المركز)

6.I الخصائص الضوئية :

تعتمد الخصائص الضوئية لأكسيد القصدير على تفاعل الموجات الكهرومغناطيسية مع الإلكترونات في أشباه النواقل. إذا كانت الطاقة $E = hv = hc/\lambda$ قادرة على نقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل فهذا ناتج عن امتصاص الموجات الكهرومغناطيسية التي تتفاعل مع هذه المواد

، هذا يعني أنه على الأقل تكون الطاقة مساوية لعرض الفاصل الطاقوي وهكذا تكون المادة غير شفافة في كل المجال المرئي. وأما في حالة ما إذا كان الفاصل الطاقوي أكبر من الطاقة المرتبطة بترددات المجال المرئي (400-800nm) فإن الشفافية تكون جيدة في كل الطيف المرئي. إذا كان أكسيد القصدير على شكل جسيمات نانوية إن الفاصل الطاقوي يتغير بين (3.6-4.1eV) أما إذا كان على شكل أغشية (طبقات) رقيقة فإن الفاصل الطاقوي يساوي 3.8eV إلى ويكون مادة ذو شفافية جيدة في مجال الضوء المرئي [1].

7.I الخصائص الإلكترونية :

عند التماثل الكيميائي أكسيد القصدير يتصرف كعازل ولكن في شكله المعيب مع فجوة 3.7eV ، على الرغم من أن الموصلية ناتجة عن تكوين عيوب جوهريّة لذلك يكون نقص الأكسجين بسبب وجود شواغر الأكسجين أو وجود ذرات القصدير في المواقع البينية المرتبطة باختزال بعض أيونات Sn^{+4} إلى أيونات Sn^{+2} من أجل تعويض عدم توازن الشحنات. يمكن أن يحدث التوصيل الإلكتروني بعد ذلك بسبب تنقل الإلكترونات من مواقع Sn^{+2} إلى مواقع Sn^{+4} . تشير الدراسات التجريبية إلى أن سبب عدم القياس المتكافئ في SnO_2 يرجع إلى شواغر الأكسجين من ذرات القصدير [11].

عند وجود نقص في الأكسجين فيما يتعلق بالتركيب المتكافئ فإن كثافة الحالات الإلكترونية الشاغرة تعتمد بشدة على درجة الحرارة والضغط الجزئي للأكسجين وهي تختلف بشكل عام بين 10^{-2} و 10^{-3} % at. يتم تركيز الإلكترونات في SnO_2 النقي بشكل مباشر بما يتناسب مع الفجوات لذلك فإن الوظائف الشاغرة للأكسجين تضاعف التأين باعتباره عيب الأغلبية فإن التوصيل الكهربائي متناسب مع الضغط الجزئي للأكسجين [12].

8. I تأثير الإجهاد على الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير:

1.8.I تأثير الضغط على بنية SnO_2 :

تم دراسة سلوك الضغوط المرتفعة أكاسيد المعادن، MO_2 حيث M هو واحد الأيونات الموجبة من المجموعات IVA و IVB مثل Si و Gb و Sn و Ti و Zr على نطاق واسع. هذه المواد تظهر تحت الضغط تعدد أشكال واسع النطاق ومجموعة متنوعة من عمليات التحول الذي يؤدي إلى هياكل عالية التنسيق. تظهر المجموعة الرابعة ب (Ge)، (Sn)، (Pb) نفس انتقالات الطور مثل تلك التي لوحظت في حالة السيليكا ولكن عند ضغوط أقل [3-13].

معظم الدراسات أظهرت أن SnO_2 يخضع لعملية انتقال من روتيل (rutile) إلى النوع $CaCl_2$

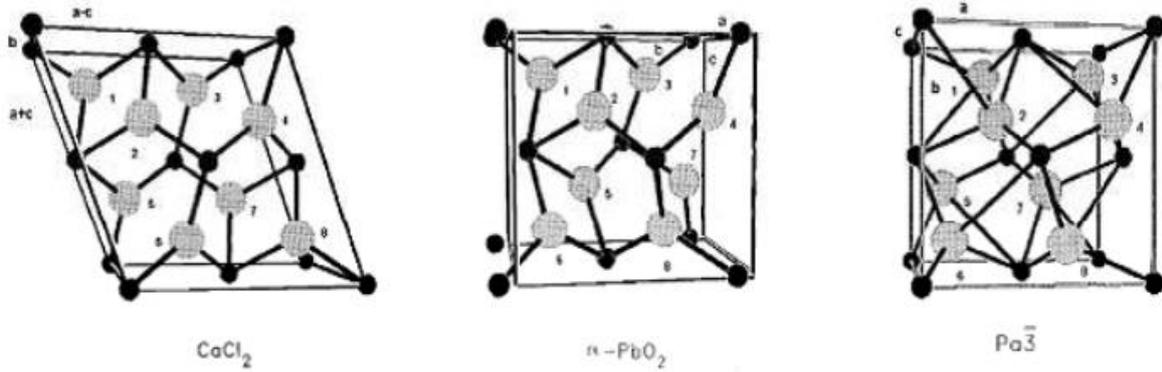
الفصل الأول: عموميات حول أكسيد القصدير

وعلى الانتقال الثاني إلى مرحلة من نوع $\alpha\text{-PbO}_2$ عند ضغط أعلى تحويل المرحلتين $\alpha\text{-PbO}_2$ و CaCl_2 إلى البنية المكعبة من نوع الفلوريت عند ضغط أكبر في درجة حرارة الغرفة. عند انخفاض الضغط لوحظ تحول عكسي يتكون خليط من مرحلتين ، الروتيل و $\alpha\text{-PbO}$.

بالنسبة للضغوط التي تقل عن 50 جيجا باسكال ، فإن ترتيب انتقال الطور كدالة للضغط المطبق هو كالتالي [3]:

rutile (P42/mnm) \rightarrow type CaCl_2 (Pnnm) \rightarrow type $\alpha\text{-PbO}_2$ (Pbcn) \rightarrow phase cubique de type Pa .

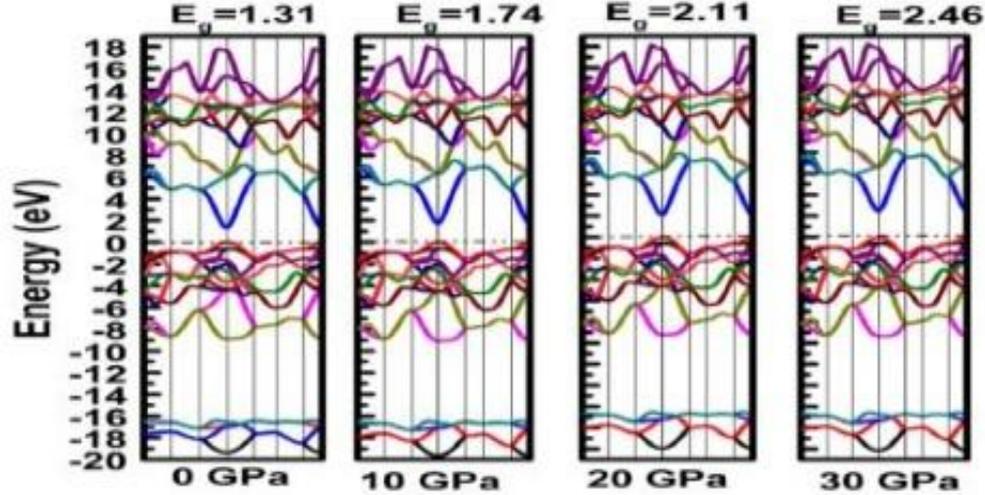
تم الحصول على التركيب البلوري للمراحل بعد تحول مرحلة الروتيل ممثلة في الشكل



الشكل (4.I): البنى البلورية لثلاثة أشكال من المركب SnO_2 عند الضغوط المرتفعة.

1.8.I الخصائص الالكترونية :

عند الضغوط الصغيرة تتغير ثوابت الشبكة قليلا بينما في الضغوط الكبيرة تتغير بنية المركب SnO_2 حيث تتغير ثوابت الشبكة و الزوايا و المواقع الذرية . تعزز الضغوط في المركب SnO_2 التداخل بين مدارات s للكاثيونات مما يسهل حركة حاملات الشحنة [14].

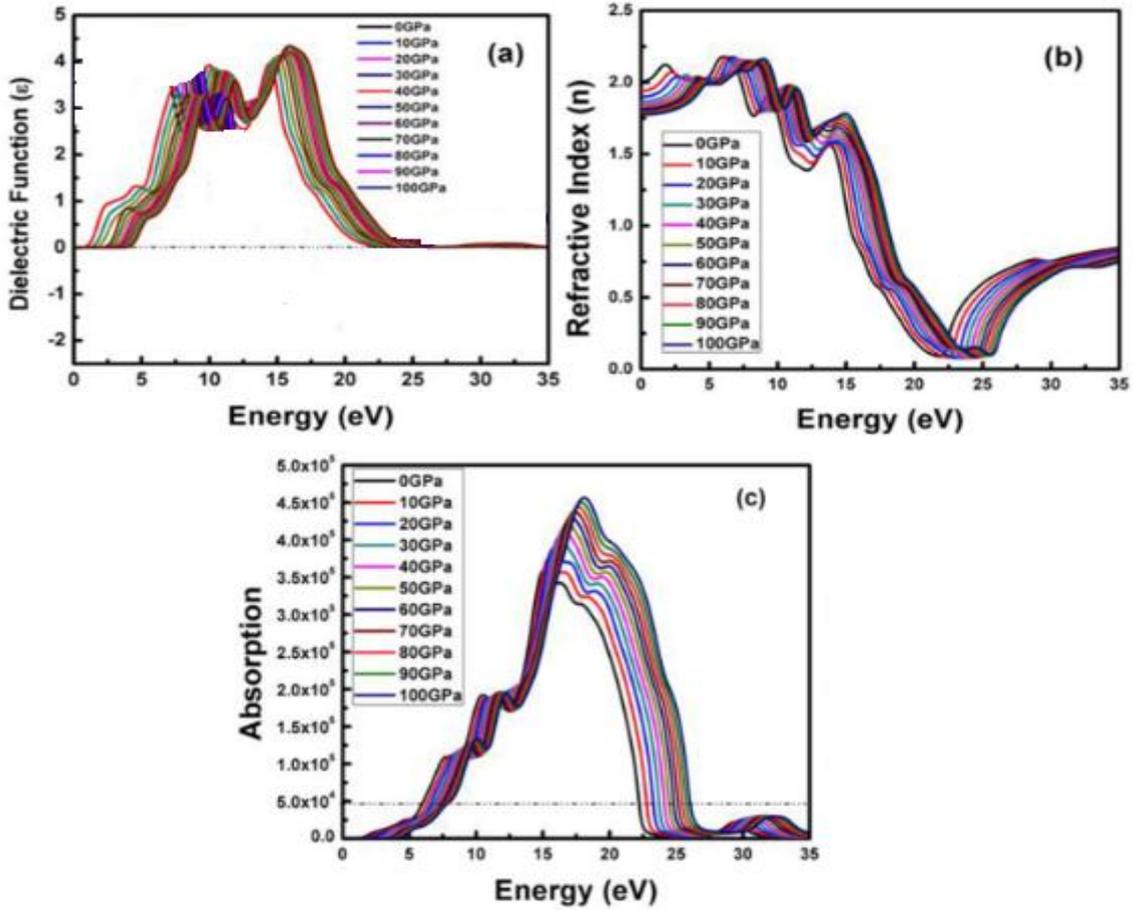


الشكل (5-I): تطور عرض النطاق الممنوع ل SnO₂ المعرض للضغط

من خلال الشكل (5-I) نلاحظ تغير في عرض النطاق الممنوع مع الضغط حيث كلما زاد الضغط زاد عرض النطاق الممنوع وسبب هو زيادة التناثر بين المدارات O(2p) الموجودة في نطاق التكافؤ و المدارات 5s(Sn) الموجودة في نطاق التوصيل وهذا ما يسبب في زيادة عرض النطاق الممنوع [14].

2.9.I الخصائص الضوئية:

تتفاعل المادة مع الإشعاع فتتمص جزءا منه وتعكس الجزء الآخر حيث الجزء الممتص يظهر أساسا في أنصاف نواقل على شكل انتقالات الكترونية كانتقال الكترولونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل تعطي أطياف الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون الوارد لمحة عن خصائص المادة الضوئية وتعتبر من أهم أدوات تشخيص المواد نصف ناقلة .



الشكل (6-I): (a) ثابت العزل و (b) قرينة الانكسار (c) الامتصاص و كدالة

لطاقة الفوتون الساقط لمختلف الضغوط. [15]

نلاحظ من خلال الشكل 6-I (a) تغيرات ثابت العزل عند الضغوط المرتفعة بدلالة الطاقة حيث يتزايد ثابت الشبكة مع زيادة طاقة الفوتون الوارد حتى 17 eV (73nm) ثم تتناقص بعدها عند زيادة الضغط يزداد ثابت العزل الكهربائي وتنزاح القيم العظمى له باتجاه الطاقة العالية . كما نلاحظ في (b) تغيرات قرينة الانكسار عند الضغوط المرتفعة بدلالة الطاقة حيث نلاحظ تزايد في قرينة الانكسار إلى أن تتناقص عند 23 eV (54nm) ثم تتزايد من جديد . و لاحظنا في (c) تغيرات الامتصاص بدلالة الطاقة حيث يكون الامتصاص الأعظمي يقع عند 15 eV (80nm) بينما يكون في الطيف المرئي الامتصاص ضعيف أي أن المادة شفافة .

10.I عدم التماثل الكيميائي:

يشير عدم التماثل الكيميائي في الأكاسيد البلورية إلى الانحراف عن النسبة المتوقعة للذرات في الشبكة البلورية للاكاسيد ، ويمكن أن يكون سبب هذا الانحراف هو زيادة أو نقصان في الأكسجين O للاكاسيد البلورية ذات الخصائص الغير متماثلة [16]. وكذلك يمكن تغيير المواقع الذرية ل Sn و O.

أكسيد القصدير (SnO_2) هو مادة خزفية مهمة تظهر عدم قياس العناصر المتماثلة ، والتي تتمثل في الانحراف عن النسبة المثالية للذرات من القصدير إلى الأكسجين. نظرًا للتركيز الكبير لمواقع العيوب ، تعرض أكاسيد القصدير غير المتكافئة خصائص فريدة مثل التوصيل الإلكتروني العالي ، والقدرة على ، النشاط التحفيزي. يتأثر القياس الغير متماثل لأكسيد القصدير بعوامل مختلفة ، مثل عمليات المعالجة ، ووجود الشوائب. اكتسبت دراسة أكسيد القصدير الغير متماثل اهتمامًا كبيرًا في السنوات الأخيرة نظرًا لإمكانية استخدامها في تطبيقات متنوعة في مجالات تخزين الطاقة ، وأجهزة استشعار الغاز ، وأجهزة الذاكرة ذات المقاومات. تم إجراء العديد من الدراسات البحثية للتحقيق في القياس الغير متماثل لـ SnO_2 واستكشاف تطبيقاتها المحتملة [17].

11.I الخاتمة :

في هذا الفصل تم تقديم لمحة عامة على المركب SnO_2 وأهم المفاهيم المتعلقة به حيث انطلقنا من تعريف عام له ، و تقديم مجمل خصائصه البنيوية ، الالكترونية و الضوئية ، وكذلك تأثير الضغط المطبق علي بنيته على مختلف الخصائص الفيزيائية له و كذلك تأثير التماثل الكيميائي على بعض هذه الخصائص و ذلك مما توفر من المراجع.

قائمة المراجع:

- [1] Boufaa Nassima, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂), Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2012)
- [2] S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).
- [3] WaelHamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couchesminces de SnO₂, thèse de doctorat, université de Limoges, 2009
- [4] Zerouti.K, Ziane.Z, Étude les propriétés des couches minces de SnO₂ dopées Cuivre déposées par spray pyrolyse, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2019
- [5] ChouroukNassiri, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de dioxyde d'étain (SnO₂) dopé (Fer, Antimoine, Fluor), Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, 2017
- [6] Robertson, J. Journal of physics C, 12, 4767, 1979.
- [7] S.YAHIAOUI, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par Spray Ultrasonique, Mémoire de Magistère, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, (2014)
- [8] Z.M.jarzabski and J.P.marton, J.Electrochem.Soc, 123,199C,(1976).
- [9] Choudhury, S., S. Gunjal, N. Kumari, K. Diwate, K. Mohite, and A. Bhattacharjee, Facile synthesis of SnO₂ thin film by spray pyrolysis technique, investigation of the structural, optical, electrical properties. Materials Today: Proceedings, 2016. 3(6): p.1609-1619.
- [10] منال محمودي, التحديد الطيفي للخصائص الكهروضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ المضاعفة التطعيم والموضوعية بطريقة الرش الحراري بواسطة فوهة تتحرك, اطروحة دكتوراه الطور الثالث جامعة ورقلة, 2021

- [11] K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson, Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂, J. Phys. Chem. C 113, 439 (2009)
- [12] J. Maier, W. Gopel, Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline Tin(IV) oxide, J. Solid. State Chem 72, 293 (1988).
- [13] S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).
- [14] Bakar, A., Afaq, A., Latif, S., Iftikhar, A., & Asif, M. (2021). A comprehensive study of titanium-doped tin oxide rutile for structural and optical properties. Physica B: Condensed Matter, 619, 413210.
- [15] K. Bakht et al. Superlattices and Microstructures 90 (2016) 236e241.
- [16] non stoichiometry in oxides K , Kozuka in Encyclopedia of Materials science and technology 2001, pp. 1-9
- [17] Mahmoud Ahmed, et al. Tin oxide-based gas sensors, the role of non-stoichiometry and doping. A review. Sensors, (2014), 14(11), 2002-2028

الفصل الثاني

نظرية الكثافة الدالية DFT

II.1 مقدمة :

اهتم ميكانيكا الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودنجر وحلها لعدد محدد من الذرات أو الجزيئات أما في الأنظمة المعقدة تم إجراء عدة تقديرات لحل هذا الوضع الصعب نستخدم في هذه الحالة نظرية دالية الكثافة DFT وهي إحدى الطرق الكمية الأكثر استعمالاً في ميدان فيزياء المواد لأجل الحصول على الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي طورها هوهنبارغ و كوهن.[1]

في هذا الفصل سنتطرق إلى الأساس نظرية دالية الكثافة DFT مع طرق التقريبات المستعملة لإيجاد حلاً لمعادلة شرودنجر و تحديد قيمة الطاقة الكامنة. و استخدمنا برامج لحساب الخصائص الإلكترونية و الخصائص البنيوية و عصابات الطاقة.

الهدف الأساسي من هذه نظرية دالية الكثافة هي تعويض دالة الموجة المتعددة الإلكترونات ب دالة موجة معرفة بكثافة الكترونية على أساس مكتم من اجل الحساب ومحاولة إيجاد حل لمعادلة شرودنجر

II.2 معادلة شرودنجر Schrödinger للبلورة :

يمكننا القول أن معادلة شرودنجر تعتبر منطلق لكل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للمواد [2] عند معادلة شرودنجر المستقلة الزمنية يمكننا وصف أي نظام مجهري وصفا دقيقا انطلاقاً من سلوك مكوناته كالاترونات و الأيونية [3] حيث يمكن وصف حالة النظام و تفاعل الجسيمات من الكترونات وايونات بالمعادلة التالية :

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

حيث

E : الطاقة الكلية للنظام

Ψ : دالة الموجة للنظام ويعبر عنها أيضا بدالة الإحداثيات الانوية و الالكترونات

H : هاملتون النظام

الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة DFT

حيث جميع معلومات النظام متعلقة بإحداثيات الأنوية والإلكترونات:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (2-II)$$

هاميلتون نظام بلوري يتألف من عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة فيما بينها ، عبارة عن مجموع الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل بينها [4] يمكن يكتب الهاميلتون [5] بالشكل التالي في غياب الحقل الخارجي :

$$H = V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} + T_e + T_n \quad (3-II)$$

ri ($=i=1 \dots Ne$) : إحداثيات الإلكترونية , Ne عدد الإلكترونات

Ri ($=i=1 \dots Na$) : إحداثيات الذرية , Na عدد الذرات

هاميلتون يشمل جميع أشكال الطاقة بما في ذلك :

(1) الطاقة الحركية الكلية للإلكترونات:

$$T_e = \sum_{i=1}^{Ne} T_i = \sum_{i=1}^{Ne} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (4-II)$$

حيث m كتلة الإلكترون

(2) الطاقة الحركية الكلية للأنوية :

$$T_n = \sum_a T_a = \sum_{a=1}^{Na} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_a}{2M} \right) \quad (5-II)$$

حيث M كتلة النواة

(3) طاقة التفاعل نواة – نواة (طاقة تنافر) :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_{\alpha\beta} \quad (6-II)$$

(4) طاقة التفاعل إلكترون – إلكترون (طاقة تنافر):

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (7-II)$$

(5) طاقة التفاعل إلكترون – نواة (طاقة تجاذب) :

$$V_{e-n} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a e^2}{|r_i - R_a|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_a} V_{ia} \quad (8-II)$$

المعاملات i و j خاصة للإلكترونات

المعاملات α و β خاصة بالانوية

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

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

$|r_i - R_\alpha|$: المسافة بين النواة α و الإلكترون i

Z_α, Z_β : الأعداد الذرية للانوية α و β

$Z_\alpha e$: شحنة النواة

$$\Delta_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} : \text{مؤثر لابلاس}$$

في حالة السكون معادلة شرودينجر تكون مستقلة عن الزمن [2]

$$H\psi(r,R) = E \psi(r,R) \quad (9-II)$$

يمكن إيجاد حلول لهذه المعادلة المستقلة عن الزمن بدقة في حالة أنظمة الهيدروجين فقط، بينما في حالة نظام متعدد الإلكترونات وبسبب التفاعلات الإلكترونية الكثيرة بين الجسيمات المكونة للنظام فإنه لا يوجد حل دقيق لمعادلة شرودينجر [4-6] معادلة شرودينجر ل N ذرة تحوي على $3(Z+1)N$ متغير مثلا عندما يكون $Z=14$ اسم 3 يصبح لدينا 2.10^{24} مجهول تقريبا وهذا يدل ان معادلة شرودينجر مستحيلة الحل لهذا وضعت عدة تقريبات من اجل تبسيطها [2] نذكر منها :

3.II تقريبات لحل معادلة شرودينجر :

1.3.II تقريب بورن-أوبنهايمر (Born-Oppenheimer approximation) :

يعد هذا التقريب هو الأساس للفيزيائيين خاصة في فيزياء المادة المكثفة تعتمد صحته على الاختلاف الكبير للتطور الذاتي بين الإلكترونات و الأنوية [7] ويسمى أيضا بالتقريب الأدياباتيك الكاظم حيث

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات و كتل الأنوية حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة وهذا يكافئ سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [6]

يعني أن يمكننا إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي أن : $V_{NN} = cte$ و $T_{NN} = 0$

أي يصبح الهاملتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان الكتروني و هاملتونيان نووي على الشكل :

$$H_{elec} = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (10-II)$$

$$H_{noy} = T_n + V_{n-n} \approx V_{n-n} \quad (11-II)$$

حيث H_{elec} هاملتونيان الإلكترونات

H_{noy} هاملتونيان نووي

ومنه تصبح معادلة شرودينجر كالتالي :

$$(T_e + V_{e-e} + V_{n-e} + V_{n-n})\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (12-II)$$

بسبب حركة الإلكترونات غير المستقلة عن بعضها وتفاعلاتها القوية إلكترون - إلكترون لا يمكن حل هذه المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر.

2.3.II تقريب هارترى :

وهو تقريب الحقل المتوسط أو تقريب الإلكترون الحر، حيث يعتمد هذا التقريب على نموذج الإلكترون المستقل أي أن لكل إلكترون يتحرك بشكل انفرادي ومستقل في حقل متوسط تم إنشاؤه من الأنوية الإلكترونات الأخرى أي يتغير لدينا المشكل من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد [8]

وبالتالي يصبح من الممكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجاء مباشر لدوال الأحادية الإلكترونية [9] حيث :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(r_i) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (12-II)$$

يصبح لدينا طاقة النظام عبارة عن مجموع طاقات جميع الإلكترونات:

$$E_e = \sum_{i=1}^{Ne} E_i \quad (13-II)$$

يمكن كتابة الهاميلتونيان للإلكترون i بالشكل التالي:

$$H_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (14-II)$$

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

الطاقة الكامنة للإلكترون الحر : $U_i(r_i)$

إذن يمكننا كتابة معادلة شرودينجر ذات الإلكترون الواحد والتي تسمى معادلة هارترتي :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right) \psi_i(r_i) = E \psi_i(r_i) \quad (15-II)$$

3.3.II تقريب هارترتي – فوك (Hartree-Fock approximation) :

يبين العالم فوك أن الدالة الموجية لهارترتي أي معادلة شرودينجر للجسيم الواحد لا تحترم مبدأ الاستبعاد لباولي [9]. لأن الإلكترون عبارة عن فيرميون وبالتالي دالة الموجة ضد متناظرة بالنسبة لتبادل أي إلكترونين وهذا ما أهمله هارترتي، و لحل هذه المشكلة الموجودة في تقريب هارترتي قام فوك بتصحيحها وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات بحيث يوجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع [10]

نضع كمثال أول احتمال وضع N إلكترون في موضع N :

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (16-II)$$

امكانية اخرى :

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_3)\psi_3(r_2) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (17-II)$$

وهكذا بتطبيق كل التبديلات نحصل على $N!$ احتمال لنفس النوع.

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بكل محدد يسمى محدد سلاتر [11].

$$\psi_e = \psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{array}{c} \psi_1(r_1)\psi_1(r_2) \dots \psi_N(r_n) \\ \psi_n(r_1)\psi_n(r_2) \dots \psi_N(r_n) \end{array} \right| \quad (18-II)$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت التعامد

تصبح معادلة هارترى-فوك الجديدة لنظام الجسيم الواحد بالشكل التالي :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(r) + \psi_i(r) V_H(r) + \psi_i(r) V_i(r) - \sum_j \int \frac{dr}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) = E_i \psi_i(r) \quad (19-II)$$

الحد الذي أحدث فرقا بين تقريب هارترى وتقريب هارترى-فوك هو حد كمون التبادل الذي يعطى بالعلاقة:

$$V_x = - \sum_j \int \frac{dr}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r) = E_i \psi_i(r) \quad (20-II)$$

تقريب هارترى-فوك يهمل تفاعلا كيميا هاما وهو طاقة الارتباطات بين الإلكترونات ذات السبينات المتعاكسة. فمن بين الصعوبات التي تصادفه حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة

4.II نظرية الدالية الكثافة (DFT):

نظرية الدالية الكثافة (DFT) هي إعادة صياغة المشكلة الكمونية ل N جسيم في مشكلة جسيم واحد أو بالمعنى اخر لكلمة 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 [12]، أي أنه يمكن التعبير عن طاقة نظام إلكتروني بدلالة كثافته حيث يتم فيها استبدال عدد إلكترونات النظام N_e بكثافة الإلكترونات الكلية والتي تكون كدالة للإحداثيات (x,y,z) [13].

ظهرت نظرية دالية الكثافة على يد العالمين توماس Thomas [14] و فيرمي Fermi [15] ومع هذا لم يتم تأسيس النظرية إلى أين تم وضع قاعدة أساسية لنظرية من طرف كل من هوهنبارغن Hohenberg و كوهن Kohn و شام Sham والتي تعتمد عليها الطريقة الحالية ، فهي تصف النظام من خلال اعتبار الكثافة على أنها مقدار أساسي [14].

1.4.II نظرية توماس-فيرمي:

المفهوم الأساسي ل DFT هو انه يمكن التعبير عن طاقة نظام الإلكترون من حيث كثافته ، إلا أن هذه فكرة قديمة قدمها توماس [16] Thomas و فيرمي [17] Fermi كان استخدام كثافة الإلكترون كمتغير أساسي للتعبير عن خصائص النظام بمكانة فكرة مسيطرة منذ المقاربات الأولى للبنية الإلكترونية للمادة ولكن تم إثباتها فقط من خلال إثبات نظريتي كون و شام [18].

عند صياغة قوانين ميكانيكا الكم من طرف توماس و فيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس و ذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة برييلوان وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، أي أنه نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات. حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق برييلوان المقسمة [19-20]

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

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (21-II)$$

كثافة الغاز المتجانس:

$$\rho = E_f^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right) \frac{1}{3\pi^2} \quad (22-II)$$

الطاقة الحركية لغاز متجانس تعطى ب :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (23-II)$$

حيث :

ε_i : طاقة النظام عند الموضع x

ρ : كثافة الغاز المتجانس

E_f : طاقة فيرمي

من المعادلتين السابقتين (23-II) و (22-II) نجد:

$$E_f = \frac{h^2 \rho^{\frac{2}{3}}}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (24-II)$$

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2 \rho^{\frac{5}{3}}}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (25-II)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \quad (26-II)$$

اي:

$$T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{3}{5}} dr \quad (27-II)$$

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:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{3}{5}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (27-II)$$

II 2.4. نظريتا هوهنبارغ وكوهن :

في عام 1964م قام كل من العالمان هوهنبارغ Hohenberg و كوهن Koh بوضع القاعدة الأساسية للنظرية الدالية للكثافة من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدأ به و أوجد تطبيقاً له [4] حيث نظرية هوهنبارغ-كوهن قابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة وتتلخص في نظريتي أساسيتين هما:

• النظرية أولى :

إن لأي نظام جسيمي في الحالة الأساسية في تفاعل مع كمون خارجي V_{ext} فإن الطاقة الكلية للنظام تعبر بالكثافة الإلكترونية أي جميع خصائص النظام يمكن معرفتها إذا عرفت الكثافة الإلكترونية.

$$E(r) = F[\rho] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (28-II)$$

$$\int \rho(r)V_{ext}(r)dr$$

$F[\rho]$ هي دالة هوهنبارغ-كوهن وتعرف على أنها دالة وحيدة من أجل أي نظام متعدد الإلكترونات ويمكن كتابتها على الشكل التالي :

$$F(\rho) = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (29-II)$$

حيث :

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

$T[\rho(r)]$: الطاقة الحركية للنظام الإلكتروني

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

• النظرية الثانية :

تعتبر هذه النظرية على أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية .

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (30-II)$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (31-II)$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (32-II)$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | F(\rho) | \Psi \rangle \quad (33-II)$$

حيث:

T: الطاقة الحركية للإلكترونات

V: كمون تفاعل الإلكترونات

F(ρ): دالة شاملة للكثافة الإلكترونية

3.4.II معادلة كوهن-شام:

إن 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 [21] قام كوهن و شام بوضع معادلات محاكيه لمعادلة شرودينجر لأجل تطوير في نظرية دالية الوظيفية ، واستخدم الخاصية المتغيرة للحصول على وصف لتحديد طاقة الحالة الأرضية والكثافة التي تعطي الدالة هدف من هذه المعادلة تحديد الدوال الموجية التي توافق اصغر قيمة للطاقة الكلية [22]. مضمونها تحويل جملة افتراضية المتفاعلة ضمن كمون حقيقي إلى جملة افتراضية غير متفاعلة [23]

حيث تتحرك الإلكترونات فيها ضمن كمون كوهن شام الناشئ عن جميع الأنوية والإلكترونات الأخرى

$V_{\text{eff}}(r)$ وتملك نفس الكثافة $\rho(r)$ والتي يتم إيجادها عن طريق معادلات شرودينجر:

$$H_{\text{KS}}\psi_1 = E_1\psi_1 \quad (34-II)$$

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

$\psi_i(r)$: دالة موجة الاكترون i

$V_{\text{ion}}(r)$: كمون الانوية

$V_{\text{H}}(r)$: كمون هارترى يعطى ب :

$$V_H = \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (36-II)$$

النظام الفعال للإلكترونات الغير المتفاعلة في كيون فعال هو كيون النظام الحقيقي :

$$V_{eff} = V_{ion} + V_{xc} + V_H \quad (37-II)$$

حيث :

V_{xc} : كيون التبادل الارتباطي

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \text{ : حيث}$$

تكون معادلة كوهن - شام كالتالي:

$$H\psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (38-II)$$

$$V_{eff}(r) = V_{ion}(r) + \int \frac{1}{|r_i-r_j|} \rho(r) dr_j + V_{xc}(r) \quad (39-II)$$

4.4.II حل معادلة كوهن شام :

تعتبر نظرية الدالية الكثافة مبدأ لمعظم طرق حساب بنية العصابات بأخذ بعين الاعتبار استخدامها للكثافة حيث تكون القيمة الأقل تعطي القيمة الكلية للطاقة. يتم حل معادلة كوهن وشام بطريقة متكررة يتطلب هذا تعريف المعامل لكل مدار مشغول الذي يميز دالة الموجة الأساسية [24-2] تعطي :

$$(40-II) \psi_i(r) = \sum C_{ih} \varphi_h(r)$$

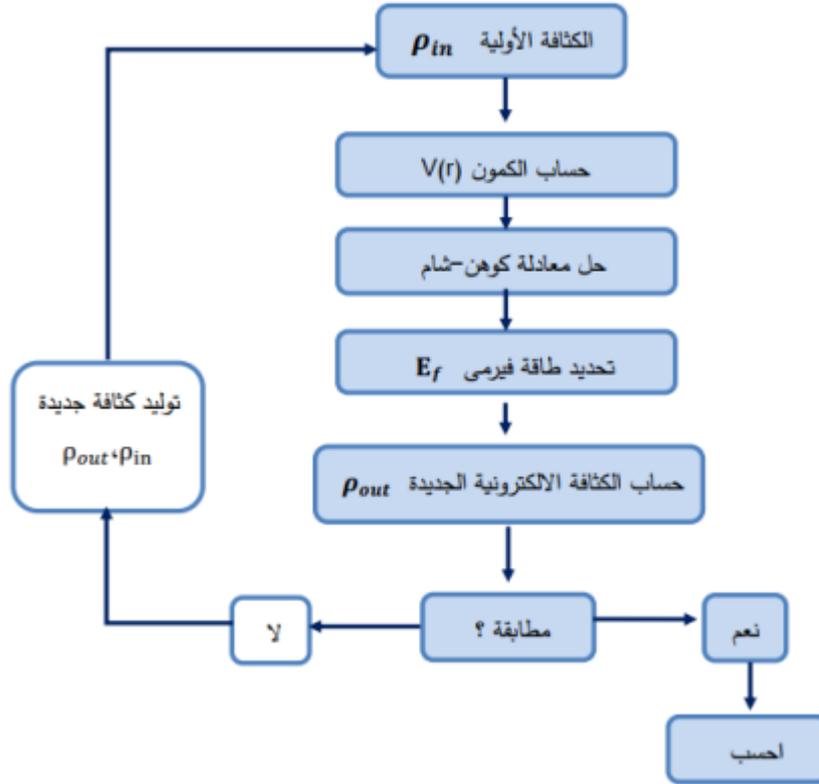
C_{ih} : معاملات النشل لدالة الموجة

طول معادلة كوهن-شام:

$$(H - \varepsilon_i K) C_i = K \quad (41-II)$$

H : هاميلتون كوهن-شام

K : معامل التغطية



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

II 5. تقريبات دالية الكثافة:

II.5.1 تقريب الكثافة الموضعية (LDA) :

وهو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعياً أو محلياً متجانساً طرح من قبل كوهن وشام لحل دوال الارتباط التبادلي [25] المفهوم الأساسي لهذا التقريب هو أنه وباستخدام نتائج غاز الإلكترونات المتجانس ذو كثافة تساوي الكثافة المحلية للنظام غير المتجانس وذلك بأخذها على أجزاء متناهية الصغر. و بالتالي يمكننا تحديد قيمة طاقة التبادل-ارتباط، وبذلك الحصول على وصف جيد لخصائص الحالة الأساسية [26]

طاقة تبادل ارتباط في هذا التقريب هي:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (42.II)$$

طاقة الارتباط-تبادل تنقسم إلى قسمين مساهمة في الارتباط والمساهمة في التبادل :

$$\epsilon_{xc}(\rho, r) = \epsilon_x(\rho, r) + \epsilon_c(\rho, r) \quad (43.II)$$

مساهمة التبادل يمكن تحديدها بواسطة معادلة ديراك للغاز المتجانس :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (44.II)$$

2.5.II تقريب التدرج المعمم (GGA) :

يعتبر تقريب التدرج المعمم التقريب لتصحيح عيوب الكثافة الموضعية حيث يتكون هذا التقريب من الاهتمام بالاختلافات المحلية في الكثافة من خلال تدرجها ومنه نستنتج أن عدم تجانس الكثافة الإلكترونية مأخوذ من الاعتبار [27] تمثل هذه المعادلة ب التبادل و الارتباط :

$$E_{xc}^{GGA} \rho(r) = \int \varepsilon_{xc} \rho(r) \cdot \nabla \rho(r) d^3r = \int f \rho(r) \cdot \nabla \rho(r) d^3r \quad (45-II)$$

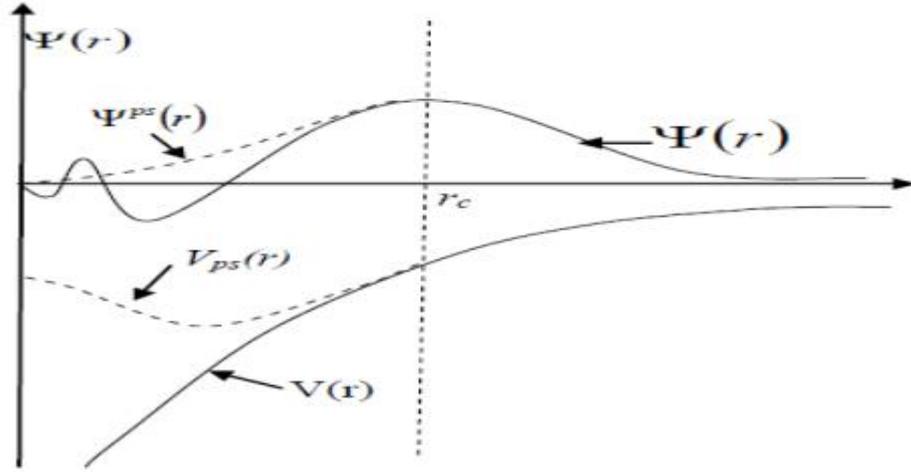
6.II الكمون الزائف:

1.6.II طريقة الكمون الزائف :

تم تقديم هذه الطريقة في عام 1934 لدراسة الحالات الذرية ذات الطبقات الدقيقة [23] هي طريقة مصممة من أجل تبسيط الحسابات، تعتمد أساسا على تصغير نظام (أنويه + الإلكترونات الكلية) إلى نظام متعلق بالإلكترونات التكافؤ وذلك في كمون زائف متكون من كمون الأنوية وكمون الإلكترونات الباطنية ومع هذا فان الحساب يتم تحديده فقط للإلكترونات.

وما يفسر هذا التقريب بشكل جيد هو أن المدارات الباطنية تمتلك طاقة منخفضة وتتموقع بالقرب من النواة ولا تشارك في أي روابط كيميائية، أم المدارات التكافئية اقل تموقعا وتمتد بعيدا عن النواة، وتحدد بالدرجة الأولى الخصائص الفيزيائية والكيميائية [28]

تم تغيير دوال الموجة $\psi(r)$ بشبه دوال الموجة $\psi^{ps}(\vec{r})$ عدم قبول المساواة $\psi^{ps}(\vec{r}) = \psi(r)$ خارج المنطقة الباطنية يكون $\psi^{ps}(\vec{r})$ لإزالة العقد و الذبذبات الناتجة من تعامد دوال المودة [29]



الشكل (2.II): كمون الكترولونات التكافؤ و دالة الموجة الموافقة له.

2.6.II إنشاء كمون زائف :

لدى الكمون الزائف خصائص يجب أن تحقق من بينها :

- يجب أن يكون تجميعي وهذا يعني أن الكمون الزائف الكلي لعدة ذرات هو مجموع للكمون الزائف عند ذرات فردية .
- أن يكون تحويلي مما يعني انه في وسط كيميائي مختلف يمكن استعمال نفس الكمون الزائف .
- ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي .

3.6.II الكمون الزائف ذو طويلة محفوظة :

تم تطوير الكمون الزائف ذو الطويلة المحفوظة بواسطة Hamann و Schlut و Chiang [31-30] حيث كان لإنشاء الكمون ذو الطويلة المحفوظة مكاناً خاصاً في تطوير شبه الكمونات في حسابات المبدأ الأول ab-initio 28 لأنه يبسط تطبيقها، فتكون أكثر دقة، ويقبل تحويلها، حيث يجب أن تكون شبه دالة الموجة ودوال الموجة الحقيقية متطابقة خارج منطقة الباطنية، وأن تنجذب الشحنة الموجودة في منطقة الباطنية مع الشحنة الحقيقية في تلك المنطقة، لهذا يمكننا القول ان هذا النوع من شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة [31-15]

II.4.6 الكمون الزائف فائق الليونة فاندربيلت:

أنشأ فاندربيلت كمون زائف جديد بحيث تكون شبه دوال الموجة سلسلة في داخل المنطقة الباطنية [32] ولهذا ولهذا أطلق بشبه الكمون فائق الليونة. الهدف من هذا الكمون هو التقليص في قيمة طاقة القطع ، وذلك عن طريق استعمال نصف قطر قطع اكبر من المستعمل في شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة [10].

II 7. البرنامج الحسابي CASTEP :

هو برنامج حديث قائم بشكل العام على ميكانيكا الكم وبشكل خاص على علوم المواد الصلبة بحث يستخدم هذا البرنامج طريقة الجهد الكاذب لنظرية الكثافة الوظيفية لذا يمكنه محاكاة من المبادئ الأولية التي تستكشف خصائص البلورات في مواد أشباه موصلات أو غير ذلك حيث تتضمن التطبيقات النموذجية في دراسة الخصائص الالكترونية و الهيكلية و البصرية وكثافة الحالات و كل من العيوب (الشواغر ..) . بالأحرى يمكن القول بأن الكاستاب يؤدي تجارب رقمية افتراضية [10] . و هو برنامج مبني على أساس نظرية DFT بهدف تحديد الخصائص البنيوية و الالكترونية و الضوئية.

II.8 الخاتمة :

في هذا الفصل تطرقنا إلى أهم النظريات والتقريبات التي وضعها العلماء لدراسة الأنظمة الفيزيائية والتي لم تستطع ميكانيكا الكم دراستها وواجهت صعوبات في ذلك. من أهم هذه التقريبات تقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارترى-فوك. كما تطرقنا بالتفصيل إلى نظرية الدالة الوظيفية الهدف منها تبسيط معادلة شرودينجر عن طريق استعمال الطاقة كدالة لكثافة الالكترونات الكلية حيث تميزت هذه النظرية بتقديم قيم دقيقة مقارنة بالتقريبات الأخرى.

قائمة المراجع :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] بري السعدي، "مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل (X=Au,Cu,Au،) X_2GdIn أطروحة دكتوراة، جامعة سطيف، 2013.
- [3] P.Kireev, La physique des semiconducteurs, 2 éme édition , Edition Mir Moscou, 1975. 6v
- [4] عهد غدير إبراهيم ,دراسة بنيوية وضوئية لمركب الكينوكسالين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة, مذكرة ماستر اكادمي , جامعة الوادي , 2021
- [5] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5e éditions, Dunod, Paris, 2004.
- [6]M.BORN, R.J.Oppenheimer, On the quantum Theory of Molecules, Ann.phys.84,457, 1927.
- [7] بن ساكتة ج . مكاحلية ب. النقل الكهربائي في مواد ثنائية البعد .مذكرة ماستر اكادمي . جامعة تبسة . 2021.
- [8]D.R. Hartree, Proc,The wave mechanics of an Atom with a Non-Coulomb central field. Part I, Cambridge philos.Soc.24(1928)89.
- [9] V.Fock, On a possible geometric interpretation of relativistic quantum theory, Z.physic ,61,126(1900).
- [10] زينات حليلة، "دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركب ذو أهمية في البصريات غير الخطية"، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي، جامعة المسيلة، 2017
- [11] J.C.Slater,phys, Atomic shielding constants, Rev.35,210(1930).
- [12]M.H .Cohen, D. Frydel, K. Bruke and E. Engel, J .Chem. Phys Vol 113, (2000).
- [13] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.

[14] E. Fermi, Z. "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente", phys. 5 (1927) 1466.

[15] دلّمي سعاد، تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد الفائقة التوصيل، أطروحة شهادة دكتوراه، جامعة المسيلة 2020

[16] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields", Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, pp. 542- 548, 1927

[17] E. Fermi, Z. "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente", Phys. 48, pp. 73, 1928.

[18] W. Kohn et L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev. 140.A1133, 1965.

[19] L.H.Thomas ,Proc, The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of α -particles, Cambridge philos.SOC.23,542(1927)

[20] E.FERMI, la mod\ele Thomas-Fermi, phys5,2466(1927).

[21] W.KOHN and L.J.Sham, Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, phys.Rev140,A1133(1965).

[22] S. Mme YAHIAOUIDERGAL «Contribution à l'Etude Ab initio des Propriétés Structurales, Magnétiques et Electroniques des Terres Rares lourdes à base d'Azote », UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, thèse
DOCTORAT EN PHYSIQUE, 2014.

[23] O. Allal Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium MgO, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf Faculté des Science, Mémoire pour l'obtention du diplôme de magister , 2010.

[24] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a stepbystep introduction Belguim August 6, 2004

[25] J.Perdew, W.Wang, Density-functional thermochemistry II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction, phys.Rev.B45,244(1992).

[26] مروة رزاق زوازي، " دراسة بنيوية ومطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة"، مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019

[27] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev .Lett. 77(1996)3865.

[28] S. Benyettou, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques , 2016.

[29] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, 1976, Holt, Rinechart and Winston.

[30] D. R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1981) 1494

[31] بن زواد بشرى , "دراسة الخواص البنيوية الالكترونية والضوئية لمركب البيروفسكايت في الحالة المكعبة " مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي جامعة مسيلة 2020

[32] Geral Bastard , wave mechanics applied to semiconductor heterostrucures, leséditions de physique, paris, (1988)

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

III.1 المقدمة :

إن معرفة الخصائص البنيوية في فيزياء المواد مهم جدا ، وخاصة إذا كان الأمر يتعمق بالمحاكاة لأنه يعطينا خصائص عن البنية المجهرية للمادة فلأجل دراسة الخصائص الفيزيائية للمادة (الالكترونية ، المرنة، الضوئية ، المغناطيسية....) فلا بد من دراسة الخصائص البنيوية . الهدف من عملنا هو دراسة الخواص البنيوية والالكترونية و الضوئية لمركب أكسيد القصدير ، وذلك عن طريق المحاكاة باستخدام برنامج CASTEP .

III.2 الخصائص البنيوية:

III.1.2 تحسين معاملات الحساب :

قبل أن نبدأ الحسابات القائمة على DFT، من الشائع أن نبدأ بتحسين بعض الكميات التي يستخدمها الكود والتي تختلف من مادة إلى أخرى.

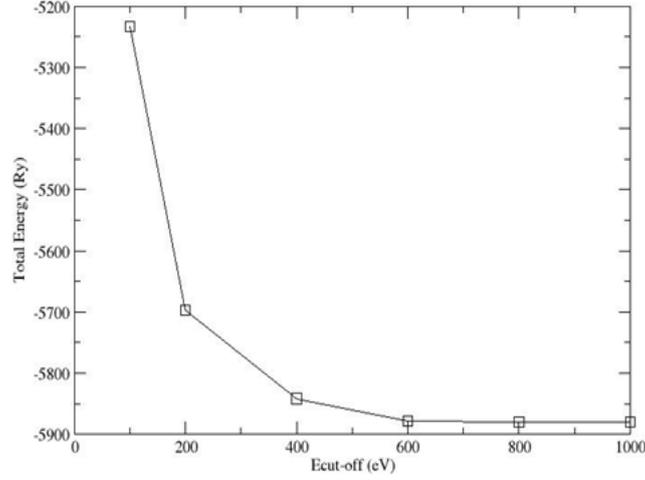
في معظم الحالات يجب تحسين المقادير التالية :

III.1.1.2 طاقة القطع Ecutoff:

طاقة القطع للإلكترونات Ecut-off تحدد عدد الموجات المستوية في قاعدة الأمواج المستعملة ، لأنها مرتبطة بالطاقة الحركية للإلكترونات الموجودة في المادة.

نقوم بتغيير قيمة طاقة القطع Ecut-off ثم نحسب قيمة الطاقة الكلية في كل مرة حتى تتقارب قيمة الطاقة عن التغير تجري هذا الاختبار وتظهر نتائجه على الشكل التالي :

نلاحظ من منحنى الشكل III-1 أن الطاقة الأفضل لطاقة القطع تنحدر إلى 800eV وهي القيمة التي سيتم استخدامها في الحسابات التالية.



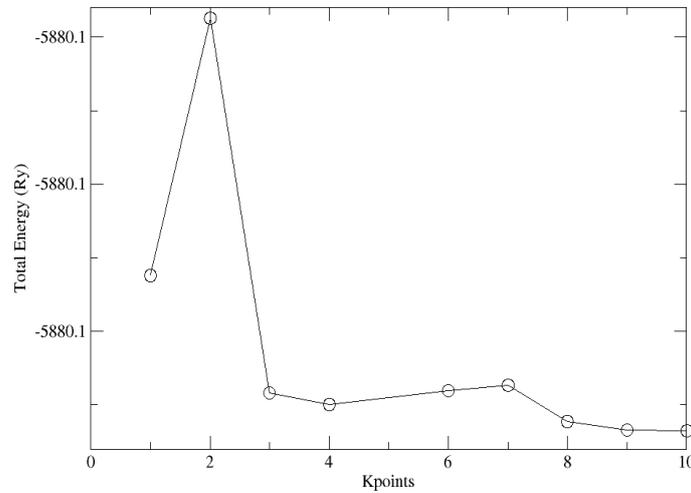
الشكل III-1: منحنى الطاقة الاستقرار بدلالة طاقة القطع.

III 2.1.2 عدد نقاط K:

عدد نقاط k في منطقة بريلوان الأولى له تأثير كبير في دقة الحسابات. يتم استخدامه لتقسيم هذه المنطقة في الفضاء المعكوس وحساب كميات فيزيائية مختلفة من قبل DFT. قمنا بحساب الطاقة الكلية عن طريق تغيير العدد من هذه النقاط بإعطاء ثلاث قيم فردية في المحاور (K_x, K_y, K_z) في برنامج الكمي.

بعد تغيير قيمة عدد النقاط K في الملفن رسم المنحنى ونأخذ أي قيمة بعد استقرار قيمة الطاقة ، كما هو موضح في الشكل:

يمثل الشكل III-2 منحنى إجمالي الطاقة بدلالة عدد النقاط K حيث نلاحظ تذبذبا طفيفا في قيم الطاقة نختار القيمة الفضلى لعدد نقاط K في الفضاء المعكوس $(K_x, K_y, K_z) = (6, 6, 8)$.



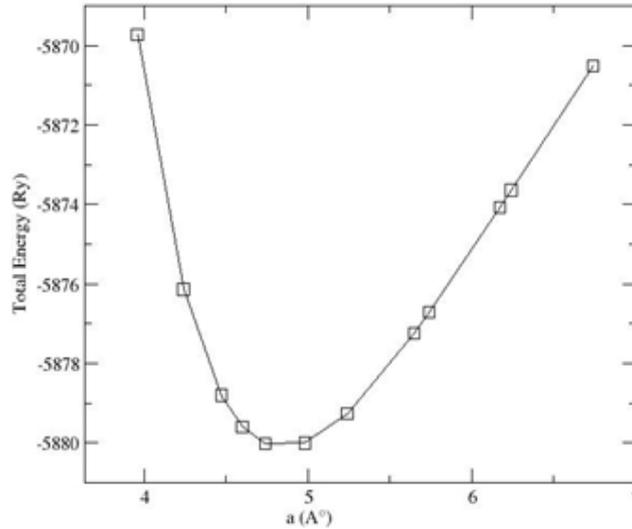
الشكل III-2: منحنى الطاقة الكلية بدلالة عدد النقاط K .

III 3.1.2 ثابت الشبكة (a,c):

تحديد قيمة طاقة Ecut-off وعدد النقاط k لإعطائها أصغر قيمة لإجمالي الطاقة تستعمل لتحديد ثوابت الشبكة a و c و باقي الخصائص الفيزيائية للمادة المدروسة.

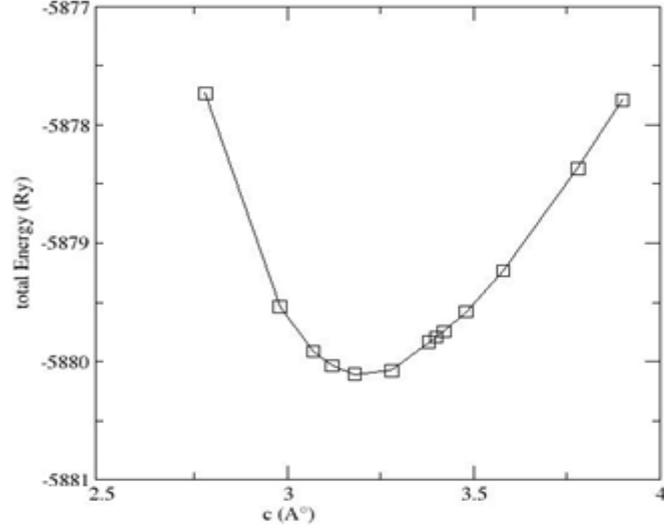
لحساب ثوابت الشبكة نقوم بتغيير قيمها في مجال يشمل القيم التجريبية لها و نرسم منحنى تغير الطاقة الكلية بدالاتها قيمة ثوابت الشبكة التقريبية هي القيمة المقابلة لأدنى طاقة كما موضح في الشكلين (4-III) و(3-III)

يمثل منحنى الشكل 3-III إجمالي الطاقة بدلالة ثابت الشبكة $a(A^\circ)$ حيث تبين أن قيمة ثابت الشبكة التي تتطابق مع أدنى طاقة الكلية هي $a_0=4.85 A^\circ$ وبهذا يتم استعمال ثابت الشبكة في جميع العمليات الحسابية المقبلة في هذا العمل.



الشكل 3-III: منحنى الطاقة الكلية بدلالة ثابت الشبكة $a (A^\circ)$.

يمثل الشكل 4-III منحنى إجمالي الطاقة بدلالة ثابت الشبكة $c(A^\circ)$ حيث من خلال المنحنى نجد أن قيمة ثابت الشبكة التي تتوافق مع أدنى إجمالي الطاقة توافق $c_0=3.182 A^\circ$ و هي القيمة التي يمكن استعمالها لإكمال باقي حسابات العملية التالية.



الشكل III-4: منحني الطاقة الكلية بدلالة ثابت الشبكة c (Å°).

يمكن حساب معامل الإنضغاطية B ومشتقه الأول B' وذلك باستخدام معادلة Murnaghan التي تربط بين طاقة البلورة و حجمها

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

$E(V)$: الطاقة الإجمالية كدالة للحجم V .

E_0 : الطاقة الكلية في حالة التوازن (الضغط و درجة الحرارة عند الصفر)

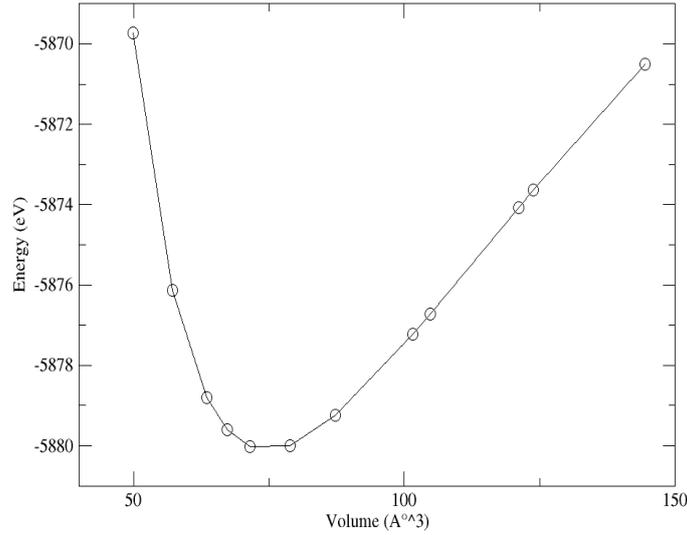
V_0 : حجم توازن الشبكة الأولية

B : معامل الانضغاط

تحصلنا على النتائج التالية :

$$B=250\text{GPa}$$

قمنا بحساب معامل الإنضغاطية B حيث قيمته قريبة من القيم النظرية $B=236.6 \text{ GPa}$ ، يمثل الشكل III-5 تغير حجم الخلية بدلالة الطاقة حيث نلاحظ أن أدنى حجم $V=75.26 \text{ Å}^3$ الموافق ل $a_0=4.85 \text{ Å}$ و $c_0= 3.182 \text{ Å}$



الشكل III-5: تغير الحجم بدلالة الطاقة .

III.3 تأثير الإجهاد على الخصائص الفيزيائية ل SnO₂ :

يتسبب الإجهاد (الضغط) المطبق على البنية الفيزيائية في معظم الأحيان بتغيير الشكل الهندسي للخلية الأساسية (تغيير ثوابت الشبكة و الزوايا بين أضلاعها و المواقع الذرية داخل الخلية الأساسية).

في حالتنا هذه طبقنا ضغطا متماثل المناحي لا يتسبب إلا في تغيير ثوابت الشبكة. لعمل ذلك نثبت الضغط المطلوب و نترك الخلية الأساسية تسترخي حتى تصل طاقتها إلى أدنى قيمة لها، يصاحب ذلك تغيرا في ثوابت الشبكة.

III.3.1 طريقة الحساب:

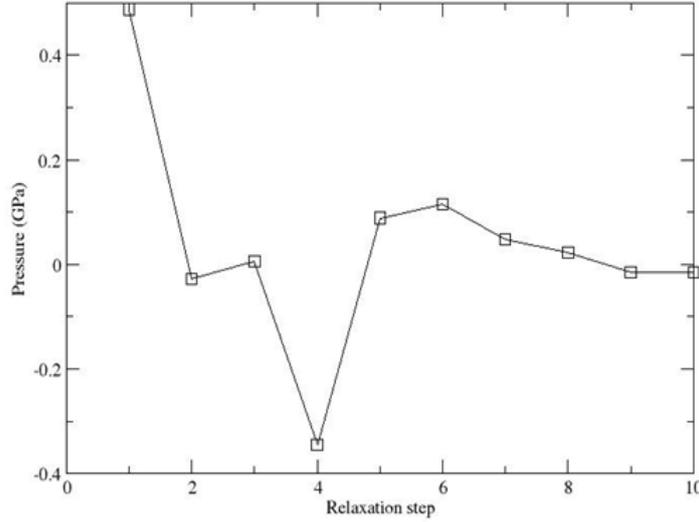
من الضروري تحضير ملف الإدخال بشكل صحيح. يجب أن يتضمن ملف الإدخال جميع المعلومات الضرورية حول النظام ، مثل المواقع الذرية ، و ثوابت الشبكة وقيمة الضغوط .

لإضافة الضغط ، يجب تعيين BLOCK SPECIES_POT في ملف الإدخال. تحدد هذه الكلمة الأساسية حجم خلية المحاكاة وشكلها وتسمح للمستخدم بتطبيق ضغط خارجي عن طريق تغيير حجم خلية الوحدة. بمجرد أن يصبح ملف الإدخال جاهزاً، فإن الخطوة التالية هي حساب الضغط عند قيم مختلفة من ثوابت الشبكة و حجم الخلية .

III.3.2 تأثير الإجهاد على ثوابت الشبكة :

الفصل الثالث: نتائج و مناقشة

تعتبر عملية الاسترخاء من أهم العمليات التي يجب تطبيقها على الخلية للمركب SnO_2 و هذا لأجل تحديد ثوابت الشبكة ونوعها ، يتغير الضغط زيادة و نقصانا حتى تتقارب إلى القيمة المطبقة .أثناء هذه العملية تؤول القوى المؤثرة على كل ذرة إلى الصفر وكذلك على كل الخلية الأساسية.



الشكل III-6: منحنى ضغط الخلية بدلالة خطوات استرخاء الخلية عند الضغط $P=0$ GPa.

يمثل المنحنى الشكل III-6 تغيرات الضغط بدلالة استرخاء الخلية حيث نلاحظ تذبذبا طفيفا في قيمة الاسترخاء إلى أن تثبت عند ضغط $p=0$ وعدم تغير المواقع الذرية و الزوايا. كما نلاحظ مطابقة قيم c و a مع تلك المتحصل عليها في الفقرة السابقة.

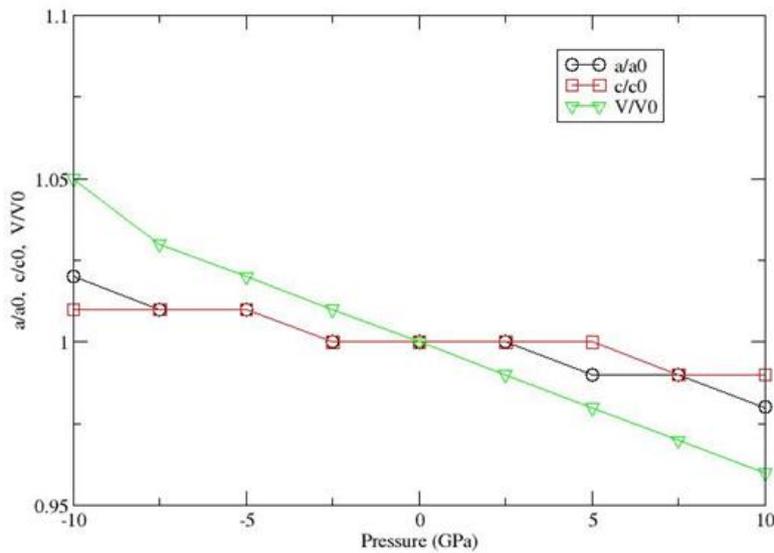
الجدول III-1: الخصائص البنوية ل SnO_2

الخصائص البنوية	
$c=3.184 \text{ \AA}$ ، $a=b=4.85 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ثوابت الشبكة
Sn (0.0 0.0 0.0 0.5 0.5 0.5) O (0.31 0.31 0.0 0.69 0.69 0.0 0.81 0.19 0.5 0.19 0.81 0.5)	المواقع الذرية

الفصل الثالث: نتائج و مناقشة

Eg= 4.1ev	الفاصل الطاقي
رباعي الزوايا (tetragonal)	نوع الشبكة

يمثل الشكل III-7 تأثير الضغط على النسب V/V_0 ، c/c_0 ، a/a_0 لاحظنا أنه كلما زاد الضغط تنخفض النسب. حيث تنخفض النسبة a/a_0 أكثر من النسبة c/c_0 مما يدل على وجود تشوه أكبر على طول المحور a. عند الضغط 0GPa تكون جميع النسب مساوية لـ 1 و تنخفض النسبة V/V_0 على النسب c/c_0 ، a/a_0 (ثوابت الخلية الأساسية لـ SnO_2).



الشكل III-7: تغير النسب a/a_0 ، c/c_0 ، V/V_0 بدلالة الضغط.

III.3.3 الخصائص الالكترونية:

إن أهمية الخصائص الالكترونية للمادة تكمن في تحليل وفهم ماهية المركب سواء كان عازلاً، ناقل أو نصف ناقل أيضاً طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة التي تتكون منها هذه المادة، والظواهر المختلفة التي تلعب دوراً في تعريف هذه الخصائص الفيزيائية. تتضمن هذه الخصائص عصابة الطاقة وكثافة الحالات والكثافة الالكترونية [1].

III.3.3.1 بنية العصابة :

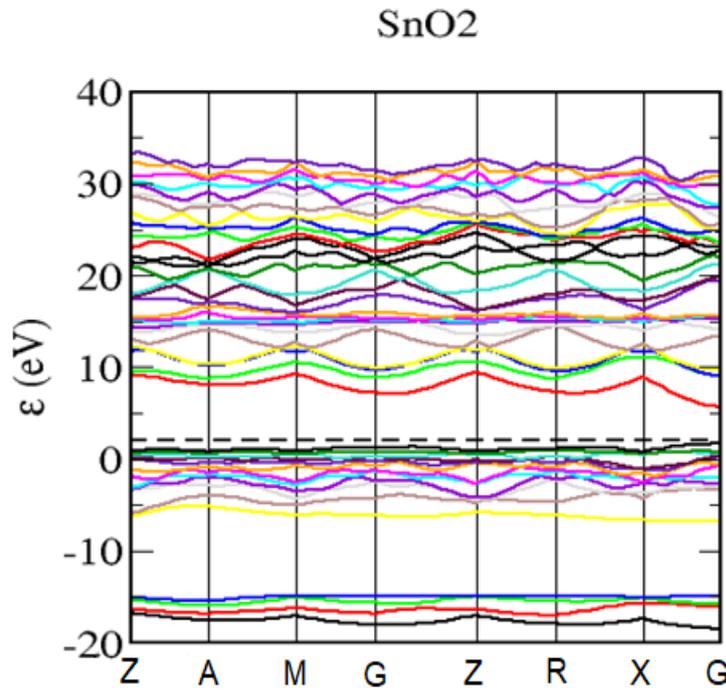
في فيزياء الأجسام الصلبة، تصف نظرية العصابات القيم المسموح بها وغير المسموح بها التي يمكن للإلكترونات امتلاكها في البلورة الصلبة. بشكل عام، هذه الإلكترونات قادرة فقط على أخذ قيم الطاقة المدرجة في مجالات طاقة معينة، والتي تفصل بينها "عصابات ممنوعة" الطاقة، تغير طاقة هذه

الفصل الثالث: نتائج و مناقشة

العصابات بدلالة شعاع الموجة في الفضاء المعكوس يحدد بنية العصابات. ويمكن تعريف الفاصل الطاقى على انه الفرق بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل في نقاط تناظرية محددة من منطقة بريلوان الأولى [2].

باستعمال تقريب التدرج المعمم تم اخذ عينات من منطقة بريلوان الأولى بواسطة شبكة نقاط $8*6*6$ و تم استخدام طاقة قطع حركية تبلغ 800 eV لبناء دوال الأمواج المستوية للإلكترونات في الخلية.

نعرض في الأشكال التالية عصابات الطاقة المحسوبة للمركب SnO_2 عند الضغوط من 10 GPa - إلى 10 GPa. يشمل مجال الطاقة عصابات النقل والتكافؤ بالإضافة إلى العصابة الممنوعة.

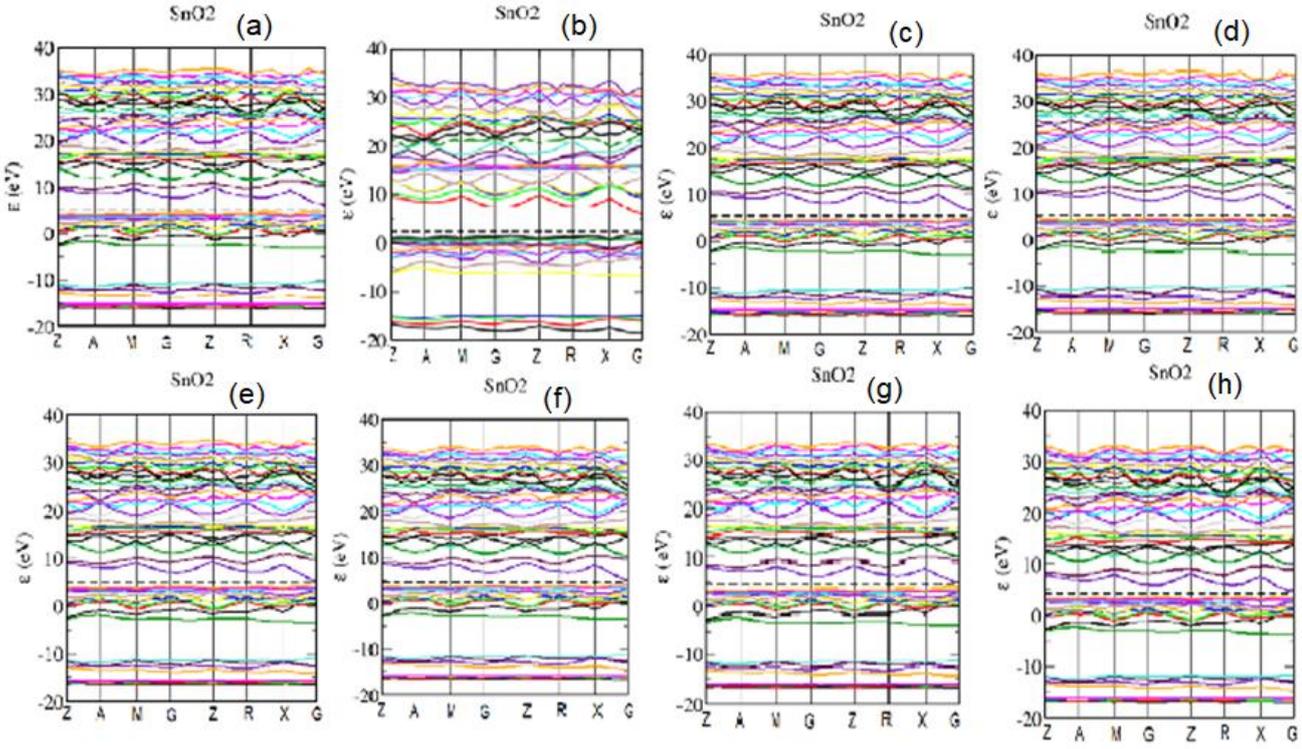


الشكل III-8: بنية العصابة ل SnO_2 عند ضغط $p=0$ GPa

يمثل الشكل III-8 بنية عصابة للمركب SnO_2 عند ضغط يساوي الصفر حيث نلاحظ وجود فاصل طاقى مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ و أدنى قيمة لعصابة النقل التي وجدت عند النقطة (G) في منطقة بريلوان ل SnO_2 ، إذا يمكن تصنيف SnO_2 عند $p=0$ بنصف ناقل ذو فجوة مباشرة.

من المعروف أن التقريب (GGA) يقلل من قيمة العصابة الممنوعة المحسوبة على القيمة التجريبية، لهذا تبقى القيم المحسوبة كتقدير أدنى للقيم الحقيقية للعصابة الممنوعة [3]. القيمة الموافقة للنطاق الممنوع للمركب SnO_2 التي حصلنا عليها في دراستنا عند الضغط 0 GPa هي قيمة جيدة بالنسبة للقيمة التجريبية 3.6 eV [4].

الفصل الثالث: نتائج و مناقشة



الشكل 9-III: (a) بنية العصابة عند $p=2.5$ GPa ، (b) بنية العصابة عند $p=5$ GPa ، (c) بنية العصابة عند $p=7.5$ GPa ، (d) بنية العصابة عند $p=10$ GPa ، (e) بنية العصابة عند $p=-2.5$ GPa ، (f) بنية العصابة عند $p=-5$ GPa ، (g) بنية العصابة عند $p=-7.5$ GPa ، (h) بنية العصابة عند $p=-10$ GPa

الجدول 2-III: تغيرات عرض النطاق الممنوع مع الضغط.

10	7.5	5	2.5	0	-2.5	-5	-7.5	-10	P(GPa)
4.48	4.42	4.29	4.18	4.05	3.80	3.68	3.47	3.45	E_g (eV)

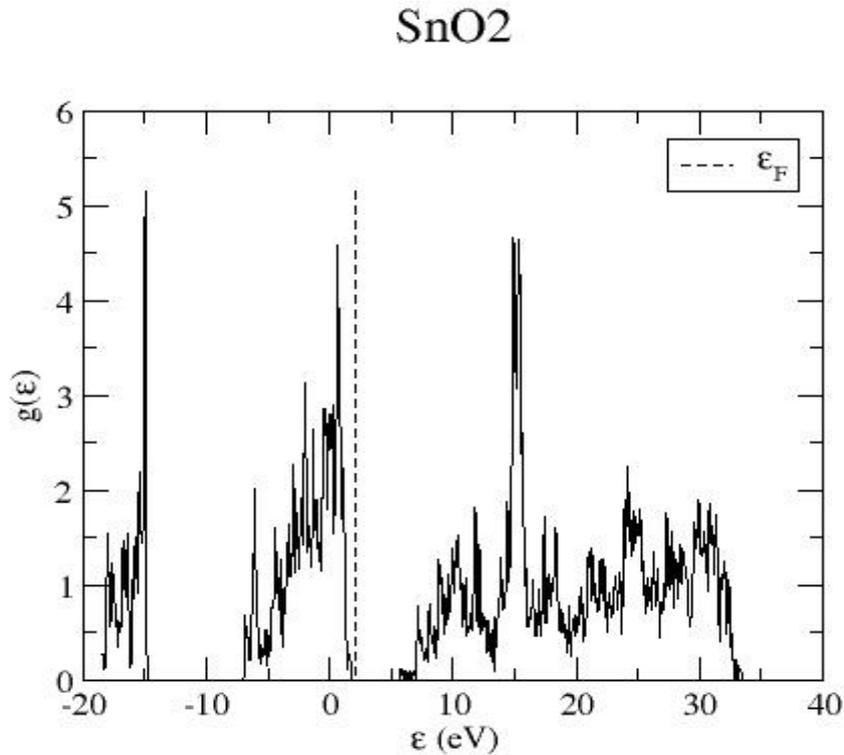
تبين الأشكال تغيرات بنيات العصابة عند تغيير الضغط زيادة أو نقصانا حيث نلاحظ من الضغوط السالبة إلى الضغوط الموجبة وجود فاصل طاقي مباشر عند النقطة (G) وعرض النطاق الممنوع يزداد تدريجيا أما بالنسبة لطاقة فارمي تكون تحت منتصف النطاق الممنوع وهذا يدل على انه نصف ناقل من نوع p. زيادة التنافر بين المدارات O(2p) الموجودة في نطاق التكافؤ و المدارات 5s(Sn) الموجودة في نطاق التوصيل هو سبب في زيادة عرض النطاق الممنوع، هذه النتيجة تتفق مع ما وجد في المرجع [5].

III 2.3.3 كثافة الحالات الالكترونية:

الفصل الثالث: نتائج و مناقشة

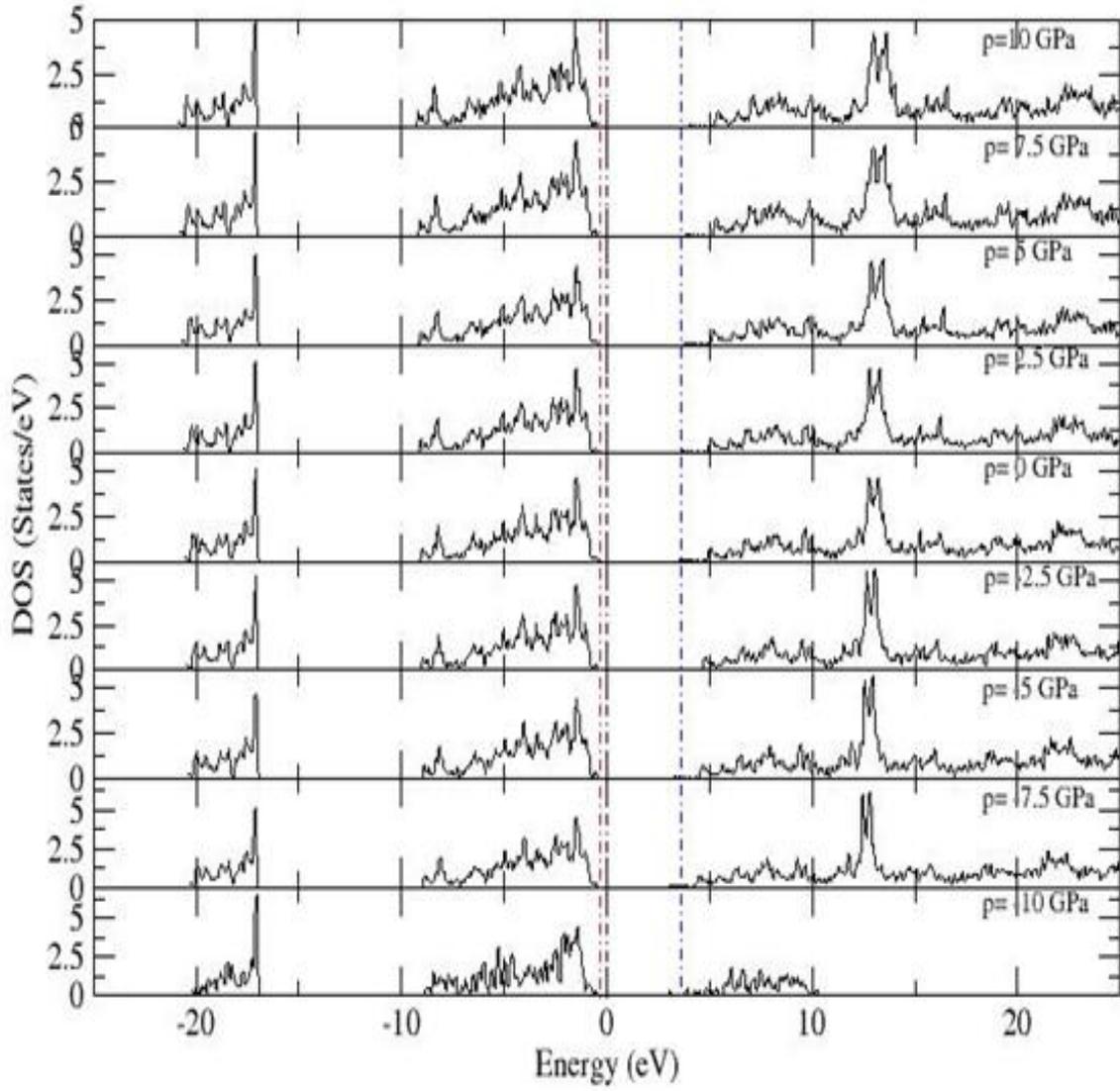
كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) هي واحدة من أكثر الخصائص الإلكترونية إثارة للاهتمام في فيزياء الجسم الصلب حيث تسمح لنا بحسابات الكثافة الإلكترونية للحالات بتحديد توزيع كثافة الحالات المتوفرة بدلالة الطاقة ، ومعرفة الطبيعة والحالات المسؤولة عن الروابط ، ونوع التهجين ، تحديد الصفة السائدة لكل منطقة ويمكنها أيضا تحديد قيمة عرض النطاق الممنوع في أنصاف النواقل [6-7]، لفهم بنية النطاق الإلكتروني بشكل أفضل نقوم بتحليل كثافة الحالات الإلكترونية :

من خلال الشكل III-10 نلاحظ أن كثافة الحالات تكون متناقصة في حافة عصابة التكافؤ عصابة بينما تكون كثافة الحالات للإلكترون متزايدة في حافة عصابة النقل وكذلك تكون طاقة فارمي اقرب إلى عصابة التكافؤ وهذا يعني انه نصف ناقل من النوع p حيث يكون عرض النطاق الممنوع عند الضغط $p=0$ GPa ما يقارب $E_g= 4.05$ eV وهو قريب من القيمة التجريبية

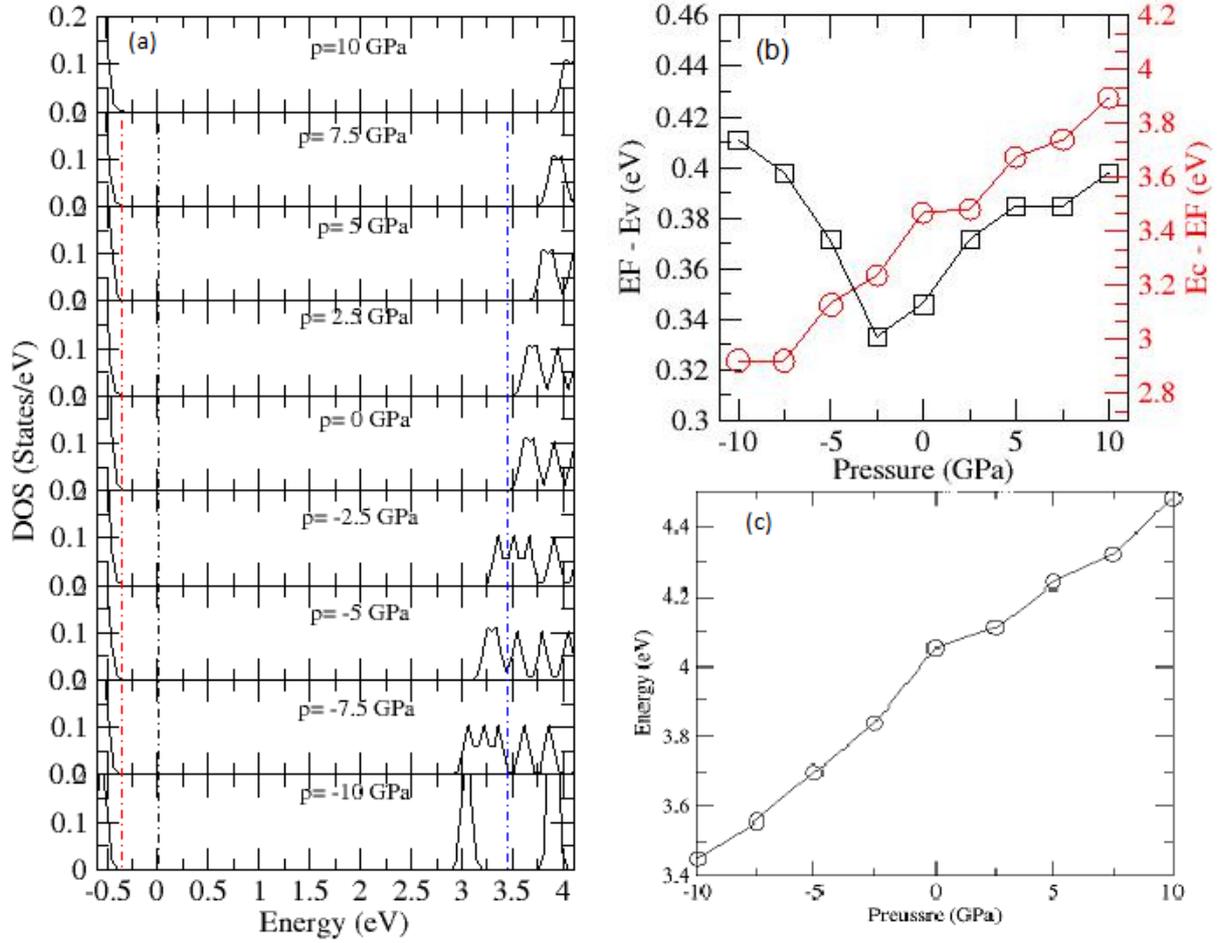


الشكل III-10 : كثافة الحالات للإلكترون عند الضغط $p= 0$ GPa .

عند كل تغير في الضغط المطبق على الخلية الأساسية تحصلنا على كثافة الحالات الممثلة في الشكل III-11:
III التالي:



الشكل III-11 : تغيرات كثافة الحالات الالكترونية بدلالة الطاقة عند الضغوط من -10 إلى +10 GPa.



الشكل III-12 (a) : تغيرات كثافة الحالات الالكترونية عند الضغوط الموجبة والسالبة في منطقة عرض نطاق الممنوع . (b) تغيرات المسافة بين طاقة فارمي و عصابة التكافؤ ، طاقة فارمي و عصابة النقل بدلالة الضغط . (c) تغيرات عرض النطاق الممنوع بدلالة الضغط.

يظهر لنا الشكل III-12 (a) تغيرات كثافة الحالات للإلكترون عند الضغوط الموجبة و السالبة بدلالة الطاقة حيث يمكننا ملاحظة النتائج التالية :

عند الضغوط من $p = -10$ GPa إلى $p = 10$ GPa تبقى طاقة فارمي تحت منتصف النطاق الممنوع و المسافة بين طاقة فارمي و عصابة التكافؤ اقل بكثير من المسافة بين طاقة فارمي و عصابة النقل حيث كلما زاد الضغط زادت المسافة بين طاقة فارمي و عصابة النقل ، أما المسافة بين طاقة فيرمي و عصابة التكافؤ فتتناقص من الضغط -10 إلى -2.5 GPa ثم تتزايد حتى الضغط 10 GPa وهو موضح في الشكلين (a) و (b) مع التذكير بأن النطاق الممنوع يزداد عرضه بتزايد الضغط كما يوضحه الشكل (c). التزايد كما هو واضح خطي بمعامل تناسب طردي قدره 0.052 eV/GPa. يمكننا القول انه كلما تزايد الضغط يتزايد تركيز الثقوب في حافة نطاق التكافؤ.

4.3.III الخصائص الضوئية :

تعتبر الخواص الضوئية من انعكاس وامتصاص وانكسار جزءا مهما في فيزياء الحالة الصلبة [8]. سنهتم في ما يأتي بدالة في العزل و معامل الامتصاص و الانعكاسية و قرينة الانكسار.

1.4.3.III دالة العزل الكهربائي :

تعتمد جميع المقاييس والخواص الضوئية على خاصية دالة العزل الكهربائي، هذه الخاصية تترجم استجابة الكترونات المادة الصلبة للإشعاع الكهرومغناطيسي ويمكن وصفها كدالة معقدة $\epsilon(k, \omega)$ من الناحية المجهرية والتي تربط شعاع الحقل الكهربائي \vec{E} و التحريض الكهربائي \vec{D} في المادة الصلبة [9].

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

حيث $\epsilon(k)$: دالة العزل المعقدة التي تكتب بالشكل التالي [10] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (3-III)$$

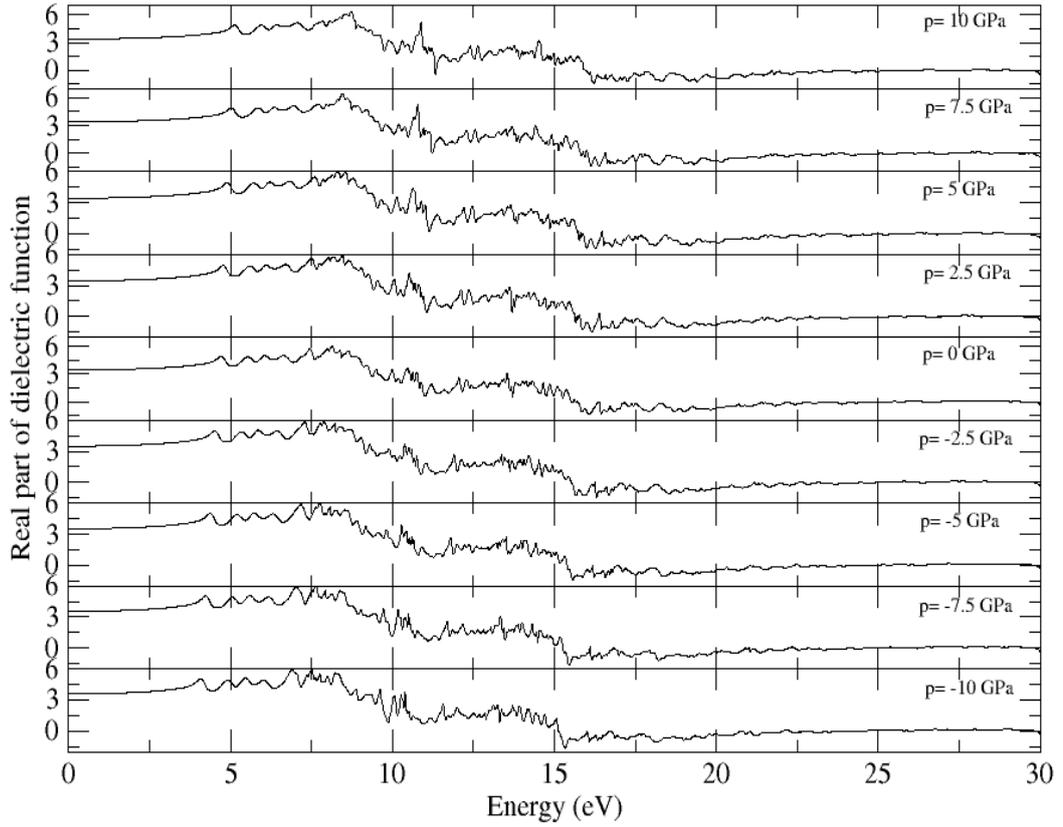
$\epsilon_1(\omega)$: الجزء الحقيقي وهو الذي يترجم امتصاص المادة

$\epsilon_2(\omega)$: الجزء التخيلي وهو الذي يرتبط باستقطاب المادة

إن معرفة الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل يجعل من الممكن حساب الثوابت الضوئية الأخرى مثل

معامل الانكسار $n(\omega)$ ومعامل الامتصاص $a(\omega)$

حيث يوضح الشكل III-19 يوضح نتائج ثابت العزل لمركب SnO_2 عند الضغوط السالبة و الموجبة



الشكل III-13: ثابت العزل للمركب SnO_2 .

من خلال الشكل III-13 نلاحظ تغيرات ثابت العزل الكهربائي للمركب SnO_2 عند الضغوط الموجبة و السالبة حيث عند طاقة الفوتون (0-3eV) أي عند طول موجة 413nm فما فوق تكون قيمة ثابت العزل في الجزء الحقيقي مرتفعة وثابتة عند كل الضغوط إلى أن تتذبذب قيمة ثابت العزل عند كل الضغوط حيث نلاحظ أن الحد الأقصى عند الضغط 10GPa إلى 0GPa (أعلى قيمة 6) و طاقة الفوتون تكون ما بين (7-7.5eV أي 165-177nm) وعند الضغوط الموجبة تنزاح قمم العظمى لثابت العزل إلى طاقات فوتون العالية (الأمواج الأقصر) حيث يمكننا الملاحظة انه عند طاقة 18eV أي 61nm تثبت قيمة ثابت العزل عند كل الضغوط في هذه النتائج تتفق مع ما وجدته K. Bakht et al. [11].

III.2.4.3 قرينة الانكسار :

يعرف قرينة الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v)،
 $n=v/c$ ويتميز بسرعة انتشار إشعاع أحادي اللون في المادة ويرتبط مباشرة بقيمة عازل المادة، وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد $n(\omega)$ [12-13].

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \quad (4\text{-III})$$

$n(\omega)$: الجزء الحقيقي لقرينة الانكسار المعقد يعطى بالعلاقة التالية :

$$n(\omega) = \left(\left[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega) \right) / \sqrt{2} \quad (5-III)$$

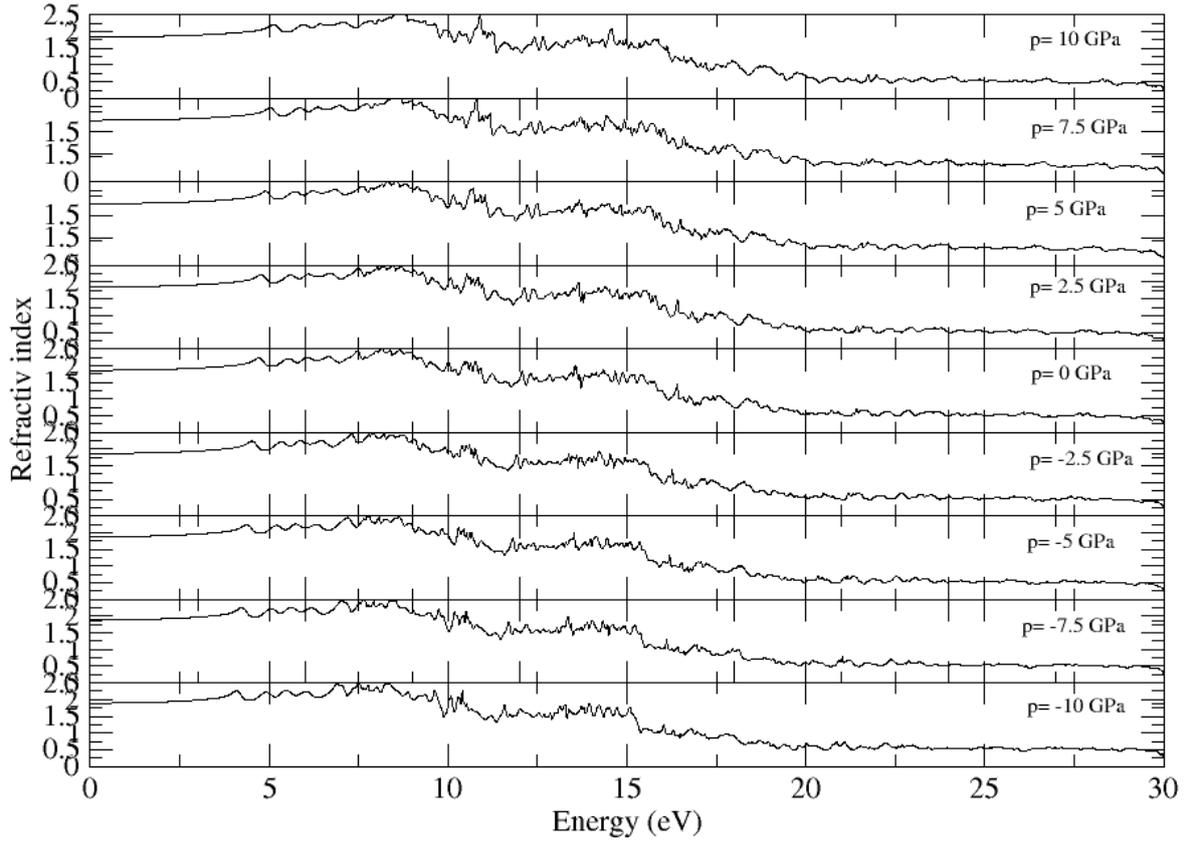
$K(\omega)$: الجزء التخيلي لقرينة الانكسار المعقد وهو معامل الخمود ويعطى بالعلاقة:

$$K(\omega) = \left(\left[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega) \right) / \sqrt{2} \quad (6-III)$$

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

$$\omega \varepsilon = N^2 \quad (7-III)$$

يبين الشكل 14-III تغيرات قرينة الانكسار للمركب SnO_2 عند الضغوط الموجبة و السالبة حيث يمكننا الملاحظة أن عند كل الضغوط تكون قيمة قرينة الانكسار ثابتة عند طاقة الفوتون 4eV تبدأ قيمة قرينة الانكسار بالتذبذب عند كل الضغوط حيث تختلف قمم قرينة الانكسار من الضغوط السالبة إلى الموجبة فعند الضغوط السالبة تكون قمم معامل الانكسار عند طاقة الفوتون $7.5-8\text{ eV}$ أما عند الضغوط الموجبة تنزاح قليلا عند طاقة اكبر وكذلك ثبات قيمة قرينة الانكسار يثبت تدريجيا من الضغوط السالبة عند طاقة 19 eV إلى الضغوط الموجبة 20 eV يمكننا القول إن قمم قرينة الانكسار تنزاح إلى طاقة فوتون أعلى عند زيادة الضغط.



الشكل III-14 : قرينة الانكسار للمركب SnO₂

III.3.4.3 معامل الامتصاص :

يعتبر معامل الامتصاص خاصية أساسية لدراسة المواد الالكتروضوئية. حيث عند امتصاص يتسبب الفوتون الممتص من طرف المادة في قفزة الكترونية من حالة مشغولة في حزمة التكافؤ إلى حالة فارغة من حزمة التوصيل، لذلك فان العلاقة بين فجوة الطاقة ومعامل الامتصاص هي كتالي [15]:

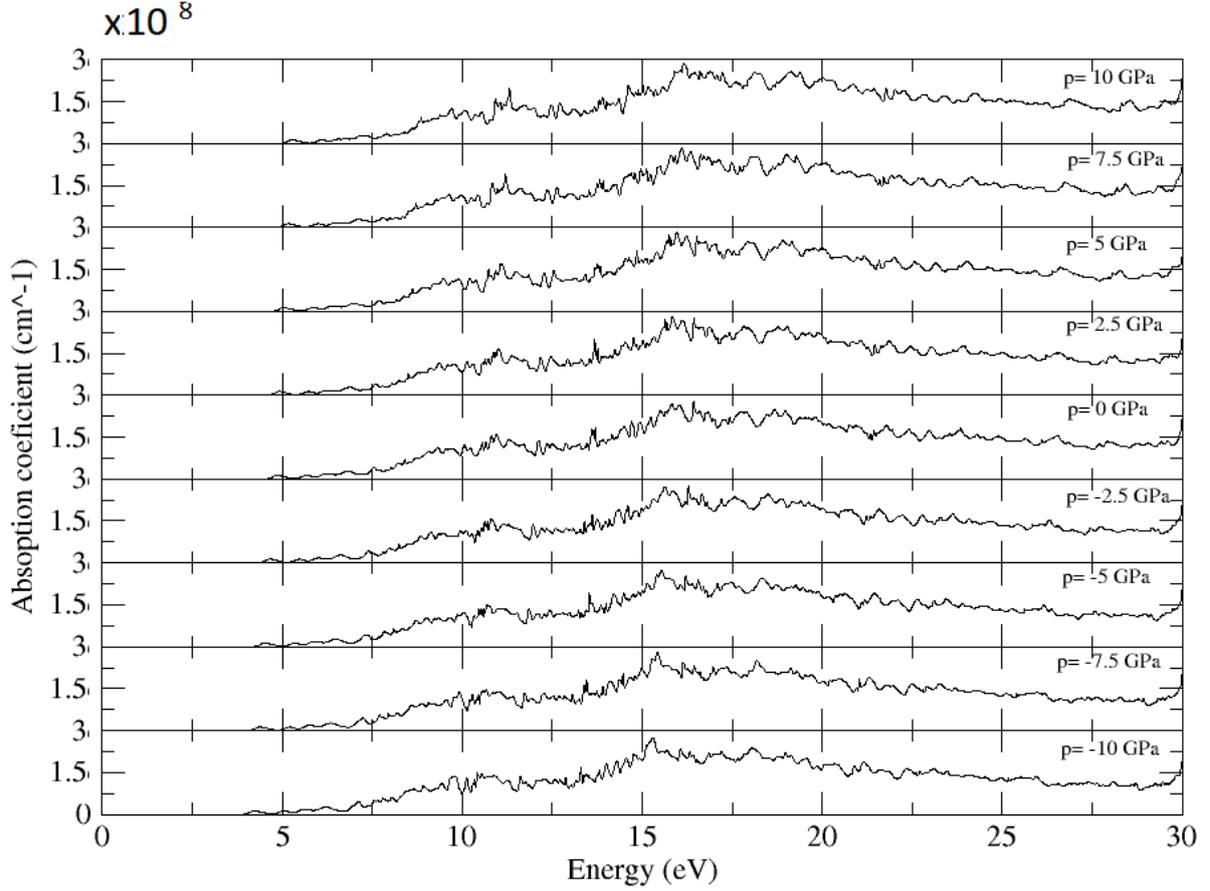
$$(8-III) \alpha = \frac{A[E-E_g]^{1/2}}{hv}$$

A: ثابت التناسب الذي يعتمد على كثافة الحالات المرتبطة بامتصاص الفوتون.

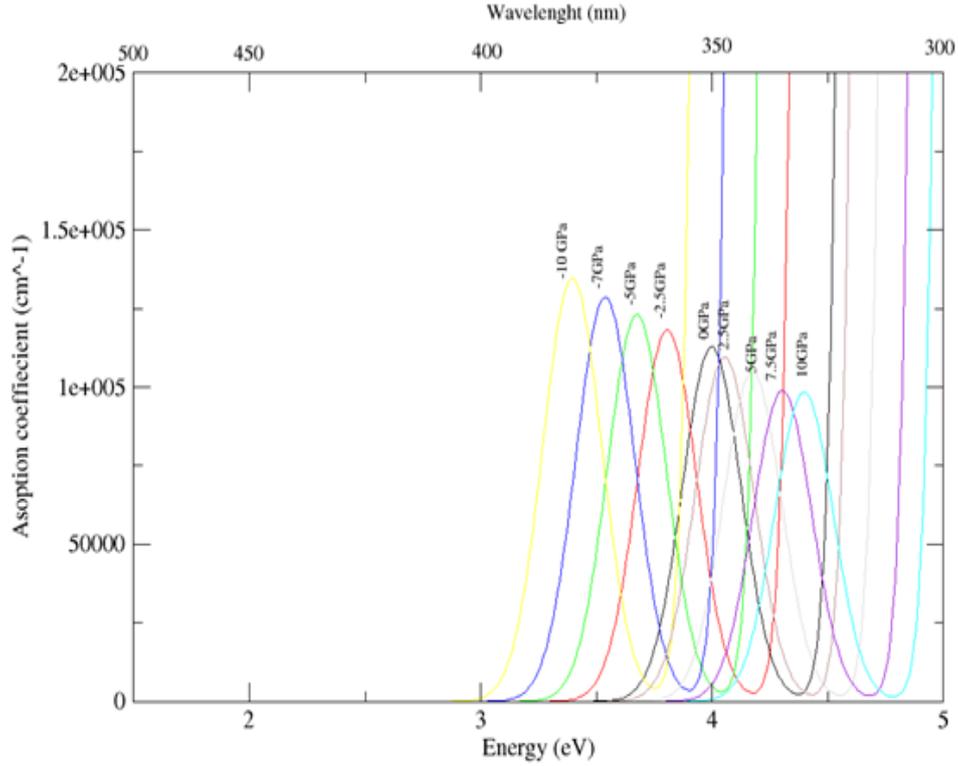
E: طاقة الإشعاع في eV و h ثابت بلانك، ν : تردد الإشعاع.

نتائج معامل الامتصاص لمركب SnO₂ التي تم الحصول عليها موضحة في الشكل III-22 :

يمثل الشكل III-15 تغيرات معامل الامتصاص للمركب SnO_2 عند الضغوط الموجبة و السالبة حيث نلاحظ ان الإمتصاص يبدأ عند طاقة 4-5eV من الضغوط السالبة الى الموجبة حيث يتزايد الى ان يصل إلى الإمتصاص الأعظمي 15-17 eV من الضغوط السالبة الى الموجبة إلى أن تثبت قيمة الامتصاص عند طاقة 25 eV.



الشكل III-15 : معامل الامتصاص للمركب SnO_2 .



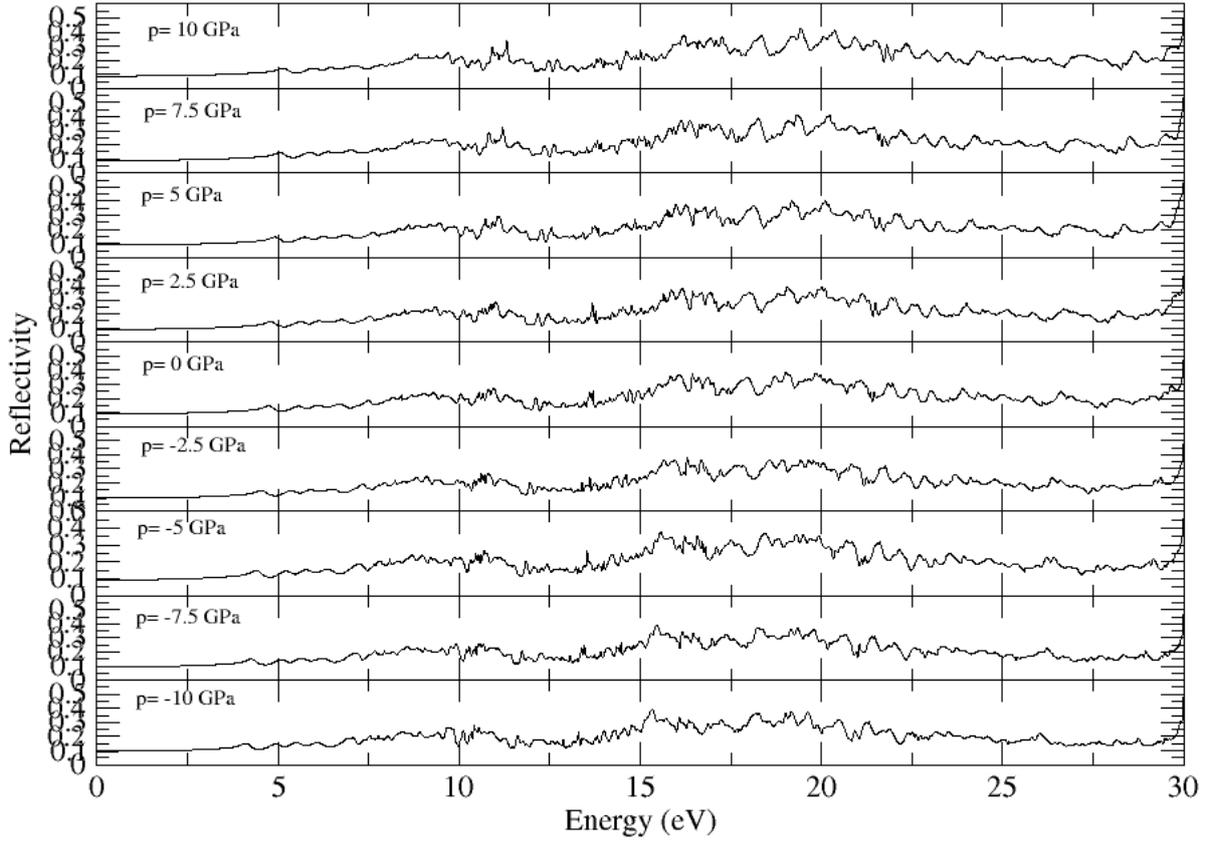
الشكل III-16: معامل الامتصاص عند الضغوط الموجبة و السالبة بدلالة الطاقة و طول الموجة عند المجال المرئي.

يمثل الشكل III-16 معامل الامتصاص عند الضغوط الموجبة و السالبة بدلالة الطاقة و طول الموجة في المجال المرئي حيث يمكننا الملاحظة انه كلما زاد الامتصاص تكون الطاقة اقل اذا زاد الضغط نقصت القيمة العظمى للامتصاص مع انزياح طاقة هذه القمة نحو الطاقات الأعلى (الاطوال الموجية الأقصر)، هذه النتيجة تتفق مع زيادة طاقة عرض النطاق الممنوع E_g ، كما تتفق مع ما وجد في المرجع [16].

III.4.4.3 الانعكاسية:

ان معرفة الأجزاء الحقيقية والخيالية لدالة العزل الكهربائي يسمح بحساب الوظيفة الضوئية مثل الانعكاسية $R(\omega)$ التي قدمها المعادلة التالية [15] :

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} R \quad (9-III)$$



الشكل III-17: معامل الانعكاسية للمركب SnO_2 .

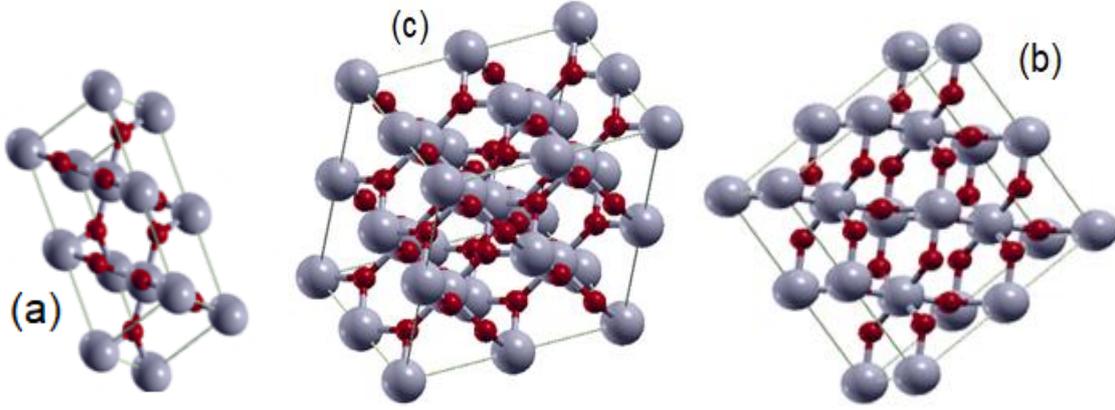
يمثل الشكل III-17 تغيرات معامل الانعكاسية للمركب SnO_2 عند الضغوط الموجبة و السالبة حيث يمكننا الملاحظة ان تزايد قيمة معامل الانعكاس عند كل الضغوط الى ان تصل الى القيمة العظمى و التي تختلف عند كل الضغوط حيث عند الضغوط السالبة تكون قيمة طاقة الفوتون 15-16.5 eV بينما في الضغوط الموجب تكون طاقة الفوتون 20-21eV الى ان تتناقص تدريجيا عند كل الضغوط .

III.4 تأثير التماثل الكيميائي :

درسنا التماثل الكيميائي بتغيير مواقع Sn مع O وذرات O مكان Sn حيث تتغير نسبة الاختلال .

III.4.1 الخصائص البنيوية :

في التماثل الكيميائي قمنا بمضاعفة الخلية من ضعفين إلى أربعة أضعاف إلى ثمانية أضعاف كما هو ممثل في الأشكال التالية حيث أن التماثل الكيميائي لا يغير في البنية الذرية من ناحية الأطوال و الزوايا .



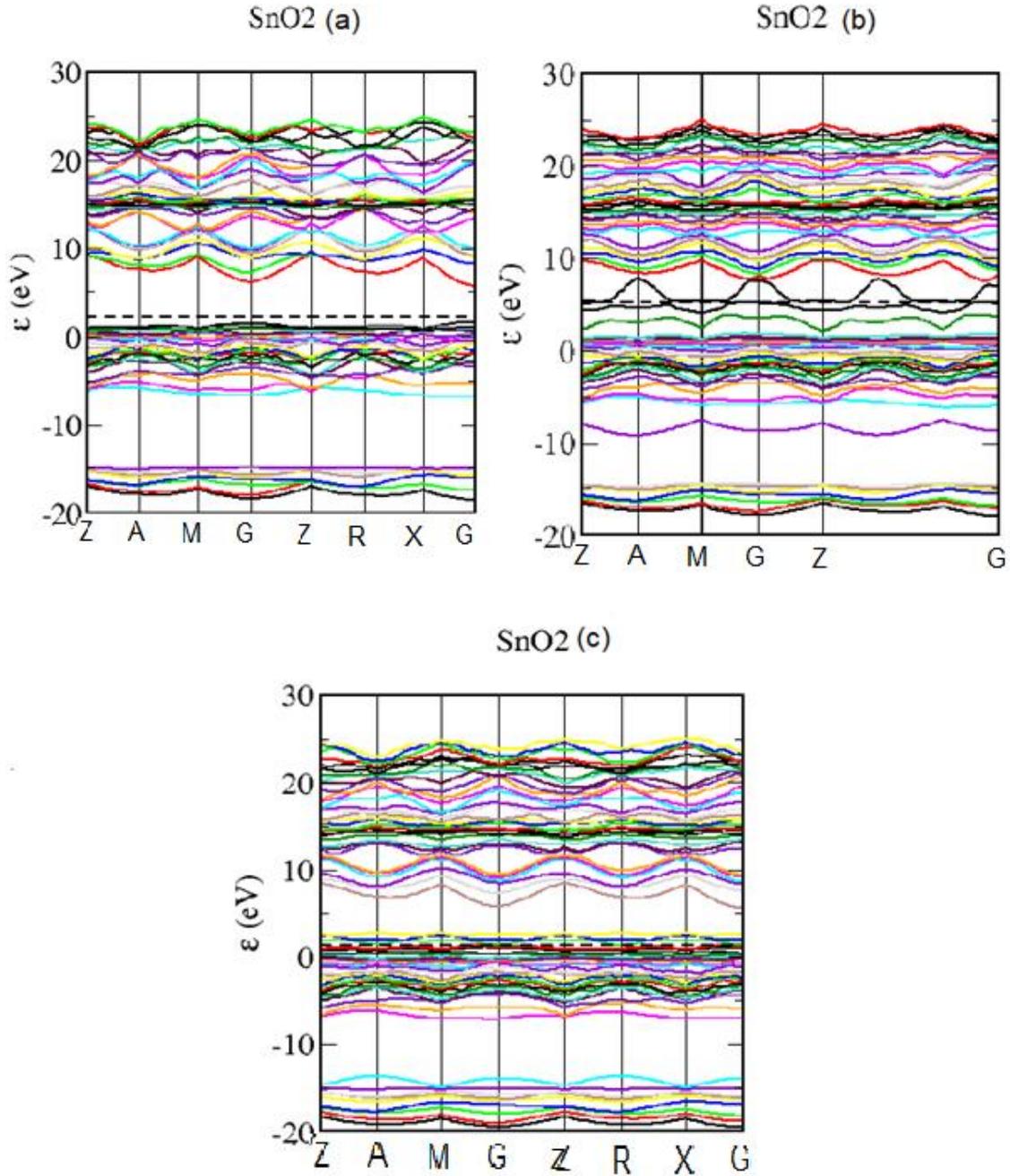
الشكل III-18: (a) البنية الذرية لـ SnO_2 مضاعفة مرتين (b) البنية الذرية لـ SnO_2 مضاعفة أربعة مرات (c) البنية الذرية لـ SnO_2 مضاعفة ثماني مرات .

III.2.4 الخصائص الالكترونية :

عند مضاعفة الخلية للمركب SnO_2 يصاحبه زيادة في عدد الذرات وزيادة في المدارات.

III.2.4.1 بنية العصابة :

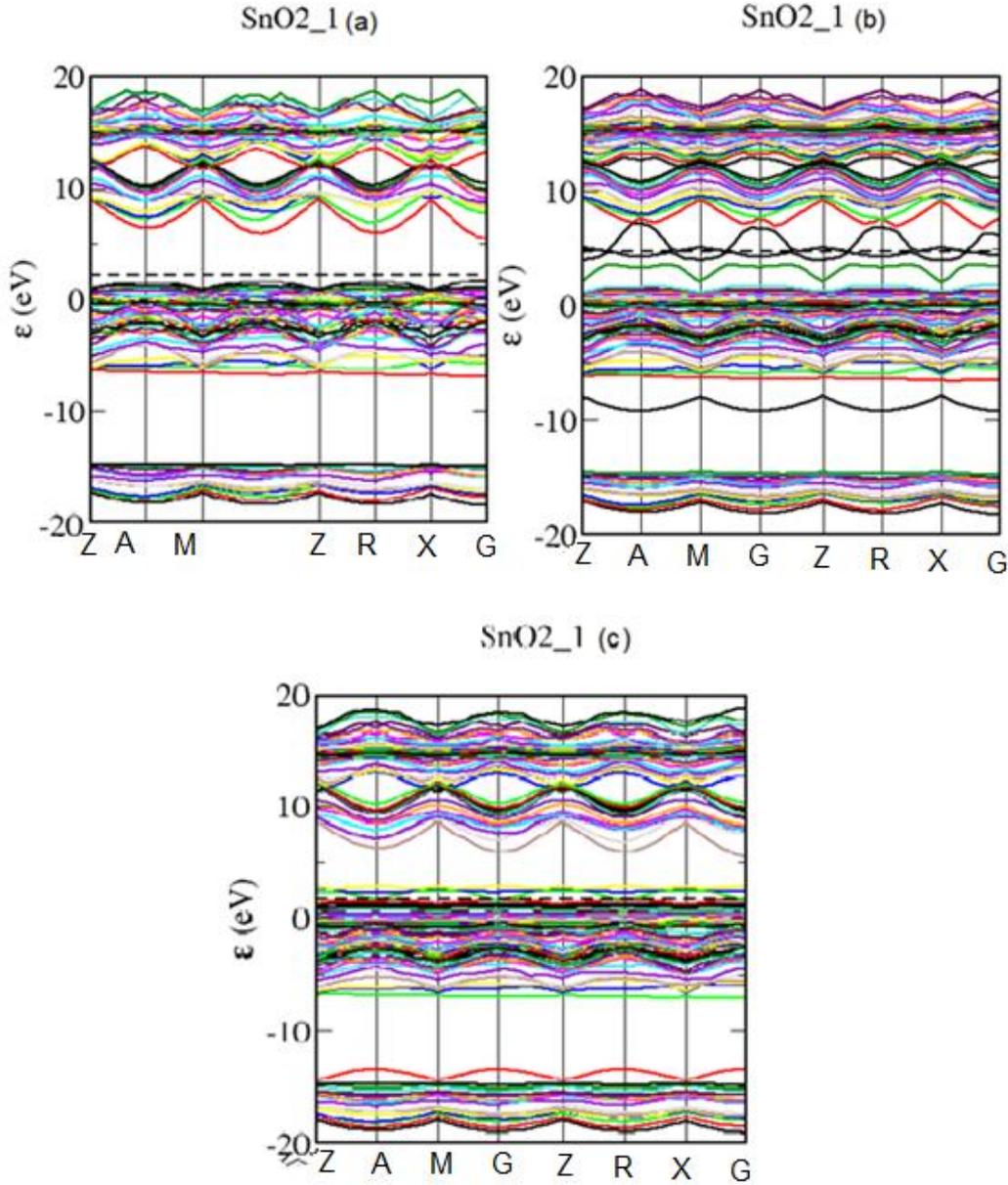
يمثل الشكل III-19 بنية العصابة للمركبات Sn_4O_8 و Sn_5O_7 (اختلال التماثل $x=-1/8$) و Sn_3O_9 (اختلال التماثل $x=1/8$) بدلالة الطاقة حيث يمثل (a) بنية عصابة للمركب Sn_4O_8 نلاحظ وجود فاصل طاقي مباشر وعرض النطاق الممنوع $E_g=4.09$ eV أما طاقة فارمي تكون تحت منتصف النطاق الممنوع وهو نصف ناقل من نوع p، يمثل الشكل (b) بنية العصابة للمركب Sn_5O_7 حيث نلاحظ عدم وجود عرض النطاق الممنوع و طاقة فارمي تحت عصابة التكافؤ ومنه نستنتج أنه معدن. الشكل (c) يمثل بنية عصابة لـ Sn_3O_9 حيث نلاحظ وجود فاصل طاقي مباشر وعرض النطاق الممنوع $E_g=3.06$ eV أما طاقة فارمي تكون تحت منتصف النطاق الممنوع وهو نصف ناقل من نوع p .



الشكل III-19: بنية العصابة (a) للمركب Sn_4O_8 ، (b) للمركب Sn_5O_7 ، (c) للمركب Sn_3O_9 .

يمثل الشكل III-20 (a) بنية عصابة للمركب Sn_8O_{16} بدلالة الطاقة حيث نلاحظ وجود فاصل طاقي مباشر و عرض النطاق الممنوع $E_g=3.64 \text{ eV}$ و طاقة فارمي تحت منتصف النطاق الممنوع وهو نص ناقل من نوع p، الشكل (b) بنية العصابة للمركب Sn_9O_{15} (اختلال التماثل $x=-1/16$) حيث يوضع انه لا يملك نطاق ممنوع ومنه فهو معدن يمثل الشكل (c) بنية العصابة للمركب Sn_7O_{17} (اختلال التماثل

$E_g=2.61$ eV بدلالة الطاقة حيث نلاحظ وجود فاصل طاقي مباشر و عرض نطاق الممنوع $(x=1/16)$ و طاقة فارمي تحت منتصف النطاق الممنوع وهذا يدل على انه نصف ناقل من النوع p.

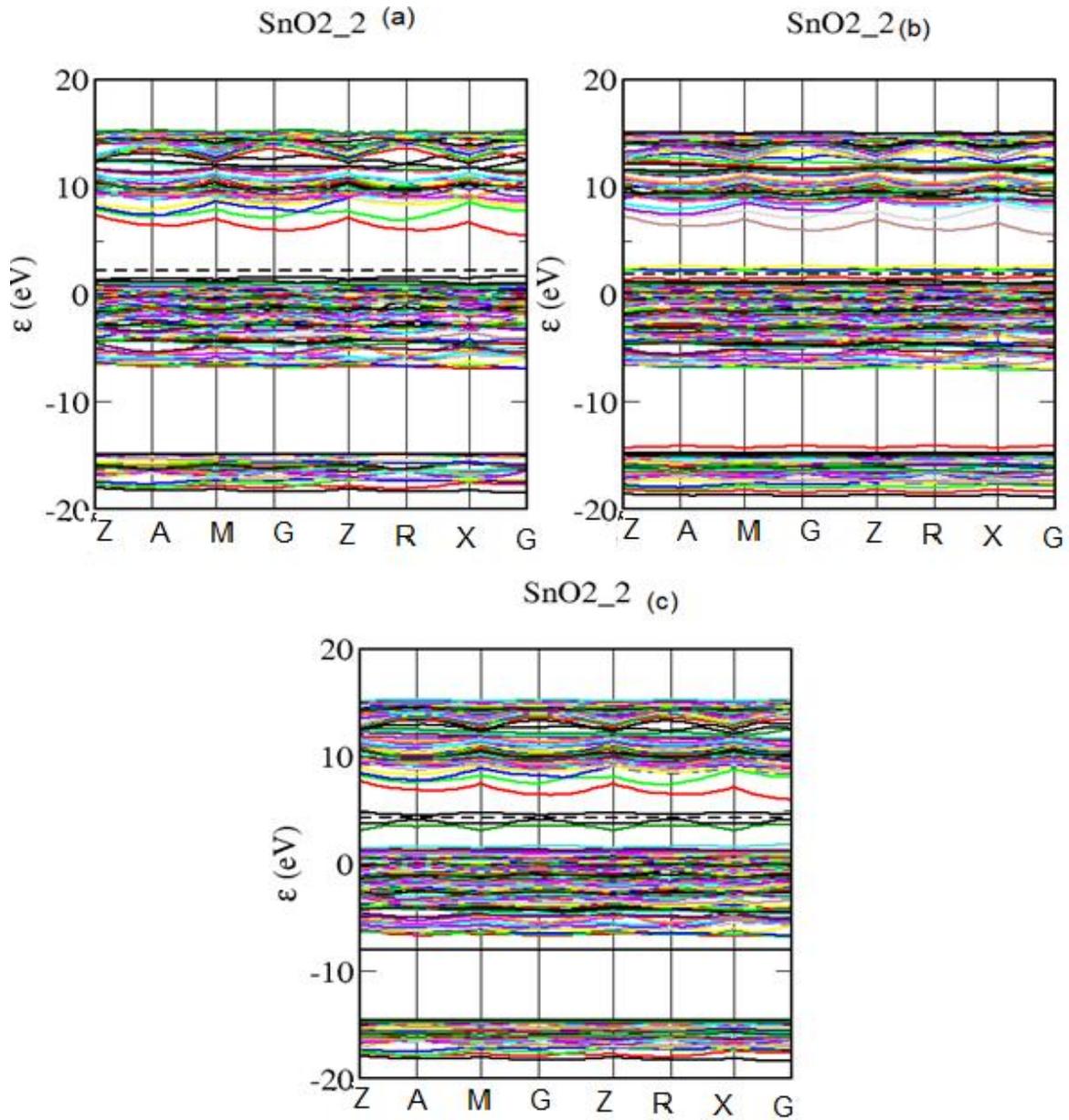


الشكل III-20: بنية العصابة (a) للمركب Sn_8O_{16} ، (b) للمركب Sn_9O_{15} ، (c) للمركب Sn_7O_{17}

يمثل الشكل III-21 (a) بنية العصابة للمركب $Sn_{16}O_{32}$ بدلالة الطاقة حيث نلاحظ وجود فاصل طاقي مباشر و عرض نطاق الممنوع $E_g=3.75$ eV حيث طاقة فارمي تكون تحت منتصف النطاق

الفصل الثالث: نتائج و مناقشة

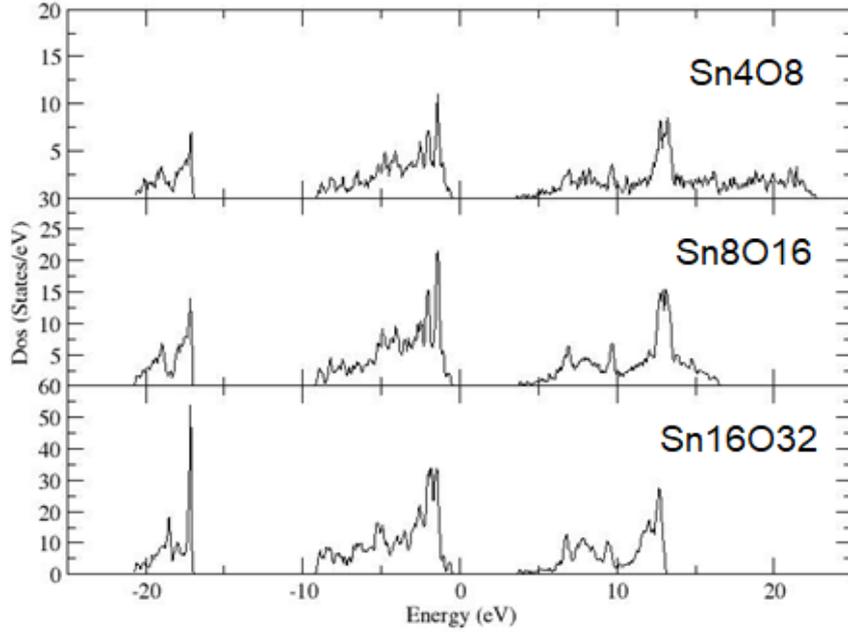
الممنوع ومنه نصف ناقل من النوع p الشكل (b) الممثل في بنية العصابة للمركب $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ (اختلال التماثل $x=1/32$) بدلالة الطاقة حيث نلاحظ وجود فاصل طاقي مباشر و عرض نطاق الممنوع $E_g=3.03$ eV أما طاقة فارمي تكون تحت منتصف النطاق الممنوع وتحت عصابة التكافؤ ومنه فهو نصف ناقل من نوع p، الشكل (c) يمثل بنية العصابة للمركب $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ (اختلال التماثل $x=-1/32$) بدلالة الطاقة حيث نلاحظ وجود فاصل طاقي مباشر و عرض نطاق الممنوع $E_g=1.39$ eV حيث طاقة فارمي تكون تحت منتصف النطاق الممنوع وتحت عصابة التكافؤ ومنه فهو نصف ناقل من نوع p .



الشكل III-21: بنية العصابة (a) للمركب $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ، (b) للمركب $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، (c) للمركب $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$

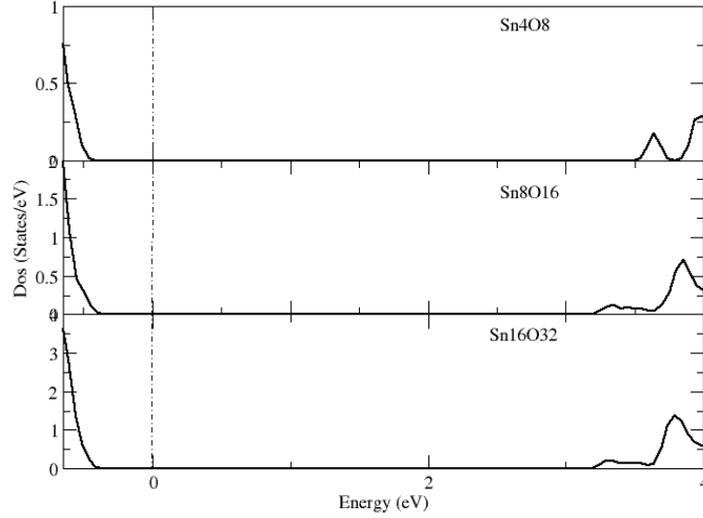
2.2.4.III كثافة الحالات:

يمثل الشكل 22-III كثافة الحالات للمركبات $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ، Sn_8O_{16} ، Sn_4O_8 بدلالة الطاقة حيث نلاحظ عند ذروة كثافة الحالات الأولى للمركبات تكون اكبر كلما زاد عدد ذرات الأكسجين أما عند القمم كثافة الحالات الأخرى في تناقص مع زيادة ذرات الأكسجين.



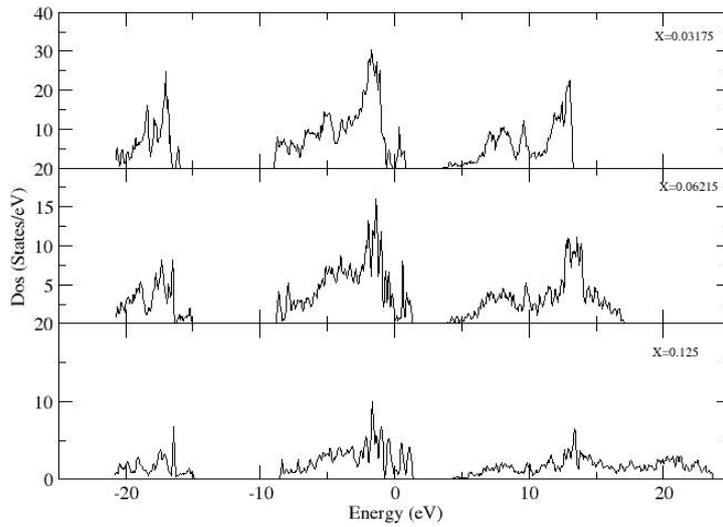
الشكل 22-III: كثافة الحالات بدلالة الطاقة للمركبات Sn_4O_8 ، Sn_8O_{16} ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$.

يمكننا الملاحظة من الشكل 23-III كثافة الحالات عند منطقة النطاق الممنوع بدلالة الطاقة حيث عرض النطاق الممنوع عند المركب $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ هو $E_g=3.75$ eV وعند Sn_8O_{16} هو $E_g=3.84$ eV وعند Sn_4O_8 هو $E_g=4.09$ eV ومنه نستنتج أن عرض النطاق الممنوع ينقص مع زيادة عدد الذرات في الخلية نتيجة لاحتساب طاقات المدارات الإضافية و توضعها تحت تلك التي تنتمي للذرات الموجودة في الخلية الأصلية. هذه النتيجة توحي بأن القيمة الحسابية لعرض النطاق الممنوع ستكون أقل من تلك الموجودة لخلية واحدة .



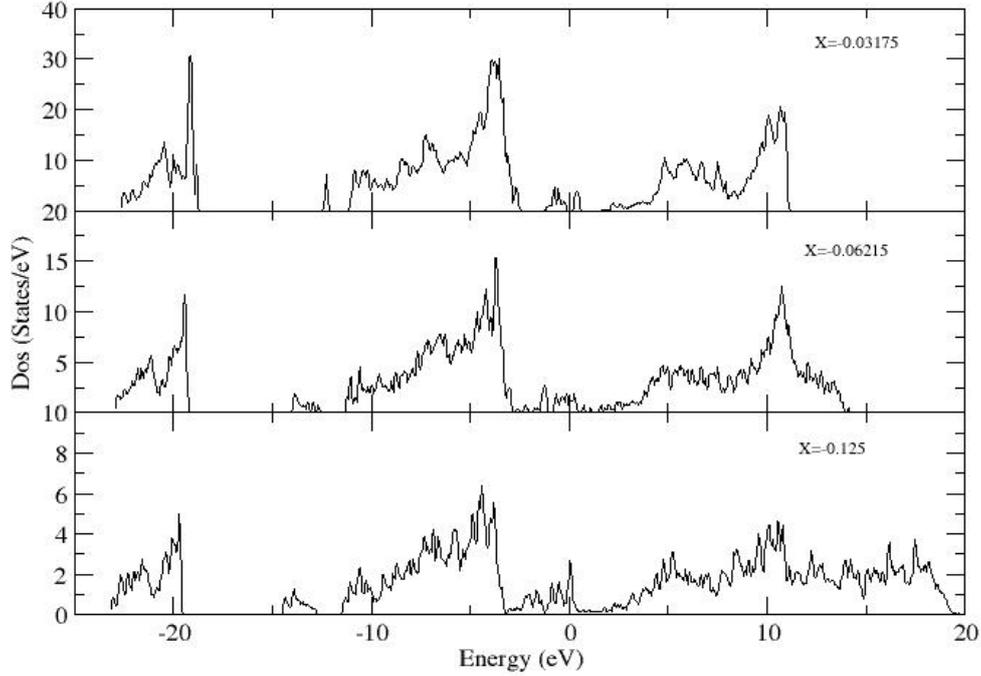
الشكل III-23: كثافة الحالات عند حدود منطقة النطاق الممنوع بدلالة الطاقة .

يمثل الشكل III-24 كثافة الحالات بدلالة الطاقة حيث نلاحظ أنه كلما زاد عدد الذرات (تنقص نسبة الاختلال الذري) تزداد كثافة الحالات حيث عند المركب Sn_3O_9 ($x=0.125$) تكون ذروة كثافة الحالات 10 (states/eV) تنقص قيمة E_g إلى 3.06 eV ، وفي حالة المركب Sn_7O_{17} ($x=0.06215$) تكون ذروة كثافة الحالات 15 (states/eV) في حين ينقص عرض النطاق 2.61 eV ، وعند المركب $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ($x=0.0317$) و يزداد عرض النطاق الممنوع إلى 3.03 eV في حين ترتفع ذروة كثافة الحالات إلى 30 (states/eV) للمركب.



الشكل III-24: كثافة الحالات بدلالة الطاقة للمركبات Sn_3O_9 ، Sn_7O_{17} ، $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$.

يمثل الشكل III-25 كثافة الحالات بدلالة الطاقة حيث نلاحظ ظهور النطاق الممنوع فقط عند أدنى نسبة اختلال كيميائي للمركب $(x= - 0.03175)\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ ، مما يؤكد أن النسب العالية للاختلال الكيميائي لصالح القصدير تؤدي لامتلاء العصابة الممنوعة بالمستويات الإلكترونية.

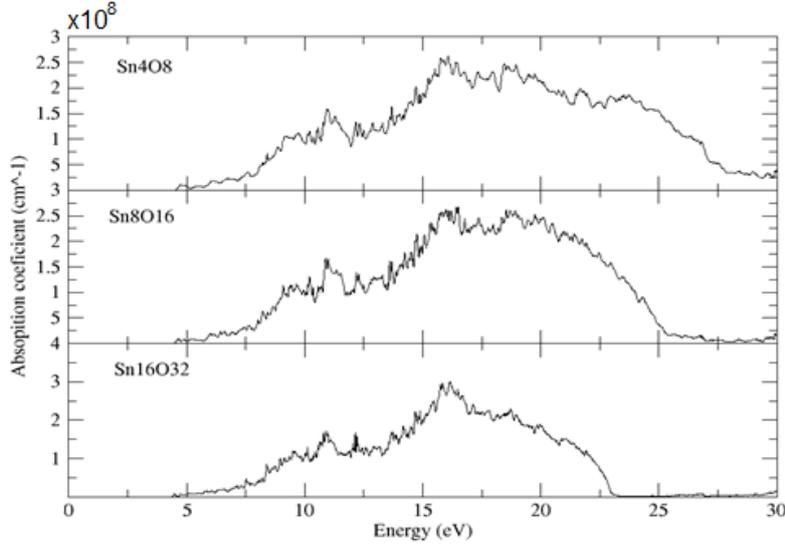


الشكل III-25: كثافة الحالات بدلالة الطاقة .

III.4.3 الخصائص الضوئية :

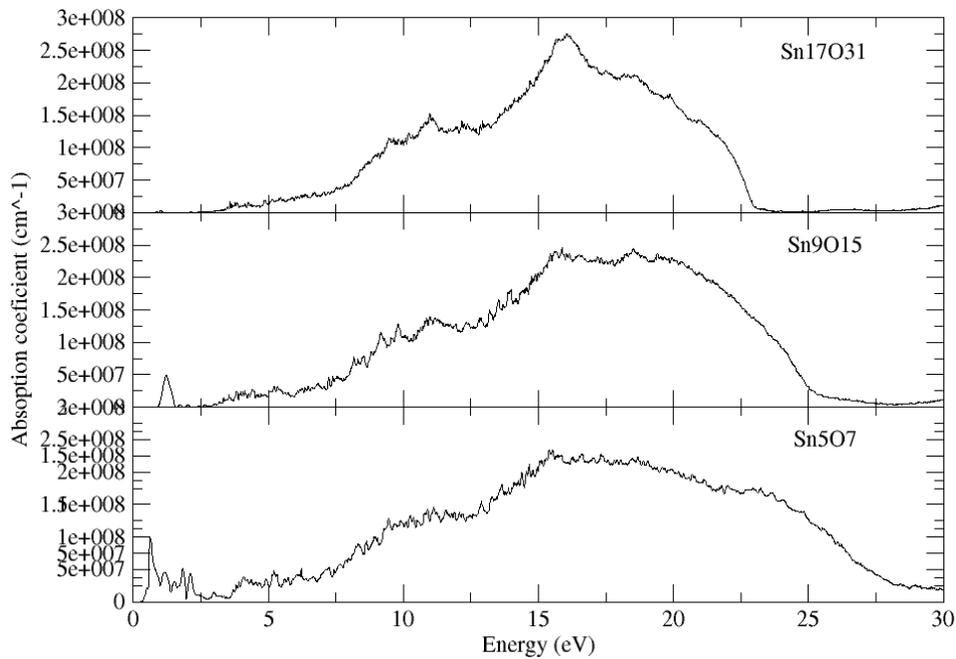
III.4.3.1 معامل الامتصاص:

من خلال الشكل III-26 نلاحظ تغيرات معامل الامتصاص بدلالة الطاقة عند كل من $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ و Sn_8O_{16} و Sn_4O_8 يبدأ الامتصاص من 4eV إلى أن يصل أعلى قيمة عند $\text{Sn}_{19}\text{O}_{32}$ وهي $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ عند طاقة 16eV ومن ثم تتناقص إلى أن تصل 23eV ثم تنعدم و أعلى قيمة Sn_8O_{16} وهي $2.75 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ عند طاقة 16eV ومن ثم تتناقص إلى أن تصل 25 eV بعدها تثبت وأعلى قيمة عند Sn_4O_8 وهي $2.65 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ عند طاقة 16eV ثم تثبت، منه يمكننا أن نستنتج انه كلما ضاعفنا الخليطة معامل الامتصاص بسبب نقصان عرض النطاق الممنوع.



الشكل III-26: تغير معامل الامتصاص بدلالة الطاقة للمركبات Sn_4O_8 ، Sn_8O_{16} ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$.

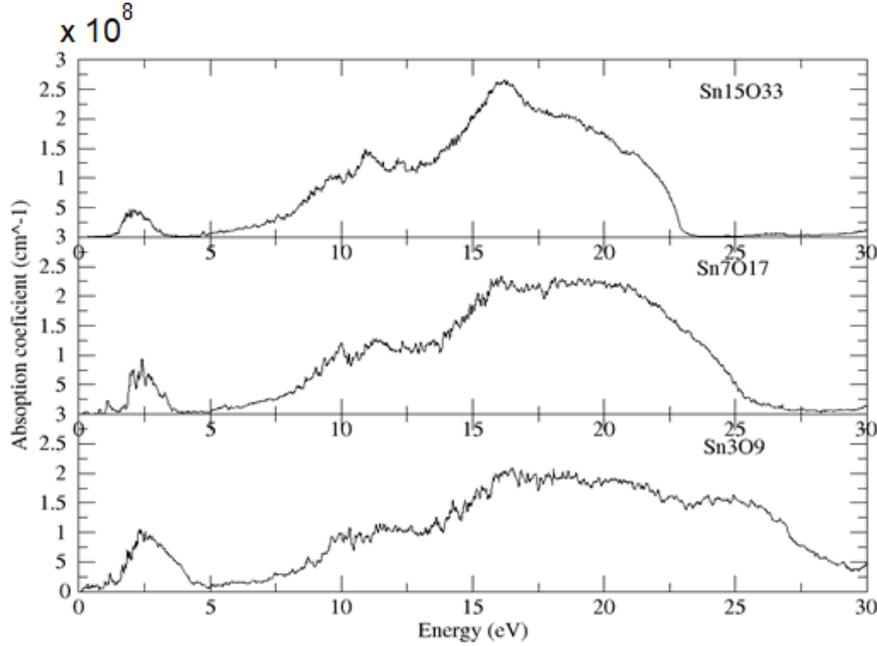
يمكننا الملاحظة من خلال الشكل III-27 أن معامل الامتصاص عند Sn_5O_7 يكون مرتفع من $0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ مقارنة بـ Sn_9O_{15} و $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ ثم يزداد معامل الامتصاص إلى أن يصل إلى الذروة $3 \times 10^8 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ عند طاقة 16 eV إلى أن تتناقص وتندعم عند طاقة 22.5 eV لـ $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ وعند Sn_9O_{15} تثبت إلى أن تندعم عند طاقة 25 eV وعند Sn_5O_7 تتناقص إلى أن تثبت عند طاقة 30 eV .



الشكل III-27: معامل الامتصاص بدلالة الطاقة للمركبات $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ ، Sn_9O_{15} ، Sn_5O_7 .

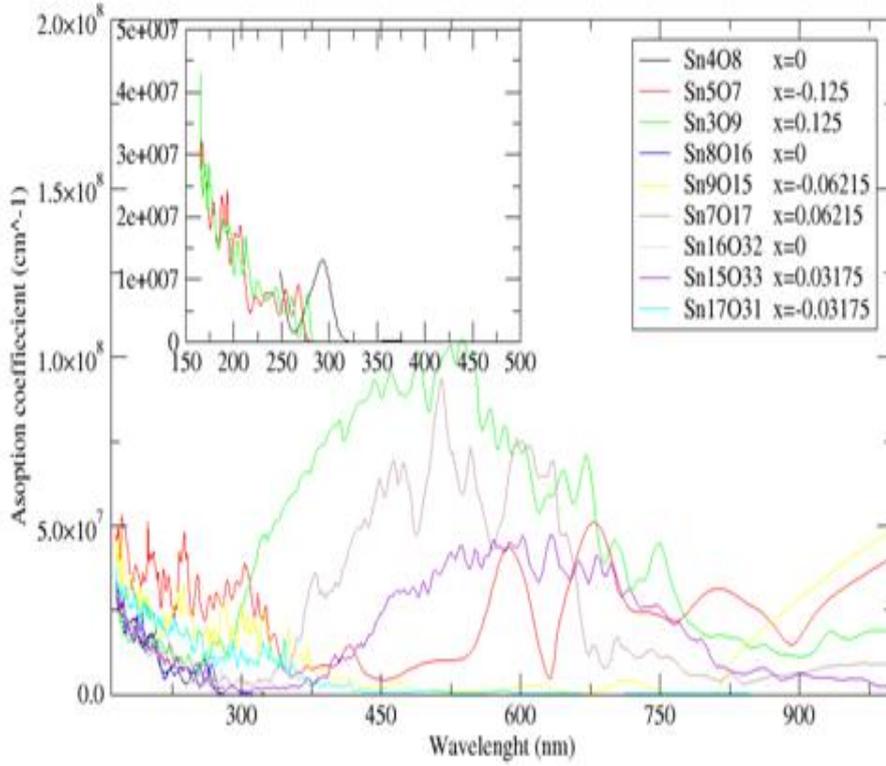
الفصل الثالث: نتائج و مناقشة

من الشكل III-28 نلاحظ تغيرات معامل الامتصاص عند Sn_3O_9 و Sn_7O_{17} و $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ بدلالة الطاقة حيث عند طاقة 0-5 eV يتزايد الامتصاص ثم يتناقص إلى أن يزداد حتى يصل إلى ذروة الامتصاص عند طاقة 16 eV ثم تبدأ بالتناقص عند $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ تنقص عند طاقة 22 eV إلى أن تنعدم وعند Sn_7O_{17} تنقص عند طاقة 25 eV ثم تثبت وعند Sn_3O_9 تتناقص إلى أن تثبت .



الشكل III-28: تغير معامل الامتصاص بدلالة الطاقة للمركبات Sn_3O_9 و Sn_7O_{17} و $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$.

نلاحظ من خلال الشكل III-29 معامل الامتصاص بدلالة طول الموجة عند المركبات ذات الاختلال الكيميائي $(\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ و Sn_8O_{16} ، Sn_4O_8) $_{x=0}$ ينعدم الامتصاص بعد 325 (nm) (الشكل الداخلي) بخلاف المركبات ذات الإختلالات الكيميائية بالنقصان أو بالزيادة (المركبات Sn_5O_7 ، Sn_9O_{15} ، Sn_5O_7 ، Sn_{17}O_3 ، $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، Sn_7O_{17} ، Sn_9O_{15} ، Sn_3O_9) حيث نسبة الامتصاص عند Sn_9O_{15} ، Sn_5O_7 ، $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ تكون أعلى من $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، Sn_7O_{17} ، Sn_3O_9 عند أعلى طول موجة وعند أقصر تكون نسبة الامتصاص عند $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، Sn_7O_{17} ، Sn_3O_9 أعلى من المركبات Sn_9O_{15} ، Sn_5O_7 ، $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$.

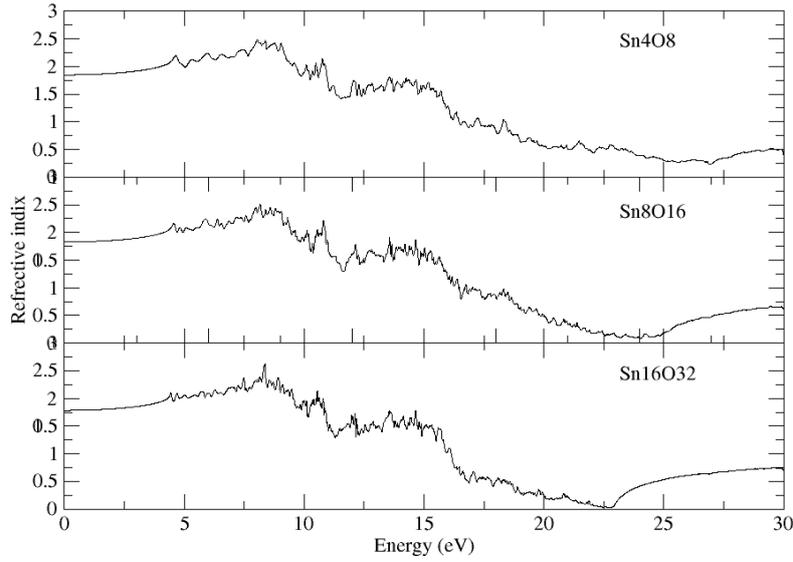


الشكل III-29: تغير معامل الامتصاص بدلالة طول الموجة للمركبات Sn_3O_9 ، Sn_5O_7 ، Sn_4O_8 ، Sn_8O_{16} ، Sn_9O_{15} ، Sn_7O_{17} ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ، $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ و $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$.

III 2.3.4. معامل الانكسار:

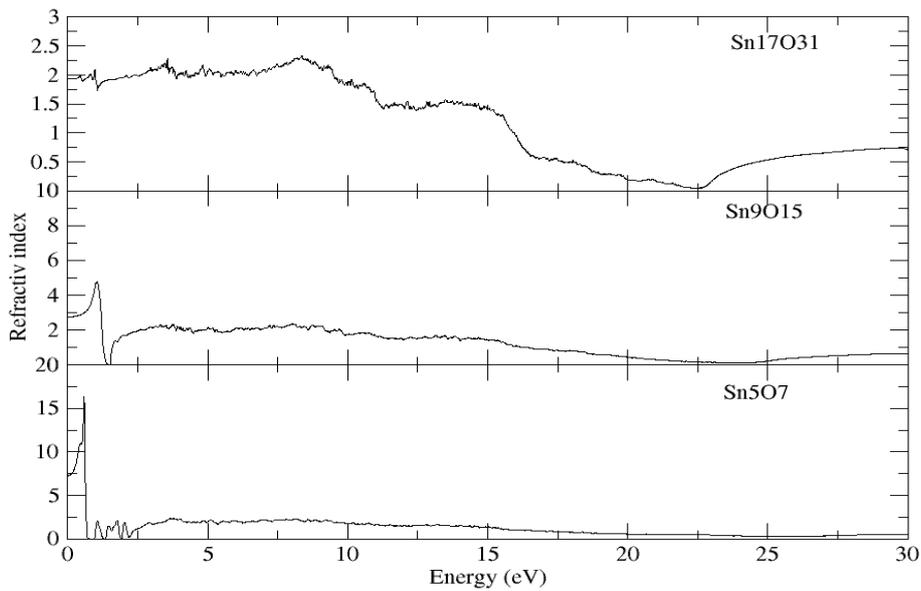
يمثل الشكل III-30 تغيرات معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركب Sn_4O_8 ($x=0$) و Sn_8O_{16} ($x=0$)، و $\text{Sn}_{18}\text{O}_{32}$ ($x=0$)، حيث نلاحظ بصفة عامة تغيرات متشابهة. عند كل المركبات ثبات معامل الانكسار عند 1.75 تقريبا في المجال الطاقى 0-5 eV ثم يتزايد حتى يصل إلى الذروة عند الطاقة 8 eV ثم يتناقص تدريجيا بالنسبة للمركب Sn_4O_8 تتناقص إلى أن تصل عند طاقة 27 eV وتزايد بنسبة طفيفة حتى تثبت بالنسبة للمركب Sn_8O_{16} تتناقص إلى أن تصل إلى 0.2 عند طاقة 25 ثم تتزايد إلى أن تثبت عند القيمة 0.8 و بالنسبة ل $\text{Sn}_{18}\text{O}_{32}$ تتناقص إلى أن تصل عند طاقة 22 eV إلى القيمة 0 ثم تزداد إلى أن تثبت عند القيمة 1.

الفصل الثالث: نتائج و مناقشة



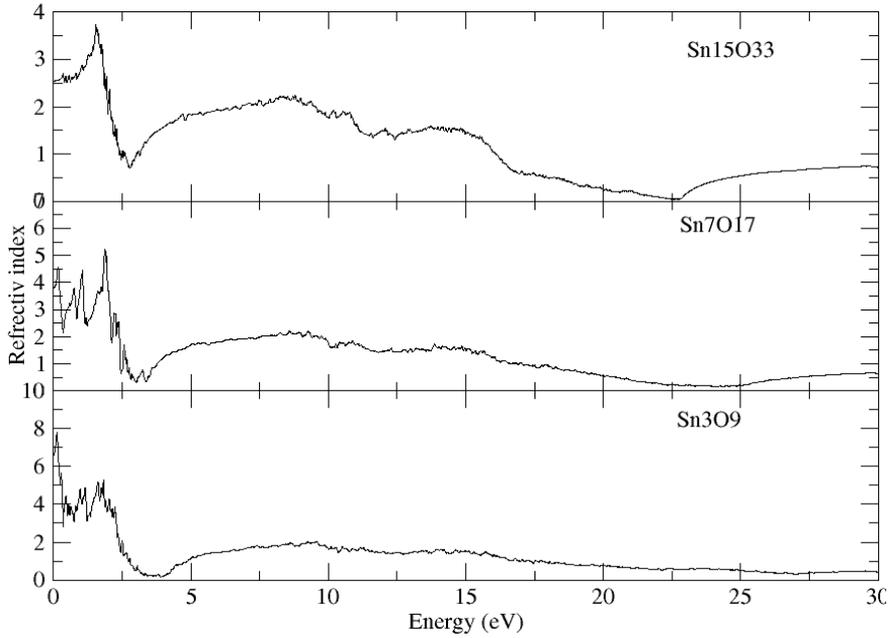
الشكل III-30: تغيير معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركبات Sn_4O_8 ، Sn_8O_{16} ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$.

يمثل الشكل III-31 تغييرات معامل الانكسار عند Sn_5O_7 ($x=-0.125$) و Sn_9O_{15} ($x=-0.06215$)، و $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ ($x=-0.03175$) بدلالة الطاقة حيث يمكننا الملاحظة أن ذروة معامل الانكسار عند Sn_5O_7 18 عند طاقة 1.5 eV ثم تتناقص إلى أقل قيمة 0.2 و بعد تتناقص حتى تنعدم، أما بالنسبة ل Sn_9O_{15} تكون ذروة معامل الانكسار 5 عند طاقة 4eV ثم تتناقص إلى أقل قيمة 0 بعدها تتزايد عند طاقة 24.9eV للمركب $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ ذروة معامل الانكسار 2.4 عند طاقة 9eV حتى تتناقص إلى 0 عند طاقة 22eV ثم تتزايد 66.



الشكل III-31: تغير معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركبات $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ ، Sn_9O_{15} ، Sn_5O_7 .

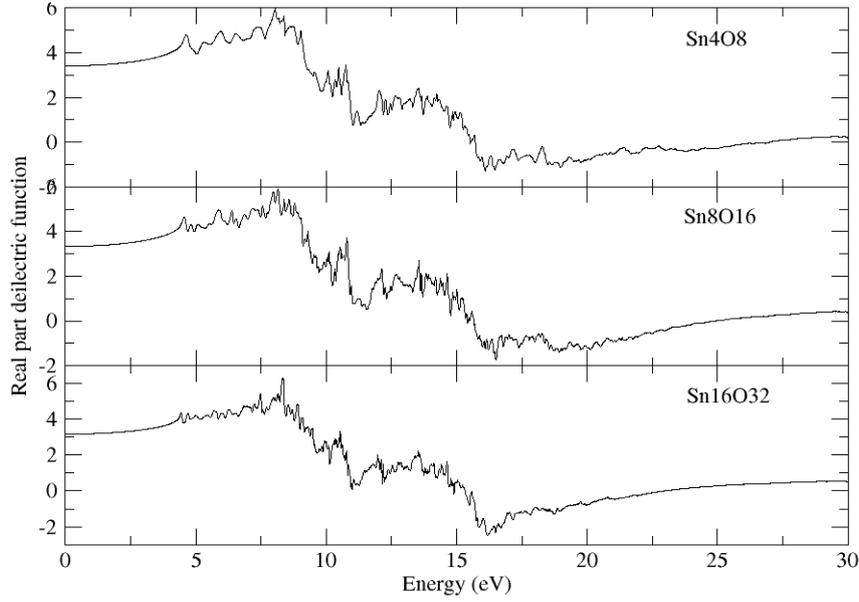
من خلال الشكل III-32 الذي يمثل تغيرات معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركبات Sn_7O_{17} و Sn_3O_9 و $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، حيث نلاحظ بالنسبة ل Sn_3O_9 ($x=0.125$) فإن ذروة معامل الانكسار عند طاقة 0.5eV و تنخفض و بالنسبة ل Sn_7O_{17} ($x=0.06215$) تكون ذروة معامل الانكسار عند طاقة 2.5eV إلى إن تنخفض ثم تتزايد تدريجيا ، و بالنسبة ل $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ($x=0.03175$) فتكون ذروة معامل الانكسار عند الطاقة 2eV إلى أن تنخفض ثم تتزايد حتى تنخفض عند الطاقة 22eV بعدها تتزايد تدريجيا.



الشكل III-32: تغير قرينة الانكسار بدلالة الطاقة للمركبات $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ ، Sn_7O_{17} ، Sn_3O_9 .

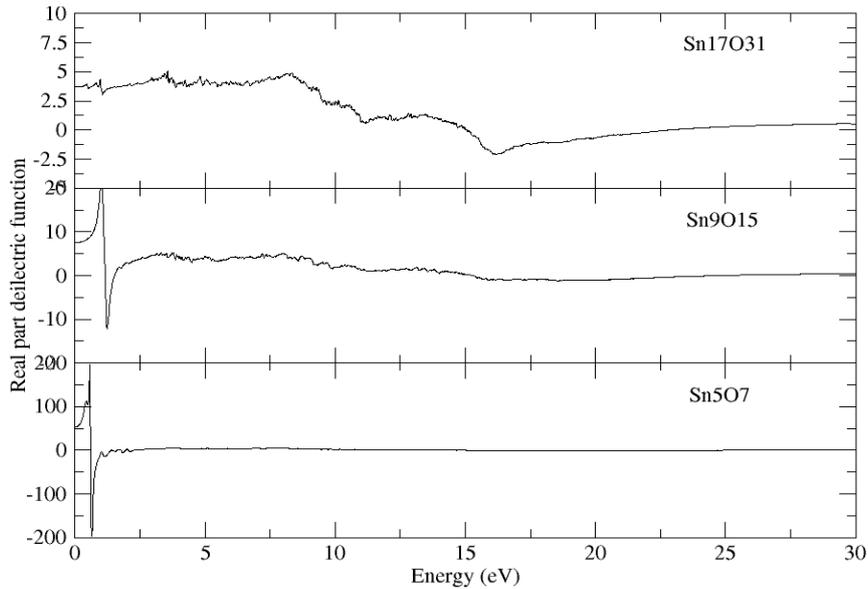
III.3.4.3 ثابت العزل:

من الشكل III-33 نلاحظ تغيرات ثابت العزل بدلالة الطاقة للمركبات Sn_8O_{16} ، Sn_4O_8 و $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ ذات التماثل الكيميائي المثالي ($x=0$) حيث نلاحظ تغيرات متشابهة ، فمثلا بالنسبة للمركب Sn_4O_8 و للمركب Sn_8O_{16} و للمركب $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$ تكون ذروة ثابت العزل عند طاقة 8eV تم تتناقص إلى أن تثبت عند قيمة قريبة من الصفر. يلاحظ وجود قيم سالبة لثابت العزل عند طاقات قريبة من 15eV .



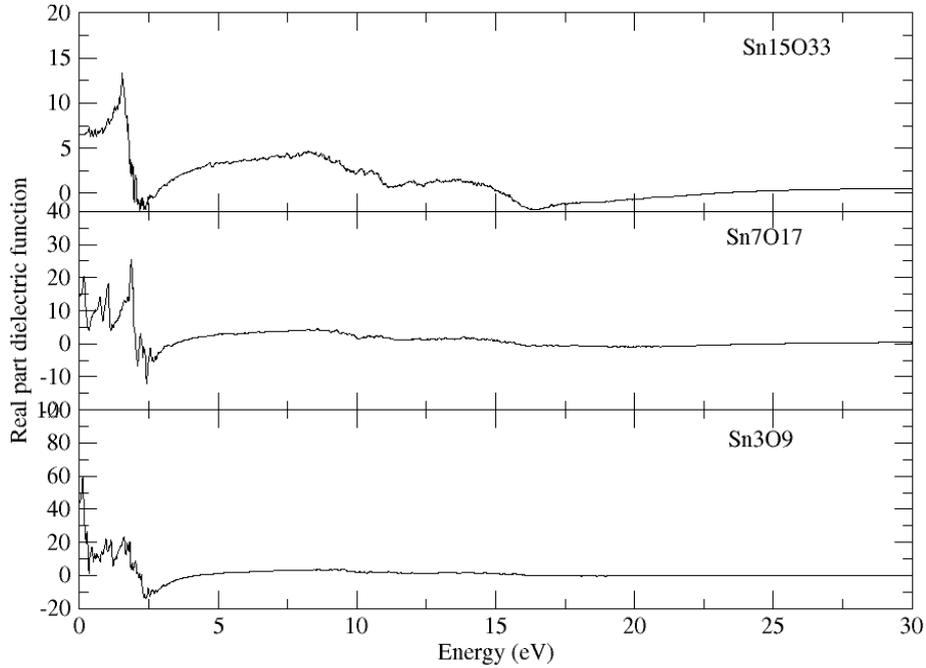
الشكل III-33: تغير ثابت العزل بدلالة الطاقة للمركبات Sn_4O_8 ، Sn_8O_{16} ، $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$

نلاحظ من الشكل III-34 تغيرات ثابت العزل بدلالة الطاقة للمركب Sn_5O_7 ($x=-0.125$) و ل Sn_9O_{15} ($x=-0.06215$) تغيرات مفاجئة من القيم الموجبة إلى السالبة ثم صعودا حتى تنعدم في المجال الطاقى 0-1.5 eV لتثبت بعد ذلك بقيمة قصوى لثابت العزل تقدر ب 20 ، أما للمركب $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ ذو الاحتلال الكيميائي الأقل ($x=-0.003175$) فتكون ذروة ثابت العزل عند طاقة 8eV و تتناقص إلى قيمة دنيا عند حوالي 17eV ثم تتزايد لعد ذلك. مما سبق الاختلال الكبير بنقصان الأكسجين في التماثل الكيميائي ($x>1/32$) يغير بشكل كبير من تغيرات ثابت العزل الكهربائي.



الشكل III-34: تغير ثابت العزل بدلالة الطاقة للمركبات $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ ، Sn_9O_{15} ، Sn_5O_7

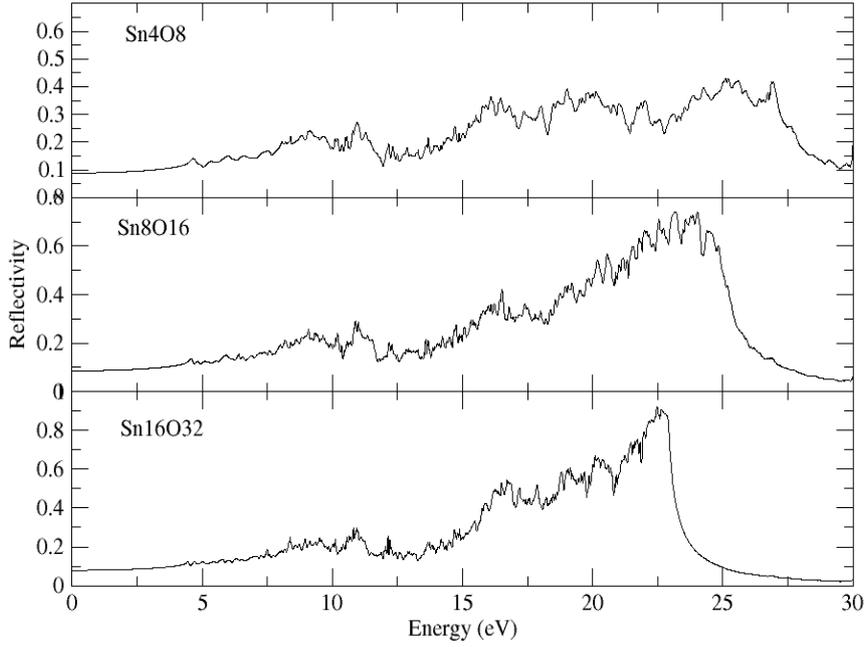
يمكننا الملاحظة من خلال الشكل III-35 الذي يعطي تغيرات ثابت العزل بدلالة الطاقة للمركبات Sn_3O_9 ، Sn_7O_{17} و $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$ و هي ذات اختلال كيميائي بزيادة الأوكسجين (1/8)، $x=1/16$ و ($x=1/32$) على الترتيب تغيرات مشابهة لتلك التي حدثت بزيادة الاكسجين مع إرتقاع في القيم العظمى لثابت العزل إلى 60 .



الشكل III-35: تغير ثابت العزل بدلالة الطاقة للمركبات Sn_3O_9 ، Sn_7O_{17} ، $\text{Sn}_{15}\text{O}_{33}$.

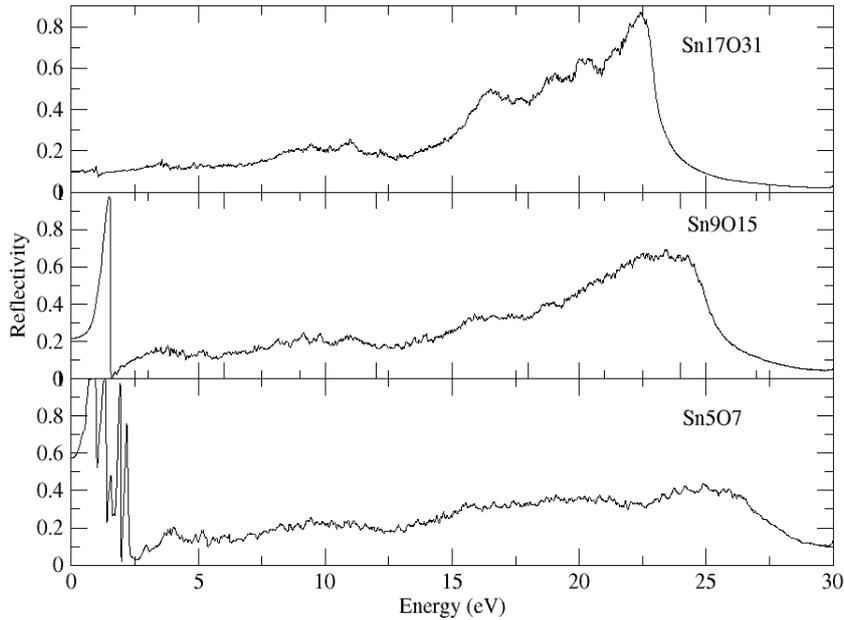
III.4.3.4 الانعكاسية:

من خلال الشكل III-36 الذي يعطي تغيرات الانعكاسية بدلالة الطاقة للمركبات ذات التماثل الكيميائي النظري نلاحظ سلوكا متشابها متزايدا في البداية حتى تصل إلى ذروة عند طاقة 24eV وبعدها حتى تنعدم ، قيمة الذروة تتناقض مع تضاعف الخلية الأساسية مع انزياح قليل نحو الطاقات الأقل لتموضع الذروة.



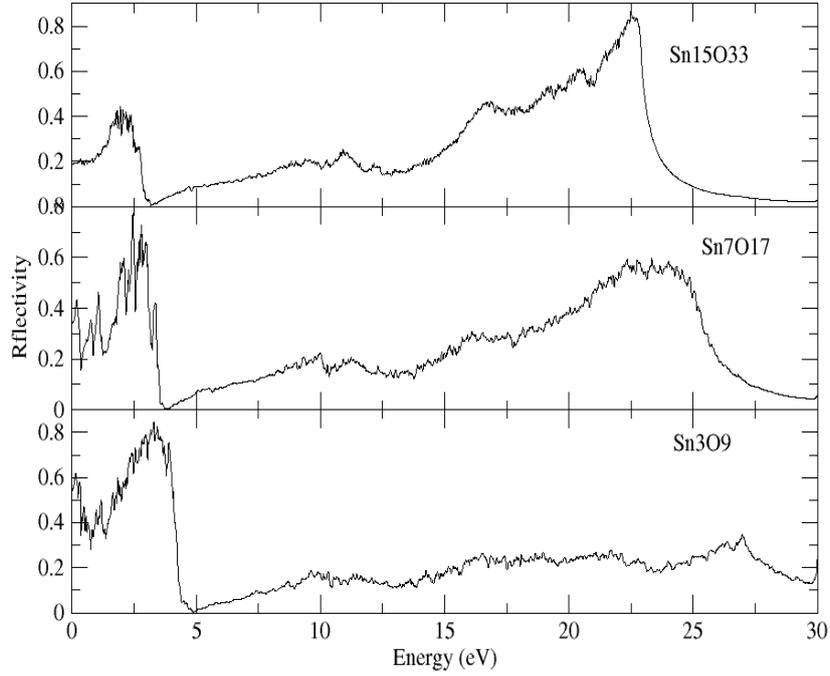
الشكل III-36: تغير الانعكاسية بدلالة الطاقة للمركبات Sn_4O_8 , Sn_8O_{16} , $\text{Sn}_{16}\text{O}_{32}$.

الشكل III-37 يعطي تغيرات الانعكاسية بدلالة الطاقة للمركبات ذات الاختلال الكيميائي بنقصان الأكسجين. نلاحظ هنا سلوكا مشابها لثابت العزل الكهربائي حيث تتذبذب الانعكاسية في مجال الطاقات الصغيرة للمركبات ذات الاختلال الكيميائي الكبير ($x > 1/32$) ، بينما تسلك سلوكا مشابها للمركب ذو التماثل الكيميائي المثالي بالنسبة للمركب $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$ حيث تكون ذروة الانعكاسية عند طاقة 22.5 eV و انزياح لقمة الانعكاسية العظمى نحو الطاقات الأدنى مع تناقص نسبة الاختلال الكيميائي.



الشكل III-37: تغير الانعكاسية بدلالة الطاقة للمركبات $\text{Sn}_{17}\text{O}_{31}$, Sn_9O_{15} , Sn_5O_7 .

يمثل الشكل III-38 تغيرات الانعكاسية بدلالة الطاقة للمركبات ذات الاختلال الكيميائي بزيادة الأوكسجين. نلاحظ هنا سلوكا مشابها للمركبات ذات الاختلال بنقصان الأوكسجين مع تغيرات المركبات ذات الاختلال بزيادة الأوكسجين ، مع اختلاف في تذبذب قيمتها في مجال الطاقات المنخفضة.



الشكل III-38: تغير الانعكاسية بدلالة الطاقة للمركبات Sn₁₅O₃₃، Sn₇O₁₇ ، Sn₃O₉

قائمة المراجع:

- [1] بن ساكنة ج . مكاحلية ب. النقل الكهربائي في مواد ثنائية البعد. مذكرة ماستر اكاامي. جامعة تبسة 2021.
- [2] H. J. Monkhorst , J. D. Pack , Phys Rev B , 13 , 12 (1976) 5188
- [3] 25 (2013) 345802 , J. Phys.: Condensed Matter , M. Brik
- [4] Agekyan , V. T. Phys. Status Solidi A 1977 , 43 , 11
- [5] Bakar, A., Afaq, A., Latif, S., Iftikhar, A., & Asif, M. (2021). A comprehensive study of titanium-doped tin oxide rutile for structural and optical properties. Physica B: Condensed Matter, 619, 413210.
- [6] O. Youb , Etude ab–Initio des propriétés structurales , électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites , thèse de doctorat , Université de Mostaganem , 2019 , Algérie
- [7] H. Algarni , A. Gueddime , N. Bouarissa , A. Khan , H. Ziani , Res. Phys. 15 (2019) 102694
- [8] 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 , 2022.
- [9] 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.
- [10] M. Sahnoun , M. Zbiri , C. Daul , R. Khenata , H. Baltache , M. Driz , Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 185
- [11] K. Bakht et al. Superlattices and Microstructures 90 (2016) 236e241.
- [12] N. Bouarissa , Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 387
- [13] S. O. Kasap , “Principles of Electronic Materials and Devices” , 1nd ed. , McGraw-Hill , New York , (2002).
- [14] H. Riedl , R. Schoolar , Phys. Rev. 131 (1963) 2082

[15] T. Peng and J. Piprek ‘ Electron. Lett. 32 (1996) 24 .

[16]H. Bennacer.Contribution au développement des nouvelles cellules solaire à base des semi-conducteurs composés» ‘ thèse doctorat en science ‘ université DL de Sidi Bel abbes. (2015).

خلاصة عامة

الخاتمة العامة

خلال هذا العمل درسنا نظريا تأثير الاجهاد (الضغط) والتماثل الكيميائي على الخصائص البنيوية و الالكترونية و الضوئية لمركب أكسيد القصدير SnO₂ وذلك في اطار نظرية تابعة الكثافة DFT وتقريباتها المدرجة في برنامج (CASTEP) وتظهر النتائج المتحصل عليها في عملنا هذا:

الثوابت البنيوية المحسوبة مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية تحت ضغط للمركب التي تمت دراستها متقاربة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة و بينت اتفاقا جيدا معها.

تحليل بنية العصابة المحسوبة عند الضغط و التماثل الكيميائي بينت بان البلورة هي نصف ناقل ذو فجوة طاقة مباشرة مساوية إلى $E_g = 4.09\text{eV}$.

زيادة الضغط يؤدي إلى زيادة في الفاصل الطاقى بنسبة تقدر ب 0.052eV/GPa ، ويصاحبه مما يوحي بزيادة في تركيز الثقوب عند حافة نطاق التكافؤ أما طاقة فارمي تكون تحت منتصف النطاق الممنوع وهو نصف ناقل من نوع p عند زيادة الضغط تكون زيادة في عرض النطاق الممنوع يصاحبه نقصان في معامل الامتصاص.

التماثل الكيميائي المدروس تمثل في تغيير نسب الاختلال بين عنصري Sn و O بالزيادة والنقصان بالنسب $1/8$ ، $1/16$ و $1/32$. أهم النتائج المتحصل عليها من الحسابات على النماذج المقدمة هي كالتالي

يتناقص عرض النطاق الممنوع عند تناقص نسبة الاختلال لذرات الاكسجين.

الاختلال الكبير بنقصان الأكسجين في التماثل الكيميائي ($x > 1/32$) يغير بشكل كبير من تغيرات ثابت العزل الكهربائي.

تغيرات الانعكاسية بدلالة الطاقة للمركبات ذات الاختلال الكيميائي بزيادة الأكسجين لها سلوك مشابه للمركبات ذات الاختلال بنقصان الأكسجين ، مع اختلاف في تذبذب قيمتها في مجال الطاقات المنخفضة.

هذه النتائج النظرية المتحصل عليها في هذه المذكرة لمركب SnO₂ باستخدام طريقة المحاكاة الكوانتية، ستساعد وتسهل العمل عليها تجريبيا باعطائنا تفسيرات لبعض الملاحظات حول القياسات الكهربائية و الضوئية خاصة في دراسة الشرائح الرقيقة لمادة اكسيد القصدير.

المخلص

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للمركب SnO_2 عند تأثير الإجهاد من -10 إلى +10 GPa، وتأثير عدم التماثل الكيميائي الناتج عن احتلال ذرات Sn مكان O وذرات O مكان Sn باستخدام برنامج CASTEP في إطار نظرية دالية الكثافة للخصائص البنيوية والالكترونية و الضوئية. أظهرت هذه الدراسة بأن المركب SnO_2 هو نصف ناقل من النوع p ذو عصابة ممنوعة في اتجاه مباشر بقيمة 4.09 eV وببنية مستقرة حيث يؤثر الضغط على عرض النطاق الممنوع و معامل الامتصاص و ذلك بزيادة عرض نطاق الممنوع و نقصان معامل الامتصاص مع زيادة الإجهاد المسلط على البلورة ، كما وجدنا أنه كلما زادت نسبة الاختلال بنقصان Sn يتحول المركب إلى مركب معدني (ناقل).

الكلمات المفتاحية : أكسيد القصدير ، الإجهاد ، التماثل الكيميائي ، الخصائص البنيوية ، الخصائص الالكترونية ، الخصائص الضوئية.

Abstract

In this work, we have theoretically studied effect of stress from -10 to +10 GPa on the tin oxide SnO_2 , and the effect of non-stoichiometry resulting from the substitution of Sn atoms in by O and O atoms by Sn. Using the CASTEP code in the framework of the density function theory, we studied the structural, electronic and optical properties. This study showed that the compound SnO_2 is a p-type semiconductor with a direct bandgap of 4.09 eV and a stable structure, where the pressure affects the bandgap and the absorption coefficient by increasing the bandgap and decreasing the absorption coefficient with increasing the stress on the crystal. We also found that the higher the non-stoichiometry related to the decrease of Sn atoms, the compound turns into a metallic compound.

Keywords: SnO_2 stress, stoichiometry, structural properties, electronic properties, optical properties