

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة



قسم الفيزياء

مذكرة مكملة لنيل شهادة ماستر اكايمي

تخصص: فيزياء مواد

إعداد الطالبتين: غرياني نجمة و فرجاني ساسية

تحت عنوان

دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية عن طريق  
المحاكاة العددية للمركب  $CuCr_2Se_4$  في الطور المكعب

نوقشت يوم 16 / 06 / 2022

أمام لجنة المناقشة:

جامعة قاصدي مرباح ورقلة	استاذة محاضر مشرف و مقرر	بلعكروم كريمة
جامعة قاصدي مرباح ورقلة	استاذ تعليم عالي رئيسا	غرياني رشيد
جامعة قاصدي مرباح ورقلة	استاذة مساعد مناقشا	بعطوش منى
جامعة قاصدي مرباح ورقلة	استاذة مساعد مؤطر مؤقت	بن الشيخ راضية

السنة الجامعية: 2021 / 2022

## الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين  
أهدي ثمرة هذا العمل إلى أول حبيبين لقلبي هما والداي الأعزاء  
إلى سر نجاحي وبحر عطائي .. إلى مصدر إلهامي وأفكاري ... إلى نبع إبداعي  
ونبض فؤادي..... إلى نور عيني ومبتغى أمالي... " أمي الحبيبة "  
إلى " والدي الكريم " رحمات ربي عليه  
إلى من تحمل أعنيهم ذكريات طفولتي إلى سندي في الحياة إلى الذين تشد بيهم الأزار إخوتي  
أسماء - كريمة - حليلة - موسى - يوسف - محمد حفظهم الله  
إلى البراءة و الطهارة..... أبناء إخوتي وليد - رتيل - وتين - مريم - رحيل - شهيناز  
إلى من عملت معي بكد بغية إتمام هذا العمل إلى من اكتسبت بوجودها محبة لا حدود لها حبيبتي  
" غرياني نجمة " والى رفيقتاي التي شاركن معي اياما لا تنسى في الاقامة الجامعية " بثينة وشهرة "  
و إلى كل من نساه قلبي و سقط منه سهوا

ساسية فرجاني

## الإهداء

إلى من كلله الله بالهَيْبَة والوقار ... إلى من علمني العطاء بدون انتظار... إلى من أحمل أسمه بكل افتخار

أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار ....أبي

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني.... إلى بسمه الحياة وسر الوجود إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب ..أمي

إلى أختي رُققاء دربي وهذه الحياة بدونكم لاشيء معكم أكون أنا وبدونكم أكون مثل أي شيء .. في نهاية مشواري أريد أن أشكركم على مواقفكم النبيلة إلى من تطلعتم لنجاح بنظرات الأمل...

إلى من يحملون في عونهم ذكريات طفولتي وشبابي..... إلى من ضاقت السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي... شهر زاد - بثينة - فراح - نصيرة - جميلة - سلاف - مروة - وفاء - شيماء - سارة- حورية - سعاد - رقية - جمعة.

إلى ملائكتي وبهجة عمري وحلاوة أيامي..... إلى البراءة والطهارة ..... أبناء اخوتي

إلى زميلتي التي حملت معي مشعل هذا العمل المتواضع.... فرجاني ساسية

إلى كافة طلبة فيزياء المواد دفعة 2022

نجمة غرياني

## الشكر و العرفان

بسم الله الرحمن الرحيم

اللهم صلي و سلم على سيدنا و رسولنا محمد خير البشرية و خاتم الأنبياء و المرسلين و على آله و صحبه و من اتبعه إلى يوم الدين تسليما كثيرا.

الحمد و الشكر أولا و أخرا لله فاطر السموات و الأرض رب كل شيء و مليكه الذي أوصلني لهذا المستوى المتقدم من العلم، الذي طالما دعوته فستجاب دعواتي و أستخرته فأرشدني إلى الدرب الصحيح، الذي كان معي في كل خطوة أتقدم بها في هذا العمل، أمدني بقوة الصبر و العزيمة لتغلب على حاجز اليأس و وفقت بفضلله العظيم في إتمام هذه المذكرة.

أتقدم و بكل معاني التقدير و الإحترام بالشكر للأستاذة **بلعكروم كريمة** لتفضلها بالإشراف على هذا العمل، التي كانت معي و أعطتني من وقتها و رافقتني إلى آخر نقطة في إنجاز هاته المذكرة كما لا ننسى الأستاذة المساعدة **بن الشيخ راضية**.

أتقدم بوافر الشكر و العرفان للأستاذة **غرياني رشيد** أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة بقبول ترؤس لجنة مناقشتي و الأستاذة **بعطوش منى** عضوا ممتحنا في لجنة مناقشتي، الشكر لكل أساتذتي من الإبتدائي إلي الجامعة.

شكرا و بكل معنى تحمله هاته الكلمة بين طياتها لعائلتي من الكبير إلى الصغير و أتقدم أيضا بالشكر و العرفان لكل زملائي رفيات دربي و عملي، الشكر لكل من ساعدني و لو بمجرد السؤال عن أحوالي في إنجاز هاته المذكرة أنتم في القلب.

الصفحة	العنوان
	اهداء
	اهداء
	الشكر والعرفان
	فهرس الأشكال والجداول
	المقدمة
	<b>الفصل الأول : نظرية الكافة التابعة وبرامج المحاكاة</b>
3	I-1- مقدمة
3	I-2- معادلة شرودنجر Schrodinger
5	I-3- تقريب بورين - اوبنهايمر Born – oppenheimer
5	I-4- نظرية الدالة الوظيفية DFT
6	I-4-1- نظرية هوهنباغ وكوهن kohn- Hohenberg
7	I-4-2- معادلات كوهن - شام kohn-sham
8	I-4-3- حلول معادلة كوهن - شام
8	I-5- تقريب تبادل الوظيفي وارتباط
9	I-5-1- تقريب كثافة الموضع LDA
9	I-5-2- تقريب التدرج المعمم GGA
10	I-6- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW
10	I-6-1- طريقة الأمواج المستوية PAW
11	I-6-2- مبدأ طريقة LAPW
12	I-6-3- مبدأ طريقة FP-LAPW
12	I-7- طريقة شبه الكمون
13	I-8- برنامج المحاكاة العددية
13	I-8-1- تعريف برنامج WIEN2K:

14	WIEN2K 2-1-8-I استخدامات برنامج
15	3-8-I تعريف برنامج Siesta
16	1-3-8-I أهم الخصائص الرئيسية لبرنامج Siesta
16	2-3-8-I استخدامات برنامج Siesta
17	3-3-8-I طريقة عمل برنامج Siesta
18	4-8-I برنامج PWscf
18	1-4-8-I تعريف برنامج PWscf
18	2-4-8-I استخدامات PWscf
19	مراجع الفصل الأول
	<b>الفصل الثاني: عموميات حول المواد السبينية</b>
22	1-II تمهيد
22	1-II مركبات المواد السبينية
22	1-II السبيناال
22	2-1-II المواد السبينية
23	3--1-II المواد السبينية الأوكسيدية
24	4-1-II تصنيف بنية المواد السبينية
24	1-II-4 السبيناال العادي
24	1-II-4-2 السبيناال المعكوس
24	1-II-4-3 السبيناال المختلط
24	5-1-II مجموعات الفضاء والتماثل النقط
26	6-1-II خواص المواد السبينية
26	1-II-6-1 خاصية مغناطيسية للسبيناال
27	1-II-6-2 خاصية الإلكترونية للسبيناال
27	2-II- تطبيقات المواد السبينية

27	II-3 - نبذة عن المركب $CuCr_2Se_4$
27	مراجع فصل الثاني
	<b>فصل الثالث: مناقشة النتائج</b>
33	III- تمهيد
34	III-1 خطوات الحساب
34	III-1-1 اعداد برامج وملفات الحساب
37	III-2 الخصائص البنيوية لسيلاندر النحاس $CuCr_2Se_4$
42	III-3 الخصائص الالكترونية لسيلاندر النحاس $CuCr_2Se_4$
43	III-3-1 عصابات الطاقة
45	III-3-2 كثافة الحالة الالكترونية الكلية $CuCr_2Se_4$
45	III-3-2-1 كثافة الحالة الالكترونية الكلية لسيلاندر النحاس $CuCr_2Se_4$ باستعمال تقريب التدرج GGA-PBE
46	III-3-2-2 كثافة الحالة الالكترونية الكلية لسيلاندر النحاس $CuCr_2Se_4$ باستعمال تقريب الكثافة المحلية LDA-PBE
47	III-4 الخصائص المغناطيسية
47	III-4-1 المواد المغناطيسية
48	III-4-2 تصنيف المواد مغناطيسياً
49	III-4-3 العزوم المغناطيسية الخاصة بالمركب
50	III-5 كثافات الحالة الجزئية PDOS
50	III-5-1 كثافات الحالة الجزئية PDOS باستعمال تقريب الكثافة المحلية LDA-CA لسيلاندر النحاس $CuCr_2Se_4$
52	III-5-2 كثافات الحالة الجزئية PDOS باستعمال تقريب الكثافة المحلية LDA-CA لسيلاندر النحاس $CuCr_2Se_4$
	مراجع الفصل الثالث

## قائمة الاشكال

الصفحة	محتوى الشكل	رقم الشكل
8	حل معادلة كوهن- شام	(1-I)
10	كمون MT	(1-I)
15	بنية البرنامج WIEN2K	(1-I)
36	ملف الادخال لسيلند النحاس $CuCr_2Se_4.fdf$ في برنامج ال SIESTA	(1- III)
38	مركب سيليند النحاس في الطور المكعب	(2- III)
44	حزم الطاقة والإلكترونات في أنواع مختلفة من المواد: العازل وشبه الموصل والموصل،	(3- III)
44	حزم عصابات الطاقة لسيليند النحاس بتقريب التدرج المعمم وتقريب الكثافة المحلية	(1-3- III)
44	كثافة الحالة الكلية للمركب $CuCr_2Se_4$ بتقريب الكثافة المحلية LDA-CA	(4- III)
45	كثافة الحالة الكلية للمركب $CuCr_2Se_4$ بتقريب التدرج المعمم	(5- III)
46	كثافة الحالة الكلية للمركب $CuCr_2Se_4$ بتقريب LDA	(6- III)
51	كثافة الحالة الكلية للذرة Cu بتقريب التدرج المعمم GGA	(7- III)
51	كثافة الحالة الكلية للذرة Se بتقريب التدرج المعمم GGA	(8-III)



52	كثافة الحالة الكلية للذرة Cr بتقريب التدرج المعمم GGA	(9-III)
53	كثافات الحالة الجزئية PDOS باستعمال تقريب الكثافة المحلية LDA-CA لسيليند النحاس Cu	( 10-III )
53	كثافات الحالة الجزئية PDOS باستعمال تقريب الكثافة المحلية LDA-CA لسيليند النحاس Cr	( 11-III )
54	كثافات الحالة الجزئية PDOS باستعمال تقريب الكثافة المحلية LDA-CA لسيليند النحاس Se	(12-III )

## قائمة الجداول

الصفحة	محتوى الجدول	رقم الجدول
25	يمثل إحدائيات مواقع ثمانية السطوح ورباعية السطوح الكاتيونيوالأنيونية في هيكل الاسينيل	(1- II)
38	إحدائيات المركب $CuCr_2Se_4$ باستخدام برنامج Vesta	(1- III)
39	احدائيات مركب سيلند النحاس الاكثر استقرارا التي توافق اقل قيمة للطاقة	(2- III)
42	يوضح نتائج ثابت الشبكة البلورية و حجم الخلية بتقريب التدرج المعمم و تقريب الكثافة المحلية مقارنة مع نتائج تجريبية (تحسين البنية البلورية ثابت الشبكة البلورية)	(3- III)
49	قيم القابلية المغناطيسية لبعض المواد المغناطيسية	(4- III)
50	العزوم المغناطيسية الخاصة بالمركب	(5- III)

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

تلعب فيزياء المواد في وقتنا الحاضر دورا رئيسيا في التطبيقات التكنولوجية، لذا فهي تشكل مجالا واسعا بحيث ينشط عدد كبير من الباحثين التجريبيين و النظريين . فمعظم الدراسات التاريخية تبين أن الإنسان قديما استعمل المواد السبينية كمادة أساسية في تصنيع الأحجار الكريمة ( المجوهرات ) والياقوتات الحمراء السبينية المتواجدة في رمال سيرلانكا و مدغشقر .ومن أهم المواد التي أعطت بعدا التي جذبت الباحثين  $AB_2X_4$  آخر للتطور التكنولوجي هي المواد السبينية ذات الصيغة الكيميائية لاملاكها بنية كيميائية وخصائص فيزيائية تميزها عن المعادن و السبائك، حيث احتلت مكانة كبيرة نظرا لتطبيقاتها في عديد من المجالات التكنولوجية المختلفة، هذا ما أدى إلى ظهور الكثير من الدراسات و الأبحاث التجريبية.

و النظرية التي توجهت نحو دراسة و تطوير المواد السبينية. هذا الاهتمام المتزايد أدى إلى توسع مجالات استعمالها خاصة في التكنولوجيات الحديثة، حيث إقتحمت منتجاتها مختلف الميادين الصناعية التي لا تغطيها المعادن و سبائكها مثل إستعمالها لعدة تطبيقات تكنولوجية محتملة في مجال الجيوفيزياء و المغناطيسية و الكهروحرارية و فائقة الناقلية والتحفيز والبيئة . و استنادا لهذا المفهوم في التصنيع

فإحدى أهم و أبسط تصنيفات المواد السبينية هي المواد السبينية سيلاند النحاس  $CuCr_2Se_4$ .

من أهم المواد التي أعطت بعدا آخر للتطور التكنولوجي هي المواد السبينية ذات الصيغة الكيميائية  $(AB_2X_4)$  التي جذبت الباحثين لاملاكها بنية كيميائية وخصائص فيزيائية مهمة حيث احتلت أهمية كبيرة نظرا لتطبيقاتها في عديد من المجالات التكنولوجية المختلفة.

من خلال هذا العمل قمنا بمساهمة نظرية لدراسة الخصائص للمركب سيلاند النحاس ( $CuCr_2Se_4$ ) ، حيث تقوم هذه الدراسة باستخدام برنامج SIESTA الذي يعمل وفق نظام Linux المدرج في إطار نظرية دالية الكثافة ( DFT ) ، معتمدين على تقريب التدرج المعمم ( GGA ) وتقريب كثافة الموضع ( LDA ) تم تقسيم هذه الدراسة إلى ثلاث فصول:

- **الفصل الأول:** تطرقنا إلى الجانب النظري المتعلق بهذا العمل ، حيث تناولنا فيه ملخص حول نظرية دالية الكثافة ( DFT ) ، والتطرق لمفهوم برنامج PWscf , Wien2k , Siesta ، وأهم استخداماتهم.

- **الفصل الثاني:** عرفنا عائلة المواد السبينالية التي ينتمي إليها المركب المدروس ( $CuCr_2Se_4$ ) حيث تعتبر من أهم المواد التكنولوجية والتقنية، وذلك بما تتمتع بيه من خصائص مما جعلتها أساس الصناعة مع ذكر أهم خصائصها وتطبيقاتها.

- **الفصل الثالث:** عرضنا تحليل ومناقشة النتائج المتحصل عليها من الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية (كثافة الحالات ، عصابات الطاقة).... للمركب ( $CuCr_2Se_4$ ).

وأخيرا نختتم هذا العمل بخلاصة عامة تشمل في هذا الفصل نعرض مختلف النتائج المتحصل عليها وهي : الخواص البنيوية، والإلكترونية، والمغناطيسية ، ثم قمنا بتفسيرها ومقارنتها ببعض الأعمال النظرية والتجريبية المتوفرة.

وسوف ننهي هذه المذكرة بخلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها والأفاق المستقبلية لمركبات السبينالية.

# الفصل الأول

## نظرية الكثافة التابعية وبرامج المحاكاة

### I-1-مقدمة

من أجل معرفة الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة التي تحتوي على أنوية موجبة الشحنة وإلكترونات سالبة الشحنة التي تتفاعل كهربائيا فيما بينها (تفاعل نواة - نواة ، إلكترون - نواة ، إلكترون - إلكترون). ولهذا يكون حل المعادلة الأساسية لشرودينغر مستعصية الحل حسابيا، لذلك تستخدم نظرية الكثافة الوظيفية كوسيلة رياضية من أجل تبسيطها.

### I-2- معادلة شرودي نغر (Schrodinger):

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، يوصف نظام الجسيمات (أيونات + إلكترونات) المتفاعلة بمعادلة شرودينغر [1]:

$$H \Psi = E \Psi \dots \dots \dots (1.I)$$

حيث :

H : مؤثر لهاملتون.

$\Psi$  : دالة الموجة للنظام.

E : طاقة النظام.

مؤثر الهاملتون الكلي للحملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وعند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي ، في غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتون على الشكل التالي:

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \dots \dots \dots (2.I).$$

### 1- الطاقة الحركية للإلكترونات:

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} (\Delta_i) \dots \dots \dots (3.I)$$

حيث  $m_e$  كتلة الإلكترون.

### 2- طاقة الحركية لأنوية:

$$T_n = \sum_i \frac{p_\alpha^2}{2} = \sum_\alpha \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} (\Delta_i) \dots\dots\dots(4.I)$$

حيث  $M_\alpha$  كتلة النواة.

### 3- طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون:

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

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

### 4- طاقة التفاعل إلكترون-نواة:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} - \frac{e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} V_{e-n} = \dots\dots\dots (6.I)$$

$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$  المسافة بين الإلكترون والنواة  $\alpha$ .

### 5- طاقة التفاعل نواة-نواة:

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \dots\dots\dots(7- I)$$

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

معادلة شرودينغر في الحالة الأساسية تكون مستقلة عن الزمن.

$$H \Psi(r; R) = E \Psi(r; R) \dots\dots\dots(8.I)$$

بحيث:  $\Psi$  تمثل دالة الموجة المتعلقة بكل إحداثيات الجسيمات (أنوية + إلكترونات).

$E$  القيم الذاتية الموافقة.

تحتوي معادلة شرودينغر على متغيرا  $N_\alpha (Z+1) 3$ ، أي أن معادلة شرودينغر معقدة ومستحيلة الحل إلا

من خلال عدة تقريبات نذكر منها:



### I-3-تقريب بورن ابنهايمر (Born -Oppenheimer):

يفترض تقريب بورن ابنهايمر أن النواة ساكنة بالنسبة للإلكترون نظراً لثقل كتلتها مقارنة بكتلة

الإلكترون وبالتالي حركة الإلكترونات أسرع بكثير من حركة الأنوية [2] معناه أن:

الطاقة الحركية للأنوية معدومة  $T_{nn}$  ويؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها كثابت  $V_{nn} = CST$ . ومنه تصبح

صيغة الهاملتون الكلي للجمله على الشكل التالي:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \dots \dots \dots (9.I)$$

$H_e$  يمثل هاملتون الإلكترونات .

إذن معادلة شرودي نغر للإلكترونات هي:

$$H_e \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \dots \dots \dots (10.I)$$

لا يمكن حل هذه المعادلة بطرق رياضية المعروفة لذلك نلجأ إلى طرق أخرى منها طريقة (هارترك

فوك) التي تستخدم بكثرة في الكيمياء الكمية بحيث تعتمد على تفاعل الإلكترونات الحرة مع الأنوية،

وهي أقل دقة بالنسبة للأجسام الصلبة فنستخدم نظرية DFT الأكثر دقة [3].

### I-4 نظرية الدالة الوظيفية DFT:

هي إحدى الطرق الكمية الأكثر استعمالاً في فيزياء المواد التي من خلالها نستطيع تحديد خصائص

نظام متعدد الجسيمات (الكثافة الإلكترونية، الطاقة الكلية للنظام، المعاملات الفيزيائية والضوئية للمادة

.....).

❖ الهدف الرئيسي لنظرية الدالة الوظيفية للكثافة هو استبدال الدالة الموجية بالدالة الوظيفية ذات

ثلاثة متغيرات فقط وجعلها كقاعدة للحساب [4].

❖ مبدأ DFT هو إعادة صياغة للمسألة الكمومية وتحويلها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة [5].

❖ ظهرت الفكرة الأساسية لنظرية DFT عام 1927 على يد العالمان (توماس وفيرمي) اللذان أثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية للكثافة الإلكترونية [6].

### I-4-1- نظرية هوهنبارغ وكوهن (Hohenberg et kohn):

تتركز نظرية DFT على نظريتي هوهنبارغ وكوهن القابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة.

#### ✓ النظرية الأولى:

تعتمد نظرية الأولى على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون

خارجي  $V_{ext}(r)$ ، هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات  $\rho(r)$ .

$$E = E(\rho) \dots \dots \dots (11.I)$$

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \overline{d\vec{r}} \dots \dots \dots (12.I)$$

$$F[\rho] = T(\rho) + V_{ee}[\rho(r)] \dots \dots \dots (13.I)$$

$F[\rho]$ : دالية هوهنبارغ وكوهن في نظام متعدد الإلكترونات.

$T(\rho)$ : طاقة حركية.

$V_{ee}$ : طاقة التفاعل إلكترون - إلكترون.

#### ✓ النظرية الثانية:

برهن كل من العالمان أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية هي الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots \dots \dots (14.I)$$

حيث  $(\rho_0)$  كثافة الحالة الأساسية.

### I-4-2- معادلات كوهن - شام kohn - sham:

كتب كوهن - شام في سنة 1965 [7] كثافة الإلكترونات على شكل مجموع كثافة الجسيمات

ومن أجل الحصول على طاقة الحالة الأساسية نستعمل مبدأ التغيرات، تعطى كثافة احتمال تواجد

الشحنة ب:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (15.I)$$

• دالية الطاقة الكلية للإلكترونات:

$$E_e = T + V \dots \dots \dots (16.I)$$

حيث T طاقة الحركية للجسيمات في حالة تفاعل.

V كمون تفاعل إلكترون - إلكترون.

• طاقة هارتريفوك:

$$E_{HF}(\rho) = T_S + (V_X + V_H) \dots \dots \dots (17.I)$$

$T_S$  طاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

$V_X$  كمون تبادل الإلكترونات.

$V_H$  كمون هارترتي.

$$F_{HK} = T - T_S + T_S + V \dots \dots \dots (18.I): F_{HK} \text{ دالية} \bullet$$

$V_C$  كمون ارتباط الإلكترونات.

$V_{XC}$  دالية تبادل . ارتباط.

ومنه عبارة دالية الطاقة الكلية:

$$E(\rho) = T_S(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho) \dots \dots \dots (19. I)$$

وفي الأخير تكتب معادلة كوهن - شام للإلكترون:

$$\mathbf{H} \Psi_i(\vec{r}) = (\mathbf{T}_S + \mathbf{V}_H + \mathbf{V}_{XC} + \mathbf{V}_{ext}) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (20.I)$$

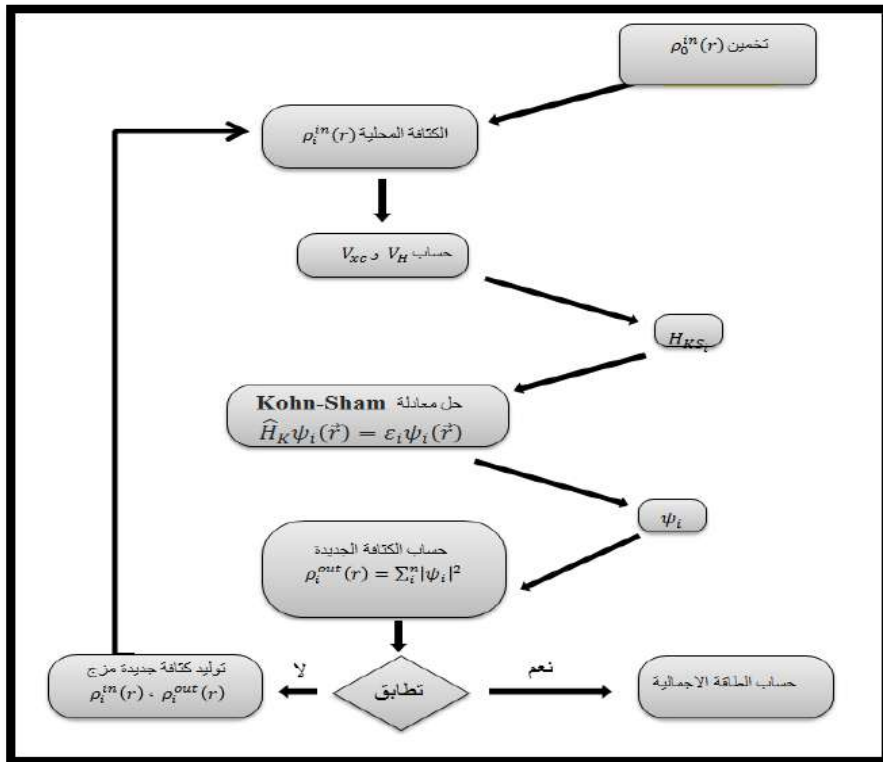
**4-I-3- حلول معادلة كوهن – شام:**

تتركز مختلف الطرق لحساب عصابات الطاقة على نظرية  $DFT$  وترتب حسب استخدامها للكثافة،

ومدرات كموّن شام [ 8 ]، وبالتالي لحل معادلة كوهن – شام يتطلب اختيار الأساس  $C_{ij}$  والتعبير عن

دالة الموجة الأساسية بالشكل التالي:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (21.I)$$



الشكل 1-I- حل معادلة كوهن – شام

**5-I- تقريب تبادلي الوظيفي وارتباط:**

لا توجد عبارة رياضية محددة لدالية تبادلي-ارتباط  $[ \rho ] E_{xc}$  لأن ليس لها قيمة مضبوطة ولمعالجة

كمون تبادلي-ارتباط تستخدم تقريبي الكثافة المحلية LDA وGGA .

**I-5-1- تقريب كثافة الموضع LDA :**

اقترح كوهن- شام تقريب كثافة الموضع في سنة 1965 [7] لحل مشكلة دالية تبادل . ارتباط، إلا أن الكثافة الالكترونية لغاز لا متجانس يمكن اعتبارها متجانسة موضعيا . بحيث تعطى طاقة تبادل . ارتباط :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr^3 \dots\dots\dots(22.I)$$

في حالة المواد المغناطيسية، وباستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل . ارتباط بالشكل التالي :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) dr^3 \dots\dots\dots(23.I)$$

مع العلم طاقة الكلية  $\epsilon_{xc}$  تنقسم إلى قسمين :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \dots\dots\dots (24.I)$$

حيث :

$$\epsilon_x(r) = -0.4582/r_s \text{ هي: طاقة تبادل هي:}$$

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-1/3} \text{ نصف قطر واينر سايتز [09] (نصف قطر الدائرة التي تحتوي على إلكترون واحد.)}$$

$$\epsilon_c = \frac{-0.44}{r_s+7.08} \text{ هي: طاقة ارتباط هي:}$$

**I-5-2- تقريب التدرج المعمم GGA :**

تقريب GGA هو مصحح لتقريب كثافة الموضع بحيث يأخذ بعين الاعتبار كثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  عبر تدرج الكثافة الإلكترونية  $\nabla\rho(r)$  [10] . إذن عبارة طاقة تبادل ارتباط تأخذ بالشكل التالي :

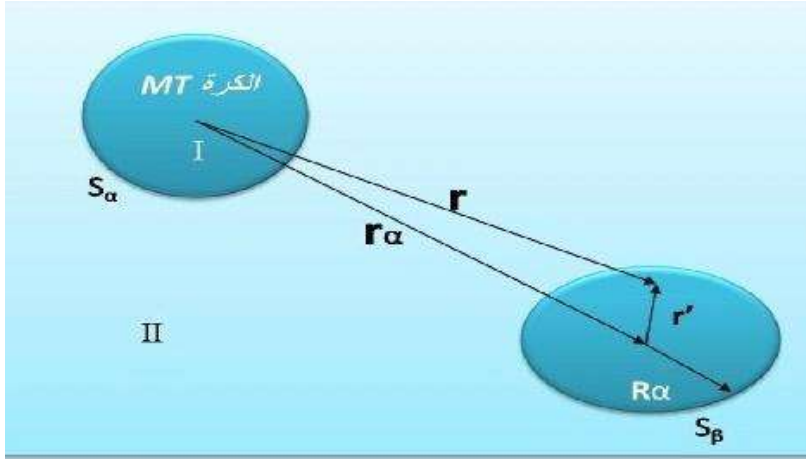
$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \dots\dots\dots(25.I)$$

## I-6 - طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW:

### I-6-1 طريقة الأمواج المستوية (PAW):

اقترح سلتر في سنة 1937 [11] هذه الطريقة من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودي نغر لإلكترون واحد ، يعتمد مبدأ طريقة الموجة المستوية على أن الإلكترونات القريبة للنواة (الإلكترونات القلبية) تتصرف تصرف النواة بينما الإلكترونات البعيدة نسبيا تتصرف مثل إلكترونات الحرة .

ولكتابة دالة الموجة للإلكترونات قام سلتر بوضع كمون ( MT ) ، والذي يقسم خلية الوحدة إلى منطقتين (الشكل I-2 ) :



الشكل (I-2): كمون MT

المنطقة I (الكرة MT): تشمل كل من الأنوية والإلكترونات شديدة الارتباط بها.

المنطقة II (المنطقة البينية): تشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث:

$r_\alpha$  يمثل نصف قطر كرة MT.

تعطى عبارة دالة وحيدة الموجة:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > r_\alpha \\ \sum_{l,m} \mathbf{A}_{lm} u_l(\mathbf{r}) Y_{lm} & \mathbf{r} < r_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(26.I)$$

$C_G$ : الدالة التوافقية الكروية.

$\Omega$ : يمثل حجم الخلية الموحدة.

$Y_{lm}, A_{lm}$ : معاملات النشر.

وفي الأخير حلول معادلة شرودي نغر تكون كالتالي:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \dots \dots \dots (27.I)$$

$E_l$ : تمثل الطاقة الخطية.

$V(r)$ : يمثل الكمون داخل الكرة.

### I- 6- 2- مبدأ طريقة LAPW :

طور العالم أندرسون طريقة LAPW لتحسين طريقة APW [12] الخاصة بالعالم سلتر، حيث أن

دالة الكرة  $u_l(r) Y_{lm}(r)$  هي عبارة عن مزيج خطي لدالة الشعاعية  $MT$

واشتقاقها  $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(r)$  بالنسبة لطاقة  $E_l$ ، الدالة  $u_l(r) Y_{lm}(r)$  تخضع لشروط التالية :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \dots \dots \dots (28.I)$$

في الحالة اللانسيية الدوال الشعاعية  $u_l(r)$  و  $\dot{u}_l(r)$  تكون مضمونة الاستمرارية أي مستمرة مع

الموجة المستوية في المنطقة البينية ، إذن تصبح دالة الموجة المستوية المتزايدة أساسية للطريقة FP-

LAPW. وتعطى عبارة دالة أساسية كالتالي :

$$\vec{\phi}(\mathbf{r}) \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} \mathbf{u}_{lm}(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{\mathbf{u}}_{lm}(\mathbf{r})] \mathbf{v}_{lm} \mathbf{r} < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G \mathbf{e}^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}} \mathbf{r} > r_0 \end{cases} \dots \dots \dots (29.I)$$

الدوال  $LAPW_S$  هي عبارة عن موجة مستوية في المنطقة البينية مثل طريقة APW، الدالة القطرية

$u_{lm}(r)$  يمكن نشرها باستعمال نشر تايلور لإيجاد الطاقة  $E_l$  المجاورة لها .

$$u_1(E, r) = u_1(E_1, r) + (E - E_1)u_1'(E_1, r) + 0(E - E_1)^2 \dots (30.I)$$

حيث  $0(E - E_1)^2$  يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي .

❖ طريقة *LAPW* تضمن الاستمرار دالة الموجة على سطح الكرة *MT* .

❖ الطريقة *FP-LAPW* تدخل الخطأ على دالة الموجية من رتبة  $(E - E_1)^2$  وأخرى على عصابات الطاقة من رتبة

### ❖ I-6-3- مبدأ طريقة *FP-LAPW* :

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل *FP-LAPW* [13] هي عبارة

عن دمج *LAPW* والكمون الكامل *FP* وكثافة الشحنات الالكترونية، بدون أي تقريب داخل الكرة

*MT* . باستعمال سلاسل فوري في المنطقة البينية تنشر المعادلة بدالة توافقية داخل الكرة *MT* :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > r_\alpha \end{cases} \dots (31.I)$$

لتعبير عن تطوير كثافة الشحن ( $\rho$ ) يكون بنفس الطريقة باستبدال  $V$  ب  $\rho$  :

$$V(\vec{\rho}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > r_\alpha \end{cases} \dots (32.I)$$

### I-7- طريقة شبه الكمون:

يعتمد مفهوم الأساسي لشبه الكمون (*pp*) على استبدال كمون كولومبي للنواة، وتأثير الإلكترونات

المرتبطة ارتباط وثيقاً بالنواة (إلكترونات القلب) بواسطة كمون أيوني فعال يؤثر على إلكترونات

التكافؤ. من خلال هذا التقريب يتم استبدال دالة الموجة  $\psi(r)$  التي تمثل إلكترونات التكافؤ بشبه



دالة الموجة  $(\vec{r})^{\psi^{PS}}$  بحيث يتم فرض المساواة  $\psi^{PS}(\vec{r}) = \psi(I)$  خارج منطقة القلب، ويتم

داخل هذه المنطقة اختيار  $\psi^{PS}(\vec{r})$  لإزالة العقدة والذبذبات الناتجة عن تعامد دوال الموجة [14].

### 8-1- برامج محاكاة العددية :

تعرف المحاكاة على أنها نموذج لنظام أو مشكلة موجودة في الواقع ، بحيث يبرمج هذا الواقع داخل الحاسوب الأتي على شكل معادلات تمثل بدقة العلاقة المتبادلة بين مكوناتها المختلفة. تعتمد برامج المحاكاة على مجموعة من النظريات وطرق الحاسوب بهدف تبسيط وتسهيل دراسة أي نظام. ومن خلال هذا الفصل سنتطرق إلى وصف عام لأهم برامج المحاكاة، التي ستعتمد عليها في دراستنا بالإضافة إلى التعرف على كيفية استخدامها لحساب مختلف خصائص الفيزيائية للمواد.

### 8-1-1- تعريف برنامج WIEN2K :

هو برنامج حسابي يسمح بدراسة خواص البلورات تم تطويره في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية في فيينا من طرف Blaha ومساعدوه (Luizz(), Schwartz [15]). كتب wien2K بلغة الفورترن (FORTRAN 90)، يعمل وفقا لنظام UNIX ، تم تطبيقه على مشاكل كبيرة مثل تدرج المجال الكهربائي [16] ، أنظمة التوصيل الفائقة لدرجات الحرارة العالية [17] و المعادن ، أسطح المعادن الانتقالية [18] ، أكاسيد غير مغناطيسية [19] وحتى جزيئات [20]. يعتمد WIEN2K على نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW). فهو يحتوي على مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة التي تعمل على إجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية تتبع الخطوات التالية [15]:

## 1 تحضير ملف البنية (case .struct) :

يتم إعداد بنية الملف **case . struct** الذي يحوي على جميع معلومات المتعلقة بالبنية البلورية

مثل الزمرة الفضائية، مواقع الذرات، ثابت الشبكة البلورية ونصف قطر الكرة **MT**.

## 2 -برنامج الإعداد (Initialisation):

- **NN**: يحدد هذا البرنامج المسافة بين الجوار الأقرب لذرات كما يساعد في إيجاد أقطار الذرات.
- **SGROUP**: هو برنامج المجموعة الفضائية يحدد الزمرة الفضائية للبنية المدروسة.
- **LASTART**: برنامج يحدد الكثافة الذرية و كيفية التعامل مع المدرات المختلفة في حساب عصابات الطاقة.
- **SYMMETRY**: يولد عمليات التناظر في الحملة ويحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات، يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة دوران الموضوعي.
- **KGEN**: يولد الشبكة **K** في منطقة بريليون الأولى.
- **DSTART**: يولد الكثافة الأولية انطلاقاً لدورة **SCF** الناتجة من الكثافة الذرية والمولدة من **LASTART**.

## 3 -إعداد دورة SCF:

يتم في هذه المرحلة حساب طاقة والكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية باستعمال البرامج

الفرعية.

**LAPW<sub>0</sub>**: يولد كمون بواسون انطلاقاً من الكثافة.

**LAPW<sub>1</sub>**: حساب عصابة التكافؤ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.

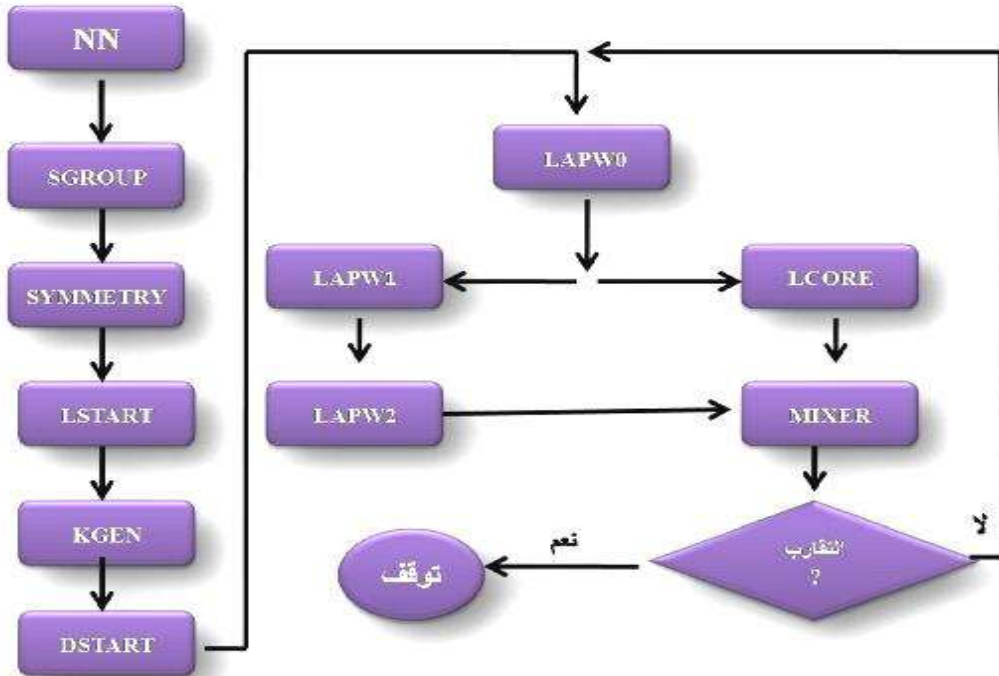
**LAPW<sub>2</sub>**: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : حساب الحالات والكثافة القلبية.

MIXER : يمزج الكثافة الداخلية و الخارجية.

### 2-1-8-I استخدامات برنامج WIEN2K:

- حساب عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فيرمي.
- تحديد الخصائص المغناطيسية، البصرية، المرنة ....
- إيجاد الكثافة الالكترونية وكثافة سبين وعوامل البنية للأشعة السينية.
- معرفة معلومات حول الطاقة الإجمالية، القوى النووية، هندسة توازن الذرات في الفضاء.
- تحديد طاقة انبعاث وامتصاص الأشعة السينية RX.
- تدرج الحقل الكهربائي



الشكل (3-I): بنية برنامج WIEN2K

### I-8-3 تعريف برنامج Siesta:

وهو اختصار:

#### Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms

وتعني المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية مع الآلاف من الذرات لإجراء حسابات الخصائص الهيكلية

والإلكترونية فعالة ومحاكاة ديناميكية جزيئية للجزيئات والمواد الصلبة ، كتب هذا البرنامج بلغة الفورتران 90

ويعمل وفقا لنظام التشغيل (LUNIX). تبع كفاءة Siesta من استخدام مجموعة أساسية من المدارات الذرية

الموضوعة بدقة ، ويمتاز بإمكانية ضبط دقته وتكلفته في نطاق واسع ، تستند حسابات هذا الرمز على نظرية

Kohn-Sham الوظيفية المتوافقة مع الكثافة الذاتية في الكثافة المحلية (LDA) أو تقريب التدرج

المعجم (GGA) [21].

### I-8-3-1 أهم الخصائص الرئيسية لبرنامج Siesta [22-23].

✓ يستخدم هذا البرنامج الكمون الزائف غير المحلي ل: ( Bylander – Kleinman) الذي تم

إنشأؤه من قبل برنامج آخر يدعى ATOM.

✓ تستخدم في هذا البرنامج طريقة Kohn-Sham القياسية للكثافة الذاتية.

✓ يعتمد هذا البرنامج في استخداماته على الشروط الحدية الدورية.

✓ يسمح هذا البرنامج بتطبيق وإجراء حسابات إما على التوازي أو التسلسل ضمن حواسيب لها

قدرة كافية.

✓ استخدام القاعدة (PAO) المحلية من كمون المدارات الذرية.

### I-8-3-2 استخدامات برنامج Siesta: تتركز أهم استخدامات Siesta في [24]:

- حساب الكثافة الإلكترونية.

- حساب الطاقة العامة للنظام المدروس.
- حساب عزم ثنائي الأقطاب.
- حساب كثافة الحالات.
- حساب مؤثر الإجهاد.
- حساب القوى الممارسة على الذرات.
- حساب بنية عصابات الطاقة.
- إجراء عمليات استرخاء للبنى، وذلك من أجل الحصول على البنى الأكثر استقراراً.
- القيام بإجراء عملية التحريك الجزئي عند درجة حرارة ثابتة.
- القيام بإجراء عملية التحريك الجزئي لثوابت الخلية الأولية.

### I-3-3-8 طريقة عمل برنامج Siesta:

يتم من خلال برنامج siesta إدخال عدة معطيات مهمة تتعلق بالنظام المدروس وهي كالتالي

[23]:

1. التعريف بالخلية الأساسية المكونة للنظام وذلك من خلال أشعة الوحدة وزوايا.
2. تعيين المواقع الذرية الابتدائية لذرات الخلية الأولية.
3. اختيار القاعدة المتعلقة بالمدار.
4. إدراج النقاط الموجودة في منطقة بريلوين الأولى والتي تعطي حلاً لمعادلة كوهن شام.
5. إدراج طاقة الشبكة والمعرفة بالشعاع  $K$  في الموجة المستوية.
6. استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA).

7. اختيار شبه الكمون المستخدم في إطار تقريب GGA بهدف حساب الكثافة

الإلكترونية عند نفس التقريب.

### I- 8-4- برنامج PWscf:

يعتبر مصطلح PWscf اختصاراً لـ: (Plane Wave Self Consistent Filde) PWscf

### I- 8-4-1- تعريف برنامج PWscf:

هو برنامج من برمجيات (Quantum Espresso) عرف لأول مرة من قبل دال كورسو [25]

(Dal Corso). يقوم هذا البرنامج بإجراء العديد من الأنواع المختلفة من الحسابات المتسقة ذاتياً للخصائص

الهيكلية والإلكترونية ضمن نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ويعتمد على طريقة الأمواج المستوية (PW) وشبه

الكمون ( $PP_S$ ) في معالجة الأنظمة البلورية كالمعادن والعوازل.

### I- 8-4-2- استخدامات PWscf [25] :

- حساب بنية النطاق الإلكتروني.
- حساب كثافة الشحنة الإلكترونية.
- إيجاد حل معادلات كوهن شام المتسقة ذاتياً التي تصف إلكترون التكافؤ التي تم إنشاؤها بواسطة الشبكة الدورية للنواة الكاذبة.
- يتم توسيع مدارات على أساس مجموعة موجات مستوية محدودة والتي تسمح بتحويل معادلات كوهن شام التفاضلية الجزئية إلى مشكلة القيمة الذاتية التي يتم حلها بواسطة التقنيات التكرارية.
- يستغل هذا برنامج قياس نقطة المجموعة من المادة الصلبة لتقليل عدد العمليات اللازمة لحساب كثافة الشحن والطاقة الإجمالية. ويسمح بحساب هذه الكميات بدراسة التركيبات

الميكلية (ثوابت الشبكة، معامل حجم، ثوابت المرنة) وخصائص ديناميكية (ترددات الفوتون في مركز النقطة).

- دراسة انتقالات الطور وتأثير الضغط على المادة الصلبة.

## مراجع الفصل الأول

- [1] بري السعدي، شهادة دكتوراه في العلوم، جامعة سطيف (2013).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [3] M. A. El khakani and M. Chaker (1993).
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge philos.Soc.24(1928)89.
- [5] L.H.Thomas, Proc. Cambridge. Philos.Soc.23 (1928) 542.
- [6] E. Fermi, Z. Phys48 (1928) 73 .
- [7] L.J.Sham, w.kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [8] S. Cottenier , Density Functional Theory and the family of (L) APW- methods : a stepbystep introduction Belguim August 6, 2004.
- [9] E. Wigner, On the interaction of electrons in Metals , Phys . Rev. 46, 1002-2011(1934).
- [10] J. P. Perdew , S. Buke and M. Emzerhof, Phys. Rev. Let.77 (1996) 3865.
- [11] J.C.Slater, Advances in Quantum chemistry1,35 (1964).
- [12] O. K . Andersen, Phys. Rev. B 12,3060 (1975).
- [13] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett.42, (1979) 662-665.
- [14] ديلمي سعاد ، شهادة دكتوراه الطور الثالث (LMD) ، جامعة محمد بوضياف بالمسيلة (09-01-2020).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H Madsen, D.Kvasnicka and J.Luitz, WIEN2K , an augmented plane – wave +local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz) Schwarz , Techn .UniversitatWienna, Austria) , 2001.ISBN 3-9501031 -1-2.
- [16] k. Schwar Z, C. Ambrosch-Draxl , and P.Blaha , Phys . Rev. B 42 , 2051 (1990).
- [17] B. Winkler, P .Blaha and K .Schwarz , Am . Mineralogist 81, 545 (1996).
- [18] B. Kohler, P. Ruggerone , S. Wike ,and M .Scheffler ,Phys .ReV . lett .74,1387 (1995).
- [19] X.-G. Wang ,W. Weiss ,Sh . k.Shaikrut dinov , M .Ritter , M .Petersen , F.Wagner, R. Schlgl , and M .Scheffler , Phys .Rev . Lett .81.1038 (1998).
- [20] B . Kohler , S.Wilke , M .Scheffler , R . Kouba and C .Ambrosch – Draxl ,Comp .Phys .Commun 94 ,31 (1996).



- [21] Jonathan C. Rienstra – Kirakofe ,Gregory S. Tschumper, and Henry F.Schaefer Chem .Rev.,102 ,(2002) , 231-282.
- [22]J. M. Soler , E.Atacho , J.D. Gale , A. García , J. Junquera and P. Ordejón, D . Sánchez-Portal ‘ the siesta method for ab ignition order – N Materials simulation . J. Phys. Condens. Matter .**14** (11) (2002).
- [23]J. L. Rivail,Elements de chimie quantique à l’usage des chimistes (InterEdition /CNRS Editions. Chap 4 (1994).
- [24] E. Artacho, J. D. Gale , A.Garcia , J. Junquera, P. O rdejon , D.Sanchez – portaland J. M Soler , " USER’S Guide " .Siesta 3.1 , univeridad Autono na de Madrid ,1996-2011
- [25] D. Corso, A pseudopotential plane waves program (pwscf) and some case studies, Lecture Notes in Chemistry. 67 (A 1996) 155-178.

# الفصل الثاني

## عموميات حول المواد السبينية

## II - تمهيد

نتطرق في هذا الفصل إلى دراسة شاملة عن المركبات السبينية بشكل عام، من خلال التعرف على هذه المواد، إكتشافاتها، أنواعها، خواصها البنيوية و الإلكترونية وتطبيقاتها المختلفة.

حظيت مركبات المواد السبينية باهتمام كبير من طرف الباحثين وذلك نظرا لما تملكه من صفات صناعية فريدة ميزتها عن غيرها من المواد ، إذ تتميز بقابلية انتقال عالية في الطيف المرئي والمتوسط، وهذا ما جعلها مرشحة في العديد من التطبيقات التكنولوجية خصوصا في مجال البصريات والالكترونيات . وعلى هذا أساس يتركز هذا

الفصل على عموميات حول مركبات المواد السبينية ، كما سنختص في الأخير على مركب  $CuCr_2Se_4$  والذي هو محل دراستنا .

## II - 1 مركبات المواد السبينية:

## II - 1-1 السبينا:

اشتق اسم " السبينا " من الكلمة اللاتينية " سبينا " التي تعني الشوكة وذلك لاحتواء البلورة  $MgAl_2O_4$  على حواف حادة [1] .

## II - 1-2 المواد السبينية:

( هي مواد صلبة بلورية معروفة منذ زمن طويل لدى علماء المعادن وكيميائي وفيزيائي spinels المواد السبينية) الذي يطابق  $MgAl_2O_4$  المادة الصلبة. أخذت عائلة المواد السبينية اسمها من اسم المركب ومعروفة من ضمن عناصر المواد السبينية وهي مواد صلبة بلورية، تحتوي على خصائص  $AB_2O_4$  الصيغة فيزيائية مختلفة : مغناطيسية ، بصرية وأشباه الموصلية و الكهروحرارية و الموصلات الفائقة [2،3] وتتميز بقابلية [المواد السبينية الأكثر انتشارا هي ذات الصيغة 4]  $[0.2-6\mu m]$  انتقال عالية في الطيف المرئي والمتوسط )

$A^{IV}B_2^{II}X_4$  و  $A^{II}B_2^{III}X_4$  الكيميائية =Si, Ge, Sn  $A^{IV}$  و =Mg, Zn,

الوجوه  $XX = O, S, Se, Te$  أما  $B^{III} = Al, Ga$  و  $B^{II} = Cd$

ترشح هذه الخواص المذكورة أنفأ المواد السبينية لعدة تطبيقات تكنولوجية محتملة في مجال الجيوفيزياء و المغناطيسية م الكهروحديدية و فائقة الناقلية و التحفيز و البيئة، مما جعل هذه المواد موضع إهتمام الكثير من الدراسات التجريبية و النظرية [11-12].

## II - 1-3 المواد السبينية الأوكسيدية:

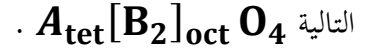
تشكل المواد السبينية الأوكسيدية مجموعة كبيرة من المركبات الخزفية (  $\sim 120$  مركب)، و لقد كانت موضع العديد من الأعمال النظرية و التحريية و بالأخص منذ أن أصبح المركب  $Al_2O_4Mg$  ذو أهمية تكنولوجية [13-14]. لقد ركزت هذه الدراسات أساساً على دراسة الخواص البنيوية [15-17]، الإلكترونية [18-20] الميكانيكية [16-19-21-24] والضوئية [25-27]، التي رشحت هذه المركبات لبعض التطبيقات التكنولوجية في الإلكترونيات الضوئية والجيوفيزياء والمغناطيسية. لقد تم تحضير هذه المواد بإستعمال العديد من طرق التحضير مثل طريقة التبخير الحراري، التليد في درجة الحرارة العالية، محلول- هلام (sol-gel)، السحق النثر المغناطيس تكون الكاتيونات A و B في المواد السبينية الأوكسيدية ذات الصيغة الكيميائية  $A B_2 O_4$  إما ثنائية التكافؤ وثلاثية التكافؤ (  $A=Cd, Mg, Mn ; B=Al, Ga, In$  ) أو ثنائية التكافؤ و رباعية التكافؤ (  $A=Si, Ge, Sn ; B=Cd, Mg, Mn, Zn$  ). يحاط الكاتيون A بأربعة أنيونات أوكسجين (O) مشكلة رباعية السطوح  $O_4A$  في حين يكون الكاتيون B محاطاً بستة أنيونات أوكسجين (O) مشكلة ثمانية السطوح  $BO_2$  [26-28]. لقد أدى الطلب المتزايد لأوكسيدات ناقلة شفافة ( TCO : Transparent Conducting Oxides ) جديدة ذات كفاءة عالية و ثمن منخفض من أجل التطبيقات التكنولوجية في مجال الأجهزة الإلكترونية، مثل الشاشات المسطحة ( flat-panel displays ) و الخلايا الشمسية [29-30]، إلى أبحاث مكثفة حول هذه المواد [31].

## II - 1-4 تصنيف بنية المواد السبينية:

يصنف السبينال استنادا إلى توزيع أيونات بين الموقعين إلى ثلاث أنواع [32،33]:

### II-1-4-1 السبينال العادي:

تتواجد أيونات ثنائية التكافؤ في المواقع الرباعية وأيونات ثلاثية التكافؤ في المواقع الثمانية ، ويكتب بالصيغة



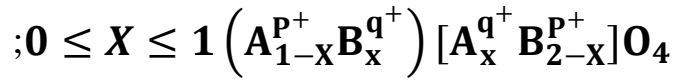
### II-1-4-2 السبينال المعكوس:

في هذا النوع تتوزع أيونات ثلاثية التكافؤ بالتساوي بين المواقع الثمانية والرباعية ، بينما أيونات ثنائية التكافؤ

تتوزع في المواقع الثمانية فقط ويكتب بالصيغة التالية  $B_{tet}[A, B]_{oct}O_4$ .

### II-1-4-3 السبينال المختلط:

في هذا النوع تتوزع الأيونات بشكل عشوائي بين المواقع الرباعية والثمانية وتكتب الصيغة العامة بشكل التالي :



تناسب المواقع الرباعية الأيونات التي نصف قطرها يقع في المجال  $(0.58 - 0.67)A^0$  ، بينما تشغل المواقع

الثمانية الأيونات التي نصف قطرها يقع في المجال  $(0.70 - 0.75)A^0$

## II - 1-4 مجموعات الفضاء والتماثل النقط :

استخدم السبينال المعدني  $O_4(Mg^{+2})_A[Al^{+3}]_B$  كمرجع لوصف بنية. ومحتوى المواقع **A** يشار إليه بين

قوسين ومحتوى المواقع **B** بين أقواس مربعة ، تتعلق إحداثيات الذرات البلورية الأولية السبينية المكعبة بالموقع

المختار لمبدأ الخلية . يتم اختيار مبدأ الخلية من نقطتان متكافئتان ، الأولى ذات تناظر نقطي  $4\bar{3}m$  وتكون في

الموقع الكاتيوني A أما الثانية ذات تناظر نقطي  $\bar{3}m$  وتكون في موقع فجوة رباعية السطوح . في حالة إختيار التناظر النقطي  $m\bar{3}$  تكون إحداثيات الذرات كالتالي :الكاتيونات A تشغل موقع فيكوف ( Wyckoff position)  $8a (1/8, 1/8, 1/8)$  والكاتيونات B يشغل موقع  $(1/2, 1/2, 1/2)$  والأيونات O تتموقع في الموقع  $(u, u, u)$  ، حيث  $32 e$  ، حيث  $u$  هي إحداثيات الداخلية للأيون X وتكون قيمتها مساوية  $u_{ideal} = 0.25$  . عند زيادة في قيمة  $u$  يقترب الأيون X من الكاتيون A من الكاتيون A في الاتجاه [111] مما يؤدي إلى زيادة حجم فجوة رباعية السطوح A ونقصان في حجم فجوة ثمانية السطوح B . أما في حالة إختيار  $4\bar{3}m$  ، تكون الإحداثيات كالتالي :  $A (0,0,0)$  ،  $B (5/8, 5/8, 5/8)$  و  $O (u, u, u)$  حيث  $u_{ideal} = 0.375$  [1] . يتم سرد هذه الإحداثيات في الجدول (1. II) .

الجدول (1 - II): يمثل إحداثيات مواقع ثمانية السطوح ورباعية السطوح

الكاتيونيوالأنيونية في هيكل الاسبينيل.

Site cristallin	Site Wyckoff	Symétrie	Coordonnées (origine en $4\bar{3}m$ )	Coordonnées (origine en $\bar{3}m$ )
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$4\bar{3}m$	0, 0, 0; 1/2, 1/4, 1/4	1/8, 1/8, 1/8; 7/8, 7/8, 7/8
Lacune tétraédrique	8b	$4\bar{3}m$	1/2, 1/2, 1/2; 3/4, 3/4, 3/4	3/8, 3/8, 3/8; 5/8, 5/8, 5/8
Site cationique octaédrique (B)	16d	$\bar{3}m$	5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8	1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 1/4, 1/4 1/4, 1/2, 1/4; 1/4, 1/4, 1/2
Lacune octaédrique	16c	$\bar{3}m$	1/8, 1/8, 1/8 ; 1/8, 3/8, 3/8 ; 3/8, 1/8, 3/8 ; 3/8, 3/8, 1/8	0, 0, 0; 0, 1/4, 1/4 1/4, 0, 1/4; 1/4, 1/4, 0
Site anionique	32e	$\bar{3}m$	$u, u, u; u, -u, -u ;$ $-u, u, -u ; -u, -u, u ;$ $1/4-u, 1/4-u, 1/4-u ;$ $1/4+u, 1/4+u, 1/4-u ;$ $1/4+u, 1/4-u, 1/4+u ;$ $1/4-u, 1/4+u, 1/4+u$	$u, u, u, -u, -u, -u ;$ $u, 1/4-u, 1/4-u ;$ $1/4-u, u, 1/4-u ;$ $1/4-u, 1/4-u, u ;$ $-u, 3/4+u, 3/4+u ;$ $3/4+u, -u, 3/4+u ;$ $3/4+u, 3/4+u, u$

## II -1-6- خواص المواد السبينية:

تتميز عائلة المواد للسبيناال بالعديد من الخواص الملائمة في المجالات التكنولوجية . تمتاز هذه المواد بصفات صناعية مرغوبة كمقاومة كيميائية في درجة حرارة عالية وفقدان كهربائي منخفض ،وبامتلاكها لنقطة انصهار عالية ، انعكاسية عالية ، صلابة عالية [1].

## II -1-6-1- خاصية مغناطيسية للسبيناال:

السيراميك المغناطيسي الحديدي ، الذي تم تصميمه في الأصل خصيصا لتجنب خسائر التي تحدث عند الترددات العالية في المواد المغناطيسية الشائعة ، عبارة عن سبيناال مختلط من الحديد و أكاسيد معدنية أخرى مختلفة [34,35] . للسبيناال فرايت له خصائص مشابهة تماما لتلك الخاصة بالمغناطيسية الحديدية أحدها المغنتيت ، كان أول مغناطيسي حديد معروف وأطلق اسمه على ظاهرة المغناطيسية . العديد من أكاسيد المغناطيسية مهمة تجاريا لها بنية الاسبينيل [36,37]. تم العثور على الأنظمة ذات بنية الإسبينيل أكثر إثارة للاهتمام لأنها توفر إمكانية إظهار مجموعة من الاضطرابات المغناطيسية والإحباط في النظام [ 38,39,40] . كانت الخواص المغناطيسية للإسبينيل موضع جدل كبير في الأبحاث [ 21,27]، وقد أظهرت العديد من الدراسات أن المركبات غير عضوية التي لها بنية لإسبينيل  $AB_2O_4$  ، قد أجهرت علماء الفيزيائيين لسنوات عديدة [ 41] ، لأن طوبولوجيا شبكة موقع B (موقع رباعي سطوح) تحبط اتجاه الشحنة وترتيب الدوران . تمت دراسة الكالوجينيدات ذات بنية لإسبينيل  $AB_2O_4$

بشكل مكثف لخصائصها الفيزيائية في العقود الماضية ، وهي تظهر مجموعة

متنوعة من الحالات الأرضية المثيرة للاهتمام ، بما في ذلك الموصلية الفائقة والمغناطيسية المضادة ، فرميون ثقيل

وترتيب الشحن [42,43] . مجموعة الخصائص المختلفة التي تظهرها نتائج لإسبينيل من تفاعلات كولوم ،

وتأثيرات المغنطة المحبطة ، وتفاعل الشبكي الإلكتروني . يمكن أن تبني الشبكة الرباعية السطوح لمواقع **B** في بنية

للسبيناك عددا كبيرا من نمط ترتيب الشحن [40] ، وتسبب الشبكة الرباعية السطوح في بنية للسبيناك إحباطا هندسيا عندما تكون الأيونات التي تشغل المواقع **B** ممغنطة .

## II - 1-6 - 2 خاصية الإلكترونية للسبيناك:

تم اكتشاف تأثير المغناطيسية العملاقة (GMR) في متعدد الطبقات المغناطيسية في عام 1986 من قبل وغرونبرغ (Grunberg) و **A** . فير (A.Fert) قد أحدث ثورة في مجال تكنولوجيا المعلومات . تعد استعمالات الإلكترونيات الدورانية (spintronique) من خلال صمامات العزم المغزلي spin على أساس تأثير **GMR** . يتكون صمام العزم المغزلي من طبقتين فيرو مغناطيسيتين يمكن تغيير قطبيتهما في وجود مجال مغناطيسي ضعيف ، بينهما طبقة رقيقة جدا معدنية غير مغناطيسية . التأثير **GMR** يجعل المقاومة الكهربائية للعينة تعتمد على اتجاه المغناطيسية ، وتكون المقاومة أعلى في حالة أن يكون اتجاه المغناطيسية في الطبقات متعاكسة ، بعكس المقاومة عندما تكون مغناطيسية الطبقات في نفس الاتجاه [44].

## II - 2 - تطبيقات المواد السبينية:

تم العثور على السبيناك في عديد من تطبيقات تحفيز (  $Co_3 - O_4$  ) الموجودة في الوضع التحفيزي وعمليات إزالة الكبريت ، وهي أيضا جزء من تكوين أطنان آلات التصوير ، والأصباغ (  $CoAl_2O_4$  - كوبالت أزرق ، والمغناطيس الطبيعي (  $Fe_3O_4$  ) وبشكل أعم حديدي (  $Fe_2O_4$  ) ، عندما تكون على شكل طبقات رقيقة وهي أشباه الموصلات التي تعتبر امتيازا للتطبيقات في العديد من الأجهزة مثل الخلايا الشمسية وشاشات العرض المسطحة ودوائر الأمان غير المرئية [37,38] وكذلك لديها تطبيقات في الجيوفيزياء [44].

## II - 3 - نبذة عن المركب $uCr_2Se_4$ :

هو مركب كيميائي ذو صيغة الكيميائية  $CuCr_2Se_4$  وهو مادة صلبة نصف ناقلة من نوع n ينتمي إلى عائلة المواد السبينية ، يتبلور وفق نمط مكعي من نمط سبيناك FCC ، له زمرة فضائية  $Fd\bar{3}m$  وثابت شبكة خلية



الأساسية  $a=10.3277\text{\AA}$  و  $Z=8$  فالصيغة العامة للمحتوى الخلية الأساسية  $\text{Cu}_8\text{Cr}_{16}\text{Se}_{32}$ ، يحدث

لهذا المركب تحولا في الطور التركيبي من بنية مكعبة ممركرة الوجوه إلى بنية رباعية السطوح وهذا ناتج عن تأثير جان

تيلر ( Jahn-Teller ) التساهمي [45].

## قائمة المراجع

- [1] علالي جمال ، مساهمة في دراسة الخواص البنيوية ،الإلكترونية ، الضوئية المرنة والترموديناميكية للمواد السبينية ( $SnX_2O_4$  ( $X = Mg, Zn, Cd$ )) ، مذكرة دكتوراه ، جامعة فرحات عباس سطيف 1 (2017) .
- [2] D.C. Johnston , H.Prakash , W.H. Zachariasen , R .Viswanathan , Mater .Res.Rull .8(1976)177.
- [3] R.W.McCallum, D.C.Johnston , C.A.Luengo , M.B.Maples, J.Low Temp , Phys.25(1976)177.
- [4] Harris , D.C. Materials for Infrared Windows and Domes SPIE Optical Engineering Press , Bellingham, (1999).
- [5] A.Boucgemadou ,Modelling Simul . Mater. Sci .Eng .16 (2008) 055007.
- [6] M.V.Nikolić, T.Ivetić,D.L.Young ,K.M.Paraskevopoulos , TT. Zobra,V.Blagojvić,P.M Nikolić,D.Vasiljević -Radović , M. M. Ristić ,Mater. Sci .Eng . B 138 (2007) 7.
- [7] J. W.Zhao, L.R.Qin ,L.D.Zhang ,Solid State Commun .141(2007)663.
- [8] W.H.Bragge ,Nature 95 (1915) 561.
- [9]S.Nishikawa, Proc .Tokyo Math .Phys .Soc. 8(1915) 199
- [10] D.W.Richerson ,Modern Ceramic Engineering Properties, and Use in Design (2ndEd.The University of Utab (1992))
- [11] G. Aliparandi ,M.A. Porfirioni ,D.Beruto Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques (Septima ,Paris (1996)).
- [12] J.Wittlinger, S.Werner, H. SchuIZ ,Acta . Crytallogr .Sect .B .Struct .Sci .54 (1998) 714.
- [13] حذامه عبد محمد \*وليلي عبد السلام محمد\* ، التوصيلية الكهربائية والقدرة الكهروحرارية والتوصيلية الحرارية في مركبات كرومات المغنيسيوم - الزنك  $Mg_{1-x}Zn_xCr_2O_4$  ،أبحاث اليرموك "سلسلة العلوم الأساسية والهندسة " ، المجلد 22 ، العدد1، 2013، ص ص 147-174، جامعة الموصل ،العراق .
- [14] الدكتور إبراهيم علي – الدكتور الأعرج ، دراسة الخواص البنيوية والحرارية للفرابت CoZn باستخدام طريقتي IR وTG- DTA ، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (34) العدد (1) 2012.
- [15] J. Flahaut, in L .Eyring, Ed . Pergamonoxford , Vol. III. Chap.6,209,(1968).
- [16] C.A. Jouenne Traité de céramique Et Matériaux Ed. Septima ,Paris (1990) .
- [17] S.M. Yunus ,H.-S. Shim ,C.-H. Lee, M.A. Asgar ,F.U. Ahmed &A.K.M . Zakaria,J.M.M.M 40 50 (2002).
- [18] J .Dorman et al, J.Phys .Condens. Matter.2,1223 (1990).
- [19] D. Fiorani et al. Phys. Rev. B 30, 1776 (1984).

- [20] J. K. Srivastava et al. Phys. Lett. A 121, 322 (1987).
- [21] P. Barahona & O. Penaa, Physica B 384, 74–77 (2006)
- [22] G.M. Kalvius, O. Hartmann, D.R. Noakes, F.E. Wagner, R. Wappling, U. Zimmermann, Ch. Baines, A. Krimmel, V. Tsurkan & A. Loidl, Physica B 592–593–(2006)
- [23] V. Eyert, K.H. Hock, S. Horn, A. Loid & P. S. Riseborough, Euro. Phys. Lett. 46 762–767 (1999)
- [24] A. Krimmel, A. Loidl, M. Klemm, S. Horn, D.V. Sheptyakov & P. Fischer, Physica B 350 e297–e299 (2004)
- [25] H. Bakrima, K. Bouslykhane, M. Hamedoun, A. Hourmatallah & N. Benzakour, J. M. M. M. 327–334 (2005)
- [26] H. Ishibashi, T. Y. Koo, Y. s. Hor, A. Borissov, Y. Horibe, P. G. Radaelli, S-W. Cheong, & V. Kiryukhin, Phys. Rev. B 66, 144424 (2002)
- [27] Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Svane, L. Petit, P. Strange, G. M. Stocks, D. Kodderitzsch, W. Hergert & H. Winter, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S5587–S5600
- [28] A. Krimmel, V. Tsurkan, D. Sheptyakov & A. Loidl, Physica B 378–380 583–584 (2006)
- [29] Y. Kamihara, M. Matoba, T. Kyomen & M. Itoh, Physica B 1120–1121 (2006)
- [30] P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, & Hiroki Ishibashi, Nature, vol. 416 (2002).
- [31] A. P. Ramirez & R. J. Cava, J. Krajewski, Nature (London) 386, 156 (1997)
- [32] P. G. Radaelli, Y. Horibe, M. J. Gutmann, H. Ishibashi, C. H. Chen, R. M. Ibberson, Y. Koyama, Y-S. Hor, V. Kiryukhin & S-W. Cheong, Nature (London) 416, 155 (2002).
- [33] Y.C. Liao, C.H. Du, F. Xu, M.J. Wang, C. Wu, Y.Y. Hsu & M.K. Wu, Physica C 369–371 (2004)
- [34] N. Buttgen et al., New J. Phys. 61, 191 (2004).
- [35] R. W. Cahn & P. Haasen, E. J. Kramer –Materials Science and Technology- Vol.3B, Ed. VCH (1994).
- [36] HANIFE TUZCUOGLU ,docteur de l'universite paris 2013
- [37] D.L. Young , H. Moutinho , Y. Yan .T. J. Coutts , J , Appl .Phys .92 (2002)310.
- [38] D. R. Rammler , T.O.Mason , D.L.Young ,T.J.Coutts,D.L.Williamson ,J. App. Phys . 90 (2001) 5979.
- [39] R .J.Hill,G.R.Craig ,G.V.Gibbs ,Phys .Chem.Minerals 4 (1976) 317.
- [40] Y.M.Chiang ,W .D.Kingery , J.AM. Ceram.Soc .72 (1989) 271.

[41] م. أريج يوسف \* أ.د. رياض طلي ، تحديد خصائص البنيوية للمركب  $CuCr_2O_4$  ، مجلة جامعة البعث – المجلد 39-العدد3-2017.

- [42] UNIVERSITY of CALIFORNIA Santa Baraba , Magnetostructural and magnetodielectric coupling in spinel oxides , A Dissertation submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree , Doctor of philosophy in Materials by Moure ChemurgorKemei , September 2014
- [43] Electronic Structure and Magnetic Properties of Spinel  $\text{LiCr}_2\text{O}_4$ : A GGA\_ U Study  
Min Feng, Xue-wei Cao, Aria Yang, XuZuo, Carmine Vittoria *Life Fellow, IEEE*, and Vincent G. Harris, *Fellow, IEEE*
- [44] Fully relativistic spin-polarized LMTO calculations of the magneto-optical Kerr effect of *d* and *f* ferromagnetic materials. I. Chromium spinel chalcogenides  
V. N. Antonov,\* V. P. Antropov, and B. N. Harmon, A. N. Yaresko and A. Ya. Perlov
- [45] Ferromagnetism in metallic chalcospinels  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  and  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$   
T. Saha-Dasgupta, Molly De Raychaudhury, and D. D. Sarma

# الفصل الثالث

## مناقشة النتائج

## III- تمهيد

تشمل مركبات السبزال مجموعة متنوعة من العناصر الجذابة وهذا لما تمتلكه من خصائص فيزيائية مهمة مثل الترتيب المغناطيسي [1] ، ، والموصلية الفائقة [4]. لديها العديد من التطبيقات التكنولوجية. الصيغة العامة سيلينيدات نحاس السبزال هو  $AB_2X_4$ ، حيث A و B هما معادن انتقالية و X هو الكالكوجين [5]. تحتوي سيلينيدات السبزال على مجموعة متنوعة من الخصائص الكهربائية والمغناطيسية مثل المغناطيسية والمغناطيسية المضادة [6].

ان مركب سيلينيد النحاس  $CuCr_2Se_4$  له طبيعة ذات هيكل مكعب حيث تحتل ذرات النحاس مواقع A (رباعي الوجوه) وتحتل ذرات Cr مواقع B (ثمانية الوجوه) [4]. ان هذا المركب مثل العديد من مركبات السبزال التي يحدث لها تغير في الطور بفعل تأثير مفعول جون تير [5] الحالة الإلكترونية فيه غير مستقرة وستخضع لتشويه شكل نظام التناظر. والجدير بالذكر أن مركبات السبزال لعبت دورًا مهمًا في إدراك أهمية تأثير JT في أكاسيد المعادن الانتقالية [7].

سنعرض في هذا الفصل النتائج النظرية المتمثلة في تحديد اهم الخصائص الفيزيائية لسيلينيد النحاس في الطور المكعب المركز الاوجه CFC حيث سنعرض مايلي :

1- اهم طرق وخطوات الحساب باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT باستعمال الكمونات الزائفة PAO المدججة في برنامج المحاكاة SIESTA code .

2- سنعرض ايضا اهم الخصائص البنيوية لسيلينيد النحاس  $CuCr_2Se_4$ .

3- الخصائص الالكترونية المتمثلة في كثافات الحالة الكلية وعصابات الطاقة .

4- الخصائص المغناطيسية من خلال كثافات الحالة الجزئية .

### III-1 خطوات الحساب

تعتمد هذه الدراسة النظرية على طريقة Ab-initio باستعمال برامج المحاكاة) من اجل تحديد مختلف الخصائص الفيزيائية لمركب السيينال مثل مركب سيليند النحاس ذو صيغة  $CuCr_2Se_4$  نلجأ إلى استخدام نظرية دالية الكثافة DFT المدججة في برنامج SIESTA .

اولا: نشير الى هذا النوع من البرامج يستعمل طريقة شبه الكمون (الكمون الزائف) وهي طريقة التي تعتمد على تفاعل الكترولونات التكافو فقط مع الذرات وهذه الطريقة (الكمونات الزائفة) مصممة من اجل تبسيط الحسابات (طاقة المركبات المتعددة الالكترولونات ) بحيث يتم تصغير النظام وتبسيطه وهي طريقة سريعة مقارنة مع طرق وبرامج أخرى يتم فيها استخدام كل الكمولونات .

### III -1-1 اعداد برامج وملفات الحساب

#### أ - اعداد برنامج Siesta :

- 1 - ينبغي أن يكون برنامج siesta code مثبتا في نظام التشغيل Unix.
- 2 - ندخل إلى Home الخاص بالمستخدم نبحث عن برنامج Siesta وناخذ نسخة من برنامج Siesta ونقوم بانشاء ملف نسميه  $AB_2X_4$  نضع فيه نسخة من برنامج Siesta بنفس النسخة التي تم تحميلها

#### ب- إعداد ملفات الحساب :

- 1/ ننشئ ملفات للكمونات الزائفة المكونة للمركب عددها 3 يحمل 3 انواع من الذرات الموجودة في  $CuCr_2Se_4$  لدينا ثلاث انواع من الذرات أي تنسخ داخل الملف  $AB_2X_4$  ثلاث ملفات وهي:

Cr.psf

Cu. psf

Se.psf

psf. اسم الذرة

وتكون اما تقريب (GGA-PBE) بتقريب (LDA-CA) وهذه الملفات تحملها من واجهة برنامج Siesta  
/2 ننشئ ملف **CuCr<sub>7</sub>Se<sub>4</sub>. fdf** يحتوي هذا الملف على المعلومات التي تخص المركب CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>  
المتتمثلة في نوع الذرات وعددها في الخلية واحداثيات كل ذرة انظر الشكل (III-1)



```

SystemLabel      CuCr2Se4      # Short name for naming files ← اسم المركب
NumberOfAtoms    56          # Number of atoms ← عدد الذرات في الخلية
NumberOfSpecies  3          # Number of species ← عدد انواع الذرات في المركب

%block Chemical_Species_Label
1 29 Cu
2 24 Cr
3 34 Se
%endblock Chemical_Species_Label } عدد الكترونات الذرة

LatticeConstant 10.27 Ang ← ثابت الخلية

%block LatticeParameters
1. 1. 1. 90. 90. 90. ← الزوايا
%endblock LatticeParameters

AtomicCoordinatesFormat NotScaledCartesianAng } احداثيات الذرات

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

MeshCutoff      150 Ry ← طاقة القطع
PAO.BasisSize   DZP
MaxSCFIterations 1000 ← عدد دورات حلقة scf
DM.Tolerance    5.d-4 ← تقريب الطاقة
DM.MixingWeight 0.05
XC.authors      PBE ← اسماء مؤلفين التقريب
XC.functional   GGA ← تقريب التدرج المعمم

%block ProjectedDensityOfStates
-40.00 30.00 0.500 500 eV
%endblock ProjectedDensityOfStates
%block k_grid_Monkhorst_Pack
9 0 0 0.
0 3 0 0.
0 0 3 0.
%endblock k_grid_Monkhorst_Pack
%block BandLines
1 0.0 0.0 0.0 \Gamma
30 0.5 0.0 0.0 \X
30 0.5 0.5 0.0 \M
30 0.0 0.0 0.5 \Z
20 0.5 0.0 0.5 \R
20 0.5 0.5 0.5 \A
30 0.0 0.0 0.0 \Gamma
%endblock BandLines } التعلية المستخدمة لحساب مصابات الطاقة

SaveElectrostaticPotential .true.
SaveTotalPotential .true.
WriteCoordXmol .false.
SpinPolarized .true.
LongOutput .true.
WriteKpoints .false. } تعليمات حساب الخصائص الفيزيائية
    
```

الشكل ( III-1) : ملف الادخال لسيلند النحاس  $CuCr_2Se_4.fdf$  في برنامج ال SIESTA

كذلك يحتوي ملف CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. fdf بليمانات أو الأوامر التي من تمكنا من التوصل إلى طبيعة

الخصائص الفيزيائية للمركب .

في مذكرتنا هذه سنعرض من خلال الشكل (III-1) ملف (CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>.fdf) الذي قمنا باعداده وتهيئته من خلال هذا الشكل الى نوع كل التعليمات المعده .

بعد وضع ال 5 ملفات في الملف AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> نذهب الى واجهة تشغيل الحساب المسماة ( Terminale ) ثم نقوم باعطاء الاوامر للحساب .

./siesta<AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>.fdf>AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>.Out

**ج- تحسين الخلية :** تم تحسين مثل هذه المركبات السبيلية ذات الصيغة AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> هيئت قيمة طاقة

القطع بادخال القيمة : RMTxkmax =Ecutoff=100 Ry

ادخال قيم النقاط العالية التناظر 9.3.3 .

**III - 2 الخصائص البنيوية لسيلاند النحاس CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> :** يتبلور مركب CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> في بنية

مكعبة ممرزة الوجوه الشكل (3-2) ضمن مجموعة الفضاء Fd3 m (227) (CFC) عند درجة الحرارة

الغرفة. تحتوي خلية الوحدة 56 ذرة منها 16 ذرة من النحاس Cu موضوعة في اجداثيات

(1/2, 1/2, 1/2), و 8b Cr من ذرات الكروم موضوعة في المواضع (1/8, 1/8, 1/8). كذا

اجداثيات (0.254, 0.254 , 0.254) التي تتواجد في المواضع Se حسب احداثيات الفيكوف الموضحة

في الجدول (3-1) . يعتمد برنامج على استخدام اشباه الكمونات او مايسمى بالكمونات الزائفة لذا فانه

يستخدم الكترونات التكافؤ في التفاعل والكترونات التكافؤ في سيليند النحاس للذرات المكونة للمركب يعطى

توزيعها الالكتروني كالتالي :

29Cu : 3 S<sup>2</sup> 3 p<sup>6</sup> 3 d<sup>10</sup>

24Cr : 3 S<sup>2</sup> 3 P<sup>6</sup> 3 d<sup>9</sup>

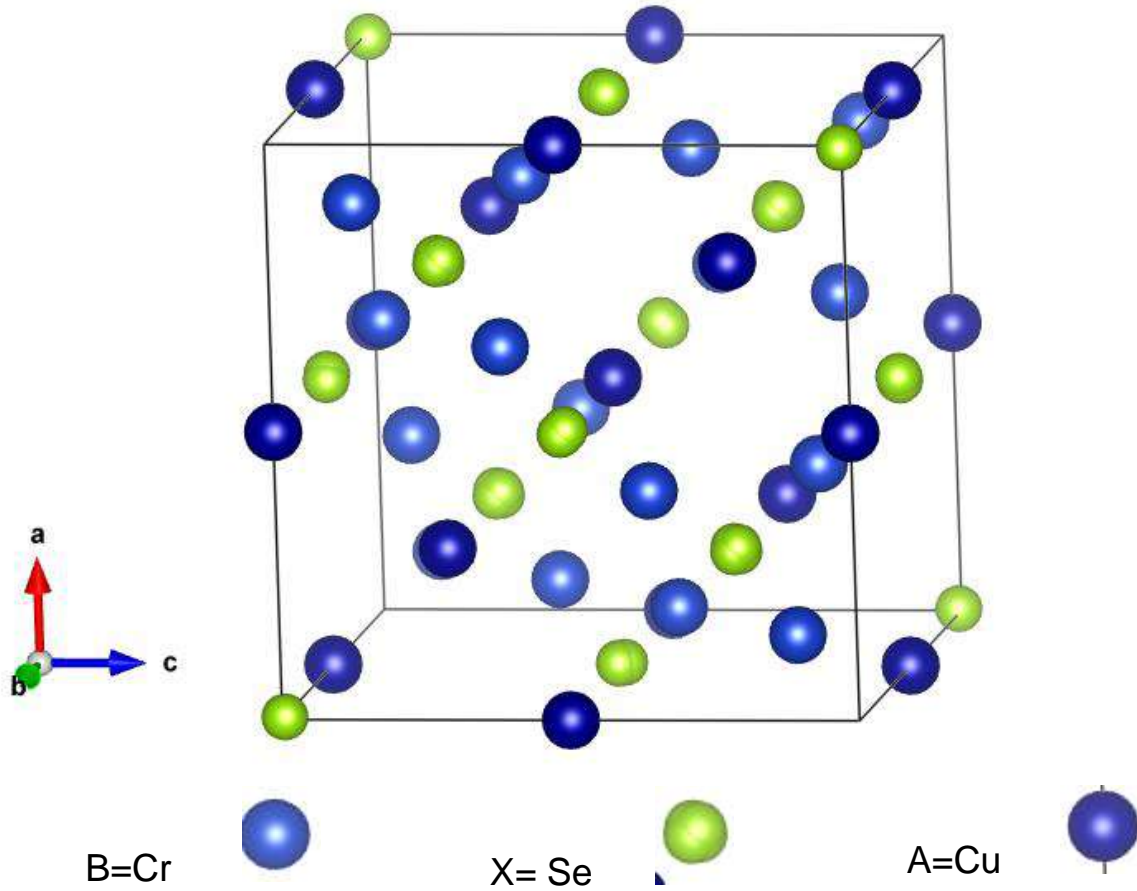
34Se:3d<sup>10</sup>4 S<sup>2</sup> 4 P<sup>4</sup>

الجدول (III-1) إحصائيات المركب  $CuCr_2Se_4$  باستخدام برنامج Vesta

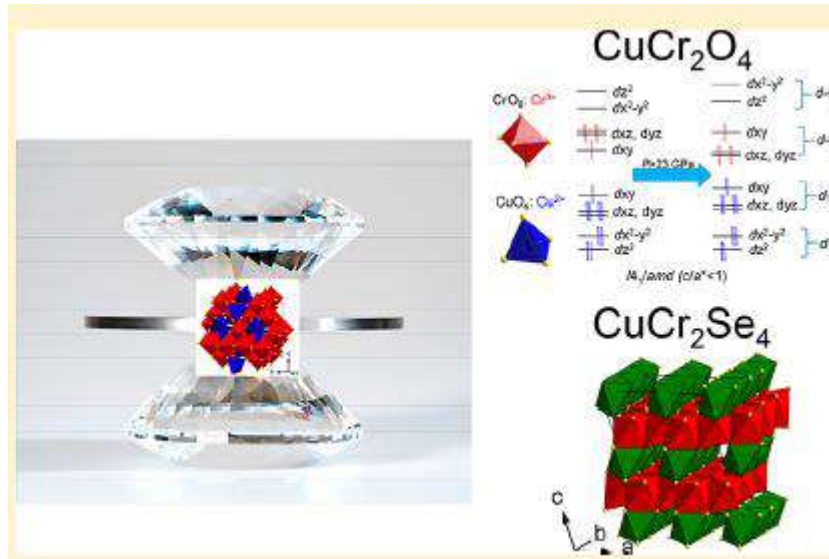
a	b	c	alpha	beta	gamma				
10.32700	10.32700	10.32700	90.0000	90.0000	90.0000				
Unit-cell volume = 1101.342728 Å <sup>3</sup>									
Structure parameters									
		x	y	z	Occ.	B	Site	Sym.	
1	Cu	XX	0.12500	0.12500	0.12500	1.000	1.000	16c	.-3m
2	Cr	XX	0.50000	0.50000	0.50000	1.000	1.000	8b	-43m
3	Se	XX	0.25400	0.25400	0.25400	1.000	1.000	32e	.3m

Number of polygons and unique vertices on isosurface = 0 (0)  
65 atoms, 0 bonds, 0 polyhedra; CPU time = 3 ms

يظهر الشكل الموضح لمركب سيلينيد النحاس في الشكل (3-2) وهذا بعد الرجوع للنتائج التجريبية .



الشكل (III-2): مركب سيلينيد النحاس في الطور المكعب



قمنا بتحسين احداثيات الذرات لهذه الخلية وكذلك باستخدام ثابت الخلية للحصول على مركب سيلند

النحاس الاحداثيات الاكثر استقرارا التي توافق اقل قيمة للطاقة الجدول (III - 2)

الجدول (III - 2) : احداثيات مركب سيلند النحاس الاكثر استقرارا التي توافق اقل قيمة للطاقة

احداثيات فيكوف	الذرات المكونة للخلية	الاحداثيات																																																			
16c	ذرة النحاس Cu	<table border="1"> <thead> <tr> <th>x</th> <th>y</th> <th>z</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.12500</td><td>0.12500</td><td>0.12500</td></tr> <tr><td>0.87500</td><td>0.37500</td><td>0.62500</td></tr> <tr><td>0.37500</td><td>0.62500</td><td>0.87500</td></tr> <tr><td>0.62500</td><td>0.87500</td><td>0.37500</td></tr> <tr><td>0.37500</td><td>0.87500</td><td>0.62500</td></tr> <tr><td>0.87500</td><td>0.62500</td><td>0.37500</td></tr> <tr><td>0.62500</td><td>0.37500</td><td>0.87500</td></tr> <tr><td>0.12500</td><td>0.62500</td><td>0.62500</td></tr> <tr><td>0.87500</td><td>0.87500</td><td>0.12500</td></tr> <tr><td>0.37500</td><td>0.12500</td><td>0.37500</td></tr> <tr><td>0.37500</td><td>0.37500</td><td>0.12500</td></tr> <tr><td>0.87500</td><td>0.12500</td><td>0.87500</td></tr> <tr><td>0.62500</td><td>0.12500</td><td>0.62500</td></tr> <tr><td>0.12500</td><td>0.87500</td><td>0.87500</td></tr> <tr><td>0.12500</td><td>0.37500</td><td>0.37500</td></tr> <tr><td>0.62500</td><td>0.62500</td><td>0.12500</td></tr> </tbody> </table>	x	y	z	0.12500	0.12500	0.12500	0.87500	0.37500	0.62500	0.37500	0.62500	0.87500	0.62500	0.87500	0.37500	0.37500	0.87500	0.62500	0.87500	0.62500	0.37500	0.62500	0.37500	0.87500	0.12500	0.62500	0.62500	0.87500	0.87500	0.12500	0.37500	0.12500	0.37500	0.37500	0.37500	0.12500	0.87500	0.12500	0.87500	0.62500	0.12500	0.62500	0.12500	0.87500	0.87500	0.12500	0.37500	0.37500	0.62500	0.62500	0.12500
		x	y	z																																																	
		0.12500	0.12500	0.12500																																																	
		0.87500	0.37500	0.62500																																																	
		0.37500	0.62500	0.87500																																																	
		0.62500	0.87500	0.37500																																																	
		0.37500	0.87500	0.62500																																																	
		0.87500	0.62500	0.37500																																																	
		0.62500	0.37500	0.87500																																																	
		0.12500	0.62500	0.62500																																																	
		0.87500	0.87500	0.12500																																																	
		0.37500	0.12500	0.37500																																																	
		0.37500	0.37500	0.12500																																																	
		0.87500	0.12500	0.87500																																																	
0.62500	0.12500	0.62500																																																			
0.12500	0.87500	0.87500																																																			
0.12500	0.37500	0.37500																																																			
0.62500	0.62500	0.12500																																																			

8b	ذرة النحاس Cr	x	y	z
		0.50000	0.50000	0.50000
		0.50000	0.00000	0.00000
		0.50000	0.00000	1.00000
		0.50000	1.00000	0.00000
		0.50000	1.00000	1.00000
		0.00000	0.00000	0.50000
		0.00000	1.00000	0.50000
		1.00000	0.00000	0.50000

احداثيات فيكوف	الذرات المكونة للخلية	الاحداثيات																																																																																																			
32e	ذرة النحاس Se	<table border="1"> <thead> <tr> <th>x</th> <th>y</th> <th>z</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0.25400</td><td>0.25400</td><td>0.25400</td></tr> <tr><td>0.74600</td><td>0.24600</td><td>0.75400</td></tr> <tr><td>0.24600</td><td>0.75400</td><td>0.74600</td></tr> <tr><td>0.75400</td><td>0.74600</td><td>0.24600</td></tr> <tr><td>0.00400</td><td>0.50400</td><td>0.49600</td></tr> <tr><td>0.99600</td><td>0.99600</td><td>0.99600</td></tr> <tr><td>0.50400</td><td>0.49600</td><td>0.00400</td></tr> <tr><td>0.49600</td><td>0.00400</td><td>0.50400</td></tr> <tr><td>0.50400</td><td>0.00400</td><td>0.49600</td></tr> <tr><td>0.00400</td><td>0.49600</td><td>0.50400</td></tr> <tr><td>0.49600</td><td>0.50400</td><td>0.00400</td></tr> <tr><td>0.24600</td><td>0.74600</td><td>0.75400</td></tr> <tr><td>0.74600</td><td>0.75400</td><td>0.24600</td></tr> <tr><td>0.75400</td><td>0.24600</td><td>0.74600</td></tr> <tr><td>0.25400</td><td>0.75400</td><td>0.75400</td></tr> <tr><td>0.74600</td><td>0.74600</td><td>0.25400</td></tr> <tr><td>0.24600</td><td>0.25400</td><td>0.24600</td></tr> <tr><td>0.00400</td><td>0.00400</td><td>0.99600</td></tr> <tr><td>0.99600</td><td>0.49600</td><td>0.49600</td></tr> <tr><td>0.50400</td><td>0.99600</td><td>0.50400</td></tr> <tr><td>0.50400</td><td>0.50400</td><td>0.99600</td></tr> <tr><td>0.00400</td><td>0.99600</td><td>0.00400</td></tr> <tr><td>0.24600</td><td>0.24600</td><td>0.25400</td></tr> <tr><td>0.74600</td><td>0.25400</td><td>0.74600</td></tr> <tr><td>0.75400</td><td>0.25400</td><td>0.75400</td></tr> <tr><td>0.25400</td><td>0.74600</td><td>0.74600</td></tr> <tr><td>0.49600</td><td>0.99600</td><td>0.49600</td></tr> <tr><td>0.99600</td><td>0.00400</td><td>0.00400</td></tr> <tr><td>0.99600</td><td>0.50400</td><td>0.50400</td></tr> <tr><td>0.25400</td><td>0.24600</td><td>0.24600</td></tr> <tr><td>0.75400</td><td>0.75400</td><td>0.25400</td></tr> <tr><td>0.49600</td><td>0.49600</td><td>0.99600</td></tr> </tbody> </table>	x	y	z	0.25400	0.25400	0.25400	0.74600	0.24600	0.75400	0.24600	0.75400	0.74600	0.75400	0.74600	0.24600	0.00400	0.50400	0.49600	0.99600	0.99600	0.99600	0.50400	0.49600	0.00400	0.49600	0.00400	0.50400	0.50400	0.00400	0.49600	0.00400	0.49600	0.50400	0.49600	0.50400	0.00400	0.24600	0.74600	0.75400	0.74600	0.75400	0.24600	0.75400	0.24600	0.74600	0.25400	0.75400	0.75400	0.74600	0.74600	0.25400	0.24600	0.25400	0.24600	0.00400	0.00400	0.99600	0.99600	0.49600	0.49600	0.50400	0.99600	0.50400	0.50400	0.50400	0.99600	0.00400	0.99600	0.00400	0.24600	0.24600	0.25400	0.74600	0.25400	0.74600	0.75400	0.25400	0.75400	0.25400	0.74600	0.74600	0.49600	0.99600	0.49600	0.99600	0.00400	0.00400	0.99600	0.50400	0.50400	0.25400	0.24600	0.24600	0.75400	0.75400	0.25400	0.49600	0.49600	0.99600
x	y	z																																																																																																			
0.25400	0.25400	0.25400																																																																																																			
0.74600	0.24600	0.75400																																																																																																			
0.24600	0.75400	0.74600																																																																																																			
0.75400	0.74600	0.24600																																																																																																			
0.00400	0.50400	0.49600																																																																																																			
0.99600	0.99600	0.99600																																																																																																			
0.50400	0.49600	0.00400																																																																																																			
0.49600	0.00400	0.50400																																																																																																			
0.50400	0.00400	0.49600																																																																																																			
0.00400	0.49600	0.50400																																																																																																			
0.49600	0.50400	0.00400																																																																																																			
0.24600	0.74600	0.75400																																																																																																			
0.74600	0.75400	0.24600																																																																																																			
0.75400	0.24600	0.74600																																																																																																			
0.25400	0.75400	0.75400																																																																																																			
0.74600	0.74600	0.25400																																																																																																			
0.24600	0.25400	0.24600																																																																																																			
0.00400	0.00400	0.99600																																																																																																			
0.99600	0.49600	0.49600																																																																																																			
0.50400	0.99600	0.50400																																																																																																			
0.50400	0.50400	0.99600																																																																																																			
0.00400	0.99600	0.00400																																																																																																			
0.24600	0.24600	0.25400																																																																																																			
0.74600	0.25400	0.74600																																																																																																			
0.75400	0.25400	0.75400																																																																																																			
0.25400	0.74600	0.74600																																																																																																			
0.49600	0.99600	0.49600																																																																																																			
0.99600	0.00400	0.00400																																																																																																			
0.99600	0.50400	0.50400																																																																																																			
0.25400	0.24600	0.24600																																																																																																			
0.75400	0.75400	0.25400																																																																																																			
0.49600	0.49600	0.99600																																																																																																			

تم تحسين البنية البلورية ثابت الشبكة البلورية الجدول (3-3) يوضح نتائج ثابت الشبكة البلورية و حجم الخلية بتقريب التدرج المعمم (GGA -PBE) و تقريب الكثافة المحلية (LDA-CA) تتفق بشكل كبير مع نتائج التجربة لم يثبت حتى يومنا هذا اي حساب نظري لسيلند النحاس لذلك قمنا بمقارنة نتائجنا مع مركبات سبينال تحمل نفس الزمرة وتتشابه كثيرا مع هذا المركب من ناحية البنية .

الجدول (III- 3) يوضح نتائج ثابت الشبكة البلورية و حجم الخلية بتقريب التدرج المعمم و تقريب الكثافة المحلية مقارنة مع نتائج تجريبية (تحسين البنية البلورية ثابت الشبكة البلورية)

Space Group الزمرة الفضائية	227/Fd-3m المكعبة الممركزة الالوجه	
المركب	سيلند النحاس CuCr2Se4	
ثابت الشبكة البلورية  a	تقريب الكثافة المحلية (LDA-CA)	تقريب التدرج المعمم (GGA -PBE)
	a = b = c = 10.56 Å (V = 1177.583616 Å <sup>3</sup> )	a = b = c = 10.41 Å (V = 1128.11192 Å <sup>3</sup> )
Expt. (13,14)	a= b = c = 10.32700 Å . (V = 1101.34728 Å <sup>3</sup> )	

### III- 3 الخصائص الالكترونية :

من أجل فهم جيد للخواص الالكترونية قمنا بتحليل البنية الالكترونية لسيلند النحاس من خلال حساب :

يتطلب فهم البنية الإلكترونية للمادة و عصابات الطاقة الإلكترونية و كثافة الحالة الكلية ( TDOS ) وكثافة الحالات والجزئية ( PDOS )، والتي تعتبر مهمة لتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين الذرات المختلفة لهذا المركب .

### III-3-1 عصابات الطاقة

في الموصلات يمتزج نطاقا التكافؤ والتوصيل، ويقع مستوى فيرمي في منطقة التمازج. عند الصفر المطلق ستكون جميع الإلكترونات أسفل طاقة فيرمي، ورغم ذلك فبعضها يكون في نطاق التوصيل، مما يجعلها توصل الكهرباء عند الصفر المطلق.

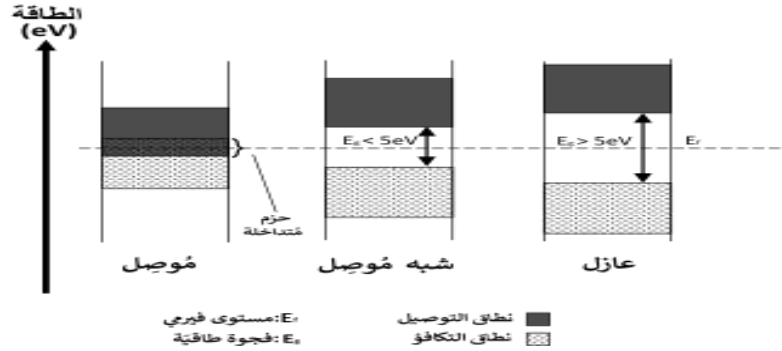
وغني عن الذكر أنها ستوصل الكهرباء عند درجات حرارة أعلى من ذلك. في أشباه الموصلات غير المطعمة يقع مستوى فيرمي في المنتصف بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل، ولا توجد إلكترونات في نطاق التوصيل عند الصفر المطلق. لكن عند ارتفاع درجة الحرارة تصعد بعض الإلكترونات إلى نطاق التوصيل وتخلي أماكنها في «نطاق التكافؤ» مخلفة ثغرات، ويزداد عدد الإلكترونات - التي تترك ثغرات بارتفاع درجة الحرارة. وهناك تصرفان للإلكترون في هذه الحالة:

عند إمداد الإلكترونات بطاقة في أشباه الموصلات، إما بواسطة رفع درجة الحرارة أو بتسليط فوتونات ذات طاقة أكبر من فجوة الطاقة. تلك خيارات غير مقبولة في أغلب التطبيقات بسبب استهلاك كثير من الطاقة الحرارية أو الطاقة الإشعاعية، زحزحة مستوى فيرمي صعودا أو نزولا لترجيح كفة إما الإلكترونات أو الثغرات.

هذه الزحزحة لا تتم برفع الحرارة وإنما تتم عن طريق التطعيم (إضافة مادة أخرى مناسبة). وكلما زاد التطعيم يتزحزح المستوى عن مكانه بدرجة أكبر. يتيح التطعيم المناسب تغيير مستوى فيرمي إلى القدر المرغوب. في العوازل، لا وجود «لإلكترونات توصيل» عند الصفر المطلق.

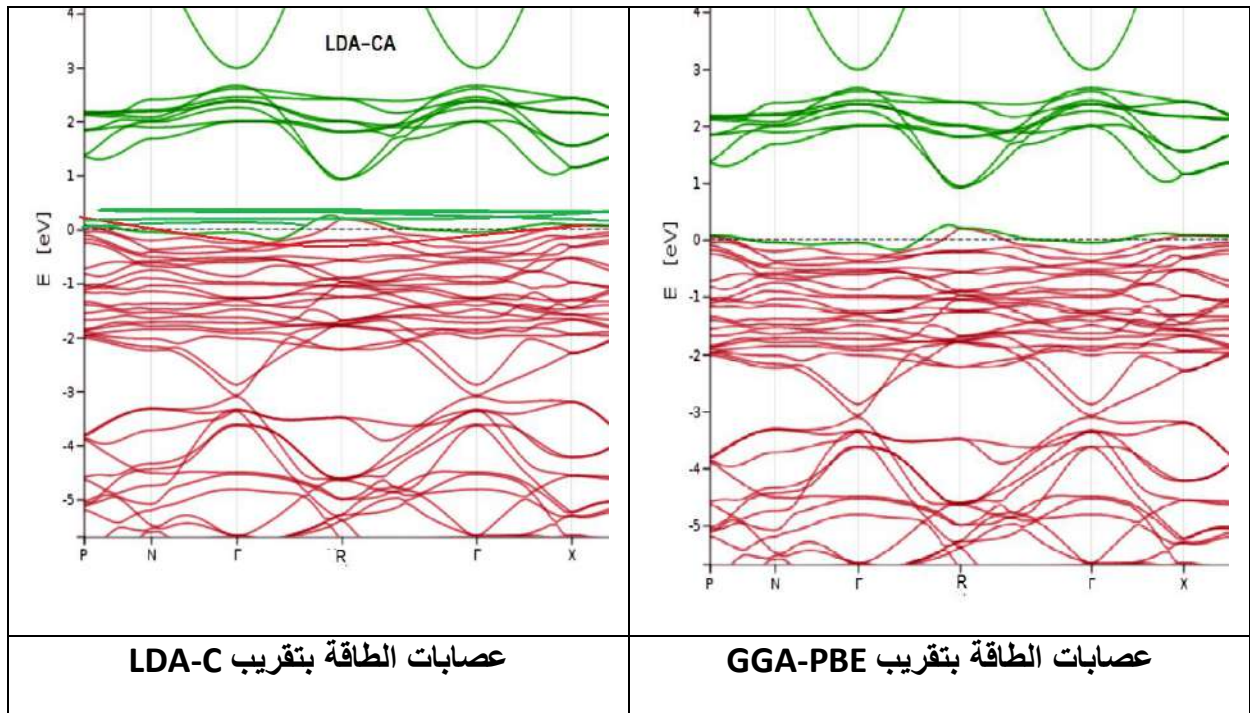


ولكن تتوجد إلكترونات توصيل عند درجات حرارة عالية. ويصبح احتمال توليد إلكترون-فجوة ممكنا، ولكن البعد بين الطبقات يكون كبيرا في العوازل. بالتالي سنحتاج إلى قدر كبير من استهلاك الطاقة ويكون الثمن مكلفا. يمثل الشكل III-3 حزم الطاقة والإلكترونات في أنواع مختلفة من المواد: العازل وشبه الموصل والموصل، ويظهر مستوى فيري في كل منها



الشكل (III-3) حزم الطاقة والإلكترونات في أنواع مختلفة من المواد: العازل وشبه الموصل

والموصل، ويظه رمستوى فيري في كل منها.



الشكل (III-3-1) : بنية عصابات الطاقة لسيليند النحاس  $CuCr_2Se_4$

يبين بنية الشكل (III-3-1) عصابات الطاقة لمركب  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  والتي تعطي منحنيات

طاقة للإلكترونات بدلالة شعاع الموجة هذه الأخيرة تكون ممثلة في الفضاء العكسي. نلاحظ من خلال

الشكل (III-3-1) وجود عصابات تقطع مستوى فيرمي وعدم وجود فجوة الطاقة وهذا يدل على ان

سيلاند النحاس خاصة معدنية

### III-3-2 كثافة الحالات الكلية ل $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ Dos :

#### III-3-2-1 كثافة الحالة الإلكترونية الكلية ل $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ باستعمال تقريب التدرج

المعمم **GGA-PBE**: يمثل الشكل (III-5) كثافة الحالة الكلية للمركب  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  ، من خلال

هذا الشكل يمكننا أن نقسم المجال الطاقى: مجال الطاقة Ry (1.54 - إلى 8.65 -) عصابة التكافؤ

وتكون كثافة الحالات مملوءة عند درجة الصفر المطلق وهذا الجزء هو المسؤول على الروابط المشكلة

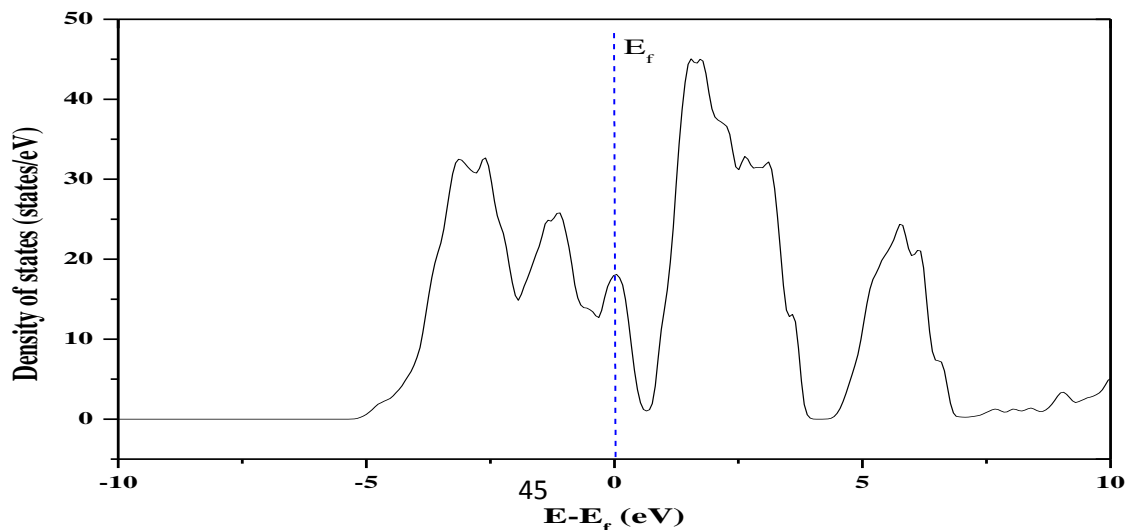
لثنائي سيلاند، ومجال الروابط المشكلة لثنائي الهيدريد، ومجال الطاقة من Ry (0.65 - إلى 8.65)

والذي يعبر عن عصابة التوصيل، حيث نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل هذه العصابة حيث كانت

قيمه مقدرة ب  $E_F = 0.14\text{Ry}$  ، وهذا دلالة على وجود إلكترونات حرة تشارك في التوصيل، حيث

كثافة الحالات غير معدومة ومن هذا نستنتج أن سيلاند النحاس المدروسة له خاصية معدنية وهذا ما

تحصلنا عليه سابقا من خلال دراسة بنية عصابات الطاقة.

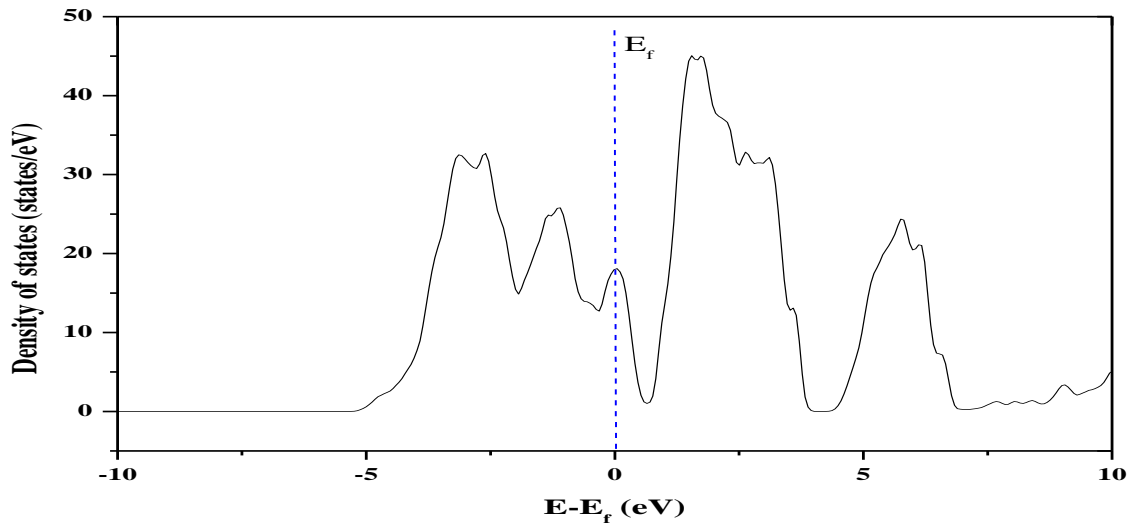


الشكل (III-5) كثافة الحالة الكلية للمركب  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  بتقريب التدرج المعمم GGA

III - 2-2-3 كثافة الحالة الإلكترونية الكلية ل  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  باستعمال تقريب

المعمم LDA:

يمثل الشكل (III-6) كثافة الحالة الكلية للمركب  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  ، من خلال هذا الشكل يمكننا أن نقسم المجال الطاقي: مجال الطاقة Ry (1.54 - إلى 8.65 -) عصابة التكافؤ وتكون كثافة الحالات مملوءة عند درجة الصفر المطلق وهذا الجزء هو المسؤول على الروابط المشكلة لثنائي سيلاند، ومجال الروابط المشكلة لثنائي الهيدريد، ومجال الطاقة من Ry (0.65 - إلى 8.65) والذي يعبر عن عصابة التوصيل، حيث نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل هذه العصابة حيث كانت قيمته مقدرة ب  $E_F = 0.14\text{Ry}$ ، وهذا دلالة على وجود إلكترونات حرة تشارك في التوصيل، حيث كثافة الحالات غير معدومة ومن هذا نستنتج أن سيلاند النحاس المدروسة له خاصية معدنية (ناقلة) وهذا ما حصلنا عليه سابقا من خلال دراسة بنية عصابات الطاقة



الشكل (III-6) كثافة الحالة الكلية للمركب  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  بتقريب LDA

### III-4 الخصائص المغناطيسية :

#### III-4-1 المواد المغناطيسية:

المواد المغناطيسية لها أهمية تكنولوجية كبيرة وذلك بفضل سلوكها و من ناحية أخرى المغناطيسية تلعب دورا مهما في وصف الخصائص الأساسية للمادة [ 9 ] .

عرف حديدية المغنطة على أنها قدرة المادة على الجذب بقوة تحت تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي ، من أجل فهم كيف أن بعض العناصر الكيميائية أو السبائك قد تمتلك هذه الخاصية يجب علينا أولا وقبل كل شيء أن نهتم بالمغناطيسية في المستوى الذري .

بالنسبة لبعض الذرات العزم المغناطيسي الذري غير معدوم تحت تأثير حقل مغناطيسي خارجي ذلك ان العزم المغناطيسي يتحرك في نفس الجهة المغناطيسية [ 10 ] ونسمي هذه الظاهرة بالبارامغناطيسية.

في الصورة الكوكبية للذرة تخضع العناصر لحركتين :

- العزم المغناطيسي الإلكتروني الناتج عن حركته حول النواة يسمى بلعزم المغناطيسي المداري  $L$  .
- العزم المغناطيسي المغزلي المسوول عن العزم السبيني  $S$ .

يكون للذرات التي طبقتها الإلكترونات ممتلئة جزئيا عزوم مغناطيسية مدارية  $L$  أو سبينية  $S$  معدومة. وفق لمكانيك

الكم يتم كتابة العزم المغناطيسي ( كمجموع عزوم مغناطيسية مدارية وسبينية ) كالتالي :

$$\vec{m} = m_0 + \vec{m}_s = -\mu_B L \vec{e} - 2\mu_B S$$

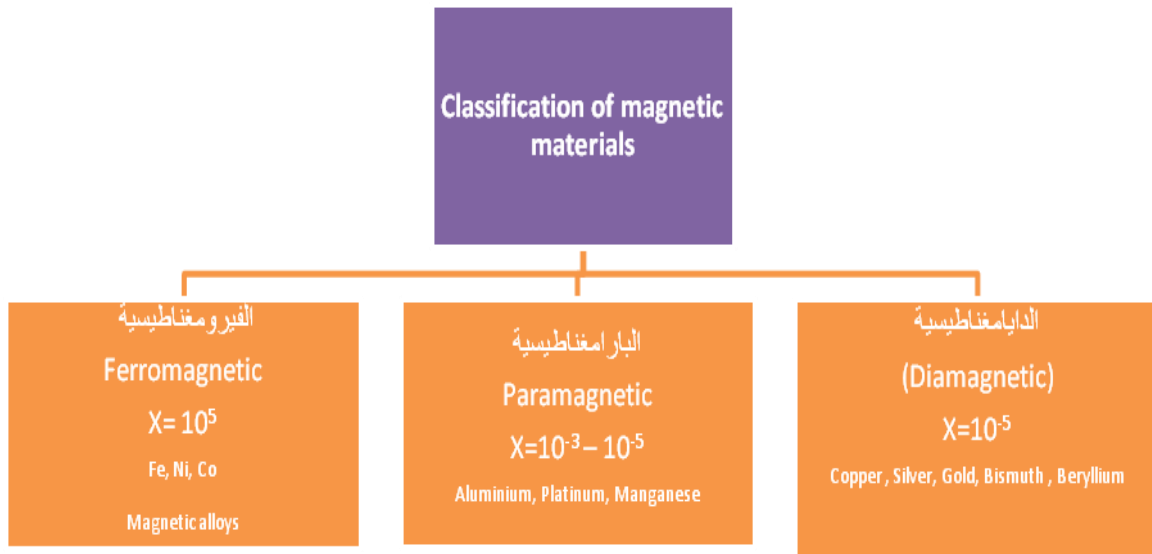
$\mu_B$  : بور ماجنيتون وهو كم العزم المغناطيسي

III -4-2 تصنيف المواد مغناطيسياً :

تم تصنيف المواد مغناطيسياً بناءً على القابلية المغناطيسية  $\chi$  الى ما يلي:

1. الدايمغناطيسية (Diamagnetic). 2. البارامغناطيسية (Paramagnetic).

3. فيرومغناطيسية (Ferromagnetic) والتي تسمى ايضاً الحديدومغناطيسية .



الجدول III-4 قيم القابلية المغناطيسية لبعض المواد المغناطيسية

الفيرومغناطيسية		البارامغناطيسية		الدايامغناطيسية	
5000	حديد نقي	+720	اكسيد الحديد	26-	الأمونيا
240	كوبلت	+40	اليورانيوم	16.6-	البرموث
150	نيكل	+26	البلاتينيوم	2.9-	الزئبق
100	فولاذ	+6.8	التنجستين	2.6-	الفضة
		+5.1	السيزيوم	2.1-	الماس
		+2.2	الألومونيوم	1.8-	الرصاص
		+1.2	الماغنسيوم	1.4-	ملح الطعام
		+0.72	الصوديوم	1-	النحاس
		+0.19	الأكسجين	0.9-	الماء

III-4-3. العزوم المغناطيسية الخاصة بالمركب  $CuCr_2Se_4$

الجدول III-5. العزوم المغناطيسية الخاصة بالمركب .

<b>CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub></b>	العزم المغناطيسي الكلي باستعمال تقريب التدرج المعمم <b>CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> GGA</b>	العزم المغناطيسي الكلي باستعمال تقريب الكثافة المحلية <b>CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> LDA</b>
<b>Expt. (14)</b>	<b>0.88<math>\mu_B</math></b>	<b>1.01<math>\mu_B</math></b>

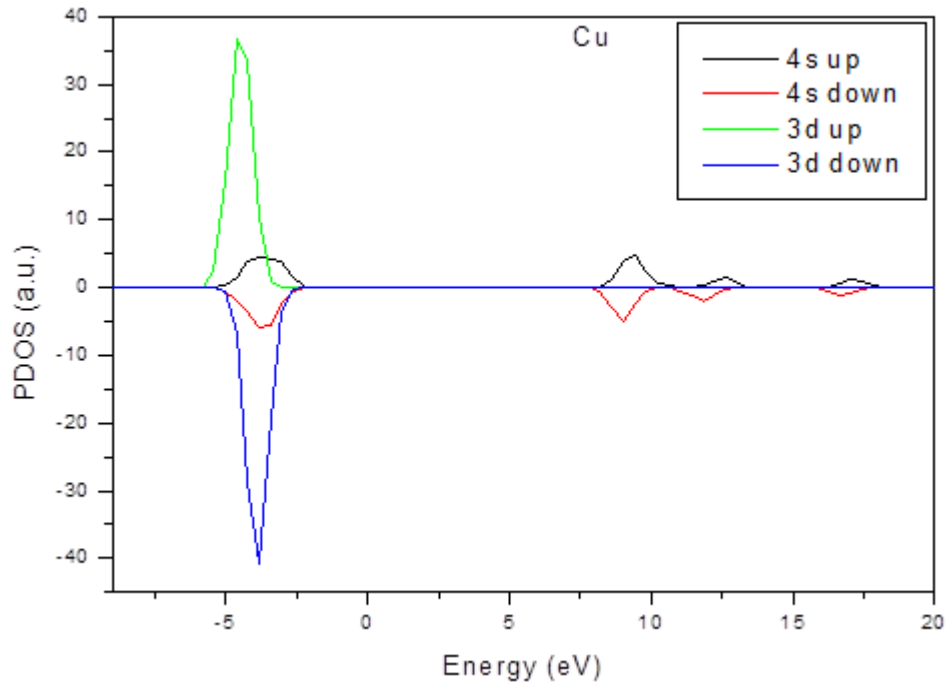
-نشير إلي أن العزم المغناطيسي الكلي يساوي  $\mu_B = 0.88$  للمركب  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  في النمط الثاني الأكثر إستقرارا ويساوي  $\mu_B = 1.01$  للمركب  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  .

- قيم العزوم المغناطيسية المحسوبة في الأنماط الأكثر إستقرارا هي متوافقة مع النتائج النظرية المتوفرة.

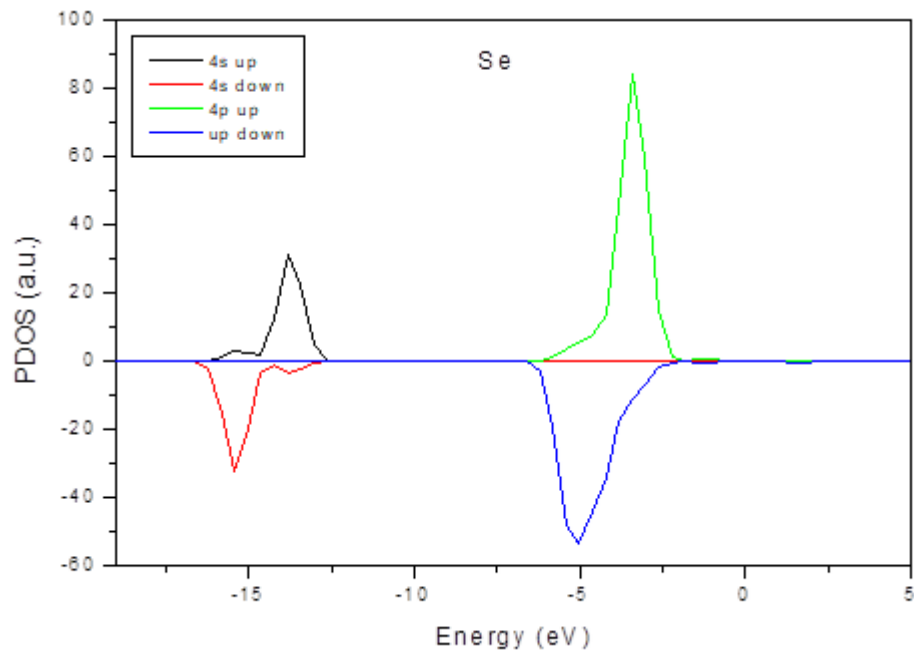
III - 5- كثافات الحالة الجزئية PDOS :

III - 5- 1 كثافات الحالة الجزئية PDOS باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA لسيليند النحاس  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  :

من خلال الاشكال III.6-III.12 الذي كثافة الحالة الكلية للمركب  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  بتقريب التدرج المعمم GGA فيمكن القول بان القمة الاعلى سجلت بمساهمة كبيرة لاندماج في المدار ( 4S ) لذرة السيليسيوم 3dup لذرة الكروم و 3d up لذرة النحاس ونلاحظ عدم تناظر بين السبين اعلى والسبين ادنى لمنحنيات كثافة الحالة الجزئية للنحاس و الكروم والسيليسيوم مما يدل على وجود مساهمة مغناطيسية عالية في المركب نسجلها مساهمة مغناطيسية قوتى لذرة النحاس ناتج عن المدارين 3d up و 3d down ومساهمة صغيرة بالنسبة 4s لسيليسيوم و 4s down و 3d up للكروم انظر الشكل III.5

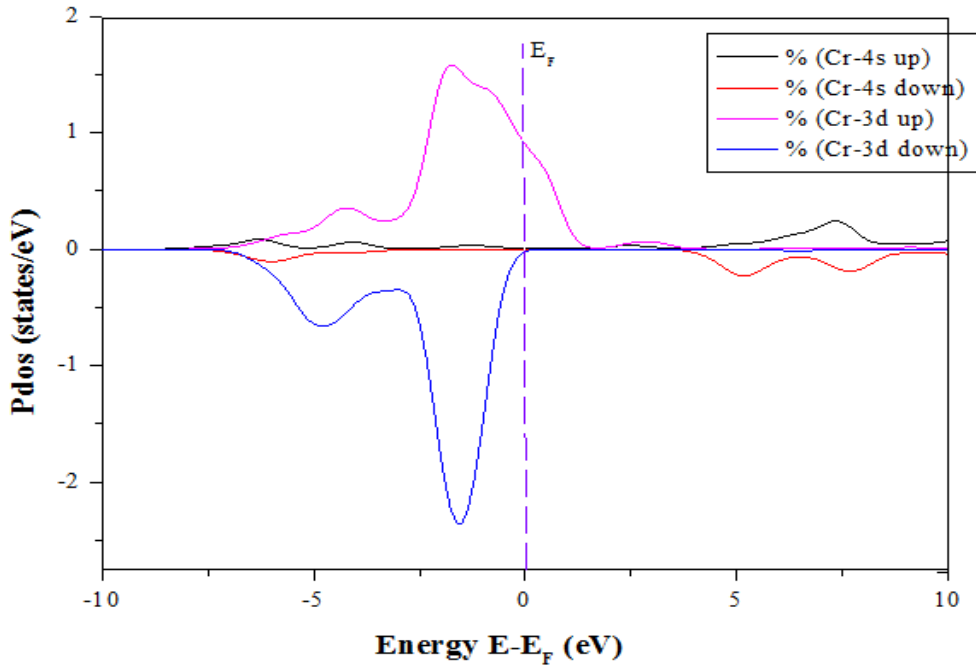


الشكل (7-III) كثافة الحالة الكلية للذرة Cu بتقريب التدرج المعمم GGA



الشكل (8-III) كثافة الحالة الكلية للذرة Se بتقريب التدرج المعمم GGA

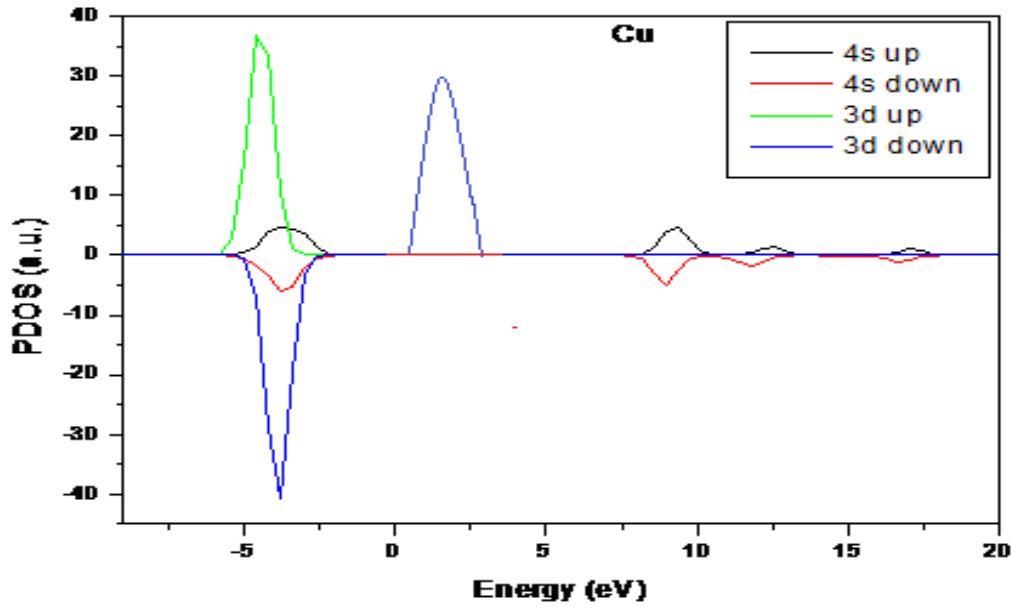




الشكل (9-III) كثافة الحالة الكلية للذرة Cr بتقريب التدرج المعمم GGA

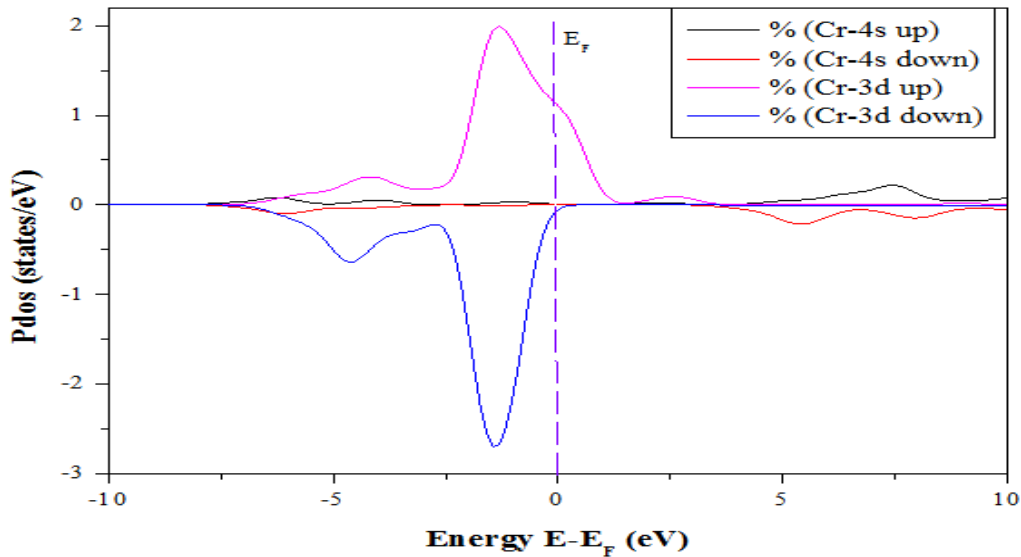
III - 5 - 2 كثافات الحالة الجزيئية PDOS باستعمال تقريب الكثافة المحلية LDA-CA لسيليند النحاس  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  :

بالنسبة للتقريب الكثافة المحلية LDA سجلنا في الشكل (9-III) الخاص للمنحنيات الكثافة الإلكترونية الجزيئية لذرة النحاس حيث نسجل مساهمة كبيرة في المدار 4s up ل Se و 3d up و 3d down ل الكروم ونلاحظ عدم تناظر بين السبين اعلى والسبين ادنى . نسجل عزم المغناطيسي قوي لذرة النحاس . بالنسبة لذرة الكروم نسجل مساهمة كبيرة في المدار 4Sup و 3d up و 3d down . انطلاقا من الاشكال لاحظنا مساهمة كبيرة للعزم المغناطيسي لذرة الكروم في المركب وهذا يعود الى الكثرونات التكافؤ في ذرة الكروم



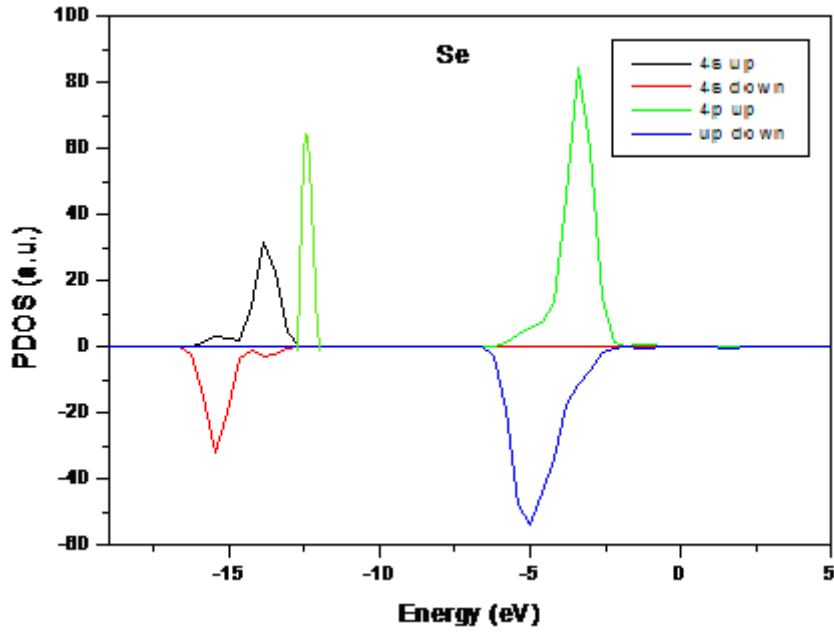
الشكل (III-10) كثافات الحالة الجزيئية PDOS باستخدام تقريب الكثافة المحلية LDA-

CA لذرة النحاس Cu



الشكل (III-11) كثافات الحالة الجزيئية PDOS باستخدام تقريب الكثافة المحلية LDA-

CA للذرة النحاس Cr



الشكل (III-12) كثافات الحالة الجزئية PDOS باستخدام تقريب الكثافة المحلية LDA-

CA لذرة Se

## المراجع :

- [1] Lotgering FK. 190 :11 ؛ 195 . فيليبس ريس ريب .
- [2] Nagata S ، Hagino T ، Seki Y ، Bitoh T. Phys B 1994.1077 :194 ؛
- [3] Radaelli PG ، et al. 155 :416 ؛ 2002 . نيتشر (لندن) .
- [4] Hagino T و Seki Y و Wada N و Tsuji S و Shirane T و Kumagai KI  
وآخرون. فيز القس ب  
1995 ؛ 51 :12673 .
- [5] Ito M ، Taira A ، Sonoda K. Acta Physica Polonica A 2017.131 ؛
- [6] NH ، Schaeffer GM ، Lotgering FK. 238 :25 ؛ 1967 أ . فيز ليت أ  
فان مارين
- [6] Lotgering FK ، Van Stapele RP. J. 417 :39 ؛ 196 أبل فيز
- [7] Lotgering FK. J Phys Chem Solids 196.1429 :30 ؛
- [8] DiSalvo FJ ، Waszczak JV. 2501 :26 ؛ 198 . فيز ريف ب
- [9] V. Fritsch, J. Hemberger, N. Büttgen, E.-W. Scheidt, H.-A. Krug  
von Nidda, A. Loidl, V. Tsurkan, Spin and orbital frustration in  
MnSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and FeSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 116401.
- [10] D.S. McClure, The distribution of transition metal cations in  
spinels, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 311–317

- 
- [11] H.A. Jahn, E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states I: Orbital degeneracy, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math.Phys. Eng. Sci. 161 (1937) 220–235
- [12] J.D. Dunitz, L.E. Orgel, Electronic properties of transition–metal oxides I, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 20–29.
- [13] K.I. Kugel, D.1. Khomskii, The Jahn–Teller effect and magnetism: transition metal compounds, Sov. Phys. Usp. 25 (1982) 231–256.
- [14] V. Tsurkan, O. Zaharko, F. Schrettle, Ch. Kant, J. Deisenhofer, H.–A. Krug von Nidda, V. Felea, P. Lemmens, J.R. Groza, D.V. Quach, F. Gozzo, A. Loidl, Structural anomalies and the orbital ground state in FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Phys. Rev. B 81 (2010) 184426

خلاصة عامه

## خلاصة عامة

لقد قمنا في هذه العمل بدراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، المغناطيسية للمواد السبينية  $AB_2X_4$  باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل (FP - LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية المدجة في برنامج seista، (DFT) لقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لمعالجة كمون تبادل-ارتباط (XC) من أجل حساب الخواص البنيوية، أما الخواص الالكترونية والمغناطيسية فقد تمت دراستنا بالتفصيل مستعملين طريقة ال GGA - EV اضافة إلى ال LDA و GGA-PBE

يمكن تلخيص النتائج المتحصل على ها فيما يلي:

### 1. الخواص البنيوية

- هناك توافق جيد بين نتائج حسابات المعاملات البنيوية ثابت الشبكة البلورية (  $a$  ) للحالة الأساسية مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة في المنشورات العلمية.
- قيم ثابت الشبكة البلورية المتحصل على ها باستعمال تقريب ال GGA أعلى قليلا من القيم التجريبية و عكس ذلك باستعمال تقريب ال LDA، في حين قيم معامل الانضغاط المتحصل على ها باستعمال تقريب ال GGA . أقل قليلا من القيم التجريبية و عكس ذلك باستعمال تقريب ال LDA.

### 2. الخواص الالكترونية

- بينت نتائج الحسابات أن المواد المدروسة تنتمي لعائلة النواقل بموانع طاقة أساسية مباشرة  $\Gamma$ - $\Gamma$ .
- تتوافق القيم المحسوبة لموانع الطاقة ل هذه المركبات باستعمال ال GGA - EV تحسنا معتبرا في قيم موانع الطاقة مقارنة مع تلك المتحصل على ها باستعمال ال LDA و ال GGA - PBE
- بينت نتائج حسابات الكتل الفعالة لحوامل الشحنة أن الالكترونات أكثر مساهمة في الناقلية لصغر كتلتها الفعالة مقارنة بالكتلة الفعالة للثقوب

### 3. الخواص المغناطيسية

قيم العزوم المغناطيسية المحسوبة في الأنماط الأكثر إستقرارا هي متوافقة مع النتائج النظرية

المتوفرة حيث أن العزم المغناطيسي الكلي يساوي  $\mu_B = 0.98$  للمركب  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$



## الملخص

الهدف من عملنا حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية بالاستعمال المحاكاة العددية وذلك عن طريق برنامج SIESTA ونظرية دالية الكثافة DFT باستخدام تقريب GGA-PE وكثافة الموضع LDA، وفي هذه الطريقة قمنا بتحديد كثافات الحالات وعصابات الطاقة للمركب  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  الذي ينتمي إلى عائلة المواد السبينالية. نجد أن القيم المحسوبة تتوافق جيدا مع القياسات التجريبية.

الكلمات المفتاحية : ( $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ) ، SIESTA ، نظرية الكثافة DFT ، تقريب GGA-PE و LDA-CA.

## Résumé:

Le but de notre travail est de calculer les propriétés structurale et électronique et magnétisme du composé ( $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ) procédant la structure spinelle. Nous avons utilisé une simulation numérique avec le code SIESTA en utilisant les deux approximations GGA-PE et LDA-CA. Nous avons calculé les bandes d'énergie, ces derniers ont montré un bon accord avec les valeurs expérimentales déjà publié.

**Mots- clés :** ( $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ), SIESTA, Théorie de la densité fonctionnelle, GGA-PBE et LDA-CA

## Abstract:

The aim of our work is to calculate the structural and electronic and magnetism properties of the spinel compound ( $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ). We used a numerical simulation with the SIESTA code using the two approximations GGA-PE and LDA-CA. We have calculated the energy bands, they show

**Keywords :** ( $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ), SIESTA , density functional theory , GGA-PBE and LDA-CA