جامعة قاصدي مرباح –ورقلة–

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:.....

مذكرة ماستر أكاديمي

اختصاص: فيزياء إشعاعية

من إعداد الطالبتين: خرفي فاطمة–خرفي مليكة

الموضوع

دراسة نظرية مقارِنة بين المركبين أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد البريليوم(BeO)

نوقشت يوم:2018/05/31م

أمام أعضاء اللجنة المناقشة المكونة من:

–بن مبروك لزهر	أستاذ محاضر.أ.	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
–عاشوري عبد الرحيم	أستاذ محاضر.أ.	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
–بن طويلة عمر	أستاذ محاضر.أ.	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرفا
–بن كريمة يمينة			مساعد مشرف

2017م/2018م

الإهداء

أهدي عملي هذا إلى التي هي بحر من العطف أمواجه الحنان، إلى التي هي سماء من الصفاء و النقاء نجومها سماحة و اطمئنان، إليك يا أمي كل الامتنان و العرفان

إلى أمي الثانية التي ربتني و سعت نحو سعادتي "مليكة بوخلط"

إلى من تدمع عينايا لذكراه أبي رحمه الله و أسكنه فسيح جنانه.

إلى عوني وسندي، مصدر الفضيلة أخي العزيز صدام.

إلى جميع إخوتي وأخواتي و أبنائهم فردا فردا.

إلى جميع الأصدقاء و الزملاء.

و في الأخير لا أنسى كل من سندني و مد يد العون لي لإتمام هذا العمل.

خرفي فاطمة

الإهداء

الحمد لله الذي وفقنا لانجاز هذا العمل، والشكر موصول إلى نبع الحنان من منحاني الثقة في نفسي و من سهرا علي حتى أبلغ هذه المرتبة والداي الكريمين.

إلى رفيق حياتي زوجي الغالي

إلى كل أفراد عائلتي كل واحد باسمه

إلى الأستاذين الفاضلين اللذان لم يبخلا علينا بذرة جهد "عمر بن طويلة" و "بن كريمة يمينة".

إلى رفيقة دربي في مشواري الدراسي عزيزة قلبي عمتي.

إلى جميع معارفي من قريب أو من بعيد.

خرفي مليكة

شكر و عرفان

الفضل و المنة لك ربنا وفقتنا لإتمام هذا العمل فنحمدك حمدا لا يحصى و نثني على كمال ذاتك و عظيم صفاتك ما يليق بمقام سلطانك فلك الحمد حتى ترضى و لك الحمد إذا رضيت و لك الحمد بعد الرضا.

أولا أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الأستاذ "**بن طويلة عمر**" على كل ما منحه لنا من جهد و وقت في إنجاز هذا العمل.

كذلك الأستاذ الدكتور "**عيادي كمال**" فله جزيل الشكر على كل ما قدمه لنا .

كما أخص بالشكر الأستاذة " **بن كريمة يمينة**" التي لم تبخل علينا لا بجهدها ولا بوقتها فلها جزيل الشكر و الامتنان على صبرها و تعاونها معنا.

و الشكر كذلك إلى أعضاء لجنة المناقشة المتكونة من الأستاذ بن مبروك لزهر رئيسا، الأستاذ عاشوري عبد الرحيم مناقشا ، الأستاذ المشرف بن طويلة عمر و الأستاذة بن كريمة يمينة

في هذا المقام لا يمكن أن أنسى أساتذة قسم الفيزياء فلهم جزيل الشكر على كل ما بذلوه من جهود خلال مشوارنا الجامعي و إلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد.

الفهرس

قائمة الأشكال.....I قائمة الجداول

II .....

المقدمة العامة.....01

الفصل الأول: عموميات حول أكسيد الزنك(ZnO) و أكسيد البريليوم(BeO)

مقدمة.....02

I.1. تعريف النانو(Nano).....

I.2. جسيمات النانو.....

I.2.1. تعريفها.....

I.2.2. تصنيف جسيمات النانوية.....

I.2.2.1. أحادية الأبعاد.....

I.2.2.2 ثنائية الأبعاد.....03

I.2.2.3. ثلاثية الأبعاد.....

I.2.3. خواص الجسيمات النانوية.....

I.2.3.1. الخواص الميكانيكية.....

I.2.3.2 الخواص المغناطيسية 04

I.2.3.3. الخواص الكهربائية.....

I.2.3.4 الخواص الكيميائية.....04

I.2.3.5 درجة الانصهار 04

I.3 تقنية النانو.....04

I.4. النانو تكنولوجي.....

I.4.1. تعريفه.....

I.4.2. تطبيقات النانو تكنولوجي.....

I.4.2.1 في مجال الطب 05

I.4.2.2 في مجال الصناعة 05

I.4.2.3 في مجال الإلكترونات 05

I.5 الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO).....

I.5.1. تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة.....

2.5.I بنية (TCO) 06
3.5.I الخصائص الكهربائية لـــــلأكاسيد الموصلة
الشفافة..... 06
1.3.5.I عرض الشريط الممنوع (المفجوة).....
2.3.5.I الناقلية الكهربائية σ.....
3.3.5.I المقاومة السطحية R_s..... 07
4.3.5.I الحركية الكهربائية μ.....
4.5.I الخصائص الضوئية لـــــلأكاسيد الموصلة الشفافة .....
08
1.4.5.I النفاذية أو معامل النفاذية T.....
2.4.5.I الانعكاس أو معامل الانعكاس R..... 08
3.4.5.I الامتصاصية A..... 09
4.4.5.I معامل الامتصاص α 09
6.I أكسيد الزنك (ZnO)..... 09
1.6.I خصائص ZnO..... 10
1.1.6.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية.....
2.1.6.I الخصائص البنيوية..... 10
3.1.6.I الخصائص الضوئية.....
4.1.6.I الخصائص الإلكترونية..... 11
2.6.I تطبيقات ZnO..... 11
7.I أكسيد البيريليوم (BeO).....
1.7.I خصائص(BeO)..... 13
1.1.7.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية..... 3
3.1.7.I الخصائص البنيوية.....
4.1.7.I الخصائص الكيميائية 14
2.7.I تطبيقات BeO..... 14
مراجع الفصل الأول.....

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT

مقدمة..... 18

1.II. مُعادلة شرودينغر للبلورة.....
1.2.II التقريب الأديابتيكي (Born - Oppenheimer).....19
2.2.II تقريب هارتري- فوك (Hartree– Fock).....
20
1.2.2.II. تقريب هارتري (Hartree)
2.2.2.III تقريب فوك (Fock).....
3.II نظرية دالّية كثافة (D.F.T. Density Functional Theory)21
4.II. نظرية توماس- فرمي (Tomas – Fermi).....21
1.4.II فعل التبادل المُقترح من طرف ديراك (Dirac).....22
2.4.II. فعل الارتباط المُقترح من طرف فيغنر (Wigner).....23
5.II نظرية هوهنبارغ– كُوهن (Hohenberg – Kohn).....
23
1.6.II. مُعادلة كوهَن- شَام (Kohn – Sham).....24
2.6.II. حلول مُعادلة كوهَن- شَام.....
7-II تقريب كثافة الموضع (L.D.A. Approximation of Local Density)26
8.II تقريب التدرُّج المُعمَّم (G.G.A. Approximation of the Generalized Gradient)2 6
9.II برنامج Siesta.....28
1.9.II.....28
مراجع الفصل الثاني.....

الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

مقدمة.....32
1.III الخصائص البنيوية 32
2.III الخصائص الالكترونية 33
1.2.III الفاصل الطاقي E_g.....33
1.2.III. كثافة الحالات (Density of states) D.O.S.36
3.III الخصائص الضوئية.....38
مراجع الفصل الثالث.....
الخلاصة العامة.....42

قائمة الأشكال

الشكل(1.I):يوضح طبيعة أكسيد الزنك

.....09

الشكل (2.I): يوضح التركيب البلوري لأكسيد الزنك سداسي متراص.....

11

الشكل(3.I):يوضح طبيعة أكسيد البريليوم 12

الشكل (4.I): يوضح التركيب البلوري لأكسيد البريليوم سداسي.....

14

.....الشكل (1.II): يوضح مخطط دالية الكثافة.

الشكل (1.III)32يوضح بنية كل من أكسيد الزنك و أكسيد البيريليوم.

الشكل (2.III): يوضح فجوة الطاقة لمركب ZnO في التقريب GGA.....

31

الشكل (3.III): يوضح فجوة الطاقة لمركب ZnO في التقريب LDA. 4

الشكل (4.III): يوضح فجوة الطاقة لمركب BeO في التقريب GGA.....

35

الشكل (5.III): يوضح فجوة الطاقة لمركب BeO في التقريب LDA. 5

الشكل (6.III): يوضح منحنى كثافة الحالات للمركبين باستعمال التقريب GGA.....

37

الشكل (7.III): يوضح منحنى كثافة الحالات للمركبين باستعمال التقريب LDA.....

37

الشكل (8.III): يوضح منحنى B متصاصية المركبين BeO و ZnO.. 8

قائمة الجداول

الجدول (1.I): يبين قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الشفافة.....06

الجدول (2.I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنك.....

10

الجدول (3.I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد البريليوم 12

الجدول (1.III): يوضح قيم متوسط طول الرابطة النظرية و التجريبية لكل من المركبين حسب التقريبين GGA و LDA.

33

الجدول (2.III): يوضح قيم فجوة الطاقة النظرية و التجريبية لكل من المركبين حسب التقريبين GGA و LDA.....

36

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يعود الاهتمام الواسع بتقنية النانو إلى نهاية القر ن العشرين، حيث أثبتت التطبيقات العملية لهذه التقنية أن الأبعاد التي تقل عن مائة نانومتر تعطي للمادة خصائص فيزيائية جديدة، لهذا السبب تعددت الدراسات في هذا المجال في كل الاتجاهات من طرق الإنتاج إلى التحكم في البنية الدقيقة للمادة و الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمادة.

لقد حضي أكسيد الزنك ZnO اهتماما كبيرا من طرف العديد من الباحثين ، و هذا يعود أساسا إلى خصائصه المميزة في الحالة النانو مترية و استعمالاته الواسعة في العديد من المجلات ، نذكر منها تخفيض درجة تلوث الماء و استعماله كمتحسسات للغاز و في الخلايا الشمسية .

كذلك بالنسبة لأكسيد البريليوم BeO فإنه يعد من الأكاسيد المهمة وذلك لامتلاكه خاصيتين مهمتين تجمع بين خصائص العزل الكهربائي مع الموصلية الحرارية العالية، و من بعض استعمالاته صناعة أشباه الموصلات ، الصمّامات المفرغة و في الصمّامات المغناطيسية الإلكترونية.

من خلال هذا العمل نسعى لدراسة الخصائص للمركبين أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد البيريليوم (BeO) للمقارنة بينهما، حيث تقوم هذه الدراسة باستخدام برنامج Siesta الذي يعمل في نظام التشغيل Linux المدرج تحت نظرية دالية الكثافة (DFT)، معتمدين على التقريبين تقريب التدرج المعمم (GGA) و تقريب كثافة الموضع (LDA).

ولقد حاولنا طرح الموضوع من خلال ثلاث فصول :

-الفصل الأول : بعنوان"عموميات حول المركبين أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد البيريليوم (BeO)"، حيث تناولنا فيه مفاهيم عن النانو(تعريف النانو، الجسيمات النانوية، النانو التكنولوجي، و تقنية النانو)، كذلك تطرقنا إلى مفاهيم حول الأكاسيد الموصلة الشفافة، و منه إلى تعريف المركبين مع ذكر أهم خصائصهما و تطبيقاتهما.

- الفصل الثاني: بعنوان "نظرية دالية الكثافة"، حيث تناولنا فيه نظرية دالية الكثافة و أهم تقريباتها، مع التطرق لمفهوم برنامج Siesta و أهم استخداماته.

-الفصل الثالث: تحليل النتائج و المناقشة و تحديد الخصائص البنيوية، الإلكترونية (عصابة الطاقة، كثافة الحالات) و الضوئية للمركبين أكسيد الزنك و أكسيد البيريليوم.

الفصل الأول

عموميات حول أكسيد الزنك(ZnO) و أكسيد البريليوم(BeO)

مقدمة:

في هذا الفصل سنتطرق إلى مفهوم النانو و أهمية جسيمات النانو و التي تكتسب أهمية علمية كبيرة ، كذلك سنتطرق إلى خصائص و تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

ثم نقدم أهم خصائص المركبين أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد البريليوم (BeO)، و تطبيقاتهما في مختلف المجالات.

I.1 تعريف النانو(Nano):

يعرف النانو بأنّه (أدق وحدة قياس مترية)، و يعود أصل كلمة (نانو) إلى منشأ إغريقي (نانوس)، و التي تعني القزم، كدلالة على الشيء الصغير، أمّا في علوم التكنولوجيا فإنّها تدل على تكنولوجيا المجهريات الصغيرة.

يهتم علم النانو بمبادئ النانو الأساسيةّ، و يختصّ بدراسة المركبات و الجزيئات الصغيرة جداً التي لا يتعدّى قياسها 100 نانو متر، و يبلغ طول النانو واحد من بليون من المتر، حيث تعادل حسب الأنجستروم، و هي وحدة القياس الذري، ما يشكّل عشرة أضعاف، و يشكّل أيضاً النانو من المتر جزء من البليون[1،2].

I.2 جسيمات النانو:

I.2.1 تعريفها:

يمكننا تعريف الجسيمات النانوية بأنها تلك المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 و 100 نانومتر، حيث يؤدي صغر أحجام و مقاييس تلك المواد إلى أن تسلك سلوكا مغايرا للمواد التقليدية التي تزيد أبعادها على 100 نانومتر.

و من الخصائص المهمة و غير المتوقعة للجسيمات النانوية هو أن الخصائص السطحية للجسيمات تتغلب على الخصائص الحجمية للمادة، بينما تكون الخصائص الفيزيائية للمادة الحجمية ثابتة بغض النظر عن حجمها، كذلك إمكانية تعلُقها داخل سائل أو محلول بدون أن تطفو أو تنغمر و ذلك لأن التفاعل بين سطح الجسيمات و السائل يكون قوياً بحيث يتغلب على فرق الكثافة بينهما و الذي يكون في العادة مسئولاً عن طفو أو غمر المادة الحجمية في السائل.

لقد أمكن حديثاً تصنيع جسيمات نانوية من الفلزات و العوازل و أشباه الموصلات و التركيبات المهجَنة (مثلا لجسيمات النانوية المغلَفة) و كذلك تصنيع نماذج لجسيمات نانوية ذات طبيعة شبه صلبة. و من الصور الأخرى للجسيمات النانوية هي النقاط الكمية شبه الموصلة و البلورات النانوية [4،3].

2.2.I تصنيف الجسيمات النانوية:

حيث تصنف إلى ثلاث أصناف [2،5] هي:

1.2.2.I أحادية الأبعاد:

و هي التي لها بعد نانوي واحد فقط، و هي تشمل المواد التي يقل أحد مقاييس أبعادها عن 100نانومتر، و كمثال عن هذه المواد الأفلام الرقيقة المستخدمة في تغليف المنتجات الغذائية بهدف وقايتها من التلوث.

2.2.2.I ثنائية الأبعاد:

حيث تشمل المواد التي يقل مقياس بعدين من أبعادها عن 100 نانو متر، و من نماذجها الأنابيب النانوية، الألياف النانوية و الأسلاك النانوية ، حيث تستعمل في تخزين الطاقة الشمسية و تحويلها إلى الطاقة الكهربائية ، كذلك في صناعة الشاشات المسطحة ،و غيرها.

3.2.2.I ثلاثية الأبعاد:

و عموما تشمل المواد التي يقل مقياس ثلاث أبعاد من أبعادها عن100 نانو متر، و هي أكثر إنتاجا عالميا لتعدد استخداماتها ، ومن أمثلتها الحبيبات ومساحيق المعادن ،كالذهب التي استخدمت حبيباته في القضاء على الأورام السرطانية، وتحديد الحامض النووي للفيروسات حتى يسهل القضاء عليها.

3.2.I خواص الجسيمات النانوية:

للجسيمات النانوية خواص عديدة نذكر منها [2]:

1.3.2.I الخواص الميكانيكية: ترتفع قيم الصلابة للمواد الفلزية و سبائكها كذلك تزيد مقاومتها لمواجهة إجهادات الأحمال المختلفة الواقعة عليها و ذلك من خلال تصغير مقاييس حبيبات المادة و التحكم في ترتيب ذراتها.

2.3.2.I الخواص المغناطيسية: تعتمد قوة المغناطيس اعتمادا كليا على مقياس أبعاد حبيبات المادة المصنوع منها المغناطيس، و كلما صغر حجم الجسيمات النانوية و تزايدت مساحة أسطحها الخارجية، كلما زادت قوة و شدة المغناطيس.

3.3.2.I الخواص الكهربائية: إن أصغر أحجام حبيبات المواد النانوية يؤثر إيجابيا على خواصها الكهربائية حيث تزداد قدرة المواد على توصيل التيار الكهربائي، حيث تستخدم المواد النانوية في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة و الشرائح الإلكترونية في الأجهزة الحديثة و هي ذات مواصفات تقنية عالية.

4.3.2.I الخواص الكيميائية: إذا كانت الجسيمات النانوية متجانسة و بنفس الحجم فإن تفاعلها يزداد.

5.3.2.I درجة الانصهار: تتأثر قيم درجات حرارة انصهار المادة بتغير أبعاد مقاييس حبيباتها.

3.I تقنية النانو:

تقنية النانو هي وحدة قياس متناهية الصغر يتم استخدامها في القياسات الذرية لتحديد أحجام جزيئات المادة، و يساوي النانو واحد من مليون من الميليمتر أي ما يستحيل إدراكه بالعين أو ببعض المكبرات البسيطة، حيث يحتاج رؤية الجزيئات التي تقاس بالنانو جهاز متخصص و متطور.

يمكن تعريف تقنية النانو على أنها العلم الذي يدرس إمكانية تغيير المادة على مستوى النانو لإنتاج مواد جديدة أو حتى أجهزة يمكنها خدمة الإنسان.

إن الفكرة في تقنية النانو هي القدرة على إنتاج مواد جديدة، و الهدف من إنتاج مواد جديدة هي الحصول على خصائص مادية يسهل التعامل معها، مثل درجة الانصهار و الموصلية الكهربائية و غيرها من الخصائص الفيزيائية والكيميائية [1].

4.I النانو تكنولوجي:

1.4.I تعريفه:

هو علم تكنولوجيا الأشياء الدقيقة و الصغيرة للغاية، حيث يهتم بدراسة الجسيمات الجزيئية و الذرية التي يمكن قياسها بوحدات النانو المتناهية الصغر[1].

2.4.I تطبيقات النانو تكنولوجي:

تتعدد تطبيقات النانو التكنولوجي نذكر منها [1،2]:

1.2.4.I في مجال الطب: ساهم النانو التكنولوجي في تغيير القواعد الطبية المتبعة في تشخيص الأمراض و علاجها، حيث يمكن تصوير خلايا الجسم و التحكم بها بسهولة.

2.2.4.I في مجال الصناعة: للنانو التكنولوجي دورا فعالا في التحسين من مجال الصناعة، كمثال على ذلك في صناعة الزجاج، فبتدخل النانو أصبح الزجاج عالي الشفافية.

3.2.4.I في مجال الإلكترونات: لقد أضحى للنانو تكنولوجي دور أساسي و كبير في تطوير صناعة الإلكترونيات الذي أصبح يعرف بالإلكترونيات النانوية.

5.I الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO):

1.5.I تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة:

هي مركبات ثنائية أو ثلاثية، تحتوي على واحد أو اثنين من العناصر المعدنية، و هي عبارة أيضا على أشباه نواقل بفجوة طاقة تساوي أو تفوق 3eV، تكون جيدة من حيث الناقلية بحيث ناقليتها في حدود 10^3 $(\Omega .cm)^{-1}$ [5].

2.5.I بنية (TCO):

تعد الأكاسيد الموصلة الشفافة من ضمن المواد نصف الناقلة، التي تمتاز بالخاصية المزدوجة لكونها نواقل جيدة للكهرباء و شفافة في المجال المرئي [6].

3.5.I الخصائص الكهربائية لـــــلأكاسيد الموصلة الشفافة:

حيث تم وصف هذه الخصائص الكهربائية بأنصاف نواقل ذات فاصل طاقي كبير [7].

1.3.5.I عرض الشريط الممنوع (الفاصل الطاقي):

تتميز الأكاسيد الموصلة الشفافة بفجوة طاقة تتغير من 3eV إلى حوالي 4.6 eV.

الجدول (1.I): يوضح قيم فجوة الطاقة لبعض الأكاسيد الشفافة [8].

الأكاسيد الناقلة الشفافة	قيمة فجوة الطاقة بالـــــــــــــ (eV)
SnO_2	3.6-4.2
ZnO	3.2-3.3
TiO_2	3-3.2

2.3.5.I الناقلية الكهربائية σ:

تعد الناقلية أهم مقدار دال على هذا الخصائص وحدها $(\Omega .cm)^{-1}$ تعطى بالعلاقة التالية:

$$\sigma=\frac{1}{\rho}=\mu.q.n \qquad (1\text{-}I)$$

حيث:

q: الشحنة الكهربائية.

n: تركيز حاملات الشحنة.

μ: حركية حاملات الشحنة.

ρ: المقاومية.

3.3.5.I المقاومة السطحية R_s:

و هي عبارة عن النسبة بين المقاومية و سمك الطبقة الرقيقة تعطى علاقتها بالشكل:

$$R_s=\frac{\rho}{e} \qquad (2\text{-}I)$$

4.3.5.I الحركية الكهربائية μ:

تعتبر حركية حاملات الشحنة من المقادير التي تؤثر على الناقلية الكهربائية، حيث الزيادة من هذه الخاصية لها أهمية في تحسين الخصائص الكهربائية للـــــــــــــ TCO، كما تعتمد الحركية بشكل أساسي على انتشار حاملات الشحنة في شبكة المادة و طبيعة الآليات بشكل عام و هذه الأخيرة تحد من الحركية كلما زاد تركيز حاملات الشحنة.

تعطى علاقة الحركية بالعلاقة التالية:

$$\mu=\frac{q.l}{m*.V_F}=\frac{q.\tau}{m*} \qquad (3\text{-I})$$

حيث:

τ: زمن الاسترخاء بين التصادمين.

l: متوسط المسير الحر.

V_F: سرعة الالكترونات.

m*: الكتلة الفعالة.

4.5.I الخصائص الضوئية للأكسيد الموصلة الشفافة:

تخضع الخصائص الضوئية للمواد من قبل ثلاث ظواهر و التي هي النفاذية، الانعكاس و الامتصاص [9]. و تتميز هذه الظواهر بمقادير كالتالي:

1.4.5.I النفاذية أو معامل النفاذية T:

يعرف على أنه النسبة بين شدة الإشعاع الضوئي النافذ (Φ_T) من خلال المادة و شدة الضوء الواردة (Φ_0).

$$T=\frac{\Phi_T}{\Phi_0} \qquad (4\text{-I})$$

2.4.5.I الانعكاس أو معامل الانعكاس R:

معامل الانعكاس هو بالتعريف شدة الضوء (Φ_R) التي تنعكس على مستوى سطح المادة بالنسبة لشدة الضوء الوارد (Φ_0).

$$R=\frac{\Phi_R}{\Phi_0} \qquad (5\text{-I})$$

3.4.5.I الامتصاصية A:

و هي عبارة عن شدة الضوء الممتصة من طرف المادة بالنسبة لشدة الضوء الوارد.

$$A=\frac{\Phi_A}{\Phi_0} \qquad (6\text{-I})$$

حيث تعطى العلاقة بين هذه المعاملات بالشكل التالي:

$$A+T+R=1 \qquad (7\text{-I})$$

4.4.5.I معامل الامتصاص α:

من أجل تحديد هذا المعامل تستخدم علاقة Beer-Lambert التي تربط معامل الامتصاص مع R وT.

$$T=(1-R)exp(-\alpha d) \qquad (8\text{-I})$$

حيث: d سمك المادة.

6.I أكسيد الزنك (ZnO):

أكسيد الزنك هو مركب لا عضوي ذو الصيغة الكيميائية (ZnO) و هو مادة غير سامة، يتواجد في الطبيعة بشكل وافر و غير متبلور، عديم الرائحة، ناعم جدا فهو عبارة عن بودرة بيضاء، له توصيلية حرارية عالية، و يشتت الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المجال المرئي و مجال المنطقة تحت الحمراء، و هو عديم الانحلال في الماء أو الكحول [5،10].

الشكل (1.I): يوضح مسحوق أكسيد الزنك.

1.6.I خصائص ZnO:

1.1.6.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية:

يصنف الـــــــــــــ ZnO ضمن مجموعة الأكاسيد الشفافة المعروفة و التي تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية و انعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء القريبة مع توصيلية كهربائية من النوع السالب

الجدول (2.I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد الزنكZnO [11].

اللون	أبيض
الشكل	صلب
الكتلة المولية	81.37(g/mol)
الكثافة	5.67(g/cm³)
نقطة الانصهار	1970(°C)
نقطة الغليان	2360 (°C)

2.1.6.I الخصائص البنيوية:

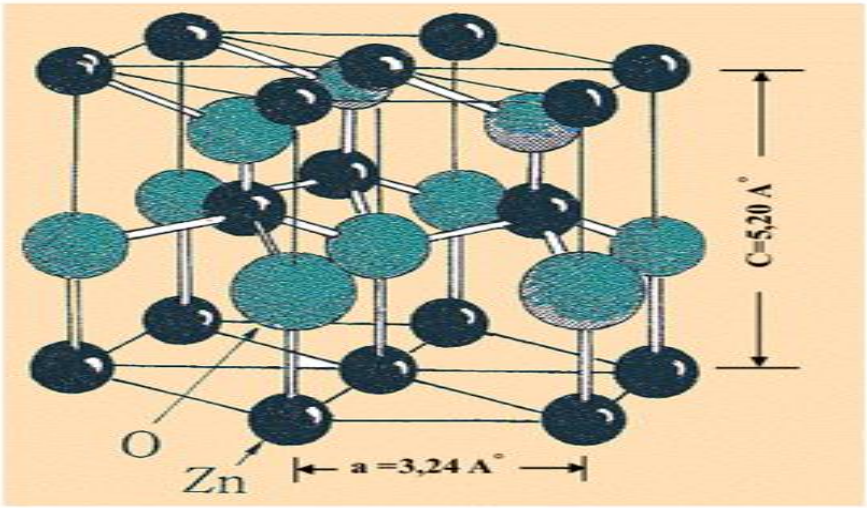
يتبلور أكسيد الزنك في ثلاثة أنواع معروفة و هي:

1- سداسي متراص (Hexagonal Wurtzite).

2-ملح صخري (Rock Salt).

3-مكعب (Cubic Zinc-Blend).

حيث يعد النوع الأول أكثر الأنواع استقرارا و وجودا في الطبيعة كما مبين في الشكل (I-1)، و يمتلك ثوابت شبكية ذات القيم ($a=b=3.249A^o$)،($c=5.207A^o$)[12].



الشكل (2.I): التركيب البلوري لأكسيد الزنك السداسي المتراص ZnO.

3.1.6.I الخصائص الضوئية:

يعد أكسيد الزنك مادة نافذة شفافة في المجال المرئي ا إلى غاية مجال المنطقة تحت الحمراء ، فمعامل امتصاصه في الطيف المرئي بحدود ($5\times10^3cm^{-1}$)، بالإضافة إلى امتلاكه توصيلية كهربائية جيدة من النوع السالب[13].

4.1.6.I الخصائص الإلكترونية: في درجة حرارة الغرفة، يمتلك ZnO فجوة طاقة تساوي إلى 3.37ev، لذلك فإن ZnO النقي عديم اللون و شفاف، حيث حركة الإلكترونات في ZnO تتغير بقوة مع درجة الحرارة و المساوية إلى 80K[14].

2.6.I تطبيقات ZnO:

تتعدد تطبيقات أكسيد الزنك و ذلك لامتيازه بخصائص مختلفة [6،15،16] حيث يستخدم في:

- الأقطاب الشفافة للصمامات الثنائية الليزرية.

- الأقطاب الكهربائية الشفافة في لوحات العرض المستوية.

- مجاميع الخلايا الشمسية الحرارية.

- صناعة الزجاج المخفض لقوة الإشعاع.

- أشباه الموصلات المغناطيسية الخفيفة.

- يستخدم كعامل مساعد بصري ذي فاعلية كيميائية عالية.

7.I أكسيد البريليوم (BeO):

هو مركب كيميائي له الصيغة (BeO)، و يكون على شكل بلورات بيضاء، و يعد من الأكاسيد المهمة و الفريدة من نوعها لأنها تجمع بين خصائص العزل الكهربائي مع الموصلية الحرارية العالية، بل هو أيضا مقاوم للتآكل، و هو واحد من أغلى المواد الخام المستخدمة في السيراميك [17].

الشكل (3.I):يوضح مسحوق أكسيد البريليوم.

1.7.I خصائص الــ BeO:

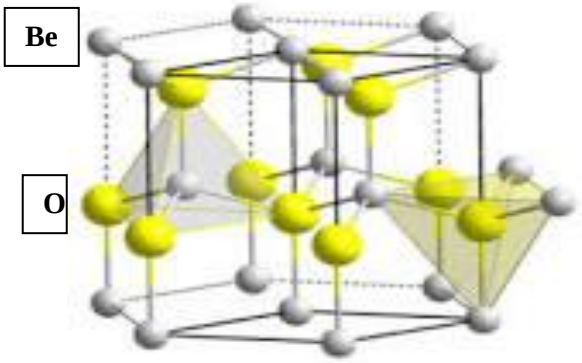
1.1.7.I الخصائص الفيزيائية و الكيميائية :يعتبر (BeO) المادة الوحيدة عدا الماس التي تجمع بين الموصلية الحرارية العالية مع الصفات العازلة الكهربائية الممتازة، و بذلك فهو مقاوم جيد للصدمات الحرارية، و يصنف كعازل كهربائي[16].

الجدول (3.I): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد البريليومBeO.

اللون	أبيض
الشكل	صلب
الكتلة المولية	25(g/mol)
الكثافة	3.01 (g/cm³)
نقطة الغليان	3900 °C
نقطة الانصهار	2507 °C

3.1.7.I الخصائص البنيوية:

يعتبر التركيب السداسي (Wirtzite) هو التركيب الأساسي و الطبيعي للمركب BeO عند درجة حرارة الغرفة ، و يمتلك ثوابت شبكية القيم ($a=b=2.70A^o$)، ($c=4.38A^o$).[17]



الشكل (4.I): يوضح التركيب البلوري لأكسيد البيريليوم السداسي BeO.

4.1.7.I الخصائص الكيميائية: على العكس من أكاسيد بقية عناصر الفلزات القلوية الترابية، و التي تكون ذات صفة قاعدية، كذلك فهو يتحمّل درجات الحرارة العالية [17].

2.7.I تطبيقات BeO:

–نتيجة لخصائصه الحرارية و الكهربائية المميزة، يستخدم أكسيد البريليوم في صناعة أشباه الموصلات و في الصمّامات المفرغة و في الصمّامات المغناطيسية الإلكترونية.

– بما أن BeO شفاف على الموجات الصغيرة، يمكن استخدام هذه المادة في أنظمة الاتصالات بالموجات الدقيقة و أفران الميكروويف ، و بالمثل فإنه يمكن استخدامها كنافذة الأشعة السينية، و خاصة لظروف التشغيل الشديدة.

– و يمكن أيضا أن يستخدم في أنابيب الليزر عالية الطاقة [17].

مراجع الفصل الأول

[1] أحمد توفيق حجازي، كتاب بعنوان تكنولوجيا النانو- الثورة التكنولوجية الجديدة.

[2]حسن عز الدين بلال، كتاب النانو و تطبيقاته.

[3]"Propriétés mécaniques et modélisation multiéchelle de l'effet de taille dans les poly cristaux nanométriques", THESE Présentée A L'université Paul .

[4]:Dutta, I.M.Reaney, P.R.I.Cabarrocas and H.Hofmann"Nanomaterials" , Nanostructured Mater.6(1995)843.

[5]:Introduction to Nanomaterial", H.Hofmann Powder Technology Laborator, IMX, EPFL, Version 1 Sept 2009.

[6]ب.ع سارة"دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة ، لأكسيد الزنك المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري " ،مذكرة ماستر، جامعة ورقلة،(2016).

[7]ل.زهرة."دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة،لأكسيد الزنك(ZnO) المطعم بالنيكل (Ni) بتقنية رذاذ الانحلال الحراري " ، مذكرة ماستر ،جامعة ورقلة، (2016).

[8]K.L.Menouer "Etude et réalisation d'un cellule solaire multicouches du type Si-SiO2-SnO2-ZnO par APCVD ", thèse de doctorat Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2011).

[9]خ. مشري "دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم (La) و المرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"،مذكرة ماستر،جامعة ورقلة، (2016).

[10] E. Elangovan, Applied surface Science, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thim films, vol 249 Nº1-4p 183-196(2005).

[11]H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish,“ Semiconducting Transparent Thin Films” , Institute of Physics Publishing, Bristol , (1995).

[12] R. C. Weast and M. J. Astle, "Hand Book of Chemistry and Physics" , CRC Press,(1979).

[13] Mohammad Vaseem1, Ahmad Umar2, Yoon-Bong Hahn1,"CHAPTER 4,ZnONanoparticles: Growth, Properties, and Applications", 1Chonbuk National University, Chonju561-756,South Korea, 2Najran University, P. O. Box 1988, Najran 11001, Kingdom of Saudi Arabia.

[14]D. R. Lide, "Chemical Rubber Company”, Hand Book of Chemistry and Physics, CRC Press, Bocaraton, Florida, USA ,7th edition, (1996) .

[15]ع.ن.قصي "تحضير ودراسة الفعالية الضوئية المحفزة للمكونة النانوية ZnO-Au/MWCNT باستخدام تقنية التفكك الحراري"،مذكرة دكتوراه،جامعة المستنصرية،2017.

[16]Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering, Kluwer Academic Publishers (2002).

[17]ع.م.سليم "دراسة مركبي ZnO و BeO تحت ضغط مرتفع"،كلية الدراسات العليا في جامعة النجاح الوطنية، فلسطين،2008.

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة DFT

مقدمة:

من أجل إيجاد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأنظمة البلورية و كذا بنيتها ،و حساب الحالة الأساسية يكون صعبا عندما يكون مكونا من N إلكترون في بلورة، لأن هذه المواد تحتوي أنوية و إلكترونات تتفاعل فيما بينها، فتكون معادلة شرودينغر مستعصية الحل حسابيا، فوضعت عدة تقريبات لتسهيل الحساب منها طريقة دالية الكثافة ، حيث ه ذه الأخيرة هي واحدة من أكثر الطرق استخداما في العمليات الحسابية الكمومية بسبب إمكانية تطبيقها على أنظمة متنوعة

1.II مُعادلة شرودينغر للبلورة:

تُعتبر مُعادلة شرودينغر هي منطلق كل الدِّراسات الكمِّية لِنظام كونتي للبلورات، و لحساب الطاقة الكلية في نظام مكون من جسيمات (أيونات و إلكترونات) متفاعلة بالمعادلة التالية:

$$H\psi = E\psi \qquad (1\text{-II})$$

حيث:

H: دالة هاملتون.

ψ: دالة الموجة للنظام.

E: الطاقة الكلية للنظام.

فيُمكن اعتبار دالة الهاملتونيان الكُلِّية لهذه الجملة مُتكوِّنة من الطاقة الحركية لكلِّ الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها، و عند اقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، و في غياب الحقل الخارجي تكتب بالشكل التالي:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \qquad (2\text{-II})$$

حيث:

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات .

T_N : الطاقة الحركية للأنوية .

V_{ee} : طاقة تفاعل إلكترون – إلكترون .

V_{eN} : طاقة تفاعل إلكترون – نواة .

V_{NN} : طاقة تفاعل نواة – نواة .

معادلة شرودينغر لتركيب بلوري فيها مشكلة و هي العدد اللانهائي للذرات و الإلكترونات غير المحدود، لذلك وضعت عدة تقريبات من أجل تبسيط هذه المعادلة نذكر منها[1]:

1.2.II التقريب الأديابتيكي (Born - Oppenheimer):

يَعتمِد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، و ذلك بوجود الاختلاف الكبير بين كُتلة الإلكترونات و كُتلة الأنوية، بحيث أنَّ كُتلة النواة أكبر بكثير من كُتلة الإلكترونات، فإنَّنا نجد سرعة النواة أقل بكثير من سرعة الإلكترونات، مما يستدعي الأمر إلى إهمال الطاقة الحركية للنواة ، بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات [2]. يأخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي:

$$T_{NN} = 0 \quad ،V_{NN} = cte$$

حيث تصبح دالة الهاملتونيان الكلية للجملة مؤلفة من هاملتون إلكتروني من الشكل:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \qquad (3\text{-II})$$

لتكون بذلك مُعادلة شرودينغر للإلكترونات بالشكل التالي:

$$H_e\psi_e = [T_e + V_{ee} + V_{eN}]\psi_e \qquad (4\text{-II})$$

غير أنَّ الشكل الجديد المتحصل عليه أيضاً لا يُمكِن حلُّه بالطرق الرياضية، لذلك وَجب استخدام تقريب آخر يُسمى بتقريب هارتري–فوك [2].

2.2.II تقريب هارتري– فوك (Hartree– Fock):

1.2.2.II تقريب هارتري (Hartree):

يَعتمد هذا التقريب على إهمال حدِّ تفاعل (إلكترون – إلكترون)، لتكتبَ بذلك دالة الهاملتون يان الكلِّية للجملة على النحو التالي[3]:

$$H = \sum_i H_i \qquad (5\text{-II})$$

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \qquad (6\text{-II})$$

$U_i(r_i)$: تمثل طاقة للإلكترون.

$V_i(r_i)$: تمثل الكمون الفعلي لهارتري.

و تُكتَب دالَّة الموجة الكلِّية للنظام كجُداء دوال الحالة لجميع الإلكترونات على الشكل:

$$\psi(r_1.r_2 \ldots\ldots) = \prod_{i=1}^{N} \psi_i\,(r_i) \qquad (7\text{-II})$$

و بنفس الشكل فإنَّ الطاقة الكلِّية للنِّظام تُعتبَر كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونيةو هي كالتالي:

$$E = \Sigma\, E_i \qquad (8\text{-II})$$

إذن مُعادلة شرودينغر للإلكترونات تُكتبُ على الشَّكل:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{m}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i)\right]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \qquad (9\text{-II})$$

2.2.2.II تقريب فوك (Fock):

حسن فوك تقريب هارتري و ذلك بإدخال مبدأ سبين لنظام الإلكترونات بحيث توجد احتمال وضع N إلكترون على N موضع .N !.

فنجد في أوَّل إمكانية:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\psi_N(r_N) \qquad (10\text{-II})$$

أمَّا في ثاني إمكانية فنجد:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\psi_N(r_N) \qquad (11\text{-II})$$

و عند تطبيق كل التبديلات نحصل على N ! حد لنفس النوع.

في حين أنَّ دالَّة الموجة هي مجموع كل الحدود، و ذلك بأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (−) لتصبح بشكل محدد يُدعى مُحدَّد سْلَتَر.

$$\Psi(r_1,r_2,r_3,\ldots\ldots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(r_1)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\psi_N(r_1)\\ \psi_1(r_N)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\psi_N(r_N)\end{vmatrix} \qquad (12\text{-II})$$

يدعى الثابت $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ بثابت النظامية[3،12].

3.II نظرية دالِّية كثافة (DFT, Density Functional Theory):

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون دالة الموجة ، و ذلك لحساب الطاقة الكلية للنظام E، فيما يلي نستخدم في كتابة كل المؤثرات شكل الكمون و دالة الموجة لتحديد الطاقة E عنصر الكثافة الإلكترونية $\rho\ (r)$، و التي تكون كدالة للإحداثيات (x,y,z). و منه تكتب الطاقة الكلية E لنضام الإلكترونات بالشكل :[2،4]

$$E = E(\rho) \qquad (13\text{-II})$$

4.II نظرية توماس− فرمي (Thomas – Fermi):

صاغ كلّ من توماس–فارمي سنة (1927) الطاقة الكلّية لغاز الإلكترونات اللّامتجانس كدالّة لِكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز مُتجانس و ذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوين المقسمة، لتُكتَب بذلك الطاقة الكلّية للنظام E كالتالي [5،2]:

$$E = \int \varepsilon_i\,[\rho(r)]dr \qquad (14\text{-II})$$

حيث أنّ كثافة الغاز المتجانس هي:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2} E_f^{3/2} \qquad (15\text{-II})$$

حيث E_f هي طاقة فرمي.

و الطاقة الحركية لهذا الغاز هي:

$$T = \frac{3}{5}\rho E_f \qquad (16\text{- II})$$

من المعادلتين السابقتين نجد أنّ:

$$T = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m_e}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} \text{ و } E_f = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{\frac{2m_e}{h^2}}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \qquad (17\text{-II})$$

فالطاقة الحركية لتوماس– فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}\,dr \qquad (18\text{-II})$$

تُعتبَر نظرية توماس–فارمي هي تقريب مَوضِعِيّ لكثافة الإلكترونات الذي لا يأخذُ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، فتُصبِحُ بذلك الطاقة الكلّية لنظام الإلكترونات في هذا التقريب بالشّكل:

$$E_{TF} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}\,dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr'| \qquad (19\text{-II})$$

من بين التحسينات لهذه النّظرية نذكر:

1.4.II فعل التبادل المُقترح من طرف ديراك(Dirac):

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \qquad (20\text{-II})$$

2.4.II فعل الارتباط المُقترح من طرف فيغنر(Wigner):

$$E_c[\rho] = -\frac{0{,}056\rho^{4/3}}{0{,}079+\rho^{1/3}} \qquad (21\text{-II})$$

نعود لنذكر أن تقريب توماس– فارمي هو تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات.

5.II نظرية هوهنبارغ– كُوهن (Hohenberg – Kohn):

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط و أن كل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي [11،5]:

$$E(\rho_0) = MinE(\rho) \qquad (22\text{-II})$$

بحيث يعبر عن دالّية الطاقة على النحو التالي:

$$E(\rho) = \langle\psi|H|\psi\rangle \qquad (23\text{-II})$$

بحيث:

$$F_{H.k}(\rho) = \langle\psi|T + U|\psi\rangle \qquad (24\text{-II})$$

أين U، T كمون التفاعل و الطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب.

بإدخال تقريب هارتري نجد أنّ:

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2}\iint 2\,\frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + G(\rho) \qquad (25\text{-II})$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات مضافة إليها الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارتري، كما أثبت هونبارغ-كهون أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK} .

1.6.II مُعادلة كوهَن- شَام (Kohn- Sham):

في عام (1965) كتب كوهن-شام كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغاير للحصول على طاقة الحالة الأساسية بحيث تعطي كثافة احتمال تواجد الشحنة بـــــالشّكل التالي[10،9]:

$$\rho(r) = \Sigma\psi_i^*(r)\psi_i(r) \qquad (26\text{-II})$$

الطاقة الكلّية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \qquad (27\text{-II})$$

طاقة هَارتري فوك هي:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \qquad (28\text{-II})$$

عِلما أنَّ:

T: الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V: كُمون التفاعل (إلكترون-إلكترون).

V_H: كُمون هارتري.

T_0: الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x: كُمون تبادل الإلكترونات.

V_c: كُمون ارتباط الإلكترونات..

إذا دالية $F_{H.K}$ هي:

$$F_{H.K} = T + V + T_0 - T_0 \ = \ T_0 + V_H + (V_x + V_c) \qquad (29\text{-II})$$

كُمون (تبادل–ارتباط) هو:

$$V_{xc} = V_x + V_c \qquad (30\text{-II})$$

أي أنّ دالّية الطاقة الكلّية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \qquad (31\text{-II})$$

و منه مُعادلة كوهَن تعطى بالشّكل:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \qquad (32\text{-II})$$

2.6.II حلول مُعادلة كوهَن– شَام:

ترتكز مختلف طرق حساب بنية الطاقة مبدئيا على نظرية TFD و ترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون و مدارات لكوهن–شام، طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا FP–LAPW، التي تعتمد على مدارات ك وهن–شام و بالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \qquad (33\text{-II})$$

$C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

عمليا لحساب معاملات النشر لدالة الموجة يجب حل المعدلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية، بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغرية [9،10].

و منه حلول لكوهن– شام هي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \qquad (34\text{-II})$$

حيث:

H هاميلتونيان لكوه ن–شام.

O مصفوفة التغطية.

7-II تقريب كثافة الموضِع (LDA Approximation of Local Density):

هو تقريب لنظام الإلكترونات اللّامتجانس باعتباره موضِعيًّا مُتجانساً [8]، فتُعطى طاقة (تبادل–ارتباط) بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r)\, \varepsilon_{xc}\, (\rho(r)) dr^3 \qquad (35\text{-II})$$

و باستخدام مبدأ السْبين تُصبِحُ المعادلة:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int \rho(r)\, \varepsilon_{xc}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) dr^3 \qquad (36\text{-II})$$

و التي يُمكن تقسيمها إلى:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \qquad (37\text{-II})$$

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

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

و لحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بعملية الجمع على كل المدارات كالتالي:

$$\rho(r) = \Sigma \psi_i^*(r) \psi_i(r) \qquad (38\text{-II})$$

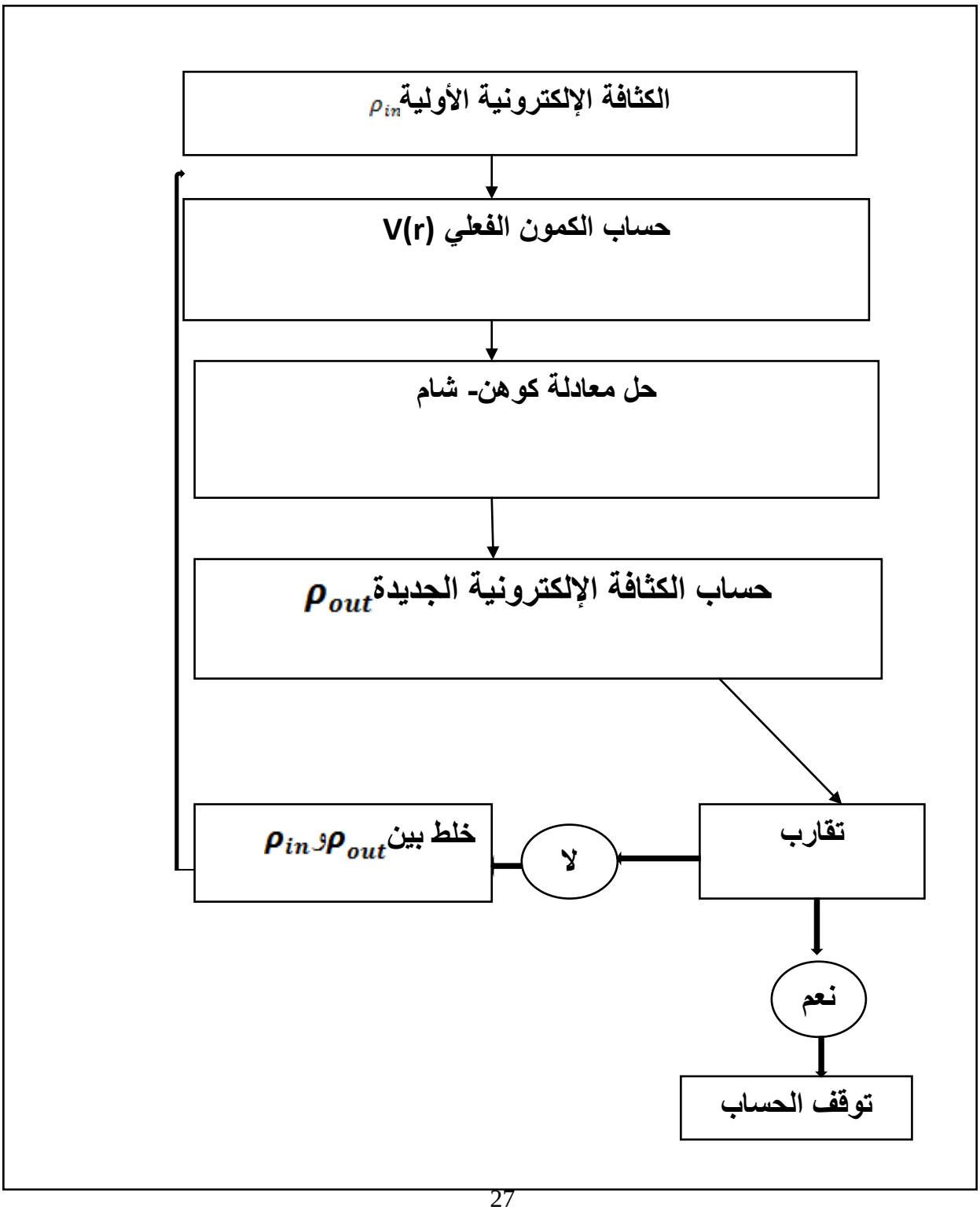
8.II تقريب التدرُّج المُعمَّم (GGA Approximation of the Generalized Gradient):

تترجم النتائج المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضِع (LDA) على شكل سلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمَّم (GGA)[8].

و عليه تأخذ صيغة طاقة (تبادل–ارتباط) الشكل الآتي:

$$E_{xc}^{GGA}\left(\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)\right)=\int\left(f(\rho\uparrow,\rho\downarrow,\nabla\rho\uparrow,\nabla\rho\downarrow)\,dr^3\right. \qquad (39\text{-II})$$

حيث $\nabla\rho(r)$ تعبر عن تدرُّج الكثافة الإلكتروني.



الشكل (1.II): يوضح مخطط دالية الكثافة.

9.IIبرنامج atseiS:

و هو اختصار Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms

و تعني المبادرة الاسبانية للمحاكاة الالكترونية لآلاف الذرات.

هو برنامج لإجراء عمليات حسابية هيكلية إلكترونية فعالة و ديناميكية المحاكاة الجزيئية للجزيئات و المواد الصلبة.

1.9.II مزاياه:

- مجاني.

- يستخدم الكمونات الزائفة.

البرنامج يسمح بالحصول على:

- الطاقة العامة للنظام مع المساهمات لمختلف الحدود.

- الكثافة الالكترونية.

- القوى الممارسة على الذرات.

- الكثافة الالكترونية (موقع، مدار.....)

مراجع الفصل الثاني

[1]ب.السعدي، "مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لX_2 GdIn(X=Au ,Ag ,Cu) "، مذكرة ماستر،ملجعة سطيف،2013.

[2]و.العمري،"دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب نتريد البورون BN بنظرية دالية الكثافة"،مذكرة ماستر،جامعة ورقلة ،2015.

[3]م.عميرات ،"دراسة الخصائص المغناطيسية لمركب Ni_2MnSi بواسطة المبادئ الأولية "،مذكرة ماستر،جامعة ورقلة 2015.

[4] ع .بايزيد و ف .كتوت و م .صائم الدهر" حساب من البدء لبنية بعض المواد وخواصها باستخدام الكمون الزائف" ،مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية ،المجلد21 العدد الثاني.

[5] H. Escrig ,"The Fundamentals of Density Functional Theory", University of Technology Dresden,1996.

[6] S.MAHTOOUT , "Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters" , Université A/Mira de Bejaia,2007.

[7]ب.عوينات،"دراسة الخصائص الضوئية لبلورات(SiC, GeC, Ge, Si)"،مذكرة ماستر،ملجعة ورقلة،2016.

[8] CRISTINA-ELENA SPOREA, "Structures et propriétés d'agrégats de silicium dopés avec des alcalins "l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON1,2007.

[9] .A.Pope et al , Kohn-Shamdensity-functional theory within a finite basis set,14 Sep1992.

[10] W.TIDJEDIT, Propriétés structurales électroniques, magnéto-optiques et stabilité. Structurale des semi-métaux magnétiques, Université de Tlemcen,2012.

[11] P. Kohenberg and W. Kohn , Phys.Rev.136 (1964) B864.

[12] D. R. Hartree, Proc. Cambridge philos.Soc.24(1928)89.

الفصل الثالث

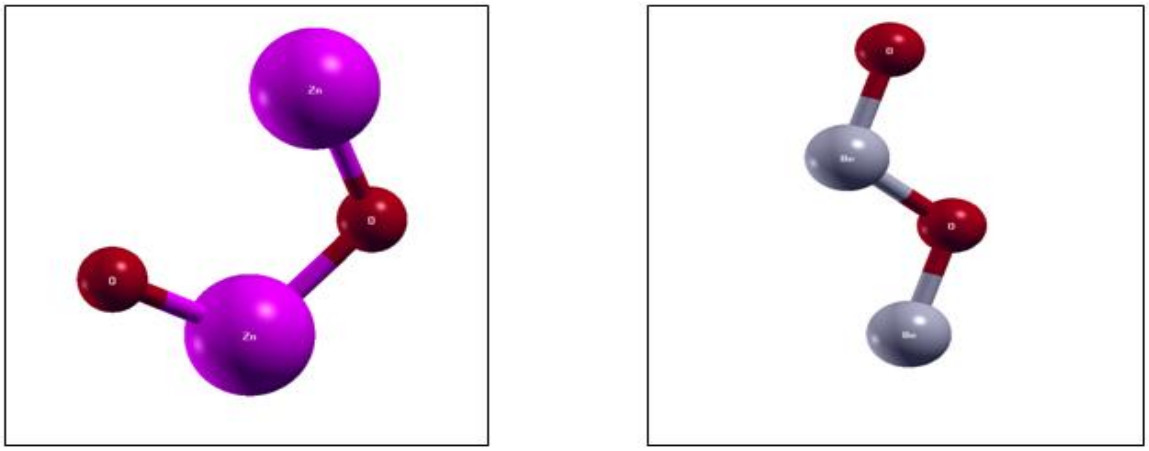
النتائج و المناقشة

مقدمة:

سنتطرق في هذا الفصل إلى عرض و مناقشة النتائج التي توصلنا إليها من خلال محاكاة المركبين ZnO و BeO. و تتلخص هذه الخصائص في: الخصائص البنيوية، الالكترونية و كذا الضوئية، و هذا باستخدام برنامج سياستا Sieasta المعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT باستخدام كل من تقريبي التدرج المعمم GGA و التقريب المحلي LDA.

1.III الخصائص البنيوية:

يتبلور كلا المركبين في الشكل الأكثر استقرارا وفق البنية السداسية الشكل (1.III) بطول رابطة بين الذرات Zn، O و Be الموضحة في الجدول (1.III) و مقارنتها مع القيم التجريبية و النظرية. إذ نلاحظ أن كلا التقريبيان يعطيان قيم أكبر من القيم التجريبية.



(b) (a)

الشكل (1.III): يوضح (a) بنية أكسيد البريليوم (BeO)،و(b) بنية أكسيد الزنك (ZnO).

الجدول (1.III): يوضح قيم متوسط طول الرابطة النظرية و التجريبية لكل من المركبين حسب التقريبينGGA و LDA.

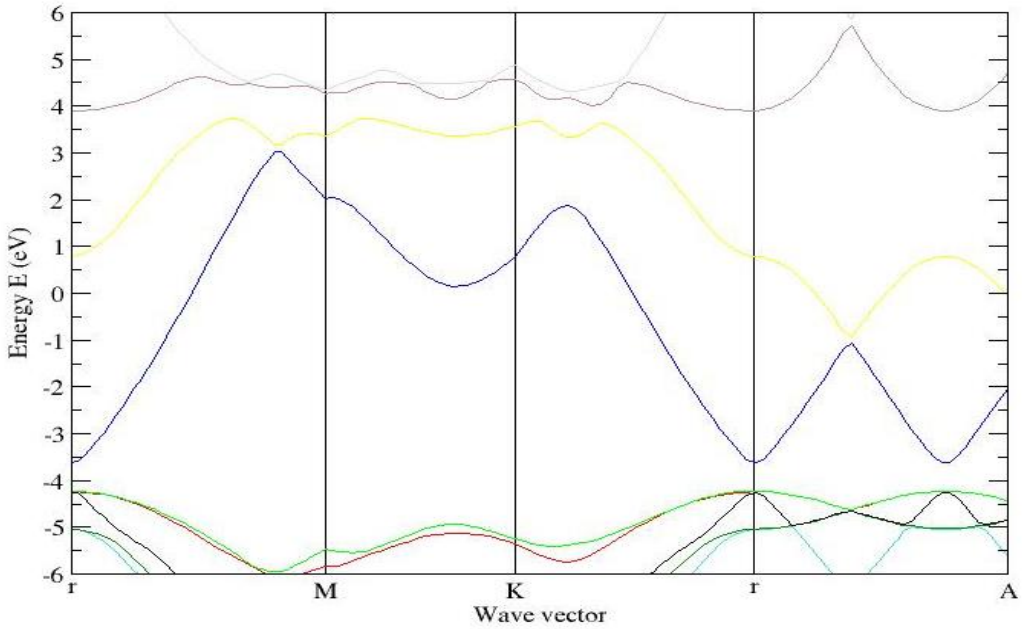
متوسط طول الرابطة بين الذرتين بـــــــــــ A°		الحسابات النظرية	القيم النظرية لأعمال سابقة	القيم التجريبية
ZnO Zn-O	LDA	2.0007	[1]1.9767	-
	GGA	2.0007		-
BeO Be-O	LDA	1.7000	[2]1.4430	-
	GGA	1.7000		-

2.III الخصائص الالكترونية:

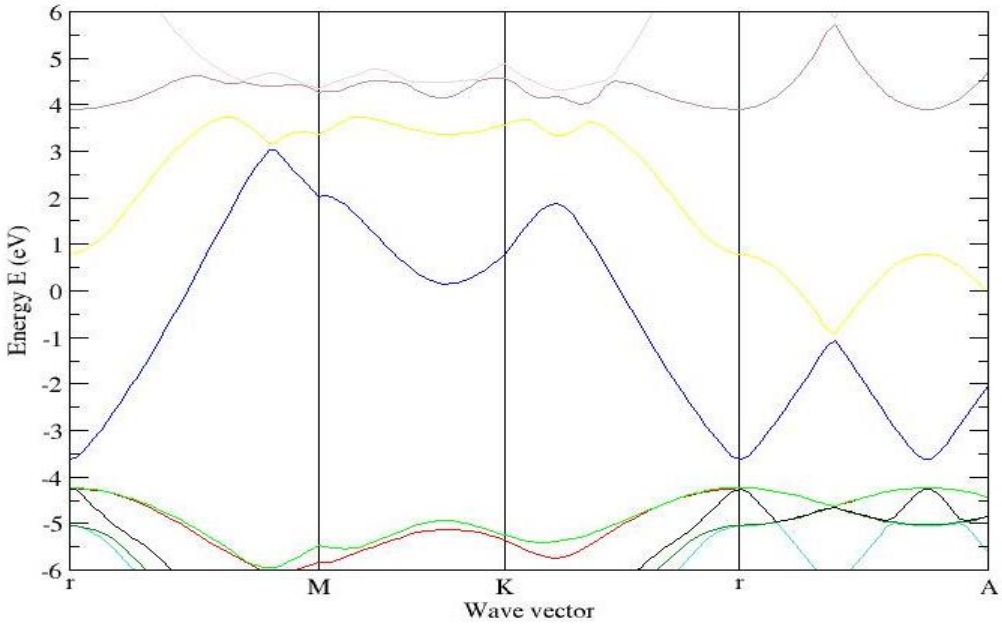
1.2.III الفاصل الطاقي E_g:

الفاصل الطاقي (فجوة الطاقة) عبارة عن مجال طاقي في الجسم الصلب لا يمكن للإلكترونات فيه أن تتواجد، و غالباً ما يعبر عنه بالإلكترون فولت (eV)، و هو يمثل الفرق بين أعلى نطاق التكافؤ و أسفل نطاق التوصيل .تبرز خاصية فجوة الطاقة في العوازل و أشباه الموصلات حيث تحدد قيمة الفجوة الكثير من الخصائص الضوئية و الكهربائية للجسم الصلب.

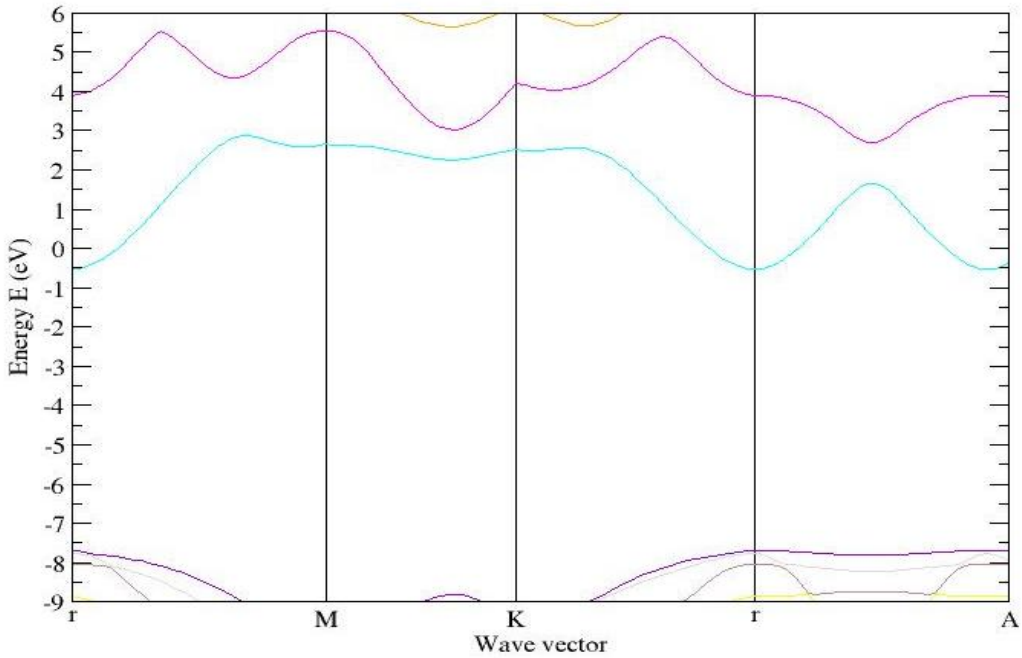
بنية عصابة الطاقة للمركبين أكسيد الزنك و أكسيد البريليوم المتحصل عليها في برنامج الحساب موضحة في الأشكال (2.III)، (3.III)، (4.III) و (5.III)، وفق التقريبين GGA و LDA على الترتيب. و قيمة فجوة الطاقة موضحة في الجدول (2.III).



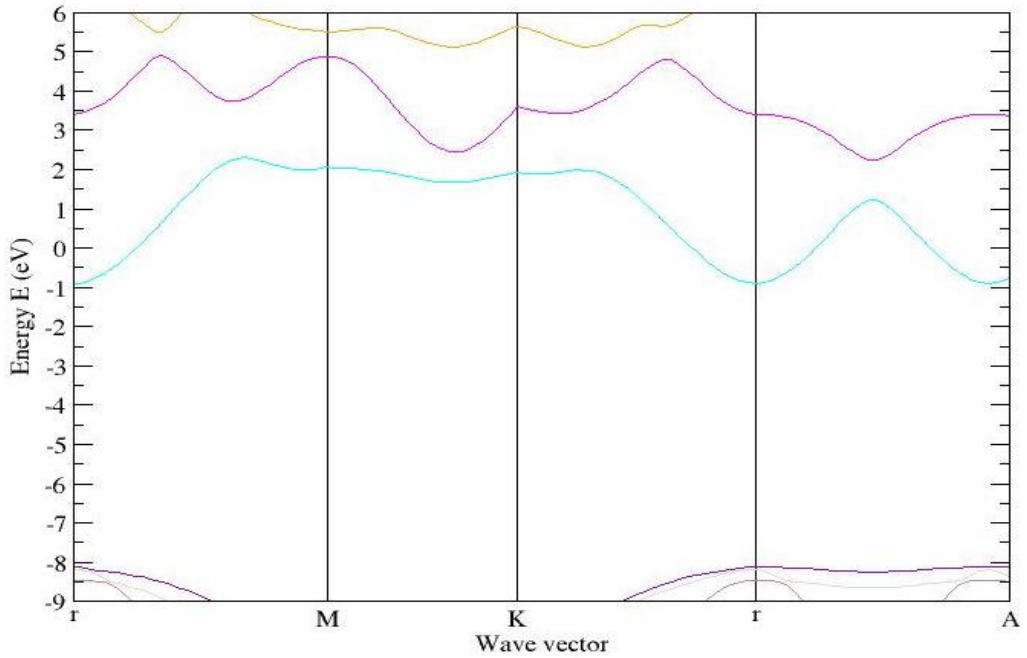
الشكل (2.III): يوضح عصابة الطاقة للمركب ZnO في التقريب GGA.



الشكل (3.III): يوضح عصابة الطاقة للمركب ZnO في التقريب LDA.



الشكل (4.III): يوضح عصابة الطاقة للمركب BeO في التقريب GGA .



الشكل (5.III): يوضح عصابة الطاقة للمركب BeO في التقريب LDA.

الجدول (2.III): يوضح قيم فجوة الطاقة النظرية و التجريبية لكل من المركبين حسب التقريبين GGA و LDA.

	المركب	التقريب	الحسابات النظرية	الحسابات النظرية لأعمال أخرى[3]	نتائج تجريبية
قيمة فجوة الطاقة(eV)	ZnO	GGA	0.5983	0.7571	0.15 –3.5 [4]
		LDA	0.7266	0.7965	
	BeO	GGA	7.1659	8.0470	7-10 [5]
		LDA	8.0312	8.3560	

من خلال النتائج المتحصل عليها يمكننا أن نستنتج:

-قيمة فجوة الطاقة لأكسيد الزنك و أكسيد البريليوم بالنسبة لكل من التقريبين تدخل في مجال القيم التجريبية، كما يمكننا ملاحظة أن تقريب LDA يعطي نتائج قريبة من نتائج دراسات أخرى و هو أحسن من التقريب GGA.

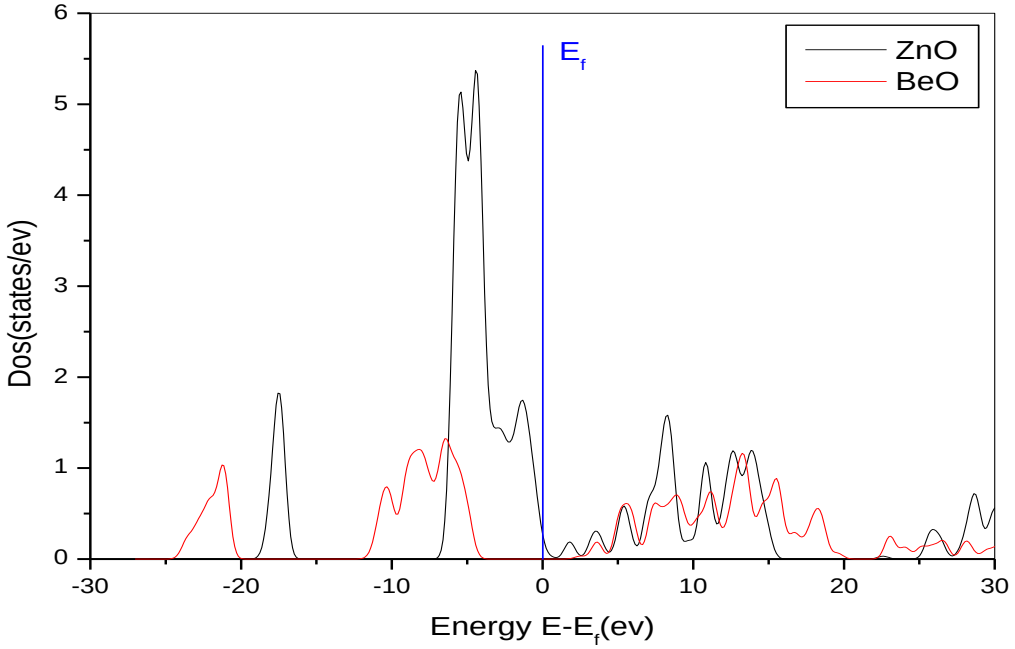
- مركب أكسيد الزنك هو مركب نصف ناقل.

- مركب أكسيد البريليوم هو مركب عازل.

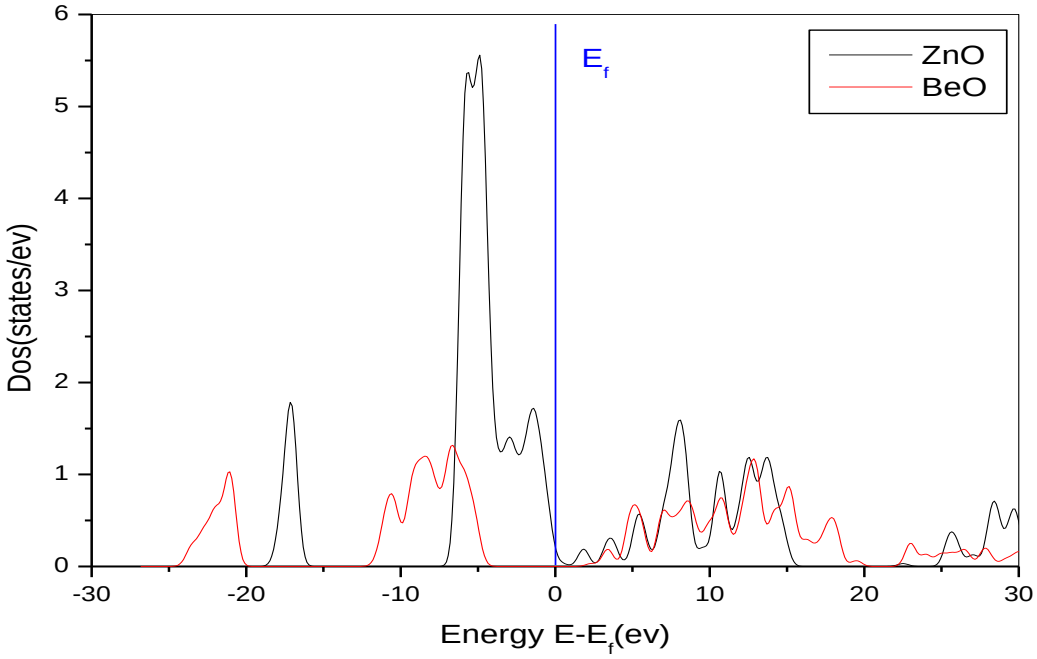
III.1.2. كثافة الحالات (DOS, Density of states):

تمثل كثافة الحالات الالكترونية عدد الحالات الالكترونية المتاحة في وحدة الطاقة [6]. فهي تابع يعتمد فقط على الطاقة و هو معيار جد مهم لحساب و تحديد مختلف الخصائص الفيزيائية كالخصائص الالكترونية، الضوئية، للمواد [7]، يظهر الشكلين (6.III) و (7.III) كثافة الحالات المحسوبة و المتعلقة بالبنى الأكثر استقرارا المتحصل عليها لكل من المركبين وفق التقريب GGA و التقريب LDA على الترتيب، كما أن مستوى فيرمي مبين في الشكل ، حيث تم وضعه عند النقطة(0) و ذلك بإزاحة جميع كثافات الحالة الإلكترونية بالنسبة لقيمته.

و هذه النتائج قريبة جدا من نتائج دراسات أخرى (أكسيد الزنك) [8]، (أكسيد البريليوم) [9].



الشكل (6.III): يوضح كثافة الحالات للمركبين ZnO و BeO باستعمال التقريب GGA.



الشكل (7.III): يوضح كثافة الحالات للمركبين باستعمال التقريب LDA.

حيث نشاهد قمة كبيرة عند المركب ZnO تليها قمة أصغر عند المركب BeO، في هذه الحالة مركب BeO هو الأكثر استقرارا مقارنة بمركب ZnO.

فمن الناحية الكيميائية، المركب الذي يتمتع بتواجد كثافة إلكترونات قريبة من مستوى فيرمي هو المؤهل و الأحسن للنشاط و التفاعل الكيميائي، بينما الذي يسجل انخفاضا لكثافة الحالات فهو يعتبر مستقرا كيميائيا.

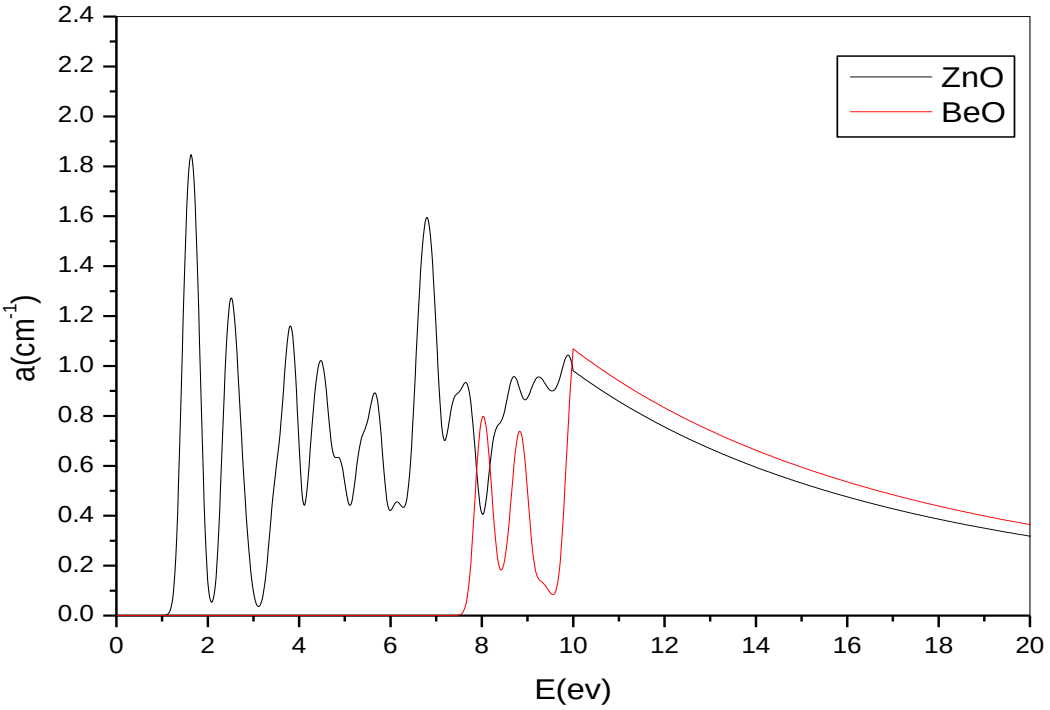
حيث من الشكل (6.III) و الشكل (7.III) نلاحظ أن مركب ZnO يمتلك كثافة إلكترونية قريبة من مستوى فيرمي أي أنه أكثر نشاطا كيميائيا، في حين نلاحظ أن مركب يسجل انخفاضا في الكثافة الالكترونية و بذلك يعتبر مستقرا كيميائيا.

و من المشاهد أيضا أن كلما زادت من وحدة الطاقة كلما قلت كثافة الحالات بالقرب من مستوى فيرمي لكل من المركبين إلا أن المركب ZnO لديه كثافة إلكترونية أكبر من المركب BeO.

كذلك ن خلال الشكلين (6.III) و 7.III) نلاحظ أن المركب ZnO و المركب BeO حافظا عموما على قيم كثافة الحالات في التقريب GGA و التقريب LDA.

3.III الخصائص الضوئية:

بالرغم من أن برنامج Siesta لا يعطي نتائج دقيقة حول الخصائص الضوئية، إلا أننا استطعنا استخراج منحنى الامتصاصية للمركبين أكسيد الزنك و أكسيد البريليوم و مقارناتها بنتائج تجريبية أخرى.



الشكل (8.III): يوضح منحنى امتصاصية المركبين ZnO و BeO.

حيث من خلال الشكل (8.III) نلاحظ أن:

- مركب أكسيد الزنك له امتصاصية للضوء أكبر من أكسيد البريليوم.

- مجال الامتصاص لمركب الزنك يكون تقريبا (110ev-1ev)، أي في المجال (1240nm-11.2nm)، و أكبر قيمة امتصاص له تكون بالتقريب عند الطاقة (1.5ev) أي عند الطول الموجي (826.6 nm)، و هي قريبة إلى حد ما من دراسات أخرى [10].

-مجال الامتصاص لمركب أكسيد البريليوم يكون بالتقريب (120ev-7ev) أي في المجال (165.33 nm-10.33nm)، و أكبر قيمة امتصاص له بالتقريب عند القيمة (10.2ev) أي عند الطول الموجي (121.56 nm)، و هذه النتائج قريبة من الدراسات [11].

مراجع الفصل الثالث

[1]T. Hanada " Basic Properties of ZnO, GaN , and Related Materials".

[2]http://www.colby.edu/chemistry/webmo/BeO.html.

[3]Omar Mahmood A. Isleem" XO(X=Be, Zn) COMPOUNDS UNDER HIGH PRESSURE " ,An-Najah National University ,Nablus, Palestine.2008.

[4] Gerward, L. J.: Synchroton. Rad. 2,233(1995) .

[5] Yingxiang Cai, Songtao Wu, Rui Xu, and Jie Yu. Phys. Re. B73,2006 .

[6]عزيز داخل، مقدمة في فيزياء الجسم الصلب ، الجزء الثاني ، ديوان المطبوعات الجامعية الجزائر1988.

[7] M . GUEZLANE Etablissement Théoriques des courbes de Solutions Métalliques pour les systèmes Binaires MgX (X = Ge , Si , Sn) , Université de Batna , 2011.

[8]"First-principles calculation on electronic properties of zinc oxide by zinc–air system", Journal of King Saud University – Engineering Sciences,2015.

[9]"Accurate Electronic, Transport, and Related Properties of Wurtzite Beryllium Oxide (w-BeO)", Journal of Modern Physics, 2017, 8, 1938-1949.

[10] International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS)," Optical and Structural Properties of Zinc Oxide Nanoparticles".

[11]R. GRUNDLER, K. BREUER, and W. TEW, "Optical Properties of Amorphous and Polycrystalline Be0 Thin Films from Electron Energy Loss Measurements ".

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة:

من خلال هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية و كذا الضوئية لمركبي أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد البريليوم (BeO)، و ذلك للمقارنة بين المركبين.

و من أجل الحساب استخدمنا برنامج Siesta المندرج تحت إطار نظرية دالية الكثافة DFT، معتمدين على التقريبين GGAو LDA.

حيث تحصلنا على النتائج التالية:

- يصنف مركب أكسيد الزنك ضمن أنصاف النواقل.
- يصنف مركب أكسيد البريليوم ضمن العوازل.
- مركب أكسيد الزنك أكثر نشاطا كيميائيا و أقل استقرارا مقارنة بمركب أكسيد البريليوم فهو أكثر استقرارا و أقل نشاطا كيميائيا.
- مركب أكسيد الزنك لديه ناقلية أفضل من مركب أكسيد البريليوم.
- مجال الامتصاص لمركب أكسيد الزنك هو الأكبر مقارنة بمركب أكسيد البريليوم.

الملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية لمقارنة بين المركبين أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد البيريليوم (BeO)، و ذلك بتحديد الخصائص البنيوية، الإلكترونية و كذا الضوئية للمركبين، و للحساب استعمالنا برنامج Siesta المندرج في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT)، و التقريبين (GGA) و (LDA).

الكلمات المفتاحية: ZnO، BeO، DFT.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié une théorie pour comparer les deux composés l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de béryllium BeO en déterminant les propriétés structurelles, électroniques et optiques des deux composés. Pour le calcul, nous avons utilisé le programme siesta sous la théorie DFT, et des approximations GGA et LDA.

Mots-clés: ZnO, BeO, DFT.

Abstract

In this work, we studied the theory of comparing ZnO and BO, by identifying the structural, electronic and optical properties of the two compounds. For the calculation we used the siesta program under the DFT theory and the GGA and LDA approximations .

Keywords: ZnO, BeO, DFT