

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم علوم المادة



مذكرة : ماستر أكاديمي

المجال : علوم المادة

فرع : فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

إعداد الطالبة : بن علي فاطنة

بـعـنـوان :

دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية عن طريق المحاكاة العددية للمركب

AB2O4

نوقشت يوم : 2020/09/30

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ تعليم عالي	ثرثيا شهرة
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ مساعد أ	منى بعطوش
مشرفا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر أ	بلعكروم كريمة
مساعد مشرف	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ مساعد أ	رابح بوعنان

الموسم الجامعي : 2020 / 2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر و تقدير

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم

﴿ من لا يشكر الله لا يشكر الناس ﴾

صدق رسول الله صلى الله عليه وسلم

أولا نحمد الله عز وجل ونشكره الذي ألهمنا الصبر والثبات وأمدنا

بالقوة والعزم على مواصلة مشوارنا الدراسي وتوفيقه لنا في إنجاز

هذا العمل المتواضع .

كما يسرني أن أتقدم بأسمى عبارات الشكر و التقدير إلى الأستاذة الفاضلة " بلعكروم كريمة "

على كل ما منحته من جهد ووقت في إنجاز هذا العمل وفقها الله .

كما أتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ الفاضل " رابح بوعنان " مساعدا و أعضاء لجنة المناقشة

على رأسهم الأستاذة " ثريا شهرة " رئيسا وأستاذة المناقشة " منى بعطوش " على قبولهم

مناقشة وتقييم عملي أدام الله تألقهم .

كما أتقدم بالشكر الجزيل لكل من أسهم في تقديم يد العون لإنجاز هذا العمل .

ونختص بالذكر أساتذتنا الكرام " قسم الفيزياء "

على كل ما بذلوه من جهد في مشوارنا الجامعي .

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ قل اعملوا فسيرى الله أعمالكم ورسوله والمؤمنون ﴾

صدق الله العظيم

أهدي ثمرة هذا العمل المتواضع إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ...

ونصح الأمة إلى نبي الرحمة ونور العالمين . سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم ومن ثم :

إلى مثلي الأعلى ومن علموني معنى الحياة إلى الوالدين الكريمين

حفظهما الله وأدامهما نورا لدربي

إلى جدي وجدتي العزيزين حفظهما الله وأطال في عمرهما

إلى أخواني العزيزات ولكل العائلة الكريمة التي ساندتني ولا تزال من العمات و أعمام حفظهم الله

ورعاهم

إهداء خاص إلى صديقتي :

فاطمة ، عفاف ، حليلة ، صورية ، مسعودة ، حنان ، شريفة .

وإلى كل الزميلات وكافة طلاب فيزياء المواد دفعة 2020

و الله ولي التوفيق

فاطنة

الفهرس

الفهرس

IV.....	قائمة الأشكال
V.....	قائمة الجداول
2.....	المقدمة العامة

الفصل الأول : طرق الحسابات النظرية

4.....	I - 1 مقدمة
4	I- 2 معادلة شرودي نغر(Schrödinger).....
6.....	I-3 تقريب بورن ابنهايمر(Born –Oppenheimer)
7.....	I 4 نظرية الدالة الوظيفية DFT.....
7.....	I 4. 1 نظرية هوهنبارغ وكوهن (Hohenberg et kohn).....
8.....	I- 4 2 معادلات كوهن – شام kohn –sham.....
9.....	I-4 3 حلول معادلة كوهن – شام.....
11.....	I-5 5 تقريب تبادل الوظيفي وارتباط.....
11.....	I -5-1 تقريب كثافة الموضع LDA.....
12.....	I- 5 2 تقريب التدرج المعمم GGA.....
12.....	I- 6 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW.....
12.....	I-6 1 طريقة الأمواج المستوية (PAW).....
13.....	I- 6 2 مبدأ طريقة LAPW
14.....	I -6-3 مبدأ طريقة FP-LAPW.....
15.....	I -7 طريقة شبه الكمون.....

15.....	8-I برامج محاكاة العددية.....
15.....	1- 8-I تعريف برنامج WIEN2K.....
17.....	1-1-8-I استخدامات برنامج WIEN2K.....
18.....	2- 8-I تعريف برنامج Siesta.....
18.....	1- 2- 8-I أهم الخصائص الرئيسية لبرنامج Siesta.....
18.....	2- 2- 8-I استخدامات برنامج Siesta.....
19.....	3- 2- 8-I طريقة عمل برنامج Siesta.....
19.....	3- 8-I برنامج PWscf.....
20.....	1- 3- 8-I تعريف برنامج PWscf.....
20.....	2- 3- 8-I استخدامات PWscf.....
21.....	مراجع الفصل الأول.....

الفصل الثاني : عموميات حول السبينال

24.....	1-II مقدمة.....
24.....	2-II مركبات المواد السبينالية.....
24.....	1- 2- II السبينال
25.....	2- 2- II المواد السبينالية.....
25.....	3- 2- II بنية المواد السبينالية.....
26.....	4- 2- II تصنيف بنية المواد السبينالية
27.....	5- 2- II مجموعات الفضاء والتماثل النقط

29.....	II - 2- 6 خواص المواد السبينالية.
29.....	II - 2- 6- 1 خاصية مغناطيسية للسبينال
29.....	II - 1- 6- 2 خاصية الإلكترونية ل السبينال
30.....	II - 2- 7 تطبيقات المواد السبينالية.
30.....	II - 3 المركب $CuCr_2O_4$
30.....	II - 3- 1 تعريف المركب $CuCr_2O_4$
30.....	II - 3- 2 خصائص الفيزيائية والكيميائية ل $(CuCr_2O_4)$
31.....	II - 3- 3 صناعته
31.....	II - 3- 4 استخدامات كروميت النحاس $(CuCr_2O_4)$
32.....	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث : مناقشة النتائج

36.....	III - 1 مقدمة.
36.....	III - 2 الخصائص البنيوية.
37.....	III - 3- 1 تحسين معاملات (Ecut-off، عدد نقاط K في منطقة بريليون الأولى)
37.....	III - 3- 1- 1 ECutoff (RMT*Kmax)
38.....	III - 3- 1- 2 تحسين نقاط k (عدد نقاط k)
41.....	III - 4- 1 لخصائص الإلكترونية.
41.....	III - 4- 1- 1 بنية عصابات الطاقة.
42	III - 4- 2 كثافة الحالات الكلية والجزئية
45.....	مراجع الفصل الثالث
47.....	خلاصة عامة

قائمة الأشكال

- الشكل (I-1) : حل معادلة كوهن شام 10
- الشكل (I-2): كمون MT..... 12
- الشكل (I-3) : بنية برنامج WIEN2K..... 17
- الشكل (II-1) : يمثل بنية السبينال $MgAl_2O_4$ 24
- الشكل (II-2): يمثل نصف وحدة خلية السبينال..... 26
- الشكل (II-3) : التركيب ثنائي السطوح في (مواقع B) والتركيب رباعي السطوح (المواقع A)..... 26
- الشكل (III-1) : يمثل $CuCr_2O_4$ في الطور الرباعي..... 36
- الشكل (III-2) : يوضح تغير الطاقة الكلية للمركب $CuCr_2O_4$ بدلالة طاقة القطع..... 38
- الشكل (III-3) : يوضح تغير الطاقة الكلية للمركب $CuCr_2O_4$ بدلالة النقاط K..... 39
- الشكل (III-4) : يوضح البنية الرباعية للمركب $CuCr_2O_4$ 40
- الشكل (III-5) : بنية عصابة الطاقة لكروميت النحاس $CuCr_2O_4$ بتقريب GGA-PE..... 41
- الشكل (III-6) : بنية عصابة الطاقة لكروميت النحاس $CuCr_2O_4$ بتقريب LDA..... 42
- الشكل (III-7) : الكثافة الإجمالية (DOS) المحسوبة لمركبات $CuCr_2O_4$ بتقريب GGA..... 43
- الشكل (III-8) : الكثافة الإجمالية (DOS) المحسوبة لمركبات $CuCr_2O_4$ بتقريب LDA..... 43
- الشكل (III-9) : يمثل كثافة الحالات ل Cr بتقريب GGA..... 44
- الشكل (III-10) : يمثل كثافة الحالات ل Cu بتقريب GGA..... 44

قائمة الجداول

- الجدول (II-1) يمثل إحدائيات مواقع ثمانية السطوح ورباعية السطوح الكاتيوني والأنيونية في هيكل الاسبينيل.....28
- الجدول (II-2) : يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية ل كروميت النحاس.....31
- الجدول (III-1) : يمثل حالات التكافؤ لذرات CuCr_2O_4 37
- الجدول (III-2) : تباين الطاقة اعتمادا على الجداء $R_{\text{MTmin}} * K_{\text{max}}$ (Ecut-off).....37
- الجدول (III-3) : قيم النقاط k والطاقات الموافقة له.....39
- الجدول (III-4) : قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها ب القريين LDA-CA و GGA-PE.....40

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تلعب فيزياء المواد دورا رئيسيا في التطبيقات التكنولوجية ، بحيث تختص مجالاتها في دراسة الأجسام وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقلية أو نصف ناقلية أو معدنية أو غير ذلك ، وقد أدت دراسة خواص هاته المواد إلى اهتمام خاص بالتقدم التكنولوجي للفيزياء والكيمياء . ولأجل دراستها نستخدم التجربة أو المحاكاة ، فالتجربة تعتمد على مواد ومعدات ومخبر للعمل وتتطلب وقت ودقة كبيرة للمحافظة على نقاوة نتائجها ، أما طريقة المحاكاة العددية فهي من أهم الدراسات في العصر الحديث والتي تعتمد على جانب نظري ، وتتم فيه دراسة عن طريق الحواسيب وبرامج مختصة . وقد أتاح الوصول إلى المعالجات الأكثر قوة إلى تنفيذ طرق حسابية معقدة ، مما يسمح بالحصول على نتائج تجريبية أكثر دقة .

من أهم المواد التي أعطت بعدا آخر للتطور التكنولوجي هي المواد السبينالية ذات الصيغة الكيميائية (AB_2O_4) التي جذبت الباحثين لامتلاكها بنية كيميائية وخصائص فيزيائية مهمة حيث احتلت أهمية كبيرة نظرا لتطبيقاتها في العديد من المجالات التكنولوجية المختلفة . من خلال هذا العمل قمنا بمساهمة نظرية لدراسة الخصائص للمركب كروميت النحاس ($CuCr_2O_4$)، 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 فقد تطرقنا إلى الجانب النظري المتعلق بهذا العمل ، حيث تناولنا فيه ملخص حول نظرية دالية الكثافة (DFT) ، والتطرق لمفهوم برنامج Siesta ، Wien2k ، PWscf و أهم استخداماتهم .
 - بالنسبة للفصل الثاني فقد عرفنا عائلة المواد السبينالية التي ينتمي إليها المركب المدروس ($CuCr_2O_4$) حيث تعتبر من أهم المواد التكنولوجية والتقنية، وذلك بما تتمتع بيه من خصائص مما جعلتها أساس الصناعة مع ذكر أهم خصائصها وتطبيقاتها.
 - أما في الفصل الثالث عرضنا تحليل ومناقشة النتائج المتحصل عليها من الخصائص البنيوية والإلكترونية (كثافة الحالات ، عصابات الطاقة...) مركب ($CuCr_2O_4$).
- وأخيرا نختم هذا العمل بملخص عامة تشمل أهم الاستنتاجات التي توصلنا إليها من خلال هذه الدراسة.

الفصل الأول

طرق الحسابات النظرية

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] :

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

حيث :

H: مؤثر هاملتون.

Ψ : دالة الموجة للنظام.

E: طاقة النظام.

مؤثر الهاملتون الكلي للجملة 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:

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

1- الطاقة الحركية للإلكترونات:

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

حيث m_e كتلة الإلكترون.

2- طاقة الحركية للنوية :

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

حيث M_α كتلة النواة.

3- طاقة التفاعل إلكترون- إلكترون:

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

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

4- طاقة التفاعل إلكترون- نواة

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

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

5- طاقة التفاعل نواة- نواة:

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

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ المسافة بين النواتين α, β .

معادلة شرودينغر في الحالة الأساسية تكون مستقلة عن الزمن.

$$\mathbf{H} \Psi(r; R) = E \Psi(r; R) \quad (8.1)$$

بحيث: Ψ تمثل دالة الموجة المتعلقة بكل إحداثيات الجسيمات (أنوية + إلكترونات).

E القيم الذاتية الموافقة.

تحتوي معادلة شرودينغر على متغير $N_\alpha (Z+1)^3$ ، أي أن معادلة شرودينغر معقدة ومستحيلة الحل إلا من خلال عدة

بقريبات 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 هاميلتون

الكلية للجملة على الشكل التالي :

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} \quad (9.1)$$

\mathbf{H}_e يمثل هاميلتون الإلكترونات .

إذن معادلة شرودي نغر للإلكترونات هي:

$$\mathbf{H}_e \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (10.1)$$

لا يمكن حل هذه المعادلة بطرق رياضية المعروفة لذلك نلجأ إلى طرق أخرى منها طريقة (هارتر 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 العالمين (توماس و فيرمي) اللذان أثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالة 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 دالة وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$.

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

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

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

$F[\rho]$: 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 .

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

حيث (ρ_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 :

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (15.I)$$

- دالية الطاقة الكلية للإلكترونات:

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

حيث T طاقة الحركية للجسيمات في حالة تفاعل .

V كمون تفاعل إلكترون - إلكترون .

- طاقة هارثري فوك :

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

T_S طاقة الحركية للإلكترونات الحرة .

V_X كمون تبادل الإلكترونات .

V_H كمون هارترى .

– دالية F_{HK} :

$$F_{HK} = T - T_S + T_S + V \quad (18.I)$$

$$= (V_X + V_C) + T_S + V_H$$

V_C كمون ارتباط الإلكترونات .

V_{XC} دالية تبادل- ارتباط .

ومنه عبارة دالية الطاقة الكلية :

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

وفي الأخير تكتب معادلة كوهن - شام للإلكترون :

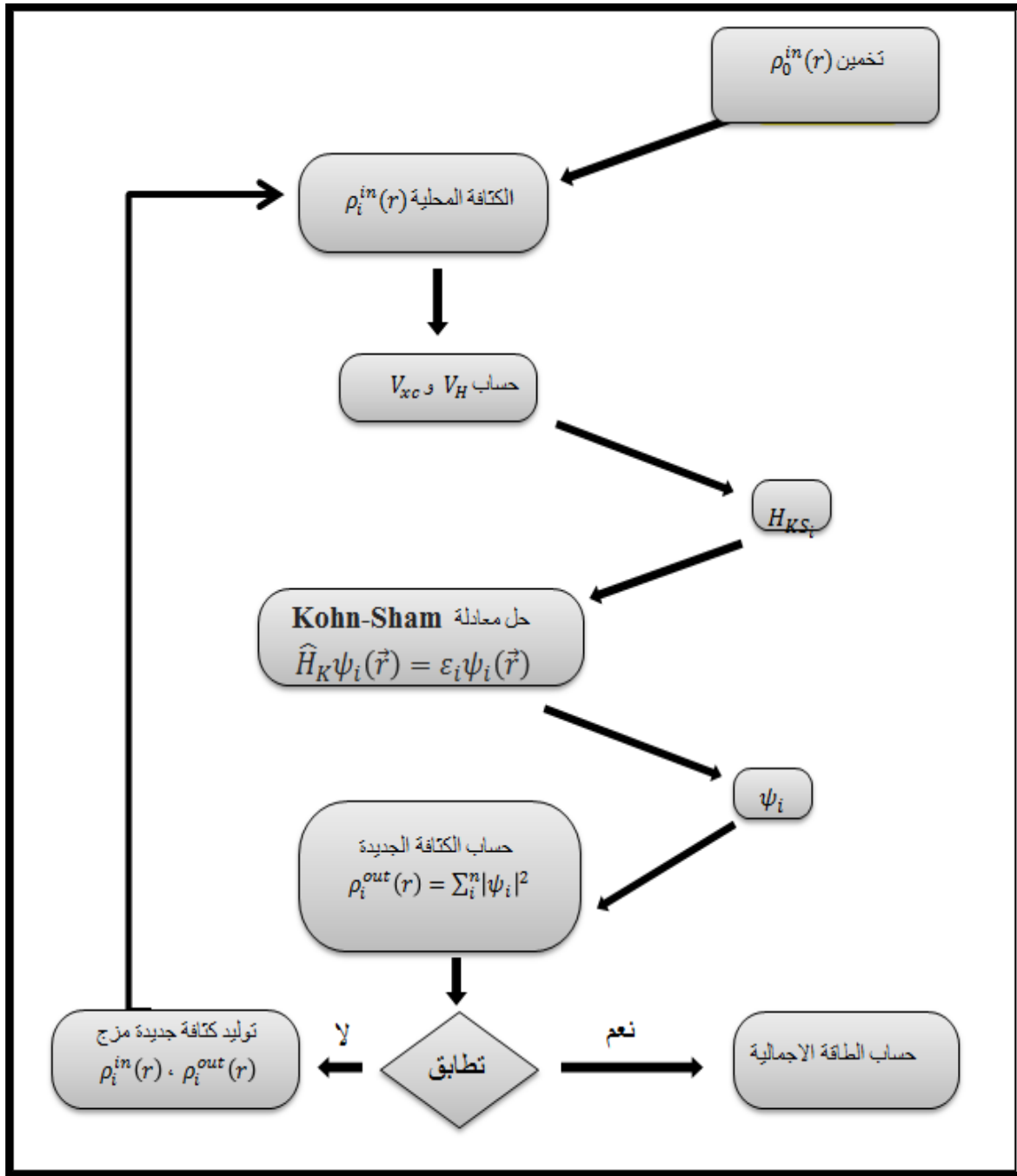
$$H \Psi_i(\vec{r}) = (T_S + V_H + V_{XC} + V_{ext}) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (20.I)$$

I-4-3 حلول معادلة كوهن - شام :

تتركز مختلف الطرق لحساب عصابات الطاقة على نظرية DFT وترتب حسب استخدامها للكثافة، ومدرات كمون شام [8]،

وبالتالي حل معادلة كوهن - شام يتطلب اختيار الأساس C_{ij} والتعبير عن دالة الموجة الأساسية بالشكل التالي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \quad (21.I)$$



الشكل (1-I): حل معادلة كوهن - شام

I-5 تقريب تبادل الوظيفي وارتباط :

لا توجد عبارة رياضية محددة لدالية تبادل-ارتباط $E_{xc}[\rho]$ لأن ليس لها قيمة مضبوطة ولمعالجة كمون تبادل-ارتباط تستخدم تقريبي الكثافة المحلية LDA و GGA .

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 :

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

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

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

مع العلم طاقة الكلية E_{xc} تنقسم إلى قسمين :

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

حيث :

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

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

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

I-5-1 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 :

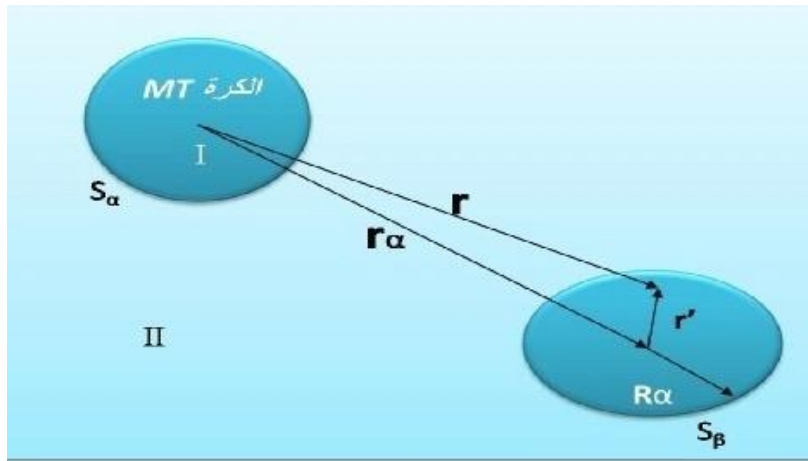
$$E_{XC}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad (25.I)$$

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 شرودينغر للإلكترون واحد، يعتمد مبدأ طريقة الموجة المستوية على أن الإلكترونات القريبة للنواة (الإلكترونات القلبية) تتصرف تصرف النواة بينما الإلكترونات البعيدة نسبياً 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_α يمثل نصف قطر كرة MT.

تعطى عبارة دالة وحيدة الموجة :

$$(26.I) \quad \phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{r}_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(\mathbf{r}) Y_{lm} & \mathbf{r} < \mathbf{r}_\alpha \end{cases}$$

$C_{\mathbf{G}}$: الدالة التوافقية الكروية.

Ω : يمثل حجم الخلية الموحدة.

Y_{lm}, A_{lm} : معاملات النشر.

وفي الأخير حلول معادلة شرودي نغر تكون كالتالي:

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

E_l : تمثل الطاقة الخطية.

$V(r)$: يمثل الكمون داخل الكرة.

I - 6 - 2 مبدأ طريقة LAPW :

طور العالم أندرسون (Anderson) طريقة LAPW لتحسين طريقة APW [12] الخاصة بالعالم سلتر، حيث أن دالة الكرة

MT هي عبارة عن مزيج خطي لدالة الشعاعية $u_l(r) Y_{lm}(r)$ واشتقاقه $u_l(r) Y_{lm}(r)$ بالنسبة لطاقة E_l ، الدالة

$u_l(r) Y_{lm}(r)$ تخضع لشروط التالية :

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

في الحالة اللانسيبية 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 :

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

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 .

$$(30.I) \quad u_l(E, \mathbf{r}) = u_l(E_l, \mathbf{r}) + (E - E_l) \dot{u}_l(E_l, \mathbf{r}) + O(E - E_l)^2$$

حيث $O(E - E_l)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

- طريقة $LAPW$ تضمن الاستمرار دالة الموجة على سطح الكرة MT .

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

I - 3-6 مبدأ طريقة $FP-LAPW$:

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا 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 :

$$(31.I) \quad \mathbf{V}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) \mathbf{r} < r_\alpha \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{r} > r_\alpha \end{cases}$$

لتعبير عن تطوير كثافة الشحن (ρ) يكون بنفس الطريقة باستبدال V بـ ρ :

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

I-7 طريقة شبه الكمون:

يعتمد المفهوم الأساسي لشبه الكمون (pp) على استبدال كمون كولومبي للنواة، وتأثير الإلكترونات المرتبطة ارتباط وثيقا 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 $\psi^{ps}(\vec{r})$ بحيث يتم فرض المساواة $\psi^{ps}(\vec{r}) = \psi(r)$ خارج منطقة القلب، ويتم داخل هذه المنطقة اختيار $\psi^{ps}(\vec{r})$ لإزالة العقدة والذبذبات الناتجة عن تعامد دوال الموجة [14].

I-8 برامج محاكاة العددية :

تعرف المحاكاة على أنها نموذج لنظام أو مشكلة موجودة في الواقع، بحيث يرمج هذا الواقع داخل الحاسوب الآتي 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 سنعتمد عليها في دراستنا بالإضافة إلى التعرف على كيفية استخدامها لحساب مختلف خصائص الفيزيائية للمواد.

I-8-1 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 (Schwartz, Luizz) [15]. كتب wien2K بلغة الفورتران (FORTRAN 90)، يعمل وفقا لنظام UNI، تم تطبيقه على مشاكل كبيرة مثل تدرج المجال الكهربائي [16]، أنظمة التوصيل الفائقة لدرجات الحرارة العالية [17] والمعادن، 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 الجملة ويحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات، يولد المعامل الأساسي لمرونية الشبكة وحساب مصفوفة دوران الموضعي.

- 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.

$LAPW_0$: يولد كمون بواسون انطلاقاً من الكثافة.

$LAPW_1$: حساب عصابة التكافؤ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.

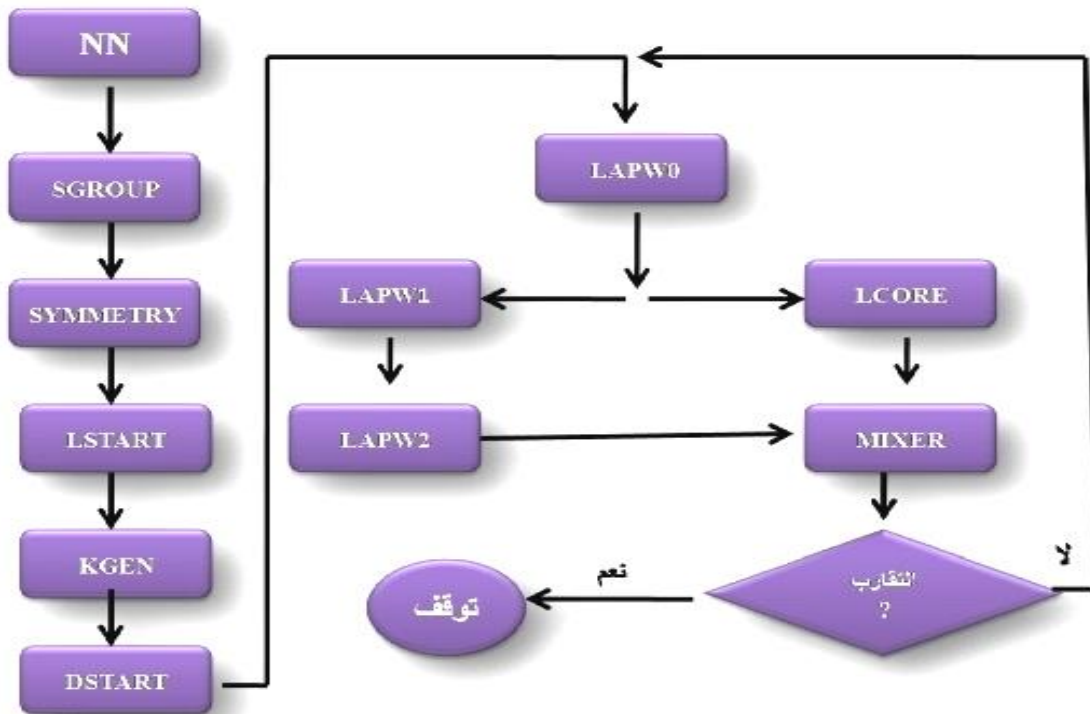
$LAPW_2$: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : حساب الحالات والكثافة القلبية.

MIXER : يمزج الكثافة الداخلية و الخارجية.

I-8-1-1 استخدامات برنامج WIEN2K :

- حساب عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فيرمي.
- تحديد الخصائص المغناطيسية، البصرية، المرنة....
- إيجاد الكثافة الإلكترونية 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 (I-3) : بنية برنامج WIEN2K

I-8-2 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 (LINUX). تتبع 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 المعمم (GGA) [21] .

I-8-2-1 : أهم الخصائص الرئيسية لبرنامج Siesta [22-23].

- يستخدم هذا البرنامج الكمون الزائف غير المحلي ل : (kleinman –Bylander) الذي تم إنشاؤه 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-8-2-2 استخدامات برنامج Siesta

ترتكز 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-8-2-3 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-8-3 برنامج PWscf :

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

I - 8-3-1 تعريف برنامج PWscf :

هو برنامج من برمجيات (Quantum Espresso) عرف لأول مرة من قبل دال كورسو (Dal Corso) [25]. يقوم هذا البرنامج بإجراء العديد من الأنواع المختلفة من الحسابات للخصائص البنيوية والإلكترونية ضمن نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ويعتمد على طريقة الأمواج المستوية (PW) وشبه الكمون (PP_S) في معالجة الأنظمة البلورية كالمعادن والعوازل.

I - 8-3-2 استخدامات PWscf [25] :

- حساب بنية النطاق الإلكتروني.
- حساب كثافة الشحنة الإلكترونية.
- إيجاد حل معادلات كوهن شام 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 الهيكلية (ثوابت الشبكة، معامل حجم، ثوابت المرنية) وخصائص ديناميكية (ترددات الفوتون في مركز النقطة).
- دراسة انتقالات الطور و تأثير 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 BelguimAugust 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. Lett.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 (2020-01-09).
- [15]P.Blaha ,K. Schwarz, G.K.H Madsen, D.kvasnsicka 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.Shaikrutdinov , 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 .Ambrosh – 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. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera and P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, 'the siesta method for ab initio 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. Ordejón, D. Sanchez – portal and J. M Soler, "USER'S Guide " .Siesta 3.1, universidadAutonoma 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 السبينال

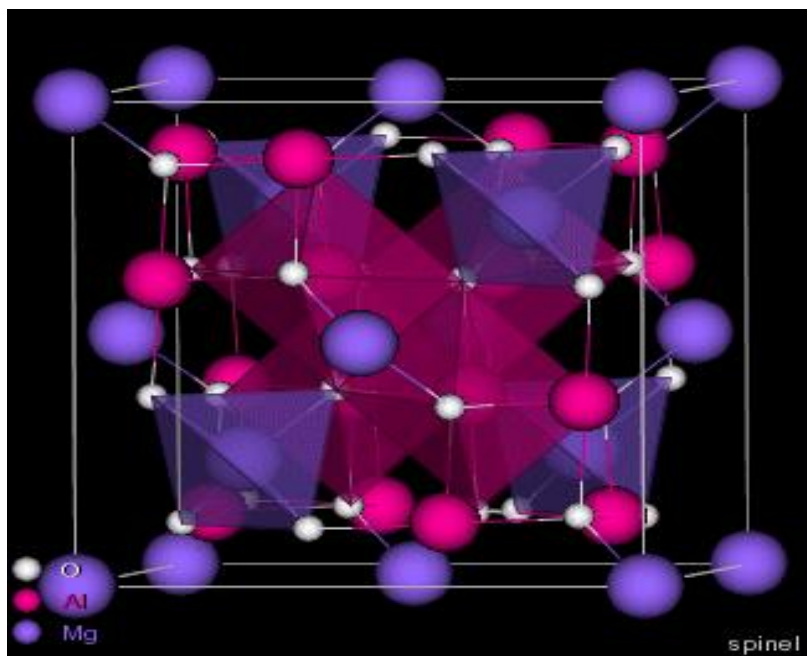
II-1 مقدمة:

حظيت مركبات المواد السبينالية 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 للعديد من التطبيقات التكنولوجية خصوصا في مجال البصريات والالكترونيات . وعلى هذا أساس يرتكز هذا الفصل على عموميات حول مركبات المواد السبينالية، كما سنختص في الأخير على مركب كروميت النحاس ($CuCr_2O_4$) ، والذي هو محل دراستنا .

II-2 مركبات المواد السبينالية:

II-2-1 السبينال:

اشتق اسم " السبينال " من الكلمة اللاتينية " سبيننا " التي تعني الشوكة وذلك لاحتواء البلورة $MgAl_2O_4$ على حواف حادة [1] (أنظر الشكل II. 1) .



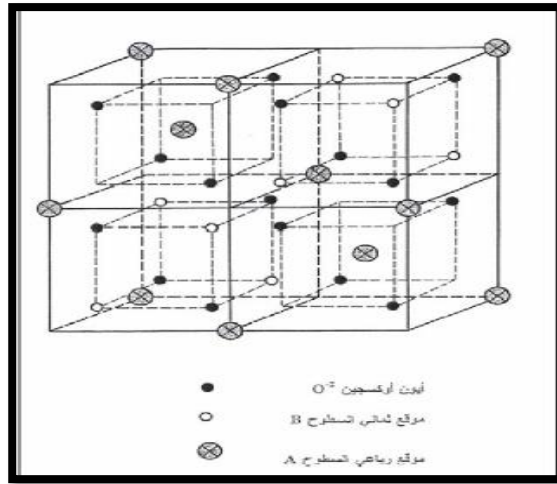
الشكل (II-1) : يمثل بنية الاسبينيل $MgAl_2O_4$

II-2-2 المواد السبينالية :

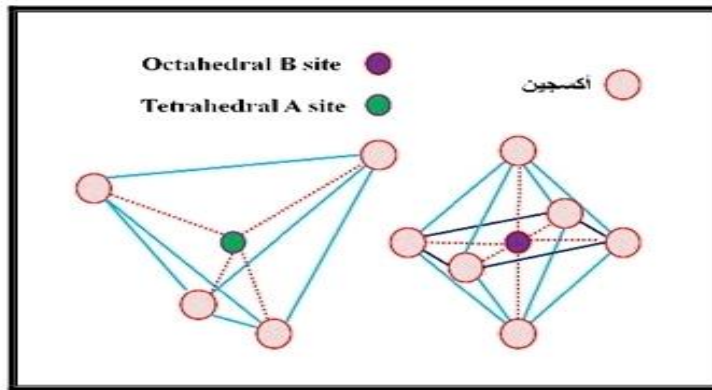
عرفت المواد السبينالية منذ زمن طويل لدى علماء كيمياء وفيزياء المادة الصلبة. أخذت اسمها من اسم المركب $MgAl_2O_4$ الذي يطابق الصيغة AB_2O_4 ومعروف من ضمن عائلة المواد السبينالية وهي مواد صلبة بلورية، تحتوي على خصائص فيزيائية مختلفة : مغناطيسية ، بصرية وأشباه الموصلية و الكهروحرارية و الموصلات الفائقة... [3,2] وتتميز بقابلية انتقال عالية في الطيف المرئي والمتوسط (0.2-6um) [4]. المواد السبينالية الأكثر انتشارا هي ذات الصيغة الكيميائية $A^{II}B_2^{III}X_4$ و $A^{IV}B_2^{II}X_4$ حيث أن $A^{IV} = Si, Ge, Sn$ و $B^{III} = Al, Ga, In$ و $B^{II} = A^{II} = Mg, Zn, Cd$ أما X يرمز لأيون سالب ثنائي التكافؤ والذي يمثل عادة الأوكسجين أو واحد من الشالكوجينات (X= O, S, Se, Te) [1]. قام بوهيمادو (Bouhemadou) [5] بفحص الخصائص البنيوية والإلكترونية والمرنة لأكاسيد السبينال باستخدام تقريب (GGA-PE) وتقريب LDA في إطار DFT. بحيث يتم تحضير هذه المواد بعدة طرق مثل طريقة التبخر الحراري، التليد في درجة الحرارة العالية ، محلول - هلام (sol-gel) ، السحق (ball-milling) والنثر المغناطيسي [6,7] .

II-2-3 بنية المواد السبينالية :

تم تحديد بنية السبينال لأول مرة من طرف براغ (Bragg) في سنة 1915 [8] ونيشيكاي (Nishikawa) في نفس سنة [9]. وتم تقديم وصف مفصل لهذا الهيكل من قبل العديد من المؤلفين [10,11]، تكون المواد السبينالية العادية المكعبة ذو تعبئة متراسة وبنية بلورية ممركة الوجوه (FCC) ، والزمرة الفضائية $Fd\bar{3}m$ هي مجموعة رقم 227 في الجداول البلورية [12]. تحتوي خلية الوحدة للمواد السبينالية المكعبة العادية على 8 جزيئات للصيغة AB_2O_4 ($A_8B_{16}O_{32}$) ، تحتوي على 56 أيون منها 32 أيون أوكسجين و 8 كاتيونات A (أيونات ثنائية التكافؤ) و 16 كاتيونات B (أيونات ثلاثية التكافؤ) وتوجد 96 فجوة بين الأنيونات. بينما في المواد السبينالية المكعبة المثالية، تشكل أيونات ثنائية التكافؤ ($1/8$) ل 64 فجوة رباعية السطوح، في حين تشغل أيونات ثلاثية التكافؤ ($1/2$) ل 32 فجوة ثمانية السطوح. تكون الكاتيونات A و B في المواد السبينالية الأوكسيدية إما ثنائية التكافؤ و ثلاثية التكافؤ أو ثنائية التكافؤ ورباعية التكافؤ. يحاط الكاتيون A بأربع أيونات أوكسجين مشكلة رباعية السطوح AO_4 في حين يكون الكاتيون B محاط بست أيونات أوكسجين مشكلة ثمانية السطوح BO_6 [1]. كما هو موضح في الشكلين (2. II) و (3. II).



الشكل (II-2) : يمثل نصف وحدة خلية السبينال [13].



الشكل (II-3) : التركيب ثماني السطوح في (مواقع B) (Octahedral B site)

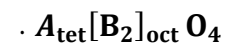
والتركيب رباعي السطوح في (مواقع A) (Tetrahedral A site)

II-2-4 تصنيف بنية المواد السبينالية :

يصنف السبينال استنادا إلى توزيع لأيونات إلى ثلاث أنواع [14,15]:

- السبينال العادي :

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



- السبينال المعكوس :

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

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

- السبينال المختلط :

في هذا النوع تتوزع الأيونات بشكل عشوائي بين المواقع الرابعة والثمانية وتكتب الصيغة العامة بشكل التالي : $0 \leq$

$$X \leq 1 \left(A_{1-X}^{P+} B_X^{q+} \right) [A_X^{q+} B_{2-X}^{P+}] O_4$$

$$X = 0 \rightarrow \text{Normal Spinel}$$

$$X = 1 \rightarrow \text{Inverse Spinel}$$

تناسب المواقع الرابعة 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-2-5 مجموعات الفضاء والتماثل النقط :

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

المواقع B بين أقواس مربعة، تتعلق إحداثيات الذرات البلورية الأولية السبينالية المكعبة بالموقع المختار لمبدأ الخلية . يتم اختيار مبدأ

الخلية من نقطتان متكافئتان، الأولى ذات تناظر نقطي $4\bar{3}m$ وتكون في الموقع الكاتيون A أما الثانية ذات تناظر

نقطي $3\bar{m}$ 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) $8a(1/8, 1/8, 1/8)$ و الكاتيونات B يشغل موقع

$16d(1/2, 1/2, 1/2)$ والأيونات O تتموقع في الموقع $32e(u, u, u)$ ، 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 (II - 1).

الجدول (II - 1) : يمثل إحداثيات مواقع ثمانية السطوح ورباعية السطوح الكاتيوني والأنيونية في بنية السبينال.

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 - 6-2 خواص المواد السبينالية :

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

II - 2 - 6-1 خاصية مغناطيسية للسبينال :

السيراميك المغناطيسي الحديدي ، الذي تم تصميمه في الأصل خصيصا لتجنب خسائر التي تحدث عند الترددات العالية في المواد المغناطيسية الشائعة، عبارة عن سبينال مختلط من الحديد و أكاسيد معدنية أخرى مختلفة [16،17] . Fe_2O_3 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 السبينال [18،19]. تم العثور على الأنظمة ذات بنية السبينال أكثر إثارة للاهتمام لأنها توفر إمكانية إظهار مجموعة من الاضطرابات المغناطيسية والإحباط في النظام [20،21،22،23،24،25] . كانت الخواص المغناطيسية للسبينال موضع جدل كبير في الأبحاث [26،27]، وقد أظهرت العديد من الدراسات أن المركبات غير عضوية التي لها بنية AB_2O_4 ، قد أبحرت علماء الفيزياء لسنوات عديدة [28،29]، لأن طوبولوجيا شبكة موقع B (موقع رباعي سطوح) تحبط اتجاه الشحنة وترتيب الدوران . تمت دراسة الكالوجينيدات ذات بنية AB_2O_4 ($X = S, O, Se, Te$) 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 [30،31،32،33]. يمكن أن تتبنى الشبكة الرباعية السطوح لمواقع B في بنية السبينال عددا كبيرا من نمط ترتيب الشحن [35] ، وتسبب الشبكة الرباعية السطوح في بنية السبينال تشوها هندسيا عندما تكون الأيونات التي تشغل المواقع B مغمطة .

II - 1 - 6-2 خاصية الإلكترونية لـ السبينال:

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

(spintronic) من خلال صمامات العزم المغزلي spin على أساس تأثير GMR. يتكون صمام العزم المغزلي من طبقتين فيرو مغناطيسيتين يمكن تغيير قطبيتها 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 [36].

II - 2 - 7 تطبيقات المواد السبينالية :

تم العثور على السبينال 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 امتيازاً للتطبيقات في العديد من الأجهزة مثل الخلايا الشمسية وشاشات العرض المسطحة ودوائر الأمان غير المرئية [37,38] وكذلك لديها تطبيقات في الجيوفيزياء [39,40].

II - 3 - المركب $CuCr_2O_4$:

II - 3 - 1 تعريف المركب $CuCr_2O_4$:

كروميت النحاس هو مركب كيميائي ذو صيغة الكيميائية $CuCr_2O_4$ وهو مادة صلبة نصف ناقلة من نوع n ينتمي إلى عائلة المواد السبينالية، فهو عبارة عن شكل مسحوق أسود، يتبلور وفق نمط مكعي من نمط سبينال FCC، له زمرة فضائية $Fd\bar{3}m$ وثابت شبكة خلية الأساسية $a=8.3477\text{\AA}$ و $Z=8$ فالصيغة العامة للمحتوى الخلية الأساسية $Cu_8Cr_{16}O_{32}$ يحدث لهذا المركب تحولا في الطور التركيبي من بنية مكعبة ممركة الوجوه إلى بنية رباعية السطوح وهذا ناتج عن تأثير جان تيلر (Jahn-Teller) التساهمي [47,46].

II - 3 - 2 خصائص الفيزيائية والكيميائية لـ ($CuCr_2O_4$) :

نلخص بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ ($CuCr_2O_4$) في الجدول التالي :

الجدول (II-2) : يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكروميت النحاس [46].

الصيغة الجزيئية	($CuCr_2O_4$)
المظهر	مسحوق أسود
الكثافة	$5.44 = g/cm^3$
ثابت الشبكة	$a = 8.3477 \text{ \AA}$
حجم الخلية	$V = 581.7035 \text{ \AA}^3$
العدد الذري	$Z=8$
نصف ناقل	من نوع n
درجة الاصطناع	$650k^\circ$

II - 3 - 3 صناعةه :

يمكن تصنيع كروميت النحاس ($CuCr_2O_4$) بطريقة الترسيب المشترك ، في بداية أذيت كميات من نترات النحاس ونترات الكروم بالماء المقطر ، من ثم يمزج المحلولين مع التسخين للدرجة حرارة $80^\circ C$ ليتفاعل مدة ساعتين للحصول على الراسب ويتم تبريد المزيج في درجة حرارة الغرفة مدة يوم كامل لإتمام الترسيب وبعد ذلك يتم ترشح الراسب وغسله بالماء المقطر لإزالة الشوارد النترات الفائضة وتجفيفه مدة ساعة عند درجة حرارة 100° وبعدها يتم حرق عينات عند درجة حرارة مختلفة مدة ست ساعات . ومن خلال ذلك يتم مراقبة التكون بسحب مخططات انعراج الأشعة ومقارنتها مع المخططات الناتجة بهدف معرفة درجة الحرارة المثلى للحصول على المركب والتي وجدت $650^\circ C$ [46] .

II - 3 - 4 استخدامات كروميت النحاس ($CuCr_2O_4$) :

يعد كروميت النحاس من نمط السبينال فهو واحد من أكثر المحفزات الفعالة في أكسدة أحادي الكربون ، كما له عدة

استخدامات نذكر منها [46] :

- يستخدم للحد من الانبعاثات الملوثة للهواء .
- استخدم كمادة ماصة للكبريت من غاز الفحم الساخن في محطات توليد الطاقة مما يقلل من انبعاثات غاز SO_2 .
- يستخدم كمحفز في تفاعلات الهدرجة .
- يستخدم في تحضير الميثانول وفي تحضير الوقود البديل .
- يستخدم أيضا في صناعة الأصبغة وطلاء الزجاج وصناعة المقاومات المتغيرة .

مراجع الفصل الثاني

- [1] علالي جمال ، مساهمة في دراسة الخواص البنيوية ،الإلكترونية ، الضوئية المرنة والترموديناميكية للمواد السبينالية $SnX_2O_4 (X = Mg, Zn, Cd)$ ، مذكرة دكتوراه ، جامعة فرحات عباس سطيف1 (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.Bлагоjvić, 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 (2 nd Ed.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. Schulz , Acta . Crystallogr .Sect .B .Struct .Sci . 54 (1998) 714.
- [13] حزامه عبد محمد * و ليلي 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 ، العدد 1 ، 2013 ، ص ص 147-174 ، جامعة الموصل ، العراق .
- [14] الدكتور إبراهيم علي – الدكتور الأعرج ، دراسة الخواص البنيوية والحرارية للفرايت CoZn باستخدام طريقتي TG- DTA و IR ، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (34) العدد (1) 2012.
- [15] J. Flahaut, in L .Eyring, Ed . Pergamon oxford , 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. Barahonaa & 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 Chemurgor Kemei , September 2014

الفصل الثالث

مناقشة و النتائج

III - 1 مقدمة :

في هذا الفصل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والإلكترونية للمركب CuCr_2O_4 باستخدام Code Siesta. وباستعمال التدرج المعمم (GGA-PE) وتقريب الكثافة المحلية (LDA) لمعالجة التفاعل الارتباط التبادلي [6.5.4.3.2.9.7].

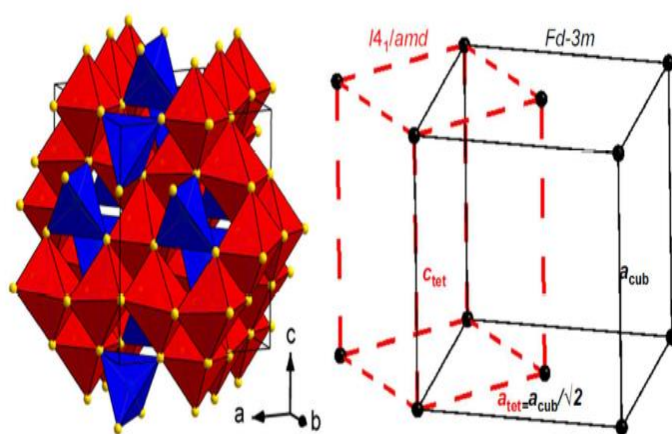
النتائج والمناقشات

III- 2 الخصائص البنيوية :

نظرا لكون أن الخصائص البنيوية مرتبطة ارتباطا وثيقا بالخواص الإلكترونية والمغناطيسية ، فقد قمنا أولا بتحسين ثابت الخلية a باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA)، بالنسبة لـ LDA استخدمنا التبادل Ceperley Alder، بينما في حسابات GGA فاستخدمنا Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE).

وصف المركب :

يخضع المركب (CuCr_2O_4) لانتقال بنيوي من الدرجة الأولى من الخلية الرباعية في المجموعة الفضائية ($I4_1/amd$) (1-III) إلى بنية مكعبة ($Fd\bar{3}m$) عند 600° . تغير البنية البلورية من حالة اضطراب مداري مرتبطة بتشويه Jahn -TeIIer في رباعي الوجوه CuO_4 . يؤدي الاندماج المداري إلى زيادة طفيفة في حجم الخلية [2. 3. 9] أنظر الشكل (1- III).



الشكل (1-III) : يمثل CuCr_2O_4 في الطور الرباعي

دراسة التقارب

الجدول (III -1) يمثل إلكترونات التكافؤ المعتمدة في الحساب .

الجدول (III -1) : يمثل حالات التكافؤ لذرات CuCr_2O_4 .

الذرة	حالة التكافؤ
Cu	$4s^1 3d^{10}$
Cr	$4s^1 3d^5$
O	$2s^2 2p^4$

III -3 تحسين معاملات (Ecut-off، عدد نقاط K في منطقة بريليون الأولى) :

III -3-1 E Cutoff (RMT*Kmax)

نقوم بإدخال قيم ل k ونحسب في كل مرة قيمة الطاقة الموافقة. نلاحظ أنه عند $k = 100$ الموافقة ل $E = 100\text{Ry}$

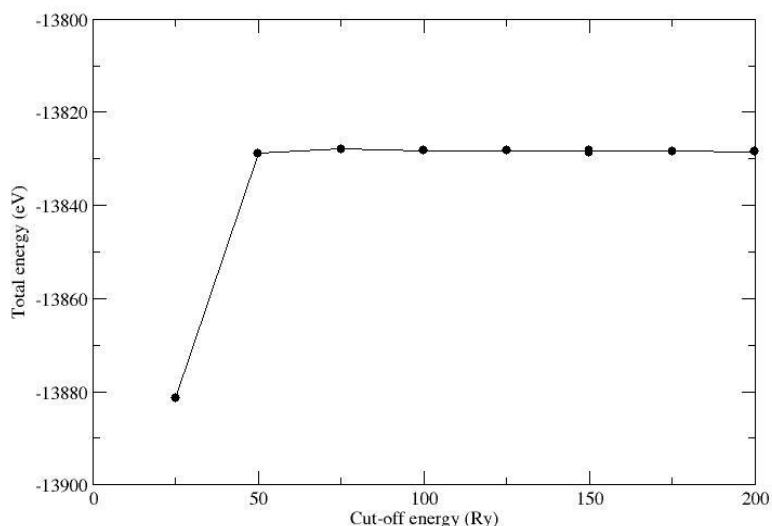
أن الطاقة تأخذ في النقصان كما هو موضح في الجدول (III-2).

الجدول (III-2): تبين الطاقة اعتمادا على الجداء $\text{RMTmin} * K_{\text{max}}$ (Ecut-off)

Ecut-off (Ryd)	Total E (ev)
10	-16332.769
25	-13881.487
50	-13828.874
75	-13827.877
100	-13828.208
125	-13828.262
150	-13828.291
175	-13828.369
200	-13828.464

- نتائج تحسين الطاقة (Ecut-off)

الشكل (III-2) يوضح تقارب الطاقة للمركب CuCr_2O_4 كدالة لـ (Ecut-off)



الشكل (III-2): يوضح تغير الطاقة الكلية للمركب CuCr_2O_4 بدلالة طاقة القطع

III-3-2- تحسين نقاط k (عدد نقاط k) :

كل الحسابات النظرية يجب إختيار بعض المقادير وتحسينها قبل بداية الحساب . بداية بالنقاط K في منطقة البريليون الأولى،

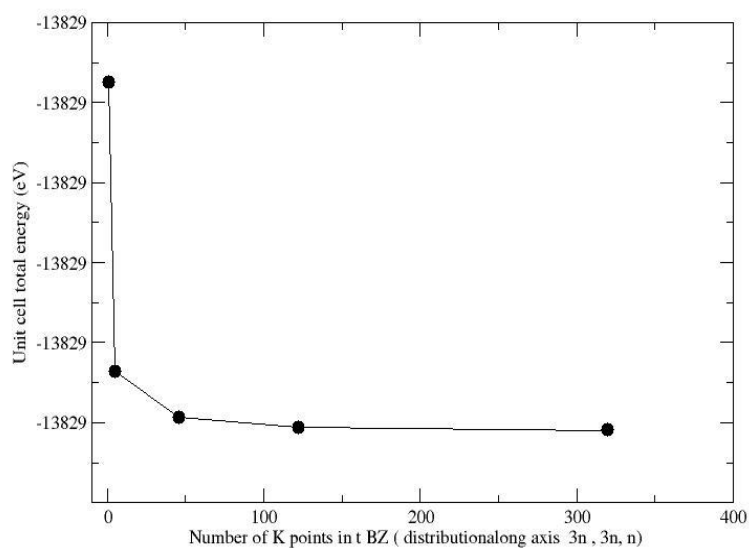
وذلك بحساب الطاقة الكلية للنظام مع تغيير عدد هذه النقاط ، ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها ، يتضح أن قيمة الطاقة

الدنيا توافق شبكة النقاط في منطقة بريليون الأولى لـ ($9 \times 9 \times 3$) كما هو موضح في كل من الجدول (III-3) والشكل

(III-3).

الجدول (3-III) : قيم النقاط k والطاقات الموافقة لها

Nombre de K points	Total E (eV)
1 (1x1x1)	-13828.874003
5 (3x3x1)	-13829.235652
46 (6x6x2)	-13829.292817
122 (9x9x3)	-13829.305448
320 (12x12x4)	-13829.309504



الشكل (3-III) : يوضح تغير الطاقة الكلية للمركب CuCr2O4 بدلالة النقاط K

الدراسة البنيوية :

استخدمنا النتائج المتحصل عليها من النقاط K وطاقة القطع (Ecut-off) للوصول إلى الحالة المستقرة للمركب CuCr_2O_4 ،

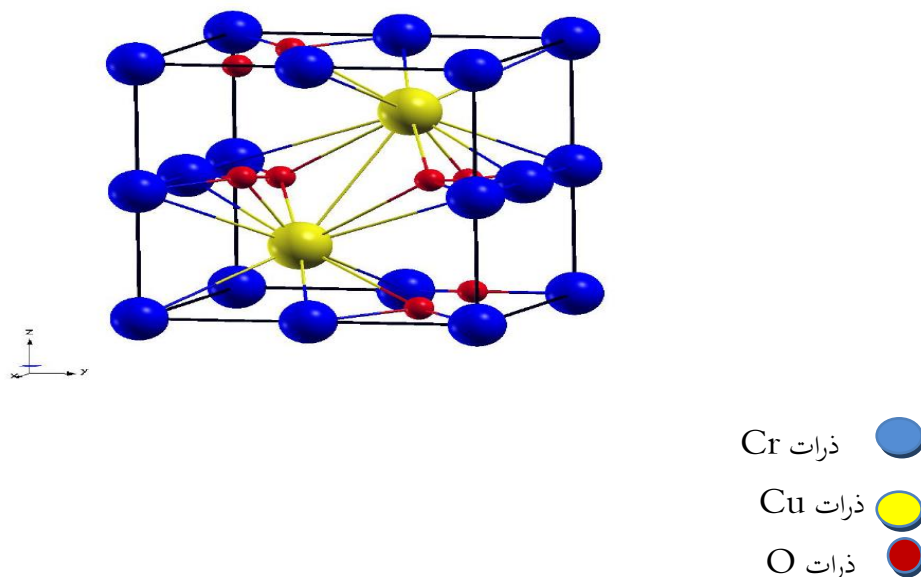
بدأنا الحسابات بثوابت الشبكة للنتائج التجريبية المنشورة حسب [These MoorenD].

النتائج المتحصل عليها في حساب ثوابت الشبكة موضحة في الجدول (4-III) .

الجدول (4-III) قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها ب التقريبيين LDA-CA و GGA-PE .

Composés	Méthode	a (Å)	c (Å)
CuCr_2O_4	(GGA-PBE)	6.11	7.83
CuCr_2O_4	(LDA-CA)	6.09	7.81

البنية البلورية للمركب CuCr_2O_4 موضحة في الشكل (4-III) .



الشكل (4-III) : يوضح البنية الرباعية للمركب CuCr_2O_4

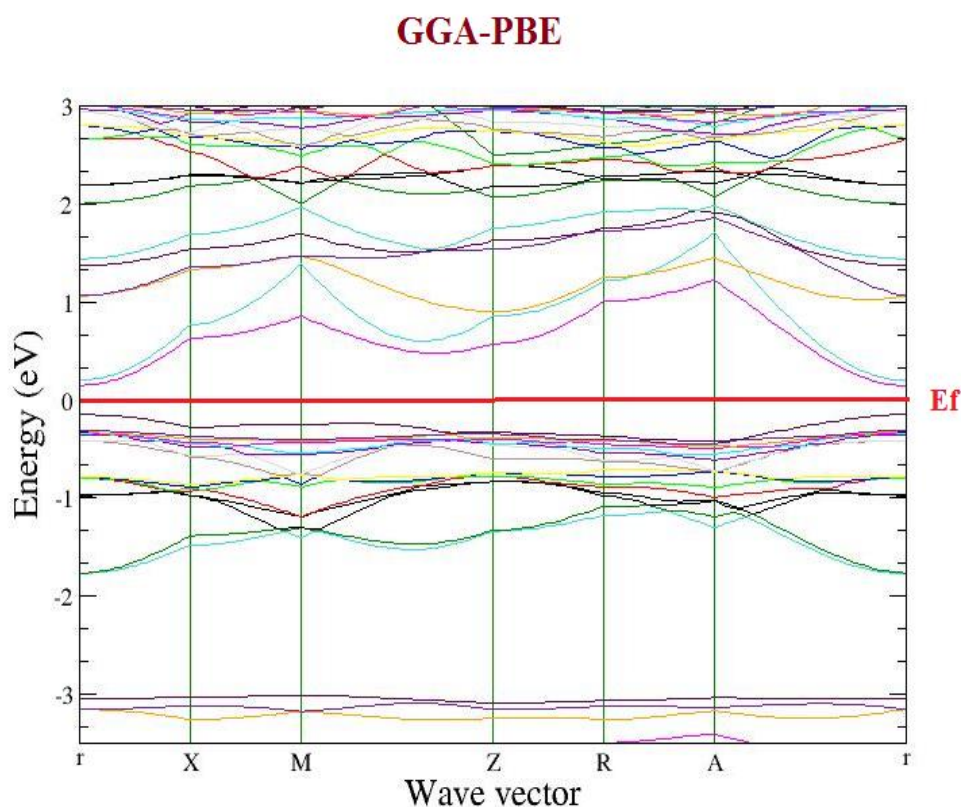
III - 4 الخصائص الإلكترونية :

من أجل فهم جيد للخواص الإلكترونية قمنا بتحليل البنية الإلكترونية لكروميت النحاس من خلال حساب بنية عصابات الإلكترونات والكثافة الكلية والجزئية للحالات.

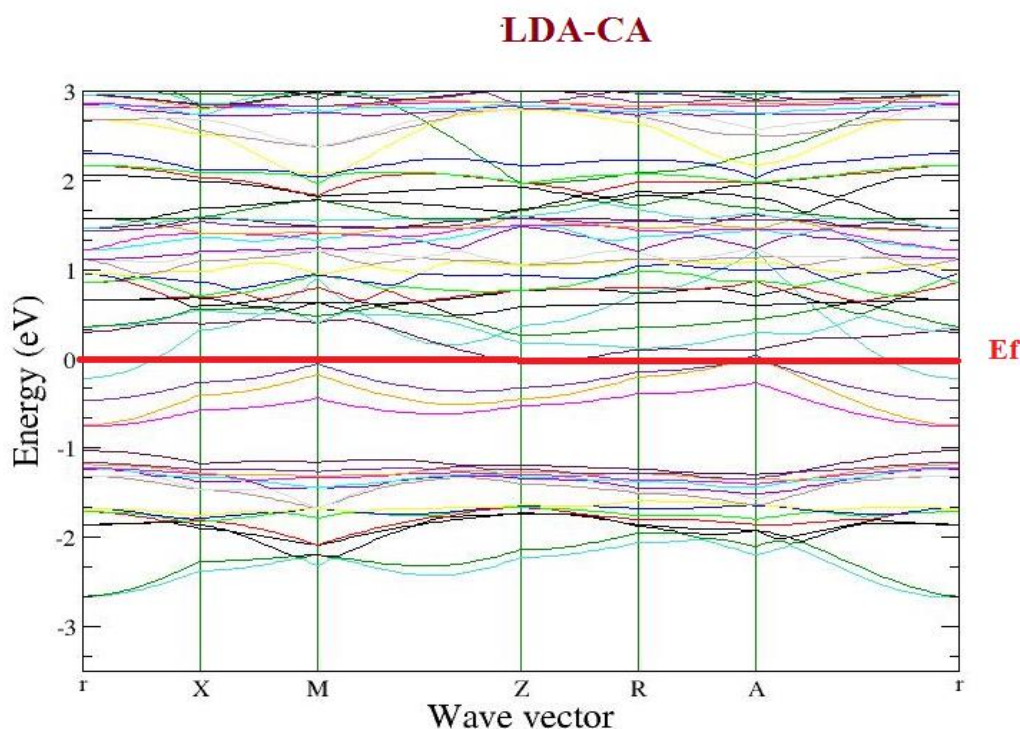
يتطلب فهم البنية الإلكترونية للمادة ، دراسة بنية عصابة الطاقة وكثافة الحالات الكلية و (DOS) والجزئية (PDOS) ، والتي تعتبر مهمة لتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين الذرات المختلفة لهذا المركب .

III-4-1 بنية عصابات الطاقة :

تمثل في الفضاء العكسي الطاقات الممكنة للإلكترونات بدلالة شعاع الموجة ، وفق النقاط الأعلى تناظرا .



الشكل (III-5) : بنية عصابة الطاقة لكروميت النحاس CuCr_2O_4 بتقريب GGA-PE



الشكل (6-III): بنية عصابة الطاقة لأكروميت النحاس CuCr_2O_4 بتقريب LDA

في منطقة بريليون الأولى ، مخطط عصابات الطاقة الناتج يمكننا من تحديد عصابات النقل التي تتواجد أعلى من مستوى فيرمي . وعلى أساس هاتين العصابتين تصنف ناقلية المركب .

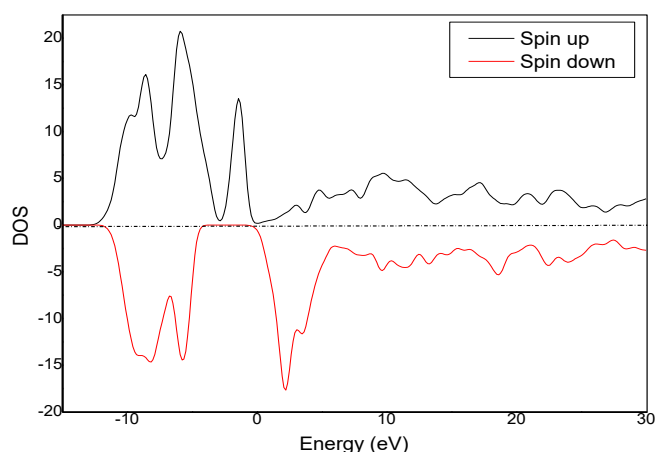
قمنا بدراسة بنية عصابات الطاقة للمركب CuCr_2O_4 في الطور رباعي الزوايا في مجال الطاقة (3- إلى 3eV) موضحة في الشكلين 5-III و 6-III . نلاحظ تداخل عصابتي النقل والتكافؤ عند مستوى فيرمي ، يعود إلى مدارات ذرات الكروم (Cr) 3d .

III-4-2 كثافة الحالات الكلية والجزئية :

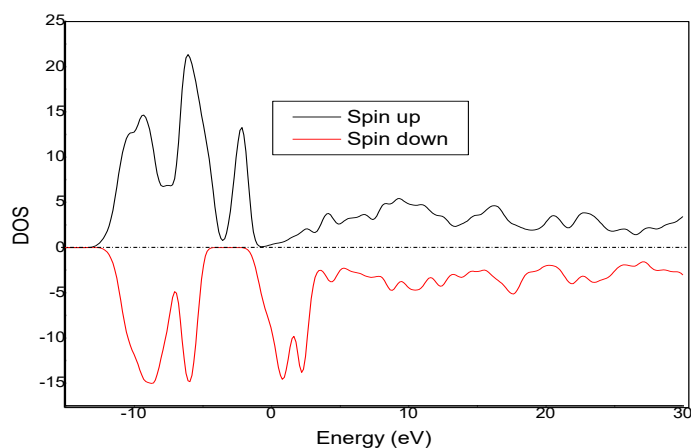
قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب CuCr_2O_4 في مجال الطاقة (9- إلى 20eV) باعتبار مستوى فيرمي كمرجع للطاقات في كل مخططات كثافة الحالات أي ($E_F = 0\text{eV}$). النتائج المحصل عليها موضحة في الأشكال 7-III ، 8-III ، 9-III ، 10-III الحالات المتواجدة في عصابة التكافؤ تعد الحالات الرابطة ، بينما المتواجدة في عصابة النقل تمثل

الحالات ضد الرابطة . بالنسبة لكثافة الحالات الكلية DOS للمركب CuCr2O4 مقسمة إلى ثلاث مناطق Spin \uparrow أربع مناطق ذات Spin \downarrow .

إن المركب يملك الخاصية الفيرومغناطيسية ويمكن أن نعتبره نصف ناقل ذو حزمة ممنوعة ضيقة جدا ، كما هو الحال في الكثير من المراجع [42,41,2] ويمكن أيضا أن نعتبره مادة عازلة مثل ما ورد في العديد من المراجع [42,41,2] .

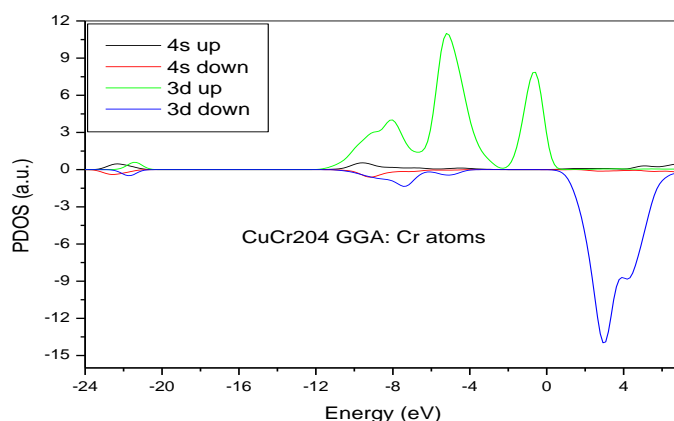


الشكل (III-7): الكثافة الإجمالية (DOS) المحسوبة لمركبات CuCr2O4 بتقريب GGA.

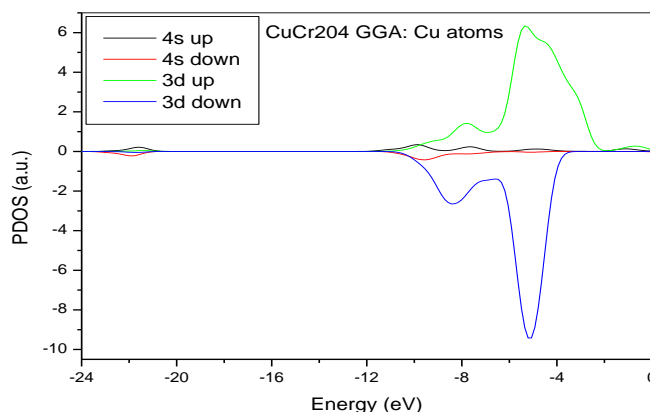


الشكل (III-8): الكثافة الإجمالية (DOS) المحسوبة لمركبات CuCr2O4 بتقريب LDA .

من الشكلين 7-III و 8-III يمكننا أن نلاحظ بوضوح أن الكثافة للحالة (TDOS) لمركبات CuCr_2O_4 مقسمة إلى ثلاث مناطق ذات أغلبية سبين وأربع مناطق أقلية سبين . المنطقة التي تقع في نطاق طاقة من -9 eV إلى 10 eV في نطاق التكافؤ لكل من حالات الدوران (لأسفل) وحالة دوران (لأعلى) تنشأ بشكل أساسي من حالة « d » لذرة النحاس مع مساهمة صغيرة من الحالة « p » للذرة O، مفصولة عن الجزء العلوي من نطاق التكافؤ بفواصل حوالي (8 eV , 17 eV) لسبين (أسفل) وسبين (أعلى).



الشكل (9-III) : يمثل كثافة (PDOS) ل Cr بتقريب GGA



الشكل (10-III) : يمثل كثافة (PDOS) ل Cu بتقريب GGA

من خلال شكلين (9-III) و (10-III) نلاحظ مساهمة صغيرة للمدارات P بالنسبة لذرة الأوكسجين (O)، و هناك مساهمة صغيرة للمدارين 3d 4s بالنسبة لذرة النحاس (Cu)، و بينما ذرة الكروم (Cr) فنلاحظ مساهمة كبيرة للمدار 3d

مراجع الفصل الثالث

- [1] A. Kokalj, J. Mol. Graph. Model, Vol. 17, (1999), 176-179. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.
- [2] the spinels CuCr₂O₄ and CuRh₂O₄ university of California .Los Angeles CA 90095USA 1997.
- [3] Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [4] Prince, E. (1957). *Acta Cryst.* 10, 554-556
- [5] *Atomic Structures*. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA. Dulac, J. (1969). *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 92, 25-29. Ivanov, V. V. & Talanov, V. M. (1995). *Inorg. Mater.* 31,
- [6] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, et al. (2009) QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys: Condens Matter* 21: 395502.
- [7] Yaresko AN (2008) Electronic band structure and exchange coupling constants in ACr₂X₄ spinels (A=Zn, Cd, Hg; X=O, S, Se). *Phys Rev B* 77: 115106.
- [8] Finger LW, Hazen RM, Hofmeister AM (1986) High-pressure crystal-chemistry of spinel (MgAl₂O₄) and Magnetite (Fe₃O₄)-Comparisons with silicate spinels. *Phys Chem Minerals* 13: 215-220.
- [9] Crystal structures of spin Jahn-Teller-ordered MgCr₂O₄ and ZnCr₂O₄. *J Phys Condens Matter* 25: 326001.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

من خلال هذا العمل قمنا بدراسة نظرية لمركب كروميت النحاس (CuCr_2O_4)، لتحديد الخصائص البنيوية والإلكترونية ، حيث اعتمدنا في حساباتنا على برنامج Siesta المدرج في إطار نظرية دالية الكثافة معتمدين على تقريبيين LDA و GGA-PE .

نتائج المتحصل عليها كما يلي :

- تم العثور على ثوابت البنيوية في توافق جيد مع البيانات التجريبية.
- وجدنا أن عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل لمركب تقع بين نقطتين M و A من التناظر العالي في كل من القريبين LDA و GGA .
- طبيعة المركب من فئة أشباه الموصلات.
- وجدنا كثافة الحالة (TDOS) في نطاق (9eV - إلى 10 eV) مقسمة إلى ثلاث مناطق ذات سبين أعلى وأربع مناطق ذات سبين أسفل .

تم إجراء دراسة مقارنة للخصائص البنيوية للمركب لدينا ، باستخدام تقريب LDA و GGA ، أظهر أخيرا تحسنا في فجوات الطاقة مقارنة بتقريب GGA وهي في توافق جيد مع القيم التجريبية . ومع ذلك فإن معظم النتائج التي تم الحصول عليها في هذا العمل ذات معايير مختلفة .بالإضافة إلى ذلك ، لا يزال هناك الكثير من التقدم والبحث الذي يتعين القيام به في دراسة الخصائص الأخرى في التطبيقات التي ستؤكد مستقبل هذه المواد .

ملخص

الملخص:

الهدف من عملنا حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية 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 AB2O4 الذي ينتمي إلى عائلة المواد السبينالية. نجد أن القيم المحسوبة تتوافق جيداً مع القياسات التجريبية.

الكلمات المفتاحية : AB2O4 ، نظرية الكثافة DFT ، تقريب GGA-PE و LDA-CA .

Résumé

Le but de notre travail est de calculer les propriétés structurale et électronique du composé AB2O4 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 publiées.

Mots- clés : AB2O4, Théorie de la densité fonctionnelle, GGA-PBE et LDA-CA

Abstract

The aim of our work is to calculate the structural and electronic properties of the spinel compound AB2O4. 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 good agreement with the experimental values already published.

Keywords : AB2O4 , density functional theory , GGA-PBE and LDA-CA