



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة ماستر أكاديمي

ميدان: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطلبة:

فطيمي مريم / خرفي هاجر

بعنوان:

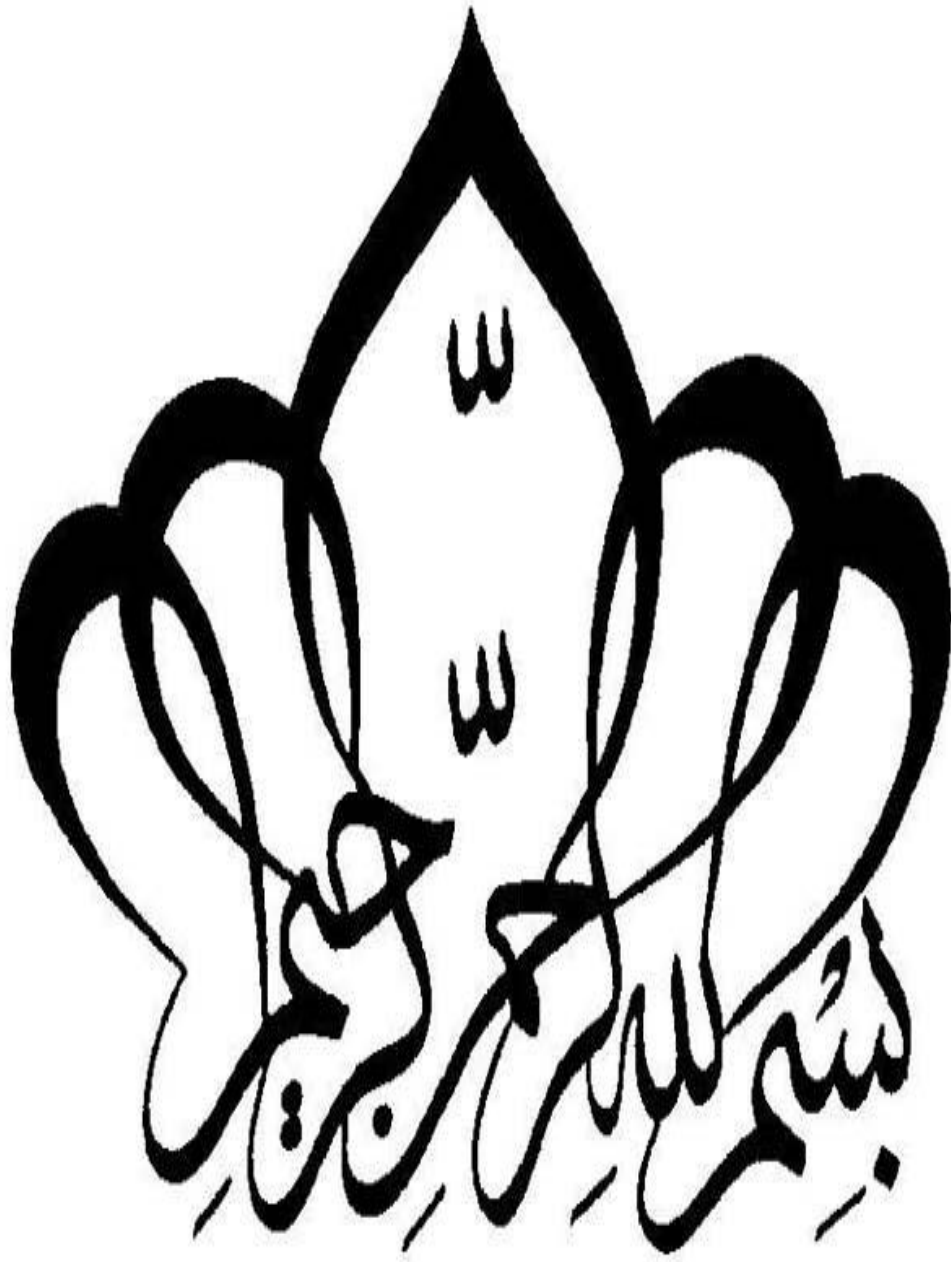
الدراسة النظرية لأنابيب النانوية لأكسيد الزنك
ZnO

نوقشت بتاريخ: 12 جوان 2022 م

أمام لجنة الأساتذة المكونة من:

بن طويلة عمر	أستاذ محاضر أ	جامعة ورقلة	رئيسا
بن مبروك لزهري	أستاذ تعليم عالي	جامعة ورقلة	مناقشا
بن كريمة يمينة	أستاذة محاضرا	المدرسة العليا للأساتذة ورقلة	مشرفا ومقرر

السنة الجامعية: 2022/2021 م



الإهداء

ربي الحمد لله على كثير فضلك والجميل عطائك وجودك،
الحمد لله ربي مهما حمدنا فلن نستوفي في حمدك، والصلاة والسلام على الحبيب
المصطفى على من لا نبي بعده وعلى أهله ومن وفى أما بعد:
الحمد لله الذي وفقنا لثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا
هذه ثمرة الجهد والنجاح بفضلته تعالى مهداة إلى الوالدين الكريمين حفظهما الله وأدامهما نورا لدربي

أمي الحبيبة

أي شيء في هذا اليوم أهديه إليك ... يا ملاكي وكل شيء لديك ...
أهدي تفاعلاً ... لم أدرك حقيقته إلا من عينيك ... أم أملاً ... وليس في الأرض أمل كالذي أقرأه في
عينيك ...

أم نجاحاً ... ونجاحي الحقيقي تحت قدميك ...
ليس عندي شيء أعز من الروح ... وروحي مرهونة في يديك.

أبي الغالي

يا قلبي ... ونبض الحروف التي تلمسها الأنامل أنت الجواب حين أسأل ما التفاعل
بل الحياة أنت ... وما بين النفس والنفس أنت إخوتي ...
محمد إسماعيل. حمزة. عثمان. دعاء. ملاك. عبد القدوس. أحمد عبد الودود.

الكتابة لا تكفي لأصف كيف أحبكم أنتم سندي ... أراكم بسمتي ... وأري جمال الأيام أنتم
إلى جدتي ... مريم (أم أمي) حفظها الله ورعاها وبارك في عمرها.
إلى أجدادي ... رحمهم الله وغفر لهم ... جدتي أم السعد. جدي مبروك (أب أبي). جدي مبروك (أب أمي)
إلى صديقات طفولة وزهرات الصبي ... في أفلاك صدقاتكم تدور فرحتي. وعلى
عتبات نبلكم يقف وفائي
إلى كل من ساعدني وكان له دور من قريب أو بعيد في إنجاز هذه

الدراسة

أهدي هذا العمل المتواضع راجية من المولى عز

وجل أن يجد القبول

والنجاح.

الإهداء

قال تعالى: (قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنين)
إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك ...
ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك ... ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك ...
ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك.

• الله جل جلاله

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة. ونصح الأمة. إلى نبي الرحمة ونور العالمين
• سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى من كلله الله بالهبة والوقار. إلى من علمني العطاء بدون انتظار.... إلى من
أحمل اسمه بكل افتخار. أرجو من الله يرحمك ويتقبلك من الشهداء
وستبقى كلماتك نجوم أهتدي بها اليوم وفي الغدو إلى الأبد ...

• والدي العزيز رحمه الله

إلى ملاكي في الحياة ... إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني.
إلى بسمه الحياة وسر الوجود...

• أُمِّي الحبيبة

إلى سندي وبسمتي وجمال أيامي

• إخوتي ... وأخواتي

وأخيرا إلى كل من ساعدني، وكان له دور من قريب أو بعيد
في إتمام هذه الدراسة، سائلة من المولى عز وجل أن يجزي الجميع
خير الجزاء في الدنيا الآخرة.

ثم إلى كل طالب علم سعى بعلمه، ليفيد الإسلام والمسلمين
بكل ما أعطاه الله من علم ومعرفة.

مرحب



الشكر والتقدير

قال تعالى: (ومن يشكر فإنما يشكر لنفسه)

وقال رسوله الكريم صلى الله عليه وسلم: من لم يشكر الناس،

لم يشكر الله عز وجل

أول من يشكر ويحمد أثناء الليل وأطراف النهار، هو العلي القهار،

الأول والأخر والظاهر والباطن الذي أغرقنا بنعمه التي لا تعد ولا تحصى

وأغرق علينا برزقه الذي لا ينتهي وأنار دروبنا فله جزيل الحمد

والثناء العظيم هو الذي أنعم علينا إذ أرسل فينا عبده ورسوله

محمدًا بن عبد الله عليه أزكى الصلوات وأطهر التسليم،

أرسله بقرآنه المبين، ما لم نعلم، وحثنا على طلب العلم أينما وجد.

لله الحمد كله والشكر كله أن وفقنا وألهمنا الصبر على المشاق واجهتنا لإنجاز هذا العمل المتواضع.

والشكر موصول إلى كل معلم أفادنا بعلمه من أولى المراحل الدراسية حتى هذه اللحظة،

كما نرفع كلمة شكر إلى الدكتورة المشرفة " **بن كريمة يمينة** " على كل ما قدمته لنا من توجيهات

ونصائح ومساندة ومعلومات قيمة ساهمت في إثراء موضوع دراستنا في جوانبها المختلفة،

كما نتقدم بجزيل الشكر والامتنان إلى أعضاء لجنة الموقرة " **بن طويلة عمر** " كأستاذ رئيسيا،

" **بن مبروك زهر** " كأستاذ مناقشا.

وجميع الطلبة والطالبات، دون نسيان طاقم قسم الفيزياء

بجامعة قاصدي مرباح * ورقلة *

كما نشكر كل من مد لنا يد العون من قريب أو بعيد، عامة وخاصتا

وفي الأخير لا يسعنا أن ندعو الله عز وجل أن يرزقنا السداد، والرشاد، والعفاف

والغنى وأن يجعلنا هداة مهتداة

الصفحة	الدراسة النظرية لعناقيد أكسيد الزنك ZnO
I	الإهداء
II	الإهداء
III	شكر وتقدير
IV	قائمة المحتويات
VIII	قائمة الجداول
X	قائمة الأشكال
2	المقدمة
الفصل الأول: عموميات حول أكسيد الزنك ZnO	
6	1.I. تمهيد
6	1.I. مصطلحات عامة
6	1.I. تكنولوجيا النانو
6	2.I. أصناف المواد النانوية
6	3.I. أشكال المواد النانوية
9	4.I. خصائص المواد النانوية
9	1.4.I. خواص ميكانيكية
9	2.4.I. خواص حرارية
9	3.4.I. خواص مغناطيسية
9	4.4.I. خواص كهربائية
9	5.4.I. خواص ميكانيكية
9	5.I. تقنية النانو
10	6.I. مفهوم تقنية النانو
10	7.I. عناقيد

قائمة المحتويات

10	1.7.I تعريف العناقيد
11	2.7.I أصناف العناقيد
11	1.2.7.I حسب معيار الحجم n
11	2.2.7.I حسب معيار نوع الرابطة
12	8.I أكسيد الزنك ZnO
12	1.8.I تعريف أكسيد الزنك ZnO
12	2.8.I خصائص أكسيد الزنك
12	1.1.8.I الخصائص الكهربائية
13	1.2.8.I الخصائص الضوئية
14	3.2.8.I الخصائص الحرارية.
14	4.2.8.I الخصائص البلورية
16	5.2.8.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك ZnO.
16	9.I طرق تحضير أكسيد الزنك.
17	10.I تطبيقات أكسيد الزنك:
17	11.I العيوب في الأكسيد ZnO
18	12.I التطعيم.
19	مراجع الفصل الأول
الفصل الثاني: نظرية دالة الكثافة DFT	
22	II تمهيد
22	1.1.II مُعادلة شرودينغر للبلورة
23	2.1.II التقريب الأديابتيكي (Born - Oppenheimer) ...
24	3.1.II تقريب هار تري- فوك (Hartree - Fock)
24	1.3.1.II تقريب هار تري (Hartree).
25	2.3.1.II تقريب فوك (Fock).
25	4.1.II نظرية دالية الكثافة (DFT)
25	1.4.1.II نظرية توماس-فارمي (Tomas - Fermi)

قائمة المحتويات

26	1.1.4.1.II. فعل التبادل المُقترح من طرف ديراك (Dirac)
26	2.1.4.1.II. فعل الارتباط المُقترح من طرف فيغنر (Wigner)
26	2.4.1.II. نظرية هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg – Kohn)
26	3.4.1.II. مُعادلة كوهن-شام (Kohn–Sham)
27	4.4.1.II. حلول مُعادلة كوهن-شام
28	5.4.1.II. تقريب كثافة الموضوع (LDA)
29	6.4.1.II. تقريب التدرُّج المُعمَّم (GGA)
29	7.4.1.II. تقريباًنجل و فوسكو (GGA – EV)
29	8.4.1.II. طريقة الكمون الزائف (Pseudo – Potentiel)
30	2.II. تعريف و استخدام برنامج المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية لآلاف من الذرات (Siesta)
30	1.2.II. تعريف برنامج Siesta
30	2.2.II. الخصائص الأساسية لبرنامج Siesta
32	3.2.II. تطبيق التدرج المرافق (GGA)
33	مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث: نتائج الدراسة	
37	1.III. مقدمة
37	2.III. البنية المستقرة للأنابيب
38	1.2.III. بنية الخلية الأولية
38	3.III. الخصائص البنيوية
44	4.III. طاقة الإجهاد (eV)
46	5.III. الخصائص الإلكترونية
46	1.5.III. بنية عصابة الطاقة في غياب المجال الكهربائي E
48	2.5.III. كثافة الحالات
48	3.5.III. بنية عصابة الطاقة في وجود المجال الكهربائي E

قائمة الجداول

قائمة الجداول:

الصفحة	الجدول	الرقم
الفصل الأول		
11	تصنيف العناقيد على حسب الحجم n	1.I
13	بعض الخواص الكهربائية ZnO	2.I
13	بعض الخصائص الضوئية لـ ZnO	3.I
16	ملخص خصائص أكسيد الزنك	4.I
16	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك	5.I
الفصل الثالث		
38	نسبة الأقطار D_{max} / D_{min} للأنابيب النانوية بعد تأثير الحقل الكهربائي (a.u)	1. III
40	تغير أطوال الروابط Zn-O بتغير أقطار الأنابيب النانوية ZnO (n, m)	2. III
44	طاقة الإجهاد (eV/atom) لأنبوبي كرسي ذو ذراعين ومتعرج بتغير قطر \AA	3. III
46	عصابة الطاقة (eV) للأنابيب النانوية	4. III
49	فجوة الطاقة (eV) لمختلف الأنابيب النانوية تحت تأثير مجال كهربائي	5. III

الصفحة	قائمة الاشكال	الرقم
الفصل الأول		
6	النقاط الكمية	1.I
7	جزيئات الفلورين	2.I
7	الجسيمات النانوية	3.I
8	الأنابيب النانوية	4.I
8	الألياف النانوية	5.I
9	الأسلاك النانوية	6.I
11	مختلف أشكال العناقيد	7.I
12	مسحوق أكسيد الزنك ZnO	8.I
14	تمثيل التركيب البلوري	9.I
15	هيكل سداسي لـ ZnO	10.I
15	بنية الخلية الأولية ZnO Wurtzite	11.I
الفصل الثاني		
28	مخطط نظرية دالية الكثافة DFT	1.II
الفصل الثالث		

قائمة الأشكال

37	(a) أنبوب نانوي مع توضيح خطوط حقل كهربائي للبنية، (b) بنية الأنبوب النانوي قبل تأثير بمقطع عرضي، (c) بنية الأنبوب بعد تأثير الحقل الكهربائي قدره (1.a.u)	1.III
39	نسب الأقطار للأنابيب النانوية بعد تأثيرها بالحقل الكهربائي	2.III
43	بنية الأنابيب النانوية لأكسيد الزنك ZnO: (f) (9,0) - (e) (7,0) - (5,0) (d) - (c) (9,9) - (b) (7,7) - (a) (5,5)	3.III
45	طاقة الإجهاد (eV/atome) للأنابيب النانوية بدلالة تغير القطر Å	4.III
46	كثافة الحالات الكلية وعصابة الطاقة للأنابيب (a) (5,5) و (b) (9,0)	5.III
47	كثافة الحالات الجزيئية للأنابيب (a) (5,5) و (b) (9,0) على الترتيب	6.III
49	فجوة الطاقة لأقطار مختلفة للأنابيب من نوع Zigzag	7.III
52	طاقة الإجهاد (eV) بدلالة الحقل الكهربائي	8.III

مقدمة

مقدمة عامة

تلعب تكنولوجيا أشباه الموصلات دورا بالغا الأهمية في حياتنا اليومية حيث أحدثت هذه الأخيرة منذ إكتشافها ثورة في عالم الإلكترونيات وبالتالي فهي عصب الحياة الاقتصادية والتجارية في العالم كما أحدثت تطورا في تكنولوجيا النانو وذلك باستخدامها كالعناقيد (أنابيب نانوية، فلورين). حيث وجد أنه المادة بشكل عناقيد أي الأنابيب النانوية يمكننا من معرفة الخصائص الفيزيائية الكيميائية [1].

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) التي تمتاز شفافية بصرية في المجال المرئي وموصلية كهربائية عالية من أبرز الأكاسيد الناقلة الشفافة الأكثر شيوعا أكسيد الزنك ZnO الذي يعد أحد أشباه الموصلات الواسعة الاستخدام [2]، مما جعلها محل الإهتمام الكثير من الباحثين والمفكرين منذ زمن طويل لكونه يمتاز بخصائص بصرية وكهربائية فريدة ومميزة ونظرا لنفاذية العالية في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة فهو ذو إستخدام واسع في كثير من الخلايا التطبيقات الكهروضوئية كالخلايا الشمسية شاشات العرض والمحسسات الغازية والكيميائية [3].

من هذا الفصل سنتطرق في مذكرتنا هذه التي تهدف إلى الدراسة النظرية لعناقيد أكسيد الزنك ZnO إلى الفصول التالية:

✓ **الفصل الأول:** تطرقنا فيه إلى مفاهيم عامة عن تكنولوجيا النانو، وعرفنا العناقيد حسب تصنيفها وحجمها ومن ثم

نختص بدراسة إلى أحد الأكاسيد الشفافة والذي هو أكسيد الزنك (بنيتة، خصائصه، تطبيقاته، عيوبه) وفي الأخير سنتطرق إلى دراسة حول أكسيد الزنك المطعم.

✓ **الفصل الثاني:** نظرية دالية الكثافة (DFT) Density Function Theorem) قمنا بالتعريف لما

لحساب ثوابت الخلية الأساسية (Wurtzite) إضافة إلى الخصائص الإلكترونية لعناقيد أكسيد الزنك

ZnO تتضمنه هذه النظرية من تقريبات وتحسينات كما إستعملنا برنامج Siesta وتقريب التدرج المعمم GGA

✓ **الفصل الثالث:** الذي يتضمن الجانب التطبيقي (المحاكاة) سندرس الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد

أكسيد الزنك ZnO ونقوم بتحليل ومناقشة النتائج المحصل عليها من طرف البرنامج المذكور سابقا ومقارنتها

بالنتائج المدونة في الفصل الثالث وتأكيد الدراسات السابقة ومنه جمعنا العديد من الإستنتاجات.

وفي الأخير نختم عملنا هذا بخلاصة عامة وملخص قصير لنتائج المحصل عليها وكيفية الإستفادة منها وذلك من أجل آفاق

مستقبلية يمكن من خلالها التطوير في ميدان تكنولوجيا.

مراجع المقدمة

[1] ن.محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Sn. ZnO) المحضرة بطريقة التحليل كيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق 2012.

[2] D. Acosta, A.L. Sutures, CM. Francisco Hernandez, Structural, electrical and optical Properties of ZnO thin films produced by chemical. Spray using ethanol in different amounts of the Sprayed. Solution, thin soled Films, 653, (2018) 309 –316.

[3] محمد بن صالح الصالحي عبد الله بن صالح الضريان مقدمة في تقنية النانو جامعة الملك سعود قسم الفيزياء والفلك 2007

الفصل الأول:

عموميات حول أكسيد الزنك

ZnO

1.I تمهيد

سيتضمن هذا الفصل مفاهيم عامة حول عناقيد أكسيد الزنك ZnO، ومن ثم سنعرّج بدراسة إلى أحد الأكاسيد الموصلة الشفافة والذي هو موضوع بحثنا إنه أكسيد الزنك حيث سنتعرف على بنيته وخصائصه وتطبيقاته وبعده وفي الأخير سنتطرق إلى بعض الدراسات البحثية أو لمحة عن تطعيم أكسيد الزنك.

2.I مصطلحات عامة: فيما يلي نقوم بتقديم تعريف لبعض المصطلحات العامة التي تفيدنا في فهم الموضوع.

3.I تكنولوجيا النانو

3.1.I تعريف المواد النانوية: المواد النانوية هي عبارة عن مواد يمكن الحصول عليها من أغلب المواد المتواجدة في الطبيعة كالغازات و أشباه الغازات، و الزجاج و بعض المركبات العضوية، كما يستخدم العلماء أسلوبين متعاكسين للحصول على خواص المطلوبة:

أولا/ أسلوب التكبير: ويقوم على تكبير أبعاد الذرات والجزئيات الصغيرة بتجميعها وترتيبها لتصل أبعادها ما بين 100nm-1nm وطبعا ذلك مع الحفاظ على شكلها الأساسي.

ثانيا/ أسلوب التصغير: ويقوم على تصغير الحبيبات الكبيرة أي تحويلها إلى حبيبات صغيرة ناعمة لا تتعدى أبعاده 100nm [10].

2.3.I أصناف المواد النانوية

• **مواد أحادية البعد:** هي مواد ذات بعد واحد على شكل رقائق سمكها لا يتعدى 100nm وأكثر إستخداماتها الطلاء والمواد القديمة من أجل تحسين خواصها.

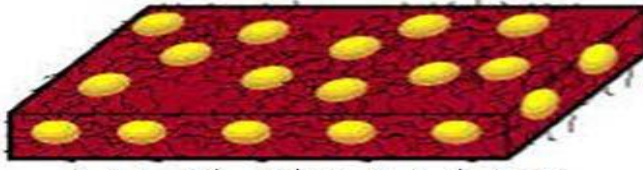
• **مواد ثنائية البعد:** هي مواد ذات بعدين لها طول وعرض يقل طول كل منهما عن 100nm كالأسلاك والأنابيب النانوية.

• **مواد ثلاثية البعد:** هي مواد ذات ثلاث أبعاد لها طول وعرض وارتفاع لا يتعدى كل منها 100nm مثل: الحبيبات، المساحيق والمعادن [1].

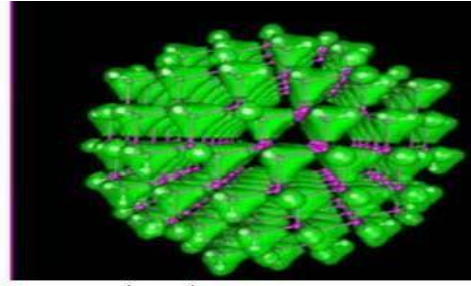
3.3.I أشكال المواد النانوية

تأخذ النانوية أشكال عديدة ولكل شكل تركيبة وخصائص معينة له، وتصنف على حسب الشكل إلى ما يلي:

• **النقاط الكمومية:** عبارة عن تركيب نانوي شبه موصل ثلاثي الأبعاد.



نقاط كمية متحدة مكونة قلم رقيق من اليوتيمر

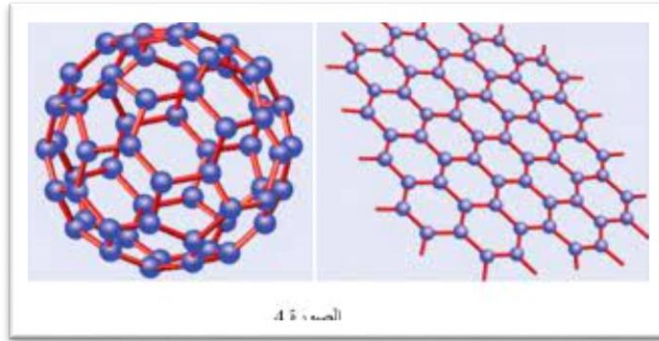


نقطة كمية

الشكل (1.I): النقاط الكمية [2].

● الفوليرينات

يمثل الكربون عنصر واحد ضمن أكثر من مئة عنصر كيميائي معروف وذلك بسبب نزوع الكربون للترابط بطرائق مختلفة ومتعددة.



الصورة 4

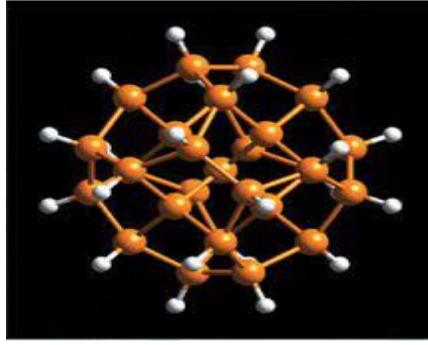
الشكل (2.I): جزيئات الفلورين [2].

● الكرات النانوية

تعد كرات الكربون النانوية أهم نوع منها، حيث تنتمي إلى فئة الفولورينات من مادة C_{60} ولكنها تختلف عنها قليلا بالتركيب حيث أنها متعددة القشرة وخواوية المركز، بالإضافة إلى أن كرات النانو لا يوجد على سطحها فجوات يصل قطر الكرة واحدة 500nm أو أكثر.

● الجسيمات النانوية

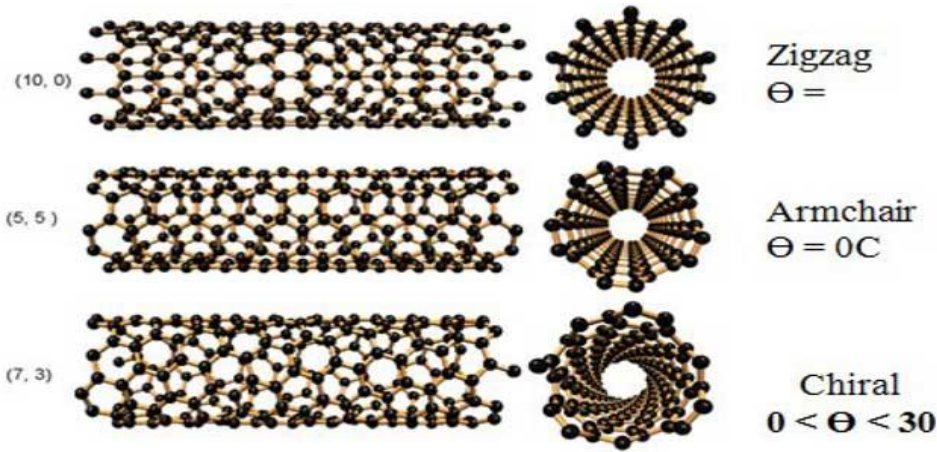
هي عبارة عن تجمع ذري أو جزئي ميكروسكوبي ويتراوح عدد من بضع ذرات إلى مليون ذرة، مرتبطة مع بعضها البعض مشكلة كرة ونصف قطرها أقل من 100nm، عندما يصل حجم النانوي إلى مقياس النانو في بعد واحد فإنها تسمى البئر الكمي (Quantum Well)، وفي حالة ما يكون حجمها النانوي في بعدين تسمى بالسلك الكمي (Quantum Wire)، أما في حالة ثلاثة أبعاد تسمى Quantum dots، فالتغير في الأبعاد النانوية للتركيبات يؤثر على الخصائص الالكترونية لها.



الشكل (3.I): الجسيمات النانوية [2].

● الأنابيب النانوية

الأنبوب النانوي هو اسم وصفي فأنبوب الكربون النانوي هو في الواقع أنبوب حجما وبنيته ليست مختلفة وراء اسم رمزي، فمن الممكن أن نتخيل اسطوانة صغيرة تجعل بطريقة ما مجالا خفيا، ملموسا، ومنتجا، إن أنابيب الكربون النانوية رائعة التعقيد في بساطتها وعلى ما يبدو من بنيتها غير المشوقة والمتمثلة في صحيفة من ذرات الكربون ملفوفة في اسطوانة تحوي في طياتها مجموعة من الخصائص والميزات التطبيقات المثيرة التي لا مثيل لها.



الشكل (4.I): الأنابيب النانوية [2].

● الألياف النانوية

لها عدة أشكال مختلفة منها ألياف السداسية، الحلزونية والألياف الشبيهة بحبة القمح، كما تتميز هذه الألياف النانوية بنسبة مساحة سطحها إلى حجمها كبيرة، حيث أن عدد ذرات السطح كبيرة بالنسبة للعدد الكلي، مما يكسبها خواص ميكانيكية مميزة كالصلابة، وقوة الشد وغيرها، ولكنها تعاني من صعوبة التحكم باستمراريتها وإستقامتها و تراصها.



الشكل (5.I): الألياف النانوية [2].

• المركبات النانوية

المركبات النانوية مواد متعددة الأطوار حيث للطور الواحد أو أكثر بعد واحد على الأقل من رتبة 100nm، وتتكون معظم المركبات النانوية التي جرى تطويرها والتي اتسمت بأهمية تكنولوجية، من طورين يمكن تصنيف تلك المواد من حيث بنيتها الميكروية إلى 3 أنواع رئيسية:

- مركبات نانوية طبقية ذات طبقات متناوبة نانوية المقياس.
 - مركبات نانوية خطية، تتألف من صفوف تحتضن قضباناً ذات أقطار نانوية المقياس.
 - مركبات نانوية جسيمية، تتكون من مصفوفة تحتضن جسيمات نانوية المقياس.
- وعلى غرار المركبات العادية الأخرى يمكن الخواص المركبات النانوية مجتمعة أن تتفوق على خواص أطوارها منفردة [2].

• الأسلاك النانوية

هي أسلاك نانوية يمكن أن يقل قطرها عن نانو متر واحد بأطوار مختلفة أي نسبة الطول إلى العرض تزيد عن 1000 مرة، كما تتفوق على الأسلاك العادية التقليدية، لأن الإلكترونات فيها محصورة كميًا باتجاه جانبي واحد، فهذا يجعلها تحتل مستويات طاقة تختلف عن تلك المستويات العريضة الموجودة في المادة المحسوسة.



الشكل (6.I): الأسلاك النانوية [2].

4.I. خصائص المواد النانوية

- صغر حجم المواد النانوية أكسبها خصائص مميزة تختلف عن خصائص المواد في حجمها طبيعي وأهم هذه الخواص ما يلي:

1.4.I. خواص الميكانيكية: ذلك بزيادة صلابة المواد الغازية و سباتكها و زيادة مقاومتها لمواجهة إجهادات الأحمال المختلفة الواقعة عليها.

2.4.I. خواص حرارية: عندما يتم تصغير أبعاد حبيبات المادة تتأثر قيم درجات انصهاره المادة، مثال ذلك: درجة حرارة الذهب في الحالة العادية 1054°C وإذا قمنا بإنقاص أقطار حبيباتها فإن درجة انصهار تنقص حوالي 500 درجة مئوية.

3.4.I. خواص المغناطيسية: تعتمد على مقياس أبعاد حبيبات المادة المصنوع منها المغناطيس، كما نفس حجم جسيم نانوي وتزايدت مساحة سطحه الخارجي زادت قوة المغناطيس وشدته.

4.4.I. الخواص الكهربائية: صغر حجم الحبيبات النانوية يؤثر بشكل إيجابي على الخواص الكهربائية، حيث تزداد قدرة المواد على توصيل التيار الكهربائي.

4.5.I. الخواص الكيميائية: الزيادة الكبيرة في مساحة السطح بالنسبة للحجم في المواد النانوية، و كذلك وجود عدد كبير من الذرات على الأسطح الخارجية أكبرها نشاط كيميائي [3].

5.I. تقنية النانو

أصبحت تقنية النانو في الصدارة الاهتمامات العلمية ومجالات البحث فقد أعطت أملا كبيرا للمثورات العلمية في المستقبل. فمن الجيد إعطاء فكرة عامة وموجزة عن هذه التقنية.

6.I. مفهوم تقنية النانو

يعتمد مفهوم تقنية النانو على إعتبار أن الجسيمات التي يقل حجمها عن مائة نانومتر تعطي للمادة التي تدخل في تركيبها خصائص وسلوكيات جديدة وهذا بسبب أن هذه الجسيمات والتي هي أصغر من الأطوال المميزة المصاحبة لبعض الظواهر تبدي مفاهيم فيزيائية وكيميائية جديدة مما يقود سلوك جديد يعتمد على حجم الجسيمات الذي يمكننا من إنتاج مواد خفيفة وقوية والتحكم بهندسة خواصها [4].

7.I. العناقيد**1.7.I. تعريف العناقيد**

العنقود هو عبارة عن تجميع مجموعة من الذرات في كتلة ذرية ترتبط هاته الذرات، بمجموعة من الروابط فيما بينها وتتكون العناقيد من بضع ذرات إلى عدة آلاف من الذرات (أي الإنتقال من الذرة إلى الحالة السائبة).
إذ يتراوح حجمها من 1nm إلى 10nm وأبعد من هذا الحجم نكون نتحدث عن جسيمات نانوية

. nano-particules وبالتالي فإن العناقيد عبارة عن بنية بين الذرة المعزولة من جهة والحالة السائبة من جهة أخرى، يمكن أن نعبر عنها وفق العبارة [5] :

$$Mn(3 \leq n \leq 10^{5-7})$$

بحيث: M: تمثل نوع الذرة المشكلة للعنقود

n: تمثل عدد ذرات العنقود

دائما ما تكون المادة الصلبة ذات بنية بلورية أو شكلا هندسيا معينا يسمى الخلية، والتي تتكرر بشكل دوري في جميع أنحاء البلورة، حيث تظهر الذرات ترتيبا يحاط بموجبه كل منها بنفس العدد من الجيران القريبين، فالجزء له نفس خصائص الحالة السائبة المقابلة تقريبا، فله هندسة وتكوين محددان جيدا وعدد قليل من الإيزوميرات التي هي هياكل ذات أشكال مختلفة يتحصل عليها بنفس عدد الذرات، أما في فيزياء العناقيد يصعب على الباحثين تحديد الهيكل الأكثر استقرارا للعناقيد بسبب العدد الكبير للإيزوميرات.

وفي حالة العناقيد الصغيرة جدا فإن عملية تحديد الهيكل أو البنية الأكثر ثباتا واستقرارا صعبا للغاية [6]. مثال على ذلك عثر

الباحث Davis وآخرون على مئة إيزومير محتمل من أجل العنقود Ar_{13} .

ما يعني الحصول على هياكل جديدة مجهولة في فيزياء الجسم الصلب كهياكل عشرية الوجوه بتناظرات بترتيب

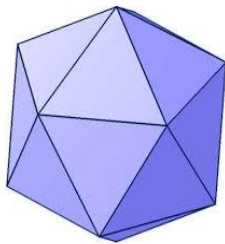
5 i cos ahedron (وهو هيكل متعدد الوجوه بشكل منتظم يتكون من 20 وجها عبارة عن مثلثات متساوية الأضلاع) أو

هيكل القفص (فوليرانيات) أو على شكل أنابيب نانوية (nanotubes) الشكل (I.7)، على عكس الجزيفات التي يسهل

علينا تحديد بنيتها وتكوينها، وعلى الرغم من أن الذرات التي تتكون منها المادة السائبة هي نفسها التي تتكون منها العناقيد إلا

أن خصائصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة تماما وتتغير وفقا لتغير حجم العنقود وهذا ما يجعل منها مواد أكثر إثارة وجلبا

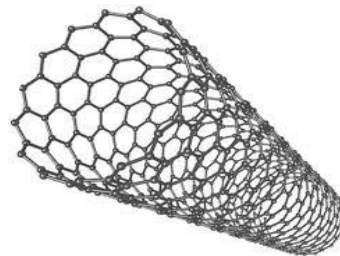
للبحث [6].



هيكل عشري



فولورين



أنابيب نانوية

الشكل (7.I): مختلف أشكال العناقيد [7].

2.7.I أصناف العناقيد

إن الخصائص الكيميائية والفيزيائية للعناقيد ترتبط أساسا بنوع وطبيعة الذرات التي تشكله وكذا عدد الذرات أي حجم

العنقود، وعليه تم تقسيم العناقيد وتصنيفها وفق معيارين أساسيين [8].

1.2.7.I. حسب معيار الحجم

إن حجم العنقود والذي نقصد به هنا عدد الذرات n التي يتكون منها، تعتبر معيارا مهما لتصنيف العناقيد، فكلما زادت قيمة n ، يزداد حجم العناقيد تلقائيا والعكس صحيح الجدول التالي يوضح ذلك.

الجدول (1.I): تصنيف العناقيد على حسب الحجم n [7].

حجم العنقود n	$2 < n < 20$	$20 < n < 500$	$500 < n < 10^7$
التسمية	عناقيد صغيرة جدا	عناقيد صغيرة	عناقيد كبيرة

2.2.7.I. حسب معيار نوع الرابطة

عندما تكون ذرات العنقود متماثلة، فإن نوع الرابطة سيعتمد بالضرورة على التركيب الإلكتروني لهذه الذرة، وهو الذي يحدد نوع الرابطة بين الذرات بفضل قاعدة المدارات الإلكترونية (f, d, p, s, \dots)، إذ يمكننا تقسيم الروابط إلى خمس فئات [9]:

- **الرابطة التساهمية:** تميز هذه الرابطة المواد شبه الناقلة، ويتم الحصول على الرابطة التساهمية عن طريق تداخل مدارات الذرات المرتبطة بالإلكترونات التكافؤ للذرات المتصلة، هذا هو الحال بالنسبة لعناقيد السليكون والجرمانيوم وكذلك الفوليرين C_{60} .
- **الرابطة المعدنية:** هذه الروابط هي سمة للمعادن ومن هنا جاءت تسميتها.
- **الرابطة الأيونية:** تميز هذه الرابطة الهاليدات القلوية العالية الكهروسلبية، وينتج الترابط الأيوني من التفاعلات الكهروستاتيكية بين أيونات الشحنات المعاكسة، في هذه الحالة يسمح فقدان أو اكتساب الإلكترونات للأيونات بالحصول على التكوين الإلكتروني لغاز نادر.
- **رابطة فاندرفالز:** يصف هذا النوع من الروابط الغازات النادرة [10].

8.I. أكسيد الزنك ZnO

1.8.I. تعريف أكسيد الزنك:

هو أكسيد شفاف من المجموعة (II-VI) [11]، ينتمي إلى عائلة الأكاسيد الشفافة الموصلات (TCO) [12]، له موصلية طبيعية من نوع n [13]، أكسيد الزنك النقي عديم اللون يتبلور في النظام السداسي (Wurtzite) [12]، يظهر في الحالة الصلبة على شكل مسحوق أبيض عديم الرائحة لونه يميل إلى الأصفر الباهت [12]، كما يستخدم أكسيد الزنك مسحوق ZnO كصبغة بيضاء لأكثر من مائتي عام بسبب تفاعله العالي واستقراره كيميائي [13]، كما أن له وفرة مكوناته على الأرض مما يجعله هدفا مثاليا كجهة اتصال كهربائية شفافة للخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة.

يعتبر أكسيد الزنك ZnO كواحد من أكثر المواد المستهدفة والواعدة، نظرا لخصائصه الكهربائية والبصرية، وثباته الميكانيكي والكيميائي العالي، بفضل وفرته في الطبيعة، مما يجعله غير مكلف مقارنة بالأكاسيد الموصلة الشفافة المستخدمة الأخرى [12].



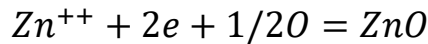
الشكل (8.I): مسحوق أكسيد الزنك ZnO [16].

2.8.I. خصائص أكسيد الزنك

1.2.8.I. الخصائص الكهربائية

أكسيد الزنك ZnO هو مادة ثنائية من النوع (II-VI) تصل فجوتها إلى 3.3 eV [14]، كما أنه يمكن أن تختلف قيمة فجوة النطاق انطلاقاً من معدل المطعومات وطريقة التحضير بين 3.30 eV و 3.39 eV، حيث يتم الحصول على شبه موصل من نوع n في الدراسة العملية عن طريق المطعومات، كما يمكن أن تكون معدلات المنشطات التي تم الحصول عليها عالية جداً في حدود (10^{20} ذرة/cm³) لهذا يمكن أن تحقق مقاومة منخفضة جداً في حدود ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)، الموصلة عالية $5.103 \text{ cm} >$ ممكنة في النوع n من ZnO، بسبب تشوهات جوهريّة المطعومات (F, B, Ga, In, AL) (أو المركبات).

غالباً ما تكون قابلية إنتقال الإلكترونات في أغشية ZnO الرقيقة من 20 إلى 30 ($\text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$) بالإضافة إلى ذلك، يبلغ الحد الأقصى للتنقل الذي تم الحصول عليه في بلورات ZnO المفردة حوالي: $200 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ يكون تفاعل التكوين العناصر المتفاعلة كما يلي [12]:



الجدول(2.I): بعض الخواص الكهربائية ZnO.

مباشرة	طبيعة فجوة النطاق
$10^{-1}\Omega.cm$	المقاومة الدنيا
$10^{-1}\Omega.cm$	المقاومة القصوى
$1.5 \cdot 10^7 cms^{-1}$.	سرعة الثقوب الحرارية
$2.2 \cdot 10^7 cm.s^{-1}$	السرعة الحرارية للإلكترونات
$1.16 \cdot 10^{19} cm^3$	كثافة الحالات في حزمة التكافؤ BV
$3.71 \cdot 10^{18} cm^3$	كثافة الحالات في حزمة النقل BC
$0.60m_0$	كثافة الثقوب الفعالة
$0.28 m_0$	الكتلة الفعالة للإلكترونات
$200cm^2 /V.S$	أقصى تنقل للإلكترون
n,P	نوع التوصيل
3.34 ± 0.02	عرض فجوة النطاق عند 300K
$3.2E_v$	عرض فجوة النطاق عند 4.2K

2.2.8.I الخصائص الضوئية

أكسيد الزنك هو شبه موصل شفاف في المنطقة المرئية مع فجوة كبيرة مباشرة تبلغ $3.37eV$ ، وطاقة إكستون تبلغ $60mev$ ، إذا امتص من عصابة التكافؤ طاقة كافية للوصول إلى عصابة النقل يحدث زوج (ثقب - إلكترون) مما يؤدي إعادة تركيب زوج الثقوب الإلكترونية إلى انبعاث فتوحات لها طاقة مقابلة للفجوة الضوئية بالإضافة إلى ذلك فإن الانبعاث المرئي ناتج عن العيوب التي تخلق طور إلكترونات منفصلة في النطاق الممنوع منها ثلاثة انبعاثات رئيسية منها:

- الانبعاث الأخضر ($515-530nm$): ينسب إلى إنجازات الأكسجين.
- الانبعاث الأصفر البرتقالي ($600-750nm$): ينسب إلى الأكسجين البيني أو إلى مجموعات الهيدروكسيل.
- الانبعاث الأحمر ($680-660nm$): ينسب إلى زيادة في الأكسجين.

تعزز هذه الخصائص البصرية تصنيع الخلايا الشمسية ثنائيات LED، الثنائيات LED-UV وأجهزة الكشف الضوئية [15].

جدول (3.I): بعض الخصائص الضوئية لـ ZnO [12].

ثابت العزل الكهربائي	معامل الامتصاص	معامل الانكسار عند 560nm	معامل الانكسار عند 590nm	عرض نطاق إكستون	النفاذية
$\epsilon=8.7$	10^4mcm^{-1}	1.9-1.8	2.029-2.013	60meV	$90\% <$

8.I.3.2. الخصائص الحرارية

الخصائص الحرارية الرئيسية هي ثلاث:

- السعة الحرارية النوعية.
- التوصيل الحراري.
- التمديد الحراري.

❖ السعة الحرارية النوعية:

إهتزازات الشبكة والناقلات الحرة والعيوب في المواد لها تأثير على السعة الحرارية النوعية لأكسيد الزنك، قيمة السعة الحرارية النوعية المقاسة تساوي $40.3 \text{ mol.j}^{-1}.\text{k}^{-1}$

❖ التوصيل الحراري:

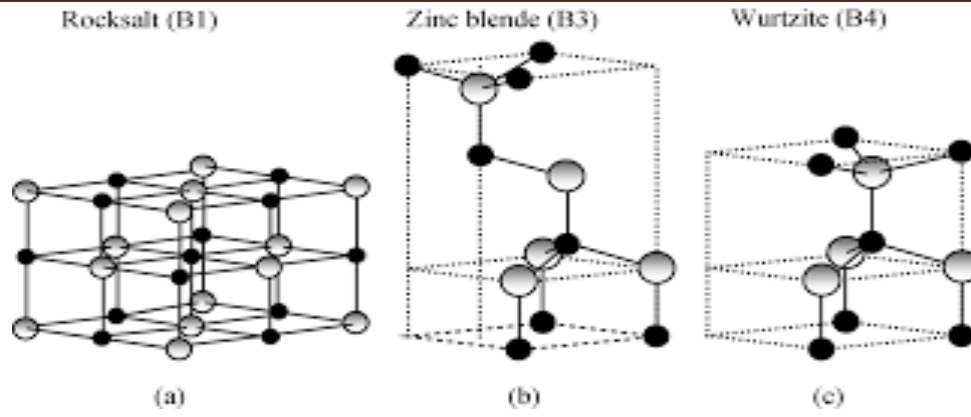
هذه الخاصية أساسية ولا سيما لتوظيف المركبات في درجة حرارة عالية الموصلية الحرارية المقاسة لـ ZnO تأخذ قيم بين 0.6 و 1 (W/cm.K)

❖ التمديد الحراري:

درجة انصهار ZnO هي: 975^0 درجة مئوية اختلاف درجة الحرارة يؤثر على ثوابت الشبكة ZnO يتم تحديد هذه من قبل معاملات التمديد الحراري α و β للتمدد الحراري على طول المحور θ وعلى طول المحور c على التوالي تعتمد هذه المعاملات على قياس العناصر المتكافئة ووجود العيوب وتركيز الناقلات الحرة في درجة الحرارة المحيطة [15].

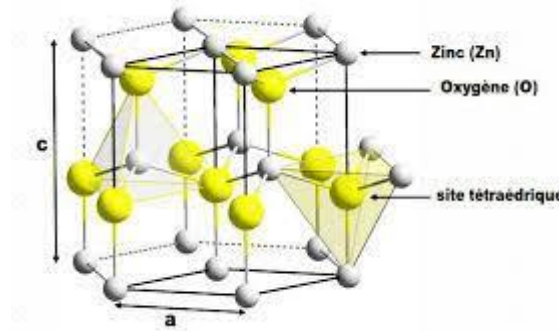
8.I.4.2. الخصائص البلورية

ZnO عبارة عن أشباه موصلات مركبة من النوع (VI-II)، كما أن طبيعتها الأيونية وضعتها في واجهة أشباه الموصلات التساهمية والأيونية. يتبلور أكسيد الزنك تحت تركيبات (Wurtzite B4) و (Zinc blende B3) و (ZnO B1) كما هو في الشكل التالي.



الشكل (9.I): تمثيل التركيب البلوري لـ ZnO : (a) هيكل (NaCl B1)، (b) هيكل مزيج الزنك (B3)، (c) هيكل (Wurtzite B4)

غالبًا ما يتبلور ZnO على شكل هيكل سداسي Wurtzite نظرا لاستقراره الجيد ثوابت الشبكة ZnO في درجة حرارة الغرفة (300k) هي $a=3.2495\text{\AA}$ و $c=2069\text{\AA}$ وذو كثافة 65g/cm^3 والتي تقابل $4.2 \cdot 10^{22}\text{cm}^3$ ذرة في [16].



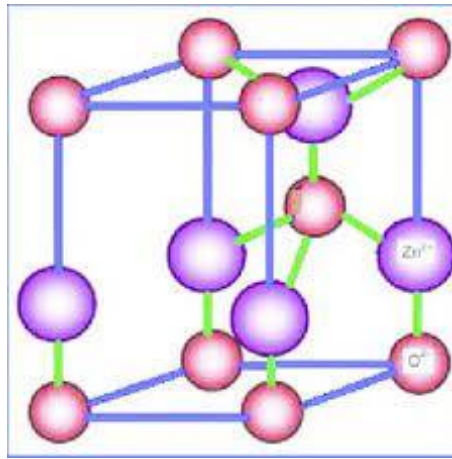
الشكل (10.I): هيكل سداسي لـ ZnO [16].

يحتوي هيكل Wurtzite على الخلية أولية ذات ثوابت a و c تعطي النسبة $c/a=1.633$. حيث أنه ينتمي إلى مجموعة التناظر $P63mc$. تحتوي الشبكة السداسية البدائية على أربع ذرات، مواقع الذرات هي:

$$(0, 0, 0) \quad (1/3, 2/3, 1/2) : \text{Zn}$$

$$(0, 0, u) \quad (1/3, 2/3+u) : \text{O}$$

u هي المعلمة (بدون إبعاد) التي تحدد موقع ذرة الأكسجين في الخلية البدائية وفقا للاتجاه $[0\ 1\ 0]$ حيث $c/a=(8/3)^{1/2}$ و $u=3/8=0.375$. [13]



الشكل (11.I): بنية الخلية الأولية Wurtzite [12]ZnO.

الجدول (4.I): ملخص خصائص أكسيد الزنك [12].

سداسية Wurtzite	الشبكة
$a=3.2495 \text{ \AA}$ $c/a=1.602 \text{ \AA}$ $a=5.2069 \text{ \AA}$	ثوابت الشبكة
على طول المحور c $d=1.992 \text{ \AA}$ على المحاور الثلاثة الأخرى $d=1.975 \text{ \AA}$	المسافة بين Zn^{+2} و O^{-2} الجوار الأقرب
$\text{Zn}^{+2}=0.74 \text{ \AA}$ $\text{O}^{-2}=1.24 \text{ \AA}$	الأشعة البلورية للتنسيق رباعي السطوح
محايد $\text{Zn}=1.31 \text{ \AA}$ محايد $\text{O}=0.66 \text{ \AA}$ $\text{O}^{-2}=1.38 \text{ \AA}$ $\text{Zn}^{+2}=0.60 \text{ \AA}$	الشعاع الأيوني لتنسيق الرابطة التساهمية ثلاثة السطوح -الرابطة التساهمية -الرابطة الأيونية

5.2.8.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك ZnO

تتلخص الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك في الجدول التالي [11]:

الجدول (5.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الزنك.

ZnO	الخاصية
81.37	الكتلة المولية (g/mol)
1975	درجة الانصهار °C
2360	درجة الغليان °C
5.67	الكثافة (g/cm)
سداسي	البنية البلورية
مسحوق ابيض	الشكل
أبيض	اللون
2.008	معامل الانكسار

9.I. طرق تحضير أكسيد الزنك ZnO

لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد الزنك يوجد طريقتين رئيسيتين هما:

- الترسيب الفيزيائي وذلك باستخدام:
 - الترسيب الفيزيائي للبخر.
 - التبخير تحت الفراغ.
 - الترسيب بواسطة الليزر النبضي.
 - الرش المهبطي.
- الترسيب الكيميائي وذلك باستخدام:
 - الترسيب الكيميائي للبخر.
 - الترسيب الكيميائي للبخر بواسطة البلازما.
 - تقنية الهلام سائل.
 - الرش الكيميائي الحراري.
 - الترسيب الكهروكيميائي [11، 17-18].

10.I. تطبيقات أكسيد الزنك ZnO

يعتبر أكسيد الزنك من الأكاسيد ذا الخصائص المتميزة كما له تكلفة منخفضة لوفرتة في الطبيعة، ولقد لقي هذا النوع

إهتماما كبيرا، وله عدة تطبيقات صناعية وتكنولوجية منها:

- الخلايا الشمسية.

- أجهزة الاستشعار بتسرب الغاز.
- يدخل في صناعة الدليل الموجي البصري.
- يستعمل في الأغشية الشفافة والمضادة للانعكاس.
- يدخل في صناعة الطلاء المطاط والآلات الناسخة.
- يدخل في صناعة الشاشات العاكسة للضوء.
- يدخل في صناعة المقاومات المتغيرة.
- يدخل في صناعة الزجاج.

11.I. العيوب في الأكسيد الزنك ZnO

كما أن هناك لأكسيد الزنك ZnO عيوب عديدة وتتمثل في:

- العيوب المتمددة: وتتمثل في (الإنخلاعات، شبه حدود الحبيبات)
- العيوب النقطية: وتتمثل في (الفراغات، الذرات الإنغراسية للشبكة الأم، الشوائب)
- العيوب المستوية: وتتمثل في (عيوب التكديس، الحدود البينية للحبيبات) إضافة إلى تواجد عيوب أخرى كالإلكترونات، الثقوب..... إلخ [17].

12.I. التطعيم

يمكن التحكم بأشبهه الموصلات إما عن طريق الحرارة التي تعد أمرا غير مرغوبا فيه أو عن طريق التطعيم، ويكون ذلك بإضافة نسبة قليلة ومحدودة (0% - 10) من الشوائب إلى بلورة شبه الموصل، وتدعى هذه العملية بالتطعيم. إن إضافة ذرات شائبة إلى أشباه الموصلات النقية بنسب قليلة تعمل على زيادة التوصيلية لهذه المواد، وكذلك تعطينا إمكانية التحكم في كثافة الإلكترونات الحرة الموجودة في شبه الموصل، أو كثافة الفجوات فيه. شبه الموصل المشوب يصنف إلى نوعين رئيسيين هما شبه الموصل من النوع السالب (نوع n)، وشبه موصل من النوع الموجب (نوع p) [18]. ولتطعيم أكسيد الزنك من النوع n يكون ذلك باستبدال ذرة المعدن (Zn) أو الأكسجين (O) بذرات مرغوب فيها مثل عناصر العمود الثالث ومثال ذلك: البورون (B)، الألمنيوم (Al)، الغاليوم (Ga)، أو عناصر العمود الرابع (IV) مثل السيلينيوم (Se) والكربون (C) [19].

يمثل أكسيد الزنك من نوع p، تحديا لتطوير التطبيقات التي يدخل فيها ZnO وكي نحصل على هذا النوع يتم استبدال بعض أيونات Zn بعناصر الأعمدة التالية (IB) و (IA) مثل الهيدروجين، النحاس، الفضة أو استبدال أيونات O بعناصر العمود الخامس (IV) VB و VA مثل النتروجين، الفوسفور، التنتالوم، وتعتبر الإشابة بالنتروجين (N) هي أكثر السبل الواعدة [20].

مراجع الفصل الأول

- [1] Ben Mebrouk, Lazhar. Etude Spectroscopique des Nano-couches: Film Amorphes de Silicium Hydrogène (a-Si:H) Editiono universitaires européennes 2021
- [2] د. محمود محمد سليم صالح "تقنية النانو وعصر علمي جديد"، باحث في تقنية النانو كلية المجتمع بالأفلاح.
- [3] علي يوسف "النانو تكنولوجيا وتطبيقاته في المستقبل"، المركز الوطني للمتميزين سوريا، 2014-2015.
- [4] د. محمد بن صالح الصالحي - د. عبد الله بن صالح الضويان "مقدمة في تقنية النانو". قسم الفيزياء والفلك، كلية العلوم - جامعة الملك سعود، 2008
- [5] M. J. Gillan, J, J .Phys: Condense, Mater,689-7111.(1989)
- [6] Belkhir, M. A.Mahtout ,S, Belabbas ,I, Samah, M. Structure and electronic property of medium-sized silicon clusters. Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures,31(1),86-92.(2006)
- [7] Safer, S.contribution al'étude des propriétés physiques des nanostructures de semi-conducteurs purs et dopes, thèses Doctorat, université de Bejaia, Algérie. (2018)
- [8] Davis, H.L, Jellinek, J,Berry, R.S.J chem. Phys.86, 6456. (1987)
- [9] wang, J, Han J,G.the growth behaviors of the zn-doped different sized germanium clusters :a density functional inverstigation. chemical physics 342(1-3):p.253-259.(2007),
- [10] Kittle, C, McEuen, P. Introduction to solid state physics Wiley New York.(1996).
- [11] A. Rahal Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires Université d'EL oued.2013.p1.
- [12] A.DE/RBALI," L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc(ZnO)" mémoire de magister, univ Mohammed Khaider-Biskra, alger, (2011), p1 p15-16-17-18.

[13][14] A .Boulassel, Synthèse par Co précipitation et caractérisation des nano poudres de l'oxyde de zinc .Etude de l'effet de dopage et de la température de calcination" ; thèse de magister, univ de Jijel, Algérie, (2012) p1-p10.

[15] H .Guendouz, " Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc Co-dopé aluminium-étain par la technique sol –gel spin casting" ; thèse de doctorat, univ de Jijel Algérie, (2019), p4-7

[16] A. Mosbah, " ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC" thèse de doctorat, univmentouri Constantine Algérie(2009) p1-34 -35

[17] ج. عبد الله نجم، ج. مال الله زريج، دراسة تأثير السمك على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المطعمه بالكاد يوننسبه 7% والمحصورة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة المجلد السادس العدد الثالث (2012)

[18] ط.أورفيس، الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعم بذرات النيكل والمحضرة بطريقة الطرد المركزي، مذكرة ماستر، جامعة المسيلة (2018).

[19] ن، م، ع، الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Zno.sn) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، شهادة ماجستير، جامعة ديالي العراق (2012).

[20] ه. آمنة، تحديد خصائص أغشية أكسيد القصدير (SnO₂) المطعم بالليثيوم (Li)، مذكرة ماستر، جامعة الوادي.

الفصل الثاني:

نظرية دالية الكثافة DFT

1.II تمهيد

تعد نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT هي أحد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء والكيمياء النظريين وبواسطتها نستطيع أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات، وهي واحدة من أكثر الطرق استخداماً في العمليات الحسابية الكمومية بسبب إمكانية تطبيقها على أنظمة متنوعة وبتكلفة وسرعة عالية ومع ذلك لازالت تواجه صعوبات من أجل استخدامها لطرق تقليدية لحل معادلة شرودينغر.

1.1.II. معادلة شرودينغر للبلورة :

مم لا شك فيه أن معادلة شرودينغر هي الحجر الأساس للدراسات الكمية لأي نظام كوانتي للبلورات، حيث يتم وصف النظام المتكون من الجسيمات (أيونات + إلكترونات) والتي تتفاعل فيما بينها بمعادلة شرودينغر التالية:

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

H : الهاملتونيان.

ψ : دالة الموجة.

E : طاقة النظام.

بإمكاننا اعتبار أن الهاملتونيان الكلي لهذه الجملة متكون من الطاقة الحركية لكل الجسيمات مضافاً إليها طاقة التفاعل

فيما بينها، ونستطيع عند الضرورة أن نضيف لها طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، ليكتب بذلك الهاملتونيان عند غياب الحقل الخارجي بالشكل التالي:

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

حيث:

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2)_i \quad \text{الطاقة الحركية للإلكترونات .}$$

$$T_N = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2)_\alpha \quad \text{الطاقة الحركية للأنوية .}$$

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

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون - نواة .}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad \text{طاقة تفاعل نواة - نواة .}$$

m و M كتل الإلكتروناتو الأنوية على الترتيب.

$$eZ_{\alpha}$$
 شحنة الأنوية.

$$|R_{\alpha} - R_{\beta}| : \text{المسافة بين النواتين } \alpha \text{ و } \beta.$$

$$|r_i - R_{\alpha}| : \text{المسافة بين النواة } \alpha \text{ والإلكترون } i.$$

$$|r_i - r_j| : \text{المسافة بين الإلكترونين } i \text{ و } j.$$

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

أما في حالة مُعادلة شرودينغر مُستقلة عن مُتغير الزمن يُمكن حينئذٍ أن نُكتب على الشكل التالي:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3-II)$$

حيث يُعبّر ψ عن دالة الموجة وهي ترتبط بمواقع الجسيمات (إلكترونات+أنوية)، كما أنّ E تُعبّر عن القيمة الذاتية الموافقة. فالمعلوم أنّ مُعادلة شرودينغر لـ N ذرة تحوي $3(Z+1)N$ مُتغير، والمثال على ذلك عندما تكون $Z=14$ في 1 سم^3 فإننا نجد حوالي 2.10^{24} مجهول، أي أنّ هذه المعادلة تضم عددا كبيرا من المجاهيل، الأمر الذي يجعلها مُستحيلة الحل، لذلك وُضعت عدّة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها:

II.2.1.1. التقريب الأديابتيكي (Born - Oppenheimer):

يقوم هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات نظراً للاختلاف الكبير والشاسع بين كتلة الإلكترونات وكتلة الأنوية، وعلى أساس أنّ كتلة النواة أكبر بكثير من كتلة الإلكترونات، وبالمقابل نجد أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [1]، الأمر الذي يجعلنا نهمل الطاقة الحركية للنواة، فنعتبرها ساكنة مُقارنة بالإلكترونات مع أخذ حدّ تفاعل الأنوية فيما بينها كمقدار ثابت أي:

$$T_{NN} = 0, V_{NN} = cte$$

فالهاملتونيان الكلي للجملة يتكون من هاملتونيان إلكتروني وهاملتونيان نووي على الشكل:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (4-II)$$

حيث:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (5-II)$$

فيُطلق على H_e بهاملتونيان الإلكترونات.

لتكون بذلك مُعادلة شرودينغر للإلكترونات بالشكل التالي:

$$H_e\psi_e(r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}]\psi_e(r, R) \quad (6-II)$$

إلا أنّ الشكل الجديد المتحصل عليه أيضاً لا يُمكن حله بالطرق الرياضية، لذلك وُجب إستخدام تقريب آخر يُسمى بتقريب هرتري-فوك.

3.1.II. تقريب هارترى-فوك (Hartree - Fock)

1.3.1.II. تقريب هارترى (Hartree)

يَعتمد هذا التقريب [2]، على أن الإلكترون المتواجد مُستقل (مُنفرد) في البداية، ليتمَّ بذلك إهمال حدِّ تفاعل (إلكترون - إلكترون)، ليكتبَ بذلك الهاملتونيان الكلي للجملة على النحو التالي:

$$H = \sum_i H_i(7-II)$$

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) (8-II)$$

تُمثل الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية k

$$U_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |r_i - R_k^0|}$$

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

R_k^0 : يُتمل موضع الأنوية.

ومنه يُكتب:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) (9-II)$$

وتُكتب دالة الموجة الكلية للنظام كجُداء دوال الحالة لجميع الإلكترونات على الشكل:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) (10-II)$$

وبنفس الشكل فإنَّ الطاقة الكلية للنظام تُعتبر كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية وهي كالتالي:

$$E = \sum E_i (11-II)$$

إذن مُعادلة شرودينغر للإلكترونات تُكتب على الشكل:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) (12-II)$$

فالحلول الناتجة تُمثل القيم المتوسّطة للطاقة لاختيار كفي لـ ψ_i وذلك حسب مبدأ التغير الذي يُص على أنَّ ψ_i المفضلة هي الموافقة لقيمة E الأصغرية.

معنى هذا أنَّ الإلكترون يأخذ الموضع r_j ويخضع لكُمون الشبكة U_j ، زائد الكُمون الكولومبي، ودالة الموجة تكون ضد تناظرية بالنسبة لتبادل العنصرين أي:

$$\psi = (r_1, r_2, r_3, \dots, r_j, r_k, \dots) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_k, r_j, \dots) (13-II)$$

2.3.1.II. تقريب فوك (Fock) :

أدخل فوك (Fock) [3]، بعض التعديلات والتحسينات على تقريب هارترتي (Hartree) وذلك بإدخال مبدأ السبين (Spin) لنظام الإلكترونات، أي أنه يوجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع. فنجد في أول إمكانية:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (14-II)$$

أمّا في ثاني إمكانية فنجد:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (15-II)$$

ولما توّصل في عملية تطبيق كل التبادلات نحصل على $N!$ حد لنفس النوع. في حين أنّ دالة الموجة هي مجموع كل الحدود، وذلك بأخذ الإشارتين (+) و (-) بعين الاعتبار لتصبح بشكل مُحدّد يُدعى مُحدّدسَلتر (Slater).

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \dots & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_N(r_2) \\ \psi_1(r_3) & \dots & \dots & \dots & \psi_N(r_3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \dots & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (16-II)$$

حيث يُدعى الثابت $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ بثابت التعامد.

4.1.II. نظرية دالية الكثافة (DFT) :

لحساب الطاقة الكلية E للنظام، يتم اختيار الكُمون ودالة الموجة، وهذا في جميع طرق حساب بُنية عُصابات الطاقة، واستخدام عُصر الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ لكتابة هذه المؤثرات والتي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z) ، فنكتب الطاقة الكلية للنظام على الشكل:

$$E = E(\rho) \quad (17-II)$$

1.4.1.II. نظرية توماس-فارمي (Tomas - Fermi) :

صاغ كل من توماس وفارمي سنة (1927) الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانس كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز مُتجانس [4-5]، حيث تمّ تقسيم منطقة بريلوين إلى تقسيمات صغيرة جداً، مع إعتبار الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة، لتكتب بذلك الطاقة الكلية للنظام E على الشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (18-II)$$

حيث أنّ كثافة الغاز المتجانس هي:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{2/3} E_f^{3/2} \quad (19-II)$$

حيث: E_f طاقة فيرمي.

والطاقة الحركية لهذا الغاز هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (20-II)$$

من المعادلتين السابقتين نجد أنّ:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad , \quad E_f = \frac{\rho^{2/3}}{\frac{2}{h}} (3\pi^2)^{2/3} (21-II)$$

فالطاقة الحركية لتوماس-فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2) \int \rho^{5/3} dr (22-II)$$

تُعتبر هذه النظرية هي تقريباً موضعياً لكثافة الإلكترونات الذي لا يأخذ بعين الاعتبار إرتباط الإلكترونات، فتُصبح بذلك الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في هذا التقريب بالشكل:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' (23-II)$$

من بين التحسينات التي أُجريت على هذه النظرية نذكر:

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

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr (24-II)$$

2.1.4.1.II. فعل الارتباط المُقترح من طرف فيغنر (Wigner)

$$E_c[\rho] = - \frac{0,056\rho^{4/3}}{0,079+\rho^{1/3}} (25-II)$$

2.4.1.II. نظرية هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg -Kohn):

يُبرهن كل من هوهنبارغ وكوهن [6]، أن كثافة الحالة الأساسية للجسيمات هي نفسها كثافة الحد الأدنى المعطاة، وأن كل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات.

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) (26-II)$$

و تُكتب دالية الطاقة كمايلي:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle (27-II)$$

$$F_{H.k}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle (28-II)$$

حيث:

U : كُمون تفاعل الإلكترونات.

T : الطاقة الحركية للإلكترونات.

وعند إدخال تقريب هرتري نجد أن:

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho) (29-II)$$

حيث يمثل $G(\rho)$ الطاقة الحركية للإلكترونات مُضافاً إليها الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هرتري.

3.4.1.II. مُعادلة كوهن-شام (Kohn - Sham):

كتب العالمان كوهن وشام [7]، كثافة الإلكترونات كمجموعة لكثافة الجسيمات، وإستناداً على مبدأ التغيرات وذلك

للحصول على طاقة الحالة الأساسية، وتُعطى لذلك كثافة احتمال تواجد الشحنة بالشكل التالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (30-II)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (31-II)$$

طاقة هرتري-فوك:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (32-II)$$

علماً أنَّ:

T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V : كُمون التفاعل (إلكترون-إلكترون).

V_H : كُمون هرتري.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x : كُمون تبادل الإلكترونات والمعروف بـ: $V_x = V - V_H$.

V_C : كُمون ارتباط الإلكترونات والمعروف بـ: $V_C = T - T_0$.

إذا الدالية $\psi_{H,K}$ هي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (33-II)$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_C)$$

$V_{xc} = V_x + V_C$: هو كُمون (تبادل-ارتباط).

أي أنَّ دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (34-II)$$

ومنه تكون مُعادلة كوهن-شام بالشكل:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (35-II)$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_C)$$

II.4.4.1. حلل مُعادلة كوهن-شام:

تتركز جميع طرق حساب بُنية عُصابات الطاقة مبدئياً على نظرية دالية الكثافة (DFT)، وتُرثب حسب إستخدامها

للكثافة، للكُمون ولمدارات كوهن-شام [8]، طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً تعتمد على مدارات كوهن-شام، وبالتالي

دالة لموجة الأساسية لها هي:

$$6-II)3\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r)$$

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

ولحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ عملياً، وجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدوران التكرارية الممثلة في الشكل (II-1)، بحيث تأخذ طاقة

النظام القيمة الأصغرية:

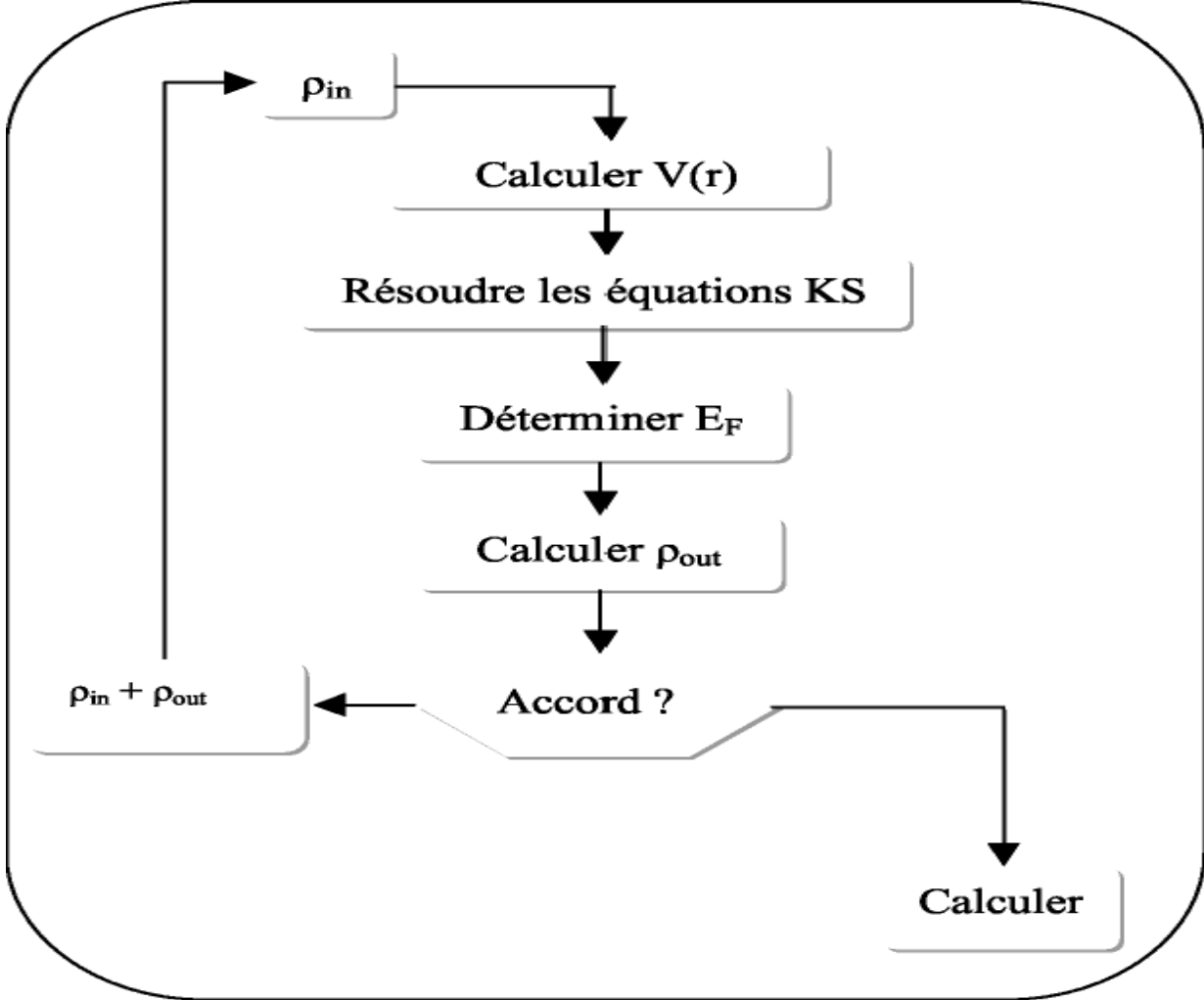
وعليه تكون حُلل مُعادلة كوهن-شام بالشكل:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (37-II)$$

حيث:

H : هاملتونيان كوهن-شام.

O : مصفوفة التغطية



الشكل II-1: مُخطط لنظرية دالية الكثافة.

5.4.1.II تقريب كثافة الموضع (LDA):

يُعدُّ تقريبًا لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعياً مُتجانساً [9]، فتُعطى طاقة (تبادل-ارتباط) بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (38-II)$$

وإذا ما أدخلنا مبدأ السبين نُصيخ المعادلة:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (39-II)$$

والتي يُمكن تقسيمها إلى:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (40-II)$$

طاقة التبادل:

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

طاقة الارتباط:

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

ولحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بعملية الجمع على كل المدارات كالتالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (41-II)$$

II.6.4.1. تقريب التدرج المعمم (GGA):

تُعاد ترجمة النتائج المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضع (LDA) على شكل سلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم (GGA) [10-11].

وعليه تأخذ صيغة طاقة (تبادل-ارتباط) الشكل الآتي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int (f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3) \quad (42-II)$$

حيث يُعبر $\nabla \rho(r)$ عن تدرج الكثافة الإلكترونية.

II.7.4.1. تقريباًنجل وفوسكو (GGA - EV):

كما هو معروف أنّ كلاً من تقريبات كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) تُعطي قيمة الفاصل الطاقي أقلّ بكثير من القيم التجريبية، وسبب ذلك هو أنّ كلاً من تقريبي كثافة الموضع والتدرج المعمم لديهما شكل بسيط، بحيث لا يكفيان للحصول على الصيغة الحقيقية والدقيقة لكمون (تبادل-ارتباط)، لذلك قام كل من (Vosko وEngle) بالبحث في هذا العجز من أجل إيجاد أفضل صيغة لكمون (تبادل-ارتباط)، والتي تكون فيها طاقة التبادل أقل.

II.8.4.1. طريقة الكمون الزائف (Pseudo - Potentiel):

عرض فرمي (Fermi) هذه الطريقة سنة (1934) أثناء تناوله لدراسة الحالة الذرية للطبقات الرقيقة، وقد استعان هيلمان (Hellman) سنة (1950) عند دراسته لمستويات الطاقة للألكانات [12]، ومن ثمّ إيجاد خواص أنصاف النواقل، والتي تُعتبر امتداداً لطريقة (OPW) التي تعتمد على إلكترونات التكافؤ فقط [13-14]. فتُعطي الدالة ψ_k كمجموع دوال الموجة للحالات الذرية المشغولة قلبياً Φ_k^c .

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (43-II)$$

إذ نجد أنّ دالة الموجة ψ_k يمكن أنّ نجدها مُتعامدة مع كل الحالات القلبية Φ_k^c .

$$\langle \Phi_k^v | \Phi_k \rangle = 0 \quad (44-II)$$

$$\Phi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (45-II)$$

Ψ_k تحقق مُعادلة شرودينغر.

$$H\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (46-II)$$

بالتعويض نجد:

$$H\Phi_k^v - H \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k\Psi_k \quad (47-II)$$

إذاً:

$$H\Psi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k\Psi_k = E_k[\Phi_k^v + \sum_c -\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c] \quad (48-II)$$

$$H\Psi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k\Phi_k^v \quad (49-II)$$

$$V_R\Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (50-II)$$

ومنه تُكتب المعادلة (48-I) على النحو التالي:

$$(H + V_R)\Phi_k^c = E_k\Phi_k^v \quad (51-II)$$

أي:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_e + V_R\right)\Phi_k^v = E_k\Phi_k^v \quad (52-II)$$

حيث: V_R كُمون التدافع الموجب.

II.2. تعريف و إستخدام برنامج المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية لآلاف من الذرات (Siesta):

يُعتبر مُصطلح Siesta مختصر لـ:

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms)

II.2.1. تعريف برنامج Siesta

هو برنامج يستخدم لحساب البنى الإلكترونية من بدءها، كُتب هذا البرنامج بواسطة شفرة فورتران 90، يُستعمل في نظرية دالية الكثافة للتنبؤ بالخصائص الفيزيائية لمجموعات من المعادن [15-16].

II.2.2. الخصائص الأساسية لبرنامج Siesta

لهذا البرنامج عدة خصائص نذكر منها:

- يعتمد هذا البرنامج على الشروط الحدية الدورية.
- يُستعمل هذا البرنامج الكُمون الزائف غير المحلي لـ: (Kleinman-Bylander) الذي تم إنشاؤه من قبل برنامج آخر يُدعى [16-15ATOM].
- المركز المستند عليها هي (PAO) وهو كُمون المدارات العددية الذرية.

- طريقة الحساب في هذا البرنامج تعتمد على المخطط كوهن-شام التابع لنظرية دالية الكثافة.
- يُمكن تطبيق هذا البرنامج وإجراء الحسابات إمّا على التوازي أو التسلسل ضمن حواسيب لها قدرة كافية.

■ كما يُمكننا الإستفادة من هذا البرنامج إضافي:

- حساب الطاقة الكليّة للنّظام المدروس.
- حساب القوى الممارسة على ذرات النّظام.
- حساب مُؤثر الإجهاد.
- حساب الكثافة الإلكترونيّة.
- حساب عزم ثنائي القطب.
- إجراء عمليات الاسترخاء للبنى، بغرض الحصول على البنى الأكثر إستقراراً.
- إجراء عمليات التحريك الجزئي عند درجة حرارة ثابتة.
- إجراء التحريك الجزئي لثوابت الخلية الأولى.
- إجراء الحسابات في حالة تواجد السبين (spin).
- حساب كثافة الحالات.
- حساب بُنية عُصابات الطاقة.

وكغيرها من البرامج الحاسوبية، يتطلب هذا البرنامج إدخال مُعطيات اللازمة المتعلقة بالنّظام المدروس، يحتاج إلى التعريف بالخلية الأساسية المكوّنة للنّظام وذلك انطلاقاً من الزوايا وأشعة الوحدة الثلاثية، ثم إعطاء المواقع الذرية الابتدائية لذرات الخلية الأولى، أمّا في حالة دراسة العناقيد فيجب وضعها داخل عُلبة مُحاكاة (خلية كبيرة) لتجنب لتفاعلات التي تحدث بين ذرات الخلية والذرات المجاورة لها والموجودة ضمن هيكلتها في جميع الجهات. كما أنه يمكننا أن نختار القاعدة المتعلقة بكل مدار (l, n)، فلدينا القاعدة البسيطة (SZ) و التي تُستخدَم عند إستعمال مدارات سِلتر (Slater) ممّا يعني أخذ مدار واحد [17]، في حين أنّ القاعدة الثنائية (DZ) [18-19] يتم فيها أخذ مدارين، كما يُمكننا إختيار دراسة الأنظمة و هي في حالة إستقطاب باستعمال القاعدة البسيطة المستقطبة (SZP) أو الثنائية المستقطبة (DZP)، على أنّ إعتادنا على هاتيه الأخيرة سيجعل النتيجة المتوصّل إليها دقيقة، بواسطة تمثُّع النظام المدروس بدرجة حرّية أكبر، و بالمقابل سيستغرق الحساب وقتاً أطول.

يوجد هناك مُتغير آخر يجب إدراجه في الحساب لما يلعبه من دور كبير في دقّة النتائج و مُدة الوقت المستغرق و هي طاقة الشبكة (E_{mesh}) تعرف بشعاع k في الموجة المستوية، و أيضاً التقسيمات (النقاط) الموجودة ضمن منطقة بريلوين الأولى و التي تُعطي حلاً لمعادلة كوهن-شام، كما انها تأثر على نتيجة الحل تأثير مباشر، حيث $k = 0$ تُوافق تقريب النقطة Γ ، ومنه من الاحسن أخذ عدة نقط من هذه المنطقة للدراسة، كما يُسمح لنا برنامج Siesta باختيار نوع (تبادل-

ارتباط) الموجود في النظام للاستعانة به في الحساب، كالذي سنستخدمه نحن و هو تقريب التدرُّج المعمَّم (GGA) ل: Perdew-Burke-Ernzerhof [20].

ومن جهة لأخرى يتم إختيار الكُمون الزائف المستعمل في إطار تقريب التدرُّج المعمَّم من أجل حساب الكثافة الإلكترونية عند نفس التقريب، كما يُمكن أيضا إضافة العديد من المتغيرات للبرنامج قبل بدأ الحساب وذلك بعد البحث عن القيم المثلى لها من أجل تحسين التقارب في حساب الكثافة الإلكترونية. فعملية إسترخاء البُنَى في جميع إتجاهات محاور الإحداثيات تجعلنا نبحث عن البُنَى التي تتميز بطاقة أقل، والتي تتم إمَّا بطرق ثابتة (statique) كطريقة التدرُّج المقارن (GGA) أو بطرق ديناميكية مثل (annealing Simulated,verlet)، مما يُوفر هذا البرنامج إمكانية التَّحكُّم في بعض المواضيع الذرية، كأن نثبَّت البعض و نترك البعض الآخر في حالة إسترخاء.

3.2.II. تطبيق التدرج المرافق (CG)

لقد تم اعتماد برنامج Siesta واستخدام القاعدة (DZP) بغرض إعطاء دقَّة أكبر والحصول على نتائج أكثر دقَّة بالنسبة لدراسة عناقيد ZnO في هذه الدراسة، والكُمون المستخدم للعناصر الكيميائية مُولَّد من طرف شفرة الذرة Atom، التي تُعتبر كبرنامج جُزئي يُستعان به في برنامج الحساب، أمَّا بالنسبة للتقريب المستخدم فهو تقريب التدرُّج المعمَّم (GGA) المندرج تحت إطار نظرية دالية الكثافة.

يتم أخذ عُلبة المحاكاة في كل مرة بحسب حجم الأنبوب المدروس، و التي نجدها حدَّدت بقيمة مُعينة عند دراسة استقراره كل أنبوب نانوي من ZnO، كما تمَّ تغيير حجمها فيما بعد، للإشارة فإنَّ الدراسة ستتم في جميع الأحوال على منطقة بريليون الأولى لثعمَّم النتائج على كل النظام المدروس، كما أنَّ الحسابات مُجرات بتقارب قدره 5.10^{-4} وأنَّ إسترخاء الذرات المكوِّن للأنبوب النانوي ZnO سيتم باستخدام طريقة التدرج المقارن (GGA) أين يتم في كل حلقة تكرارية حساب قوى (هيلمان- فينمان) (Hellmann-Feynman) المطبقة على الذرات، وبغرض الوصول إلى أدقِّ نتيجة فقد تمَّ الاعتماد على حدِّ تقارب الطاقة الكلية للنظام على الحدِّ الأعلى من قيمة القوة المطبقة بين الذرات و المقدره بـ: $eV/\text{Å}$ 0.005.

[1]: M. Born and J. R. Oppenheimer, Zur Quanttheorie der Moleculen. Ann. Phys. **87** (20) (1927) pages 457-484.

[2]: D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge philos. Soc. **24** (1) (1928) pages 89-110.

[3]: V. Fock, Naherungsmethode zur Losung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems. Z. Phys. **61** (1-2) (1930) pages 126-148.

[4]: L. H. Thomas, The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Philos. Soc. **23** (5) (1927) pages 542-548.

[5]: E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Z. Phys. **48** (1-2) (1928) pages 73-79.

[6]: P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. **B136** (3B) (1964) pages 864-871.

[7]: L. J. Sham and W. Kohn, One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. Phys. Rev. **145** (2) (1966) pages 561-567.

[8]: S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. version 1.05. August 6 (2004).

- [9]: J. P. Perdew and W. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 45 (23) (1992) pages 13244–13249.
- [10]: J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) pages 3865–3868.
- [11]: Z. Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B* 73(23) (2006) pages 235116–1–235116–6.
- [12]: H. Hellmann and W. Kossel, Die metallische Bindung nach dem kombinierten Näherungsverfahren. *Acta Physicochim.* 5 (1936) pages 23–44.
- [13]: C. Herring, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Phys. Rev.* 57(12) (1940) page 1169.
- [14]: J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B* 14 (2) (1976) page 556.
- [15]: P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B* 53 (16) (1996) pages 10441–10443.
- [16]: 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) pages 2745–2779.
- [17]: J. L. Rivail, *Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes* (InterEdition/CNRS Editions. Chap 4 (1994).
- [18]: O. F. Sankey and D. J. Niklewski, Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B* 40 (6) (1989) pages 3979– 3995.
- [19]: D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J. M. Soler, Analysis of atomic-orbital basis sets from the projection of plane-wave results. *J. Phys. Condens. Matter* 8 (21) (1996) pages 3859–3880.

[20]: J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77 (18) (1996) pages 3865–3868.

[21]:S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt and M. P. Vecchi, Optimization by simulated annealing. Science.220 (4598) (1983) pages 671– 680.



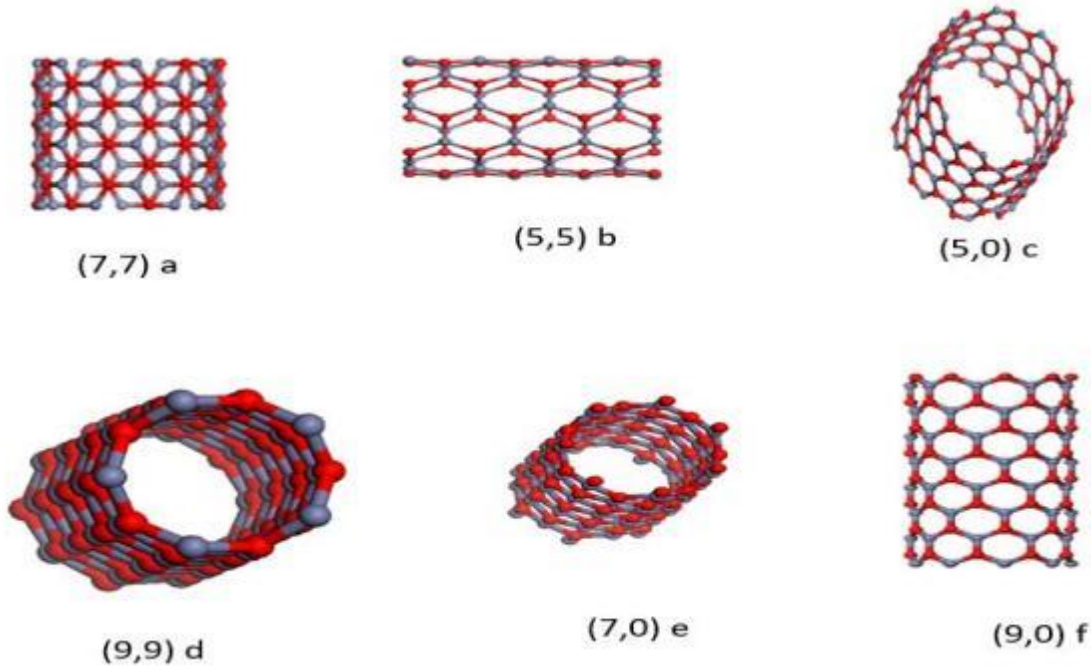
1.III. مقدمة

سنتطرق إلى دراسة هذه الأنابيب بنوعها كرسي ذو ذراعين (Arm chair) والمتعرج (Zigzag)، وكل أنبوب يمتاز بقطر خاص به، ثم نقوم بمقارنة دراستنا لهذه الأنابيب قبل وبعد تأثيرها بحقل كهربائي معين.

ومنه أخذنا على سبيل المثال أنبوب Zigzag (7,0) (9,0) (5,0)
Arm chair (5,5) (7,7) (9,9)

2.III. البنية المستقرة للأنابيب

نواتج البنى المحسنة للأنابيب النانوية المدروسة في حالة المتعرجة (n,0) بحيث (n=5,7,9) وكذا حالة الكرسي ذو الذراعين (n,m) بحيث (n=5,7,9) مدرجة في الجدول (2.III) المتعلقة بالبنى الظاهرة في الشكل (1.III):



شكل (1.III): بنية الأنابيب النانوية لأكسيد الزنك ZnO : (a) (7,7)

(5,5)(b) (5,0)(c)_ (9,9)(d)_ (7,0)(e)_ (9,0)(f)_

- قمنا بإجراء التحسينات الهندسية باستخدام الأنابيب النانوية الملفوفة من طبقة واحدة من ZnO الغرافيتية بطول رابطة يقدر ب: $1,840 \text{ \AA}$ والتي عملت فيها على إزاحة ذرات الزنك والأكسجين للداخل وللخارج بالنسبة للمحاور.
يبين الجدول (1.III) تغيير أطوال الروابط Zn-O بتغيير أقطار الأنابيب النانوية .

الجدول (1.III): تغير أطوال الروابط لـ Zn-O بتغير أقطار لأنابيب النانوية (n, m)

(n, m)	$D_{Zn} \text{ \AA}$	$D_O \text{ \AA}$	$D_{Zn-O} \text{ \AA}$	$R_{Zn-O} \text{ \AA}$
(5, 0)	5.078	5.343	0.265	1.888
(7, 0)	7.104	7.321	0.217	1.871
(9, 0)	9.135	9.328	0.193	1.863
(5,5)	8.561	8.704	0.143	1.840
(7,7)	11.90	11.034	0.134	1.838
(9,9)	15.30	15.144	0.114	1.830

- وفقا للجدول (1.III)، نلاحظ أن طول الرابطة Zn-O في تناقص وهذا بزيادة قطر الأنابيب النانوية وهذا في جميع الحالات المدروسة وهو قيمة أقل من القيمة 2.01 \AA المعروفة من أجل Zn-O bulk كنتيجة لتشابك ذرات الزنك (Zn) والأكسجين (O) لتشكيل الأنبوب النانوي .

- عموما تختلف أطوال الروابط Zn-O المحسوبة من القيمة 1.830 \AA إلى 1.888 \AA وهي مقارنة نوعا ما إلى طول رابطة (Zn-O) الغرافيتية ذات طول الرابطة 1.89 \AA ، كما أنها قريبة من تلك المتعلقة بالأنابيب النانوية [2-1] GaN و BN.

وكنتيجة لاسترخاء الذرات، ثابت C للأنابيب النانوية المتعرجة يزداد بزيادة قطر الأنبوب ZnO النانوي، بينما في الأنابيب النانوية ذات الكرسي بذراعين يتناقص الثابت C بزيادة القطر.

تجريبيا يمكن أن تتواجد بلورات ZnO في أطوار مختلفة وهذا حسب الشروط الخاضعة لها أثناء التركيب، حيث يعد طور (Wurtzite) هو الهيكل الأكثر ثباتا من الناحية الديناميكية الحرارية في البيئة المحيطة، كما يمكن للطور Zinc bluck أن يكون مستقرا إذا ما تم ترسيبه على ركائز مكعبة [3].

1.2.III. بنية الخلية الأولية

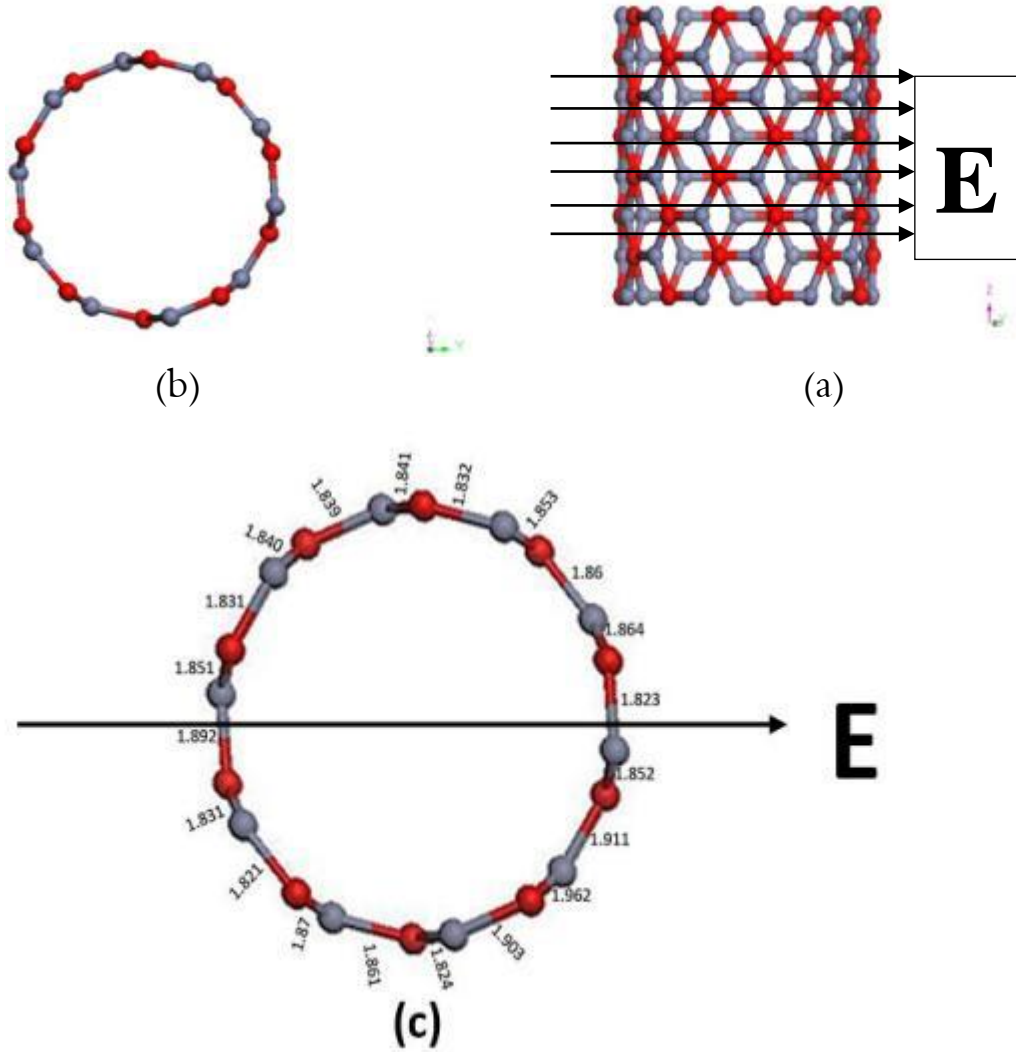
من أجل تقييم سلامة الطاقة، ونسبة الإستقرارية للأنابيب النانوية ZnO، قمنا بحساب طاقة الربط للمركب (ZnO Wurtzite)، تم الحصول على ثوابت شبكة بلورية بعد عملية التحسين طبعامقدرة ب: $a=b=3.245 \text{ \AA}$ و $c=5.33 \text{ \AA}$. $\mu=0.224$ والتي هي قريبة جدا من النتائج التطبيقية المتوصل لها. $a=3.258 \text{ \AA}$ و $c=5.22 \text{ \AA}$ و $\mu=0.382$ في العمل [4]، وهذا في وجود منطقة فراغ مقدرة ب: 25 \AA .

طاقة الربط للمركب (Wurtzite ZnO) تعطى بالقيمة -3.678 eV/atom بينما طاقة الربط لصفحة الغرافيت هي -3.34 eV/atom ، فرق الطاقة بين الغرافيت و (Wurtzite ZnO) هو 0.238 eV/atom وهو صغير بالمقارنة مع حالة الغرافيت و Zinc bluck للمركب [1] GaN 0.36 eV/atom .

تشير القيمة الصغيرة في فرق الطاقة إلى أن الغرافيت ZnO هو الأقل استقرارا، حيث ثم التوصل إلى أن الغرافيت ZnO أقل إستقرارا ويميل إلى تشكيل روابط من النوع SP_3 بدلا من SP_2

3.III. الخصائص البنيوية

في دراستنا قمنا بأخذ نوعين من الأنابيب النانوية لأكسيد الزنك ZnO، أنبوب من النوع كرسي ذو ذراعين (5,5) كما يوضح الشكل (2.III) رسم مظهر علوي (b) وآخر جانبي (a) للأنبوب النانوي، أثرتنا حقل كهربائي شديد بما فيه الكفاية، تم ملاحظة حدوث تشوه على البنى الإلكترونية للأنابيب أكسيد الزنك ZnO-NTs وذلك على طول إتجاه الحقل الكهربائي الخارجي المطبق كما في الشكل (2.III):



الشكل (2.III): (a) أنبوب نانوي مع توضيح خطوط الحقل الكهربائي E للبنى بمنظر جانبي، (b) البنية الأنبوب النانوي قبل تأثير بمقطع عرضي، (c) البنية الأنبوب بعد تأثير بالحقل الكهربائي قدره 1 a.u. (حيث: $1 \text{ a.u.} = 5.14 \cdot 10^{11} \text{ eV/m}$)

والتي بإمكاننا مقارنتهما بنتائج الدراسة النظرية في العمل [5]. حيث تم إخضاع بنيته إلى حقل كهربائي قدره 0.05 a.u. أو النتائج المحصل عليها أيضا في الدراسة النظرية [6]. التي كانت البنية فيها خاضعة لحقل كهربائي قدره 1 eV/\AA . فيتضح للناظر من خلال الأشكال أن القطر الشعاعي للأنبوب على طول اتجاه المجال الكهربائي هو الموسع، بينما يتم التصغير في القطر العمودي على اتجاه المجال. وكنتيجة لذلك سنجد أن المقاطع العرضية الدائرية للأنابيب النانوية تتشوه إلى قطع بيضاوية.

ومن أجل وصف درجة تشوه هذه الأنابيب النانوية ZnO-NTs قمنا بحساب نسب الأبعاد (Dmax/Dmin) للأنابيب النانوية. كما هو مدرج في الجدول (2.III).

الجدول (2.III): نسبة Dmax/Dmin للأنابيب النانوية بعد تأثير بالحقل كهربائي (a.u)

النسبة D max/ D min	قيمة الحقل الكهربائي (a.u.)	الأنبوب النانوي
1	0	(5.0)
1.0622	0.001	
1.070	0.002	
1.073	0.003	
1.077	0.004	
1.081	0.005	
1.085	0.006	
1.093	0.007	
1.096	0.008	
1.098	0.009	
1.10	0.010	
1.12	0.011	
	0.012	

النسبة D max/ D min	قيمة الحقل الكهربائي (a.u.)	الأنبوب النانوي
1	0	(7.0)
1.053	0.001	
1.079	0.002	
1.084	0.003	
1.090	0.004	
1.099	0.005	
1.1	0.006	
1.106	0.007	
1.109	0.008	
1.12	0.009	
1.122	0.010	
1.126	0.011	
1.131	0.012	

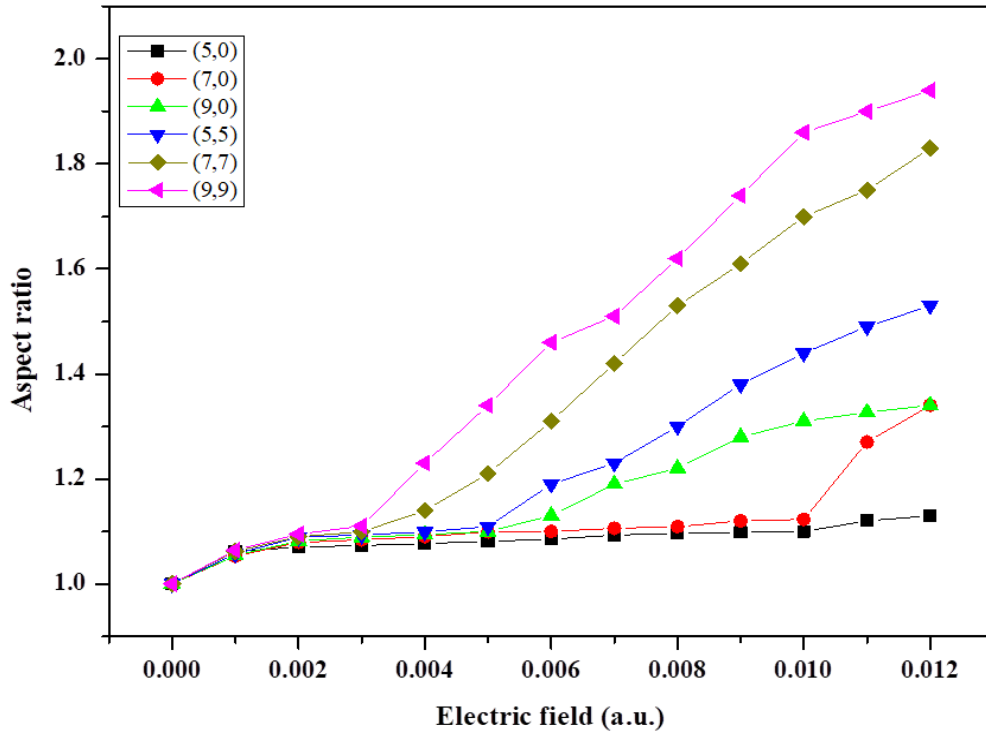
1	0	(9.0)
1.054	0.001	
1.082	0.002	
1.089	0.003	
1.094	0.004	
1.106	0.005	
1.113	0.006	
1.119	0.007	
1.122	0.008	
1.128	0.009	
1.131	0.010	
1.1326	0.011	
1.134	0.012	

1	0	(5.5)
1.057	0.001	
1.089	0.002	
1.093	0.003	
1.099	0.004	
1.109	0.005	
1.119	0.006	
1.123	0.007	
1.130	0.008	
1.138	0.009	
1.144	0.010	
1.149	0.011	
1,153	0.012	

1	0	(7.7)
1.062	0.001	
1.093	0.002	
1.099	0.003	
1.114	0.004	
1.121	0.005	
1.131	0.006	
1.142	0.007	
1.153	0.008	
1.162	0.009	
1.171	0.010	
1.179	0.011	
1.184	0.012	

1	0	(9.9)
1.064	0.001	
1.095	0.002	
1.011	0.003	
1.123	0.004	
1.134	0.005	
1.146	0.006	
1.151	0.007	
1.162	0.008	
1.174	0.009	
1.186	0.010	
1.188	0.011	
1.191	0.012	

ومثلنا نتائج القيم الجدول (2.III) في الشكل (3.III) التالي:



الشكل (3.III): نسب الأقطار للأنايب النانوية بعد تأثيرها بالحقل الكهربائي

فمن خلال الشكل (2.III) يمكننا رؤية أن النسبة العرض إلى الارتفاع صغيرة وهذا تحت تأثير المجال الكهربائي الضعيف. بينما تزداد القيمة تدريجياً بزيادة قوة المجال الكهربائي المطبق، كما يتبين أيضاً أن نسبة التشوه الشعاعي تكون أكثر حدة كلما كان قطر الأنبوب أكبر، وبالتالي يمكننا معرفة ببساطة الأنايب ذات التشوهات الأكبر باستخدام مجال كهربائي منخفض نسبياً للأنايب ذات القطر الكبير.

للأنابيب النانوية (7,0) (5,5) التي لها نفس القطر تقريبا وجدنا لها تشوهات تقريبا نفسها، وهذا تحت تأثير نفس قوة المجال الكهربائي كما نشير إلى أن تشوه هذه الأنابيب النانوية الناجم عن تأثير المجال الكهربائي ليس حساسا لطول الأنبوب.

ولتوضيح شكل التشوه الناجم عن تأثير المجال الكهربائي على الأنابيب النانوية قمنا بتحليل التغيرات الحاصلة في كل من طول الرابطة وزاوية الرابطة لأنبوب نانوي (5,5) خاضع لمجال كهربائي.

بدون وجود مجال كهربائي أطوال رابطة (Zn-O) للأنبوب (5,5) هي 1.84 \AA .

كما هو مبين في الشكل الداخلي الشكل (2.III)، D_{max} وهما القطران الرئيسي والصغير للمقطع العرضي.

بدون التأثير على الأنابيب النانوية بحقل كهربائي أقطارها المدرجة في الجدول التالي:

الأنابيب النانوية	(5,0)	(7,0)	(9,0)	(5,5)	(7,7)	(9,9)
الأقطار	5.07Å	7.10Å	9.13Å	8.50Å	11.902Å	15.311Å

كما هو مبين في الشكل (2.III) (c) يلاحظ أن طول الرابطة Zn-O تتغير بشكل كبير تحت المجال الكهربائي، حيث نجد ان بعض الروابط تتمدد وأخرى تقصر، هذه الظاهرة يمكن تفسيرها من حيث الطبيعة الأيونية للرابطة (Zn-O) وهذا نظرا لخاصية الكهربائية لعنصر (O) أكبر من تلك الموجودة في عنصر (Zn) فإن ذرات O و Zn تعمل كأيون وكاتيون على التوالي في ZnO-NTs.

تحت مجال كهربائي منتظم، الأيونات O والكاتيونات Zn يتولد عنها قوى كهربائية معاكسة على طول اتجاه المجال الكهربائي المطبق عليها. ليتم حينها شد بعض روابط (Zn-O) وتمدد البعض الآخر منها. وهنا طبعا حسب الموقع المحدد لذرات Zn و O كنتيجة لذلك، ستؤدي الاختلافات الحاصلة لأطوال الروابط Zn-O إلى إحداث تشوه هيكلي على طول اتجاه المجال الكهربائي.

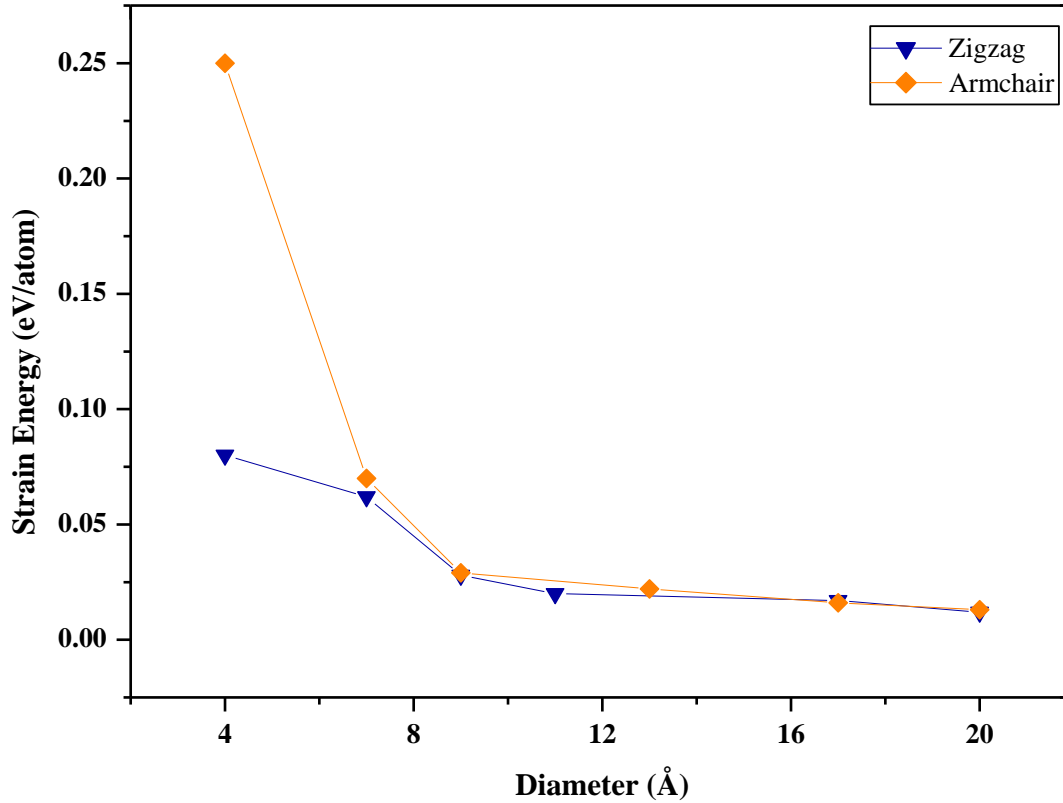
4.III. طاقة الإجهاد (eV)

تم حساب طاقة الإجهاد للأنايب النانوية ZnO كدالة لقطر الأنبوب النانوي، والنتائج الموضحة لقيم طاقة الإجهاد للأنايب على النحو التالي في الجدول (3.III):

الجدول (3.III): طاقة الإجهاد (eV/atom) لأنبوبي كرسي ذو ذراعين ومتعرج بتغير القطر

طاقة الإجهاد eV/atom	قطره	نوع الأنبوب
0.068	4	Arm chair
0.062	7	كرسي ذو ذراعين
0.028	9	
0.020	11	
0.017	17	
0.012	20	
0.25	4	Zigzag
0.07	7	متعرج
0.029	9	
0.022	11	
0.016	17	
0.013	20	

كما ترجمنا النتائج قيم الجدول (3.III) في الشكل (4.III):



الشكل (4.III): طاقة الإجهاد (eV/atom) للأنابيب النانوية بدلالة تغير القطر (Å)

فيلاحظ من خلال الشكل (4.III)، فيتضح لنا أن هذه الأنابيب النانوية خاضعة لقانون المرونة الكلاسيكية [7] تنخفض طاقة الإجهاد من أعلى قيمة والمتمثلة في 0.255 eV/atom إلى 0.03 eV/atom بزيادة قطر الأنابيب النانوية ZnO وهو مماثل لحالة الأنابيب [8]BN والأنابيب [9]GaN.

في هذه الأنابيب نجد أن طاقة التكوين لها غير متباينة نسبياً، ولكن هو في تناقص كبير مع الأنابيب الكربونية ذات كرسى بذراعين والتي أبدت استقراراً أكبر من الأنابيب المتعرجة [10].

في حقيقة الأمر جد أن إجهاد الطاقات للأنابيب ZnO قابلة للمقارنة مع الأنابيب النانوية الكربونية [10]. وللأنابيب النانوية [8]BN، فهذا مؤشر بارز إلى إمكانية تصنيع الأنابيب النانوية ZnO. ومع ذلك فإن استقراره الأنابيب النانوية لا تعتمد فقط على طاقة الإجهاد، ولكن الأهم من ذلك هو أن يتم استقرارها في حالة الطور الغرافيتي، حيث يعتبر هذا الأخير ضعيف الحدوث.

$$U = F\sigma/2 \quad \text{طاقة الإجهاد}$$

حيث

stress energy: U -

الضغط: σ -

F: القوة المطبقة -

$$U=1/2V \sigma G$$

حيث:

- U : طاقة الإجهاد

- σ : الإجهاد

- V : حجم الجسم

III.5. الخصائص الإلكترونية

III.5.1. بنية عصابة الطاقة في غياب المجال الكهربائي E

ثم حساب قيمة عصابة الطاقة للمركب ZnO ذو الطور (ZnO Wurtzite) قبل تأثيرها بحقل كهربائي، أين أظهرت القيمة 0.68eV والتي تغير في توافق جيد مع العمل [11]، فقبل الغوص في تحليل عصابة الطاقة للأنابيب النانوية، نقوم وبإيجاز بعرض عصابة الطاقة للشكل الجيرافيتي من ZnO من خلال الجدول (III-4) التالي:

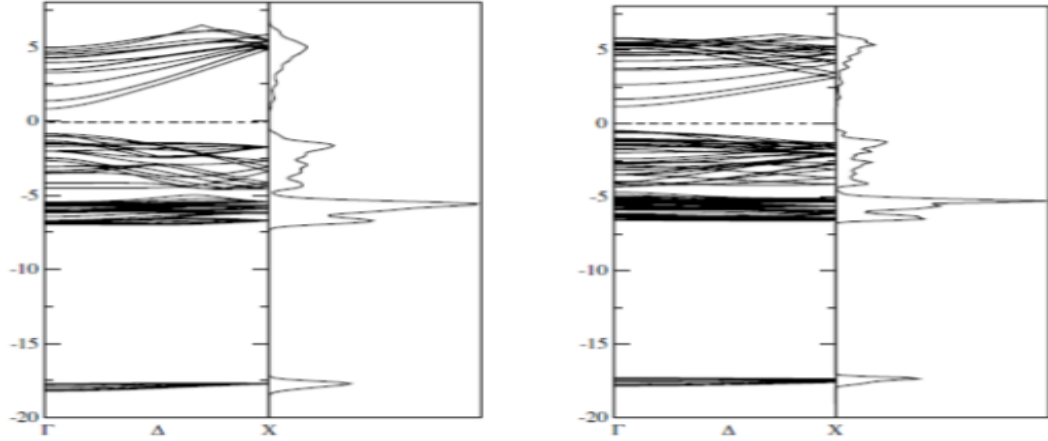
الجدول (III.4): عصابة الطاقة (eV) للأنابيب النانوية

عصابة الطاقة (eV)	نوع الأنابيب
1.863	(5,0)
1.829	(7,0)
1.820	(9,0)
1.850	(5,5)
1.821	(7,7)
1.807	(9,9)

حيث يتضح أن عصابة الطاقة للأنابيب النانوية ZnO هي عصابات طاقة لأنصاف نواقل ذات قيم تتراوح من 1.807eV إلى 1.863eV وهي قيم كبيرة مقارنة بتلك الموجودة في نصف الناقل ZnO في حالته المصمتة. وهذا دليل على أن الكم القوي له تأثير في تقليل عصابة الطاقة بزيادة قطر الأنبوبة.

2.5.III. كثافة الحالات

تمكنا أيضا من مطابقة رسم عصابة الطاقة مع كثافة الحالات في دراستنا لأخدنا الأنبوبين (5,5) والكرسي ذو الذراعين و(9,0) المتعرج كما في الشكلين 5(a) و 5(b) على الترتيب الشكل (6.III) الموالي:



(b) (a)

الشكل (III-5): كثافة الحالات الكلية وعصابة الطاقة للأنابيب a (5,5) b (9,0)

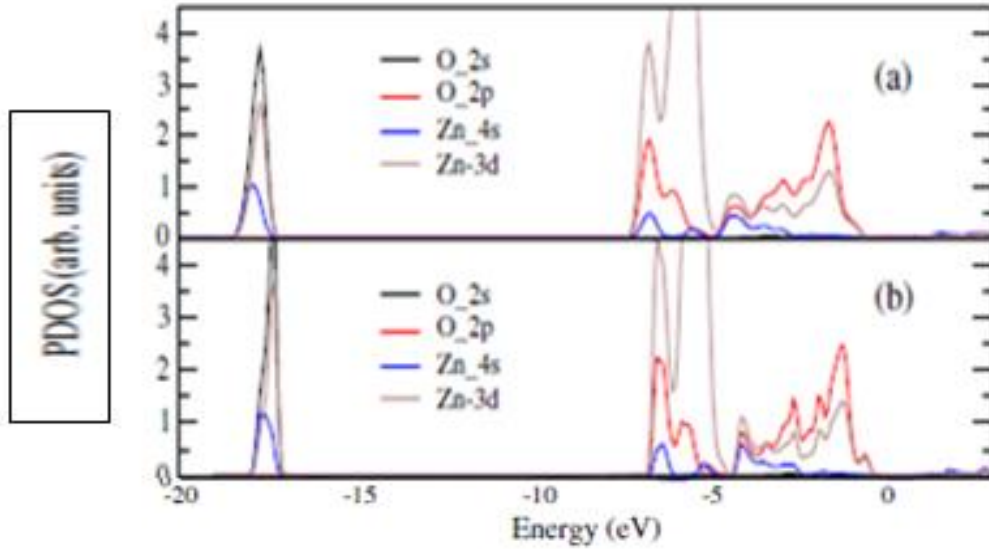
تم أخذ الأنبوب (5,5) ذي الخلية التي تحوي على أربع طبقات ذات القطر 8.50 \AA ، في حين تم أخذ أربع طبقات للأنبوب (9,0) بقطر 9.13 \AA

عصابة الطاقة للأنابيب (5,5) و(9,0) هي على الترتيب 1.82 eV ، 1.85 eV وهي مختلفة تماما كما تم تسجيله للأنابيب الكربونية (5,5) و(9,0) التي أبدت الخاصية المعدنية.

عموما يبدو أن جميع الأنابيب النانوية ZnO بنوعها المتعرج والكرسي ذي الذراعين هي أشباه موصلات ذات فجوة نطاق مباشرة، كما أنها تختلف عن الأنابيب النانوية GaN [9].

بشكل عام، نجد أن طريقة الحساب DFT تقلل كثيرا من قيمة عصابة الطاقة مقارنة بالنتائج التجريبية، ويرجع هذا السبب إلى التقليل من شدة التنافر الحادثة بين البنية Zn 3d ومستويات نطاق التوصيل [12]. وهذا ما يسبب تهجيننا كبيرا لمستويات ZnO 3d و O2p.

ولفهم عميق لما هو موجود بالقرب من حواف نطاق التوصيل ونطاق التكافؤ القريبة من فجوة الطاقة، قمنا بحساب كثافة الحالات الجزئية للأنيون (9,0) و(5,5) ورسمها في الشكل (6.III):



الشكل (6.III): كثافة الحالات الجزئية للأنيون (a)(5,5) و (b)(9,0) على الترتيب.

تظهر كثافة الحالات الجزئية (PDOS) حواف نطاقات التوصيل والتكافؤ القريبة من فجوة الطاقة أن أعلى قمة مشغولة تتكون بشكل رئيسي من المستويات 2p لذرة الأكسجين (O)، بينما تكون أدنى قمة مشغولة تتكون بشكل أساسي وفي الغالب من المستويات 4s لذرة الزنك (Zn)

كما يظهر أيضا من خلال الشكل أن مساهمة المحط 3d لذرة الزنك (Zn) هي الغالبة المترتبة في المجال [-5,-6,8] المحاذي لمستوي فيرمي 0 eV.

كما أن التحليل العام لكثافة الحالات الجزئية للأنيون باختلاف أنواعها وتعدد أقطارها يكون متماثل تقريبا.

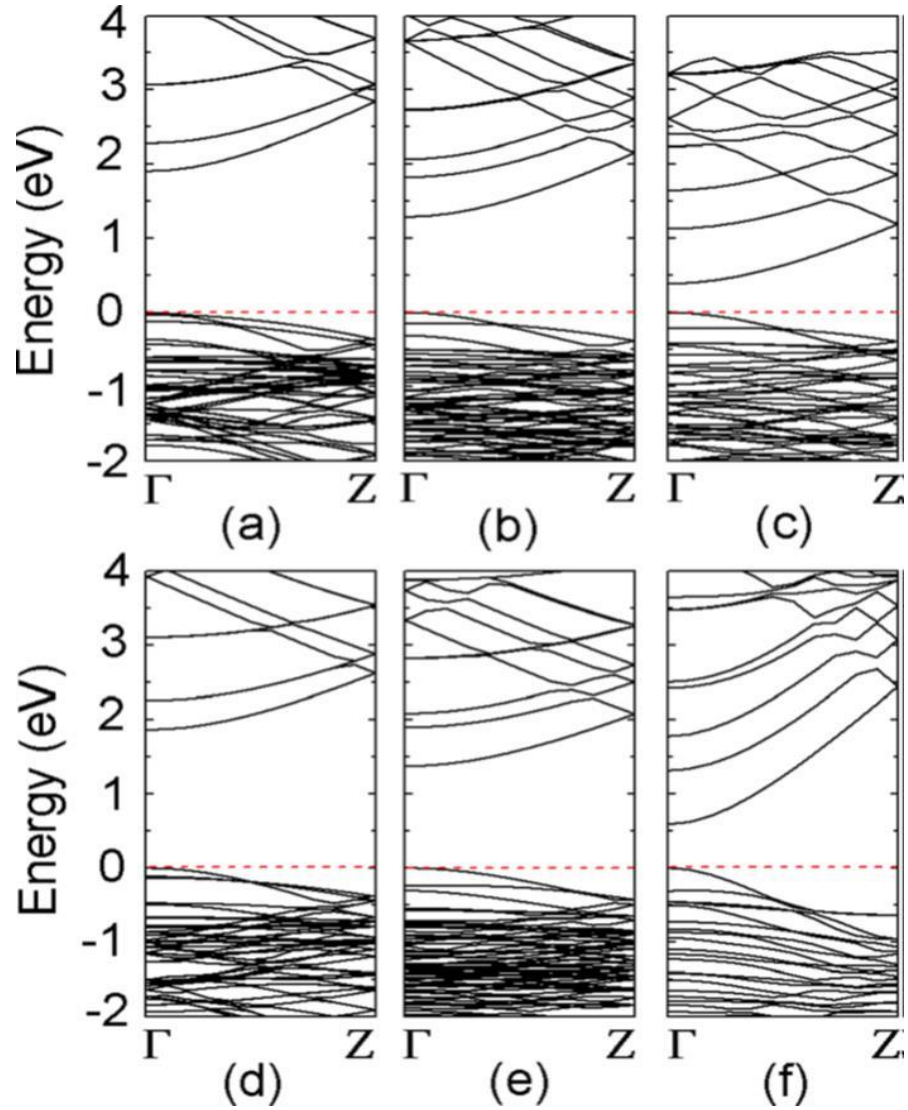
3.5.III. بنية عصابة الطاقة في وجود حقل كهربائي E

كما أن تأثير المجال الكهربائي لا يقتصر فقط على الهياكل البنيوية للأنيون النانوية، ولكن أيضا على الهياكل الإلكترونية، يوضح الشكل (5.III) عصابة الطاقة للأنيون النانوية (5,5) (9,0) وذلك تحت شدة المجال الكهربائي 0.008 a.u. و 0.008 a.u. نجد أن عصابة الطاقة للأنيون (9,0) (5,5) والنانوية تقدر ب 1.82 eV و 1.85 eV على الترتيب، هذه النتائج تتفق إلى حد كبير مع النتائج [13].

عندما نؤثر على هذه الأنابيب النانوية حقل كهربائي متغير القيمة إنطلاقا من 0.005 a.u. إلى القيمة 0.01 a.u.، تحافظ عصابة الطاقة على نوعيتها (فجوة مباشرة)، بينما تنخفض في قيمتها لتسجل القيم التالية (0.63, 1.40) eV و (0.44, 1.32) eV على التوالي.

ويمكن لنا أن نقدر نسبة تقليل عصابة الطاقة في هاتين الحالتين مقارنة بحالة الأنوبي غير خاضعين للحقل الكهربائي، حيث وجدنا قليلا قدره (29%_76,22%) و23,78% (23,08%_66,99%) على الترتيب من القيمة الفجوة الابتدائية من خلال المقارنة العامة لقيمة عصابة الطاقة بمختلف الأنابيب يتضح أنها غير متعلقة بنوع الأنبوب.

ولمعرفة إمكانية تغيير فجوات الأنابيب تحت المجال الكهربائي المتغير بدلالة أقطارها، قمنا بحساب فجوة الطاقة لأقطار مختلفة للأنابيب من النوع Zegzag. في الشكل (7.III) الموالي:



الشكل (7.III): فجوة الطاقة (eV) لأقطار مختلفة للأنابيب من نوع Zigzag بدلالة المجال

الكهربائي

يتضح أن قيمة تناقص قيمة فجوة الطاقة تكون بشكل خطي تقريبا وهذا بزيادة قوة المجال الكهربائي، إذا زيادة على التشوه البنيوي الحادث، نجد تحت نفس الشروط أن فجوة الطاقة تنقص وبشكل أسرع كلما زاد قطر الأنبوب، ومنه يمكن تعديل فجوة الطاقة وهذا باستعمال مجال كهربائي أصغر، من خلال إستعمال أنابيب النانوية ZnO المدروسة، تبقى تتمتع بفجوة مباشرة هذا ما سيجعل الأنابيب النانوية ZnO مرشحا واعداد ذي القيمة المحددة لتطبيقات الأجهزة الإلكترونية.

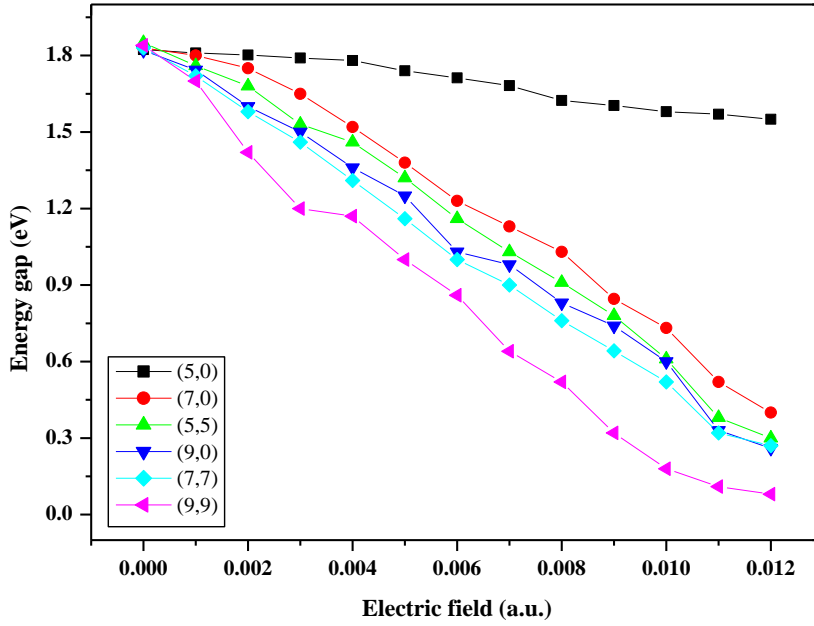
جدول (5.III): فجوة الطاقة (eV) لمختلف الأنابيب النانوية تحت تأثير مجال كهربائي E.

فجوة الطاقة Ev	قيمة المجال الكهربائي	نوع الأنبوب
1.823	0	(5,0)
1.810	0.001	
1.802	0.002	
1.797	0.003	
1.781	0.004	
1.742	0.005	
1.712	0.006	
1.683	0.007	
1.624	0.008	
1.604	0.009	
1.585	0.010	
1.571	0.011	
1.559	0.012	
1.83	0	(7,0)
1.804	0.001	
1.753	0.002	
1.650	0.003	
1.538	0.004	
1.386	0.005	
1.236	0.006	
1.194	0.007	
1.03	0.008	
0.846	0.009	
0.632	0.010	
0.520	0.011	

0.406	0.012	
1.83	0	(9,0)
1.743	0.001	
1.602	0.002	
1.506	0.003	
1.468	0.004	
1.40	0.005	
1.03	0.006	
0.984	0.007	
0.837	0.008	
0.742	0.009	
0.63	0.010	
0.33	0.011	
0.26	0.012	
1.85	0	(5,5)
1.764	0.001	
1.683	0.002	
1.530	0.003	
1.462	0.004	
1.320	0.005	
1.16	0.006	
1.03	0.007	
1.91	0.008	
0.783	0.009	
0.44	0.010	
0.38	0.011	
0.301	0.012	

1.83	0	(7,7)
1.724	0.001	
1.586	0.002	
1.464	0.003	
1.382	0.004	
1.260	0.005	
1.00	0.006	
0.903	0.007	
0.764	0.008	
0.642	0.009	
0.523	0.010	
0.30	0.011	
0.228	0.012	
1.834	0	(9,9)
1.704	0.001	
1.423	0.002	
1.200	0.003	
1.172	0.004	
1.00	0.005	
0.860	0.006	
0.642	0.007	
0.520	0.008	
0.320	0.009	
0.184	0.010	
0.10	0.011	
0.05	0.012	

وتترجم النتائج الجدول المتحصل عليها في الشكل الموالي:



الشكل (8.III): فجوة الطاقة (eV) بدلالة الحقل الكهربائي E

يمثل المنحنى (8.III) فجوة الطاقة (eV) بدلالة الحقل الكهربائي E، حيث يتضح أن قيمة فجوة الطاقة للأنايب النانوية ل ZnO ذات النوعين كرسى ذو ذراعين والمتعرج تتناقص بشكل خطي متقارب في e (7.0) و b (5.5) و f (9.0) و a (7.7) أي أن هذه الأنايب لها نفس القطر تقريبا، يعني أن هناك تشوهات متقاربة على هذه الأنايب النانوية، إلا أن منحنى d (9.9) تناقص بشكل كبير عند زيادة الحقل الكهربائي E، وهذا عائد إلى القطر الذي يمتلكه، حيث أن الأنبوب c (5.0) يحافظ على نفس الطاقة بتغير الحقل الكهربائي E.

عموما نلاحظ أن فجوة الطاقة تنقص بزيادة شدة الحقل في مختلف الأنايب النانوية ل ZnO

- [1] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, and X. S. Chen, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 107, 2801 (2009).
- [2] C. He, L. Qi, W. X. Zhang, and H. Pan, Appl. Phys. Lett. 99, 073105 (2011).
- [3] Lee SM, Lee YH, Wang YG, Elsner J, Porezag D and Frauenheim Th 1999 Phys. Rev. B 607788.
- [4] Hernandez E, Goze C, Bernier P and Rubio A 1998 Phys. Rev. Lett. 804502.
- [5] Kim S-K, Jeong S-Y and Cho C-R 2003 Appl. Phys. Lett. 82562.
- [6] Decremps F, Dactchi F, Saitta AM, Pollyanna, Pascrell S, Di Cicco A, Itie J P and Baudelet F 2003 Phys. Rev. B 68104101.
- [7] Robertson D H, Brenner W and Mintmire J W 1992 Phys. Rev B 4512592.
- [8] Guo GY and Lin JC 2005 phys. rev. B 71165402.
- [9] Lee SM, Lee YH, Wang YG, Elsner J, Porezag D and Frauenheim Th 1999 Phys. Rev. B 607788.
- [10] Oh D-Hand Lee YH 1998 Phys. Rev. B 587407.
- [11] Erhart P, Albe K and Klein A 2006 Phys. Rev. B 73205203.
- [12] U Suda M, Hamada N, Kotani T and Van Schilf M 2002 Phys B 66125101.
- [13] B. L. Wang, S. Nagase, J. J. Zhao, and G. H. Wang, Nanotechnology 18, 345706 (2007).

خاتمة

ثم في هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لأكسيد الزنك **ZnO**. وذلك باستعمال نظرية دالية الكثافة **DFT** والاستعانة ببرنامج **Siesta** فقد إستعملنا تقريب التدرج المعمم (**GGA**) من أجل حساب الخواص البنيوية والإلكترونية وشرحها، كما قمنا بمقارنة نتائجنا بقيم نظرية والتجريبية للتأكد من صحة حساباتنا كما، يمكن تلخيص النتائج المحصل عليها فيما يلي:

الخصائص البنيوية

- عندما أثرنا الأنابيب النانوية بحقل كهربائي فوجدنا أن الروابط الموجودة ضمن الأنابيب سوف تتغير إما بالزيادة أو النقصان.
- ثم قمنا بحساب نسبة أبعاد **Dmax/Dmin** للأنابيب النانوية مع زيادة شدة الحقل تدريجيا ونحسب النسبة **Dmax/Dmin** كل مرة فنلاحظ تغير قطر الأنبوب إلى أن يتغير شكل الأنبوب إلى شكل إهريجي.
- حسبنا الأقطار بين **D_O** و **D_{Zn}** قبل تأثيرها بحقل كهربائي فلاحظنا تغير الأقطار مع ثبات طول الرابطة بين **O** و **Zn** وكذا يعد تأثيرها بالحقل الكهربائي يتغير شكل الأنبوب بتغير القطر مع الحفاظ على طول الرابطة **Zn-O**
- لاحظنا هناك توافق قريب بين نتائج حساباتنا لمعاملات البنيوية (ثوابت الشبكة البلورية **a** و **b** و المتغير الداخلي للشكل **Wurtzite**، القيمة **c/a**) للحالة الأساسية مع النتائج النظرية في المنشورات العلمية باستعمال تقريب (**GGA**).
- حساب طاقة الإجهاد اعتمدنا على قطر الأنبوب لا على النوع أي كل ما نغير قطر الأنبوب تنقص طاقة الإجهاد، ومنه استنتجنا طاقة الإجهاد المرتبطة باستقرار الأنبوب أي الذرات تكون مترابطة مع بعضها البعض.

الخصائص الإلكترونية

- تم حساب قيمة عصابة الطاقة للمركب قبل تأثيرها بالحقل الكهربائي حيث ظهرت قيمة وهي في توافق جيد مع العمل
- عند مطابقة رسم عصابة الطاقة مع كثافة الحالات في دراستنا لنوعين من الأنابيب كرتسي ذو ذراعين والمتعرج توصلنا إلى أن جميع الأنابيب النانوية هي أشباه موصلات ذات فجوة نطاق مباشرة.
- عندما أثرنا الحقل الكهربائي على النوع واحد من الأنابيب بأقطار مختلفة، لوحظ تناقص فجوة الطاقة بشكل أسرع كلما زاد قطر الأنبوب، ومنه يمكن تعديل فجوة الطاقة وهذا باستعمال مجال كهربائي أصغر مما يجعل هذه الأنابيب مرشحة وواعدة لتطبيقات الأجهزة الإلكترونية.

ملخص

قمنا في هذا العمل بالدراسة البنيوية و الإلكترونية لأوكسيد الزنك **ZnO**، و ذلك باستعمال نظرية دالية الكثافة **DFT**، تمت هذه الدراسة باستعمال برنامج **siesta** و إستخدام تقريب المعمم (**GGA**) حيث قمنا بحساب ثوابت الخلية الأولية فوجدنا نتائجنا تتفق إلى حد قريب من النتائج نتائج النظرية و أخرى تطبيقية، كما تم حساب العديد من الخصائص الإلكترونية لمركب لأوكسيد الزنك **ZnO** مثل: بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية و الجزئية التي بينت لنا أن لهذا المركب مميزات خاصة تمكنه من أن يدرج في تركيب المركبات الإلكترونية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons mené une étude structurale et électronique de l'oxyde de zinc ZnO, en utilisant la théorie de la fonction de densité (DFT), cette étude a été réalisée en utilisant le programme siesta et en utilisant l'approximation généralisée (GGA), où nous avons calculé les constantes de cellule primaire et trouvé nos résultats sont proches des résultats des résultats de la théorie et d'autres appliqués, et de nombreuses propriétés électroniques du composé d'oxyde de zinc ZnO ont été calculées, telles que: la structure des bandes d'énergie, la densité des états totaux et partiels qui nous a montré que ce composé possède des caractéristiques particulières lui permettant d'entrer dans la composition des composés électroniques.

Abstract

In this work, we conducted a structural and electronic study of zinc oxide ZnO, using the density function theory (DFT), this study was carried out using the siesta program and using the generalized approximation (GGA), where we calculated the primary cell constants and found our results are close to the results of the results of the theory and Other applied, and many of the electronic properties of the zinc oxide compound ZnO were calculated, such as: the structure of the energy bands, the density of total and partial states..... Which showed us that this compound has special features that enable it to be included in the composition of electronic compounds