

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء تطبيقية

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: Ph/APP/17/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): أحمد صياد

تحت عنوان

دراسة الخصائص البنيوية و المغناطيسية

والإلكترونية للمواد السبينية CoX_2S_4 (X=Ni, Cr)

تمت المناقشة يوم 18 / 06 / 2023 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	اسم ولقب الأستاذ: د. جلال خريفي
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	اسم ولقب الأستاذ: د. كريم بوفراش
مناقشا	جامعة المسيلة	اسم ولقب الأستاذ: د. صابر سعد السعود

السنة الجامعية: 2023/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

كلمة شكر

الْحَمْدُ لِلَّهِ نَحْمَدُهُ وَنَسْتَعِينُهُ، مَنْ يَهْدِهِ اللَّهُ فَلَا مُضِلَّ لَهُ، وَمَنْ يُضِلِّ فَلَا هَادِيَ لَهُ، وَأَشْهَدُ أَنْ لَا إِلَهَ إِلَّا اللَّهُ وَحْدَهُ لَا شَرِيكَ لَهُ، وَأَنَّ مُحَمَّدًا عَبْدُهُ وَرَسُولُهُ.

عملاً بقوله تعالى: ﴿وَإِذْ تَأَذَّنَ رَبُّكُمْ لَئِن شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ وَلَئِن كَفَرْتُمْ إِنَّ عَذَابِي لَشَدِيدٌ﴾ (إبراهيم:7).

نحمد الله الذي وفقنا لإتمام هذا العمل، ونرجوه أن يكون خالصاً لوجهه الكريم.

وامتثالاً لقوله -ﷺ-: ((من لم يشكر الناس لم يشكر الله عز وجل)).
رواه الإمام أحمد في مسنده.

أتقدم بجزيل الشكر إلى:

* والديّ مع قصور في التعبير، لكثرة التبرير. والله يتولاهما بالحفظ والعافية.

* الدكتور: كريم بوفراش ذو التوجيهات السديدة، والإعانات المفيدة، والتسهيلات المديدة، والصبر الجميل.

* الدكتور: جلال خريفي لرؤاسته على هذا العمل.

* الدكتور: صابر سعد السعود لنا عظيم الشرف لامتجانه لنا.

* وكل من كانت له يد العون في إتمام هذا العمل.

الفهرس

الفهرس:

1	المقدمة
	الفصل الأول: نظرية الكثافة الدالية DFT
3	I. 1. تمهيد
3	I. 2. 1. معادلة شرود ينغر للبلورات
4	I. 2. 2. تقريب بورن اوبنهايمر
5	I. 2. 3. تقريب هرتري
6	I. 2. 4. تقريب هرتري فوك
6	I. 3. نظرية دالية الكثافة DFT
7	I. 3. 1. نظرية هوهنبارغ كوهن
7	I. 3. 2. معادلة كوهن شام
9	I. 3. 3. حلول معادلة كوهن شام
11	I. 3. 4. تقريب كثافة الموضع LDA
11	I. 3. 5. تقريب التدرج المعمم GGA
12	I. 3. 6. تقريب التدرج المعمم EV-GGA
13	مراجع الفصل الأول
	الفصل الثاني: عموميات حول المواد السبينية
14	II. 1. تمهيد
14	II. 2. مركبات المواد السبينية
14	II. 2. 1. السبينا
14	II. 2. 2. المواد السبينية
15	II. 2. 3. بنية المواد السبينية
16	II. 2. 4. تصنيف بنية المواد السبينية
16	II. 2. 4. 1. السبينا العادي
17	II. 2. 4. 2. السبينا المعكوس
17	II. 2. 4. 3. السبينا المختلط
17	II. 2. 5. مجموعات الفضاء وتمائل النقط
19	II. 2. 6. خواص المواد السبينية
19	II. 2. 6. 1. خاصية مغناطيسية للسبينا

19	II. 2. 6. 2. خاصية الإلكترونية للسبينال
20	II. 2. 7. تطبيقات المواد السبينالية
20	II. 3. مركب $CuCr_2O_4$
20	II. 3. 1. تعريف المركب $CuCr_2O_4$
21	II. 3. 2. خصائص الفيزيائية والكيميائية لـ $CuCr_2O_4$
21	II. 3. 3. صناعة $CuCr_2O_4$
22	II. 3. 4. استخدامات كروميت النحاس $CuCr_2O_4$
22	II. 4. المركب $CuNi_2O_4$
22	II. 4. 1. تعريف المركب $CuNi_2O_4$
22	II. 4. 2. خصائص الفيزيائية والكيميائية للمركب $CuNi_2O_4$
23	II. 4. 3. صناعة $CuNi_2O_4$
23	II. 4. 3. 1. طريقة التفاعل الكيميائي
23	II. 4. 3. 2. طريقة التفاعل الكيميائي : طريقة التحلل الحراري
23	II. 4. 4. استخدامات كروميت النحاس $CuNi_2O_4$
25	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

29	III. 1. تمهيد
29	III. 2. الخواص البنيوية للحالة الأساسية
30	III. 2. 1. التوزيع الإلكتروني
31	III. 2. 2. طريقة الحساب
33	III. 3. الخواص الإلكترونية
33	III. 3. 1. بنية عصابات الطاقة
39	III. 3. 2. كثافة الحالات الكلية والجزئية
45	III. 4. الخواص المغناطيسية
45	- العزم المغناطيسي
46	III. 5. الخصائص الضوئية
47	III. 6. الخصائص الضوئية لمركب $CoCr_2S_4$
47	III. 6. 1. 1. معامل الامتصاص
48	III. 6. 1. 2. الناقلية الضوئية

50	III .6 .1 .3. طاقة الالكترن الضائعة
50	III .6 .1 .4. توتر العازل
51	III .6 .1 .5. معامل الانتزاع
52	III .6 .1 .6. الانعكاس الضوئي
52	III .6 .1 .7. قرينة الانكسار
53	مراجع الفصل الثالث
54	الخاتمة
55	الملخص

فهرس الأشكال:

- 10 الشكل (1.I): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT
- 16 الشكل (1.II): يمثل نصف وحدة السبينال
- 16 الشكل (2.II): التركيب رباعي السطوح في مواضع A، والتركيب ثماني السطوح في المواضع B
- 29 الشكل (1.III): البنية البلورية للمركب CoCr_2S_4
- 30 الشكل (2.III): البنية البلورية للمركب CoNi_2S_4
- 32 الشكل (3.III): تغيير الطاقة الكلية الأدنى بدلالة الحجم للمركب CoCr_2S_4
- 32 الشكل (4.III): تغيير الطاقة الكلية الأدنى بدلالة الحجم للمركب CoNi_2S_4
- الشكل (5.III): يمثل الشكل حزم الطاقة والإلكترونات في أنواع مختلفة من المواد: العازل وشبه الموصل والموصل ويظهر مستوى فيري في كل منها
- 34
- 35 الشكل (6.III): عصابات الطاقة بتقريب GGA للمركب CoCr_2S_4 في حالة Spin up
- 35 الشكل (7.III): عصابات الطاقة بتقريب GGA للمركب CoCr_2S_4 في حالة Spin dn
- 36 الشكل (8.III): عصابات الطاقة بتقريب mBJ-GGA للمركب CoCr_2S_4 في حالة Spin up
- 36 الشكل (9.III): عصابات الطاقة بتقريب mBJ-GGA للمركب CoCr_2S_4 في حالة Spin dn
- 37 الشكل (10.III): عصابات الطاقة بتقريب GGA للمركب CoNi_2S_4 في حالة Spin up
- 37 الشكل (11.III): عصابات الطاقة بتقريب GGA للمركب CoNi_2S_4 في حالة Spin dn
- 38 الشكل (12.III): عصابات الطاقة بتقريب mBJ-GGA للمركب CoNi_2S_4 في حالة Spin up
- 38 الشكل (13.III): عصابات الطاقة بتقريب mBJ-GGA للمركب CoNi_2S_4 في حالة Spin dn
- 39 الشكل (14.III): يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoCr_2S_4 وذراته بتقريب GGA (Spin up)
- 40 الشكل (15.III): يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoCr_2S_4 وذراته بتقريب GGA (Spin dn)
- الشكل (16.III): يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoCr_2S_4 وذراته
- 41 بتقريب mBJ-GGA (Spin up)
- الشكل (17.III): يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoCr_2S_4 وذراته
- 41 بتقريب mBJ-GGA (Spin dn)
- 42 الشكل (18.III): يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoNi_2S_4 وذراته بتقريب GGA (Spin up)
- 43 الشكل (19.III): يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoNi_2S_4 وذراته بتقريب GGA (Spin dn)
- الشكل (20.III): يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoNi_2S_4 وذراته
- 43 بتقريب mBJ-GGA (Spin up)
- الشكل (21.III): يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoNi_2S_4 وذراته
- 44 بتقريب mBJ-GGA (Spin dn)

- الشكل (22.III): بيان الطاقة الكلية للمركبين CoNi_2S_4 و CoCr_2S_4 بدلالة حجم الخلية للحالة المغناطيسية وغير المغناطيسية بتقريب GGA
- 46
- الشكل (23.III): يمثل معامل الامتصاص بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4
- 47
- الشكل (24.III): يمثل الناقلية الضوئية التخيلية بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4
- 48
- الشكل (25.III): يمثل الناقلية الضوئية الحقيقية بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4
- 49
- الشكل (26.III): يمثل طاقة الإلكترون الضائعة بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4
- 50
- الشكل (27.III): يمثل التوتر العازل التخيلي بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4
- 50
- الشكل (28.III): يمثل التوتر العازل الحقيقي بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4
- 51
- الشكل (29.III): يمثل معامل الانتزاع بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4
- 51
- الشكل (30.III): يمثل تغيرات الانعكاس الضوئي بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4
- 52
- الشكل (31.III): يمثل تغيرات قرينة الانكسار بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4
- 52

فهرس الجداول:

- 18 الجدول (1.II): يمثل إحدائيات مواقع ثمانية ورباعية السطوح الكاتيوني والأنيونية في بنية السبينال
- 21 الجدول (2.II): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ كروميت النحاس
- 31 الجدول (1.III): يمثل قيم كل من R_{MT} ، K_{-point} ، $R_{MT} * K_{max}$ ، للمركب CoX_2S_4 ($X=(Cr,Ni)$)
- الجدول (2.III): يمثل قيم كل من ثابت الشبكة (a_0)، معامل الانضغاط الحجمي (B) والمشتقة الأولى لمعامل
- 33 الانضغاط الحجمي (BP) والطاقة الدنيا E_0 للمركبين $CoNi_2S_4$ و $CoCr_2S_4$
- 39 الجدول (3.III): تمثل قيم فجوة الطاقة للمركبين $CoNi_2S_4$ و $CoCr_2S_4$ بتقريب GGA و mBJ-GGA
- 45 الجدول (4.III): العزم المغناطيسي للمركبين $CoCr_2S_4$ و $CoNi_2S_4$

المقدمة

المقدمة:

تعتبر فيزياء المادة المكثفة وعلم المواد في وقتنا الحاضر علم من بين العلوم التي لها دورا مهما وأساسيا في التطور التكنولوجي، حيث ينشط عدد كبير من الباحثين التجريبيين والنظريين في هذا المجال. فقبل اختيار مادة ما لاستعمالها في تطبيق التكنولوجي، يجب أولا التأكد من ملائمة خواصها الفيزيائية والكيميائية مع التطبيقات المرغوبة تتعلق الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة ببنيتها الإلكترونية ولذلك فإن الهدف الرئيسي لفيزياء وكيمياء المواد الصلبة هو تحديد البنية الإلكترونية لهذه المواد. إن معرفة البنية الإلكترونية للمواد ضروري لفهم وتفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها وللتنبؤ بخواصها الفيزيائية والكيميائية التي لم يتم بعد تخصيصها تجريبيا. ويمكن الحصول نظريا على البنية الإلكترونية للمواد بحل معادلة شرودينغر حسب نظرية ميكانيكا الكم. وهناك عدة طرق ونماذج لحل معادلة شرودينغر للذرات والجزيئات والمواد والتي يمكن تصنيفها في صنفين الصنف الأول ويشمل الطرق المسماة طرق شبه تجريبية وذلك لاحتواء هذه النماذج على بعض المعاملات التي لا يمكن تحديد قيمها إلا بالاستعانة ببعض المعطيات التجريبية،

أما الصنف الثاني فيشمل الطرق المسماة طرق المبادئ الأولى والتي تمتاز بأنها أكثر وعدم حاجتها للمعطيات التجريبية لحساب البنية الإلكترونية للمادة ماعدا معرفة الطبيعة الكيميائية للعناصر المشكلة للمادة المدروسة. لقد أصبحت الطرق الحسابية المبنية على المبادئ الأولى تشكل في وقتنا الحاضر أداة أساسية وفعالة لحساب البنية الإلكترونية للذرات والجزيئات والمواد ومنه التنبؤ بخواصها الفيزيائية.

تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فعالية ودقة نظرية دالية الكثافة. تركز نظرية دالية الكثافة على نظرية هو هينبارغ وكوهن. ولقد بنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في وقت الحالي والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (FP-LAPW).

تتميز عائلة المواد السبينالية الكبريتية ذات الصيغة الكيميائية AB_2S_4 بالعديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الملائمة لبعض التطبيقات التكنولوجية. تمتاز هذه المواد بامتلاكها لنقطة انصهار عالية، انعكاسية عالية، استقرار كيميائي وحراري، صلادة عالية، فجوة نطاق أساسية واسعة، ناقلية كهربائية جيدة، وخصائص مغناطيسية ممتازة. ترشح هذه الخواص المذكورة أنفا المواد السبينالية الكبريتية لعدة تطبيقات تكنولوجية محتملة في مجال الجيوفيزياء والبيئة المواد المغناطيسية، المحفزات والمحفزات الصوتية أنظمة المستشعرات الحيوية. عوامل التباين بالرنين المغناطيسي (MRI)، أنظمة مضادات الميكروبات، علاج السرطان، توصيل الأدوية، مادة الأنود لبطاريات أيونات الليثيوم، أجهزة الكهربائية الإلكترونية وأجهزة

الكشف عن الأشعة فوق البنفسجية وما الى ذلك. لقد تم دراسة المواد السبينية الكبريتية بشكل مكثف تجريبيا ونظريا مع التركيز على الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الميكانيكية، الضوئية والديناميكية.

تحتوي هذه المذكرة، إضافة إلى المقدمة العامة والخاتمة، على ثلاثة فصول:

يقدم الفصل الأول مبادئ نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها؛ تقريب كثافة الموضع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA ويبين الفصل الثاني خصائص المركبات السبينية المدروسة في المذكرة CoCr_2S_4 ، CoNi_2S_4 ، وكذا طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (FP-LAPW)، التي تركز على DFT والمدمجة في برنامج Wien2k.

يعرض الفصل الثالث النتائج الحسابية المحسوبة باستعمال الطريقة المذكورة في القسم الأول، ومناقشتها مناقشة علمية، ومقارنتها مع الدراسات النظرية والتجريبية المتوفرة في المنشورات العلمية، يحتوي هذا الفصل على خواص البنية البلورية والالكترونية والضوئية والمغناطيسية للمركبين CoCr_2S_4 ، CoNi_2S_4 .

وفي النهاية نختم بخلاصة عامة والتي تلخص أهم النتائج المتحصل عليها في هذا البحث.

الفصل الأول

نظرية الكثافة الدالية

DFT

I. 1. تمهيد :

من أجل معرفة مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة علينا دراسة النظام المتعلق بسلوك الإلكترونات حيث تتفاعل فيما بينها ومع الأنوية (تفاعل نواة- نواة، الكترون-نواة، الكترون-الكترون). ولهذا تكون معادلة شرودينغر مستحيلة الحل حسابيا، لذلك استخدمت نظرية دالية الكثافة من أجل تبسيطها.

I. 2. 1. معادلة شرود ينغر للبلورات:

تعتبر معادلة شرود ينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، يوصف

نظام الجسيمات (أنوية وإلكترونات) متفاعلة بالمعادلة شرودينغر التالية:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

حيث H هاملتون، E الطاقة الكلية للنظام، Ψ دالة الموجة للنظام.

والهاميلتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينهما وعند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، وعند غياب الحقل الخارجي تكتب الهاميلتونيان بالشكل:

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (2.1)$$

1- الطاقة الحركية للإلكترونات

$$T_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (3.1)$$

حيث m_e كتلة الإلكترونات.

2- الطاقة الحركية للأنوية

$$T_n = -\sum_I^A \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_I^2 \quad (4.1)$$

حيث m_n كتلة الأنوية

3- طاقة تفاعل إلكترون- إلكترون:

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

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

4- طاقة تفاعل إلكترون- نواة:

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

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

5- طاقة تفاعل نواة- نواة:

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

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

يمكن كتابة هاميلتون على النحو التالي:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2mM_e} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (8.I)$$

في 1cm^3 وجد 10^{22} مجهول لـ N من الذرات ذات Z إلكترون، أي أن معادلة شرودينغر بهذه الطريقة مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيطها نذكر منها.

I. 2. 2. تقريب بورن اوبنهايمر :

هذا التقريب يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتل الإلكترونات وكتل الأنوية، بحيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [1]. معناها إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام

الطاقة الحركية للإلكترونات ويؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت. يصبح لدينا هاملتون جديد يسمى هاملتون الكلي للجملة بهاملتون إلكتروني He ويكتب على الشكل:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (9.I)$$

اذن تصبح معادلة شرود ينغر الالكترونات:

$$H, \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (10.I)$$

لا يمكن حل المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى بتقريب هرتري

I. 2. 3. تقريب هرتري :

في سنة 1928 تمكن العالم الإنجليزي هرتري من وضع أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الإلكترونات [2] على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل الكترون منفرد يتحرك في الحقل المتوسط المتولد على الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى أو (كمون هرتري) المعادلة (11.I) أي يكتب الهاميلتونيان على الشكل:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (11.I)$$

وتكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوال الحالة لكل الكترونات على الشكل:

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (12.I)$$

والطاقة الكلية للجملة كمجموعة الطاقة الموافقة لكل حالات الكترونية:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (13.I)$$

ومنه معادلة شرودينغر تسمى معادلة هرتري التي تكتب:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \quad (14.I)$$

1- الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية k:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (15.I)$$

\vec{R}_k يمثل موضع الأنوية.

2- الكمون الفعال أو كمون هرتري:

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (16.I)$$

I. 2. 4. تقريب هرتري فوك :

في عام 1930 بين فوك أن الدالة الموجية لهرتري لا تحترم مبدأ السبين مبدأ الاستبعاد لباولي [3]، ولذلك قام فوك بتطوير نموذج هارترلي بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات [4]، بحيث توجد N! احتمال لتوزيع الالكترونات على موضع $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. حيث الدالة الموجية ψ

تكتب على شكل محدد سلتر [5] كالتالي:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (17.I)$$

والمعامل $\sqrt{N!}$ هو ثابت التعامد.

وحتى هذا التقريب (هرتري) لم يستطيع تسهيل حلول معادلة شرودينغر. وهنا بدأ دور نظرية دالية للكثافة

(DFT).

I. 3. نظرية دالية الكثافة DFT :

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون ودالة الموجة، وذلك لحساب الطاقة الكلية لنظام E، فيما يلي تستخدم في كتابة كل المؤثرات شكل الكمون ودالة موجة لتحديد الطاقة E عنصر دالية زائد الكثافة الالكترونية $\rho(\mathbf{r})$ والتي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z) أي تكتب الطاقة الكلية النظام الالكترونات بالشكل:

$$E = E(\rho) \quad (18.I)$$

I. 3. 1. نظرية هوهنبارغ كوهن :

أخذ هوهنبارغ كوهن [6] الطاقة الكلية لنظام الالكترونات المتفاعلة في الكمون الخارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الالكترونات $\rho(\mathbf{r})$ أي:

$$E = E(\rho) \quad (19.I)$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط،

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (20.I)$$

وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الالكترونات

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (21.I)$$

بحيث:

$$E(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (22.I)$$

حيث T،U كمون التفاعل والطاقة الحركية للالكترونات على الترتيب.

باستخدام تقريب هرتري نجد:

$$F_{HK}(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r) dr \quad (23.I)$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للالكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة التفاعل هرتري

كما أثبت هوهنبارغ - كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK} .

I. 3. 2. معادلة كوهن شام :

في 1965 كتب كوهن شام [7] كثافة الالكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات

للحصول على الحالة الأساسية بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بـ:

$$\rho(\vec{r}) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (24.I)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$ و $E_{HF}(\rho)$ طاقة هارتري فوك تعطى بـ:

$$E_e = T + V \quad (25.I)$$

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (26.I)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

V_H كمون هرتري.

T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف بـ: $V_x = V - V_H$

V_C كمون ارتباط الإلكترونات والذي يعرف بـ: $V_C = T - T_0$

إذن الدالية F_{HK} وهي:

$$F_{HK} = T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V_H + (V_x - V_C) \quad (27.I)$$

هر كمون تبادل-ارتباط. $V_{xC} = V_x - V_C$

أي دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xC} + V_{ext} \quad (28.I)$$

معادلة كوهن-شام هي:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xC}(r)) \phi_i(r) = \epsilon_i(r) \phi_i(r) \quad (29.I)$$

I. 3. 3. حلول معادلة كوهن شام :

ترتكز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على DFT وترتب حسب استخداماتها، للكثافة الكمون ومدارات كوهن- شام^[8] طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW تعتمد على مدارات كوهن- شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\psi_i(r) = \sum C_{ia} \phi_a(r) \quad (30.I)$$

بحيث أن C_{ia} هي معاملات النشر لدالة الموجة.

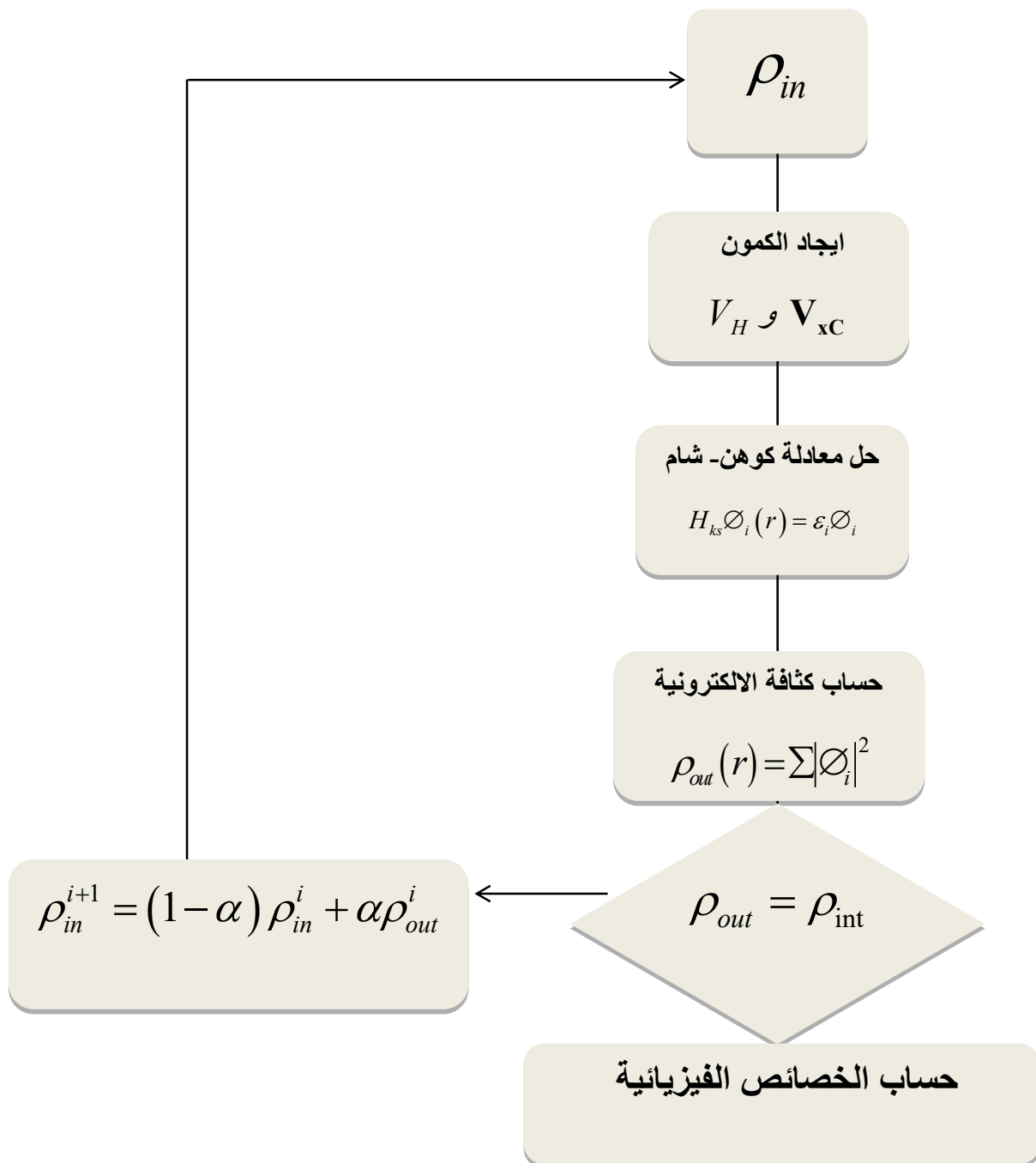
عمليا لحساب المعاملات C_{ia} يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (30.I) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغرية:

حلول معدلة كوهن شام هي:

$$(H - \varepsilon_i O) C_i = 0 \quad (31.I)$$

H هميلتونيان كوهن- شام.

O مصفوفة التغطية.



الشكل (1.1): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

I. 3. 4. تقريب كثافة الموضع LDA:

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الالكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعيا متجانس [9]، بحيث تعطى طاقة تبادل - ارتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr^3 \quad (32.I)$$

وباستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل- ارتباط بـ:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] dr^3 \quad (33.I)$$

مع العلم طاقة التبادل ارتباط تقسم إلى قسمين.

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(r) \quad (34.I)$$

طاقة التبادل هي: $\varepsilon_x = -0,4582/r_s$ وذلك باستخدام الوحدات الذرية و $\rho = \left(4\pi r_s^3/3\right)^{-1}$

طاقة الارتباط هي: $\varepsilon_{xc} = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$

ولحساب كثافة الالكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (35.I)$$

I. 3. 5. تقريب التدرج المعمم GGA:

تصححات LDA المستخدمة حاليا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الالكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج [10-11] $\nabla\rho(r)$ أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع L(S) DA نعيد ترجمتها

كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم L(S) DA

إذن: طاقة تبادل- ارتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) dr^3 \quad (35.I)$$

$\nabla\rho(r)$ يعبر عن تدرج الكثافة الالكترونية.

I. 3. 6. تقريب التدرج المعمم EV-GGA :

من المعلوم أن كلا من التقريبين كثافة الموضع والتدرج المعمم تنتج قيمة المانع الطاقي أقل من القيمة التجريبية، بحيث تم تحسين تقريب التدرج المعمم من قبل أو نقل و فوسكوا [12]. الهدف الحصول على خصائص إلكترونية جيدة بالمقارنة مع القيم التجريبية وحيث أن التقريبان السابقان أخذت صيغة كمون تبادل في أدنى شكل مبسط لها على عكس تقريب التدرج المعمم لأنقل و فوسكوا، صيغة كمون تبادل ارتباط بشكل مركب وأيضا يكون الاعتماد على طاقة تبادل الالكترونات أقل وتذكر هنا في كثير من المنشورات كانت قيمة المانع الطاقي أقرب للقيمة التجريبية.

مراجع الفصل الأول

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [2] R.Hartree, Proc. Cambridge phil Soc. 1928, 24,89.
- [3] W.Pauli Jr., Z.Physik, 1925, 31,765
- [4] V.Z.Fock, Z.Phys. 1930, 61,126.
- [5] J.C.Slater, Phys. Rev., 1929, 34,1293
- [6] P.Kohenberg and W. Kohns, Phys. Rev. 136 (1964) B364.
- [7] LJ.Sham, W.Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [8] S. Contenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a stepbystep introduction BelguimAugust 6, 2004.
- [9] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77 (1996) 3865.
- [11] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [12] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B, 47 (1993), p. 1316

الفصل الثاني

عموميات حول المواد السبينية

II. 1. تمهيد:

نتطرق في هذا الفصل لدراسة شاملة عن المركبات السبينية بشكل عام، من خلال التعرف على هذه المواد، اكتشافها، أنواعها، خواصها البنيوية والالكترونية وتطبيقاتها المختلفة.

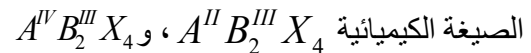
لاقت المواد السبينية اهتماما كبيرا من طرف الباحثين وذلك نظرا لما تملكه من صفات صناعية فريدة ميزتها عن غيرها من المواد ، اذ تتميز بخاصية انتقال عالية في الطيف المرئي و المتوسط، وهذا ما جعلها مرشحة في العديد من التطبيقات التكنولوجية خصوصا في مجال البصريات و الالكترونيات، و على هذا الاساس يركز هذا الفصل بعموميات حول المواد السبينية ، كما نختص في الاخير علي المركبين $CoNi_2S_4$ و $CoCr_2S_4$ واللذان هما محل دراستنا.

II. 2. مركبات المواد السبينية :**II. 2. 1. السبينال :**

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

II. 2. 2. المواد السبينية :

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



حيث أن $A^{IV}=Sn, Ge, Si$ و $A^{II}=Mg, Zn, Cd$ و $B^{III}=Al, Ga, In$

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

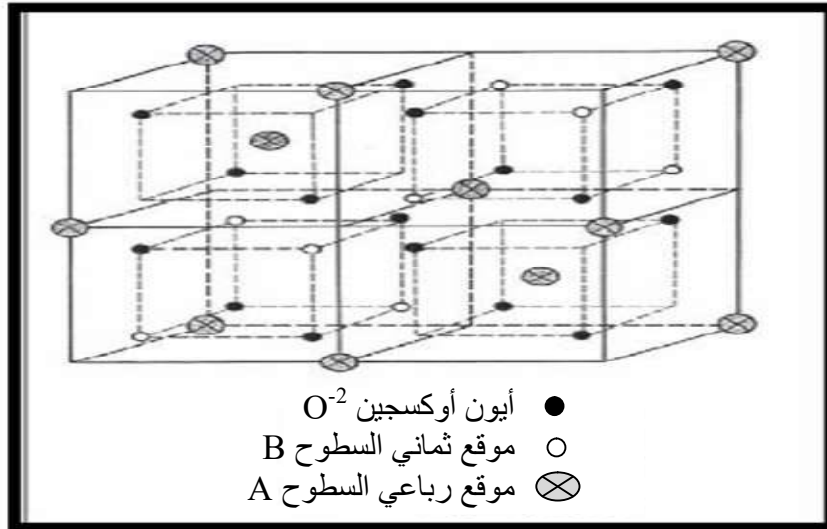
بحيث يتم تحضير هذه المواد بعدة طرق مثل طريقة التبخر الحراري، التليد في درجة الحرارة العالية، محلول-هلام (sol-gel)، السحق (ball-milling) والنثر المغناطيسي [6] [7]

II. 2. 3. بنية المواد السبينية:

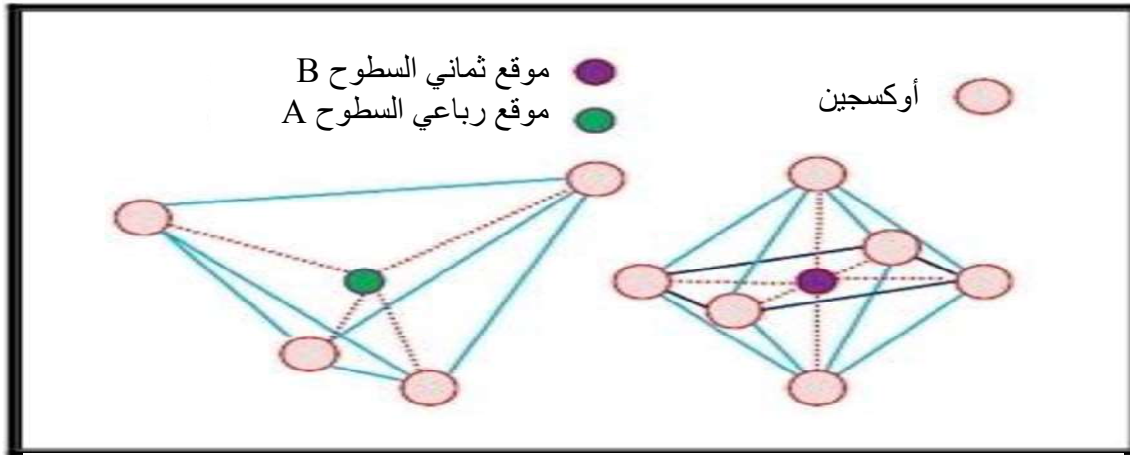
تم تحديد بنية السبينال لأول مرة من طرف براغ (Bragg) في سنة 1915 [8] ونيشيكاوي

(Nishikawa) في نفس سنة [9] وتم تقديم وصف مفصل لهذا الهيكل من قبل العديد من المؤلفين [10] [11] تكون المواد السبينية العادية المكعبة ذو تعبئة متراصة وبنية بلورية ممرضة الوجوه (FCC)، والزمرة الفضائية $Fd\bar{3}m$ هي مجموعة رقم 277 في الجداول البلورية [2].

تحتوي خلية الوحدة للمواد السبينية المكعبة العادية على 8 جزيئات للصيغة AB_2O_4 ($A_8B_{16}O_{32}$)، تحتوي على 56 أيون منها 32 أيون اكسوجين و 8 كتيونات A (أيونات ثنائية التكافؤ) و 16 كتيون B (أيونات ثلاثية التكافؤ) وتوجد 96 فجوة بين الأيونات، بينما في المواد السبينية المكعبة المثالية، تشكل أيونات ثنائية التكافؤ (1/8) لـ 64 فجوة رباعية السطوح، في حين تشغل أيونات ثلاثية التكافؤ (1/2) لـ 32 فجوة ثمانية السطوح. تكون الكاتيونات A، و B في المواد السبينية الأوكسيدية إما ثنائية التكافؤ وثلاثية التكافؤ أو ثنائية التكافؤ ورباعية التكافؤ. يحاط الكاتيون A بأربع أيونات أكسجين مشكلة رباعية السطوح AO_4 في حين يكون الكاتيون B محاطا بست أيونات أكسجين مشكلة ثمانية السطوح BO_6 [1] كما هو موضح في الشكلين (1.II) (2.II).



الشكل (1.II): يمثل نصف وحدة السبينال



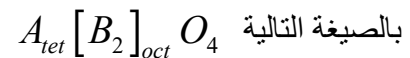
الشكل (2.II): التركيب رباعي السطوح في مواضع A، والتركيب ثماني السطوح في المواضع B

II. 2. 4. تصنيف بنية المواد السبينية :

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

II. 2. 4. 1. السبينال العادي :

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



II. 2. 4. 2. السبينال المعكوس:

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

$$B_{tet} [A, B]_{oct} O_4 \quad \text{التالية والصيغة التالية}$$

II. 2. 4. 3. السبينال المختلط:

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

$$\text{التالي: } 0 \leq X \leq 1 \left(A_{1-x}^{P+} B_x^{q+} \right) \left[A_x^{q+} B_{2-x}^{p+} \right] O_4$$

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

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

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

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

II. 2. 5. مجموعات الفضاء وتمائل النقط :

استخدم السبينال المعدني $(Mg^{+2})_A [Al^{+3}]_B O_4$ كمرجع لوصف البنية. ومحتوى المواقع **A** يشار إليه بين قوسين ومحتوى المواقع **B** بين أقواس مربعة، تتعلق إحداثيات الذرات البلورية الأولية السبينية المكعبة بالموقع المختار لمبدأ الخلية. تم اختيار مبدأ الخلية من نقطتان متكافئتان، الأولى ذات تناظر نقطي $\bar{4}3m$ وتكون في الموقع الكاتيون **A**، أما الثانية ذات تناظر نقطي $\bar{3}m$ وتكون في موقع فجوة رباعية السطوح. في حالة إختيار التناظر النقطي $\bar{3}m$ تكون إحداثيات الذرات كالتالي:

الكاتيونات **A** تشغل موقع $(1/8, 1/8, 1/8)$ فيكون (Wyckoff position) والكاتيونات **B** تشغل موقع $(1/2, 1/2, 1/2)$ ، والأيونات **O** تتموقع في الموقع $32e(u, u, u)$ ، حيث **u** هي إحداثيات الداخلية لأيون **X** وتكون قيمتها مساوية $u_{ideal}=0.25$ عند زيادة في قيمة **u** يقترب الأيون **X** 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 اختيار 43m تكون الإحداثيات كالتالي A(0,0,0)،
O(u,u,u) و B(5/8,5/8,5/8)

حيث $u_{ideal}=0.375$. يتم سرد هذه الإحداثيات في الجدول (II - 1).

Site cristallin	Site Wyckoff	Symétrie	Coordonnées (origine en $\bar{4}3m$)	Coordonnées (origine en $\bar{3}m$)
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$\bar{4}3m$	0, 0, 0; 1/2, 1/4, 1/4	1/8, 1/8, 1/8; 7/8, 7/8, 7/8
Lacune tétraédrique	8b	$\bar{4}3m$	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	$\bar{3}m$	$u, u, u; u, -u, -u;$ $-u, u, -u; -u, -u, u;$ $1/4 - u, 1/4 - u, 1/4 - u;$ $1/4 + u, 1/4 + u, 1/4 - u;$ $1/4 + u, 1/4 - u, 1/4 + u;$ $1/4 - u, 1/4 + u, 1/4 + u$	$u, u, u, -u, -u, -u;$ $u, 1/4 - u, 1/4 - u;$ $1/4 - u, u, 1/4 - u;$ $1/4 - u, 1/4 - u, u;$ $-u, 3/4 + u, 3/4 + u;$ $3/4 + u, -u, 3/4 + -u;$ $3/4 + u, 3/4 + u, u$

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

II. 2. 6. خواص المواد السبينية :

تتميز عائلة المواد السبينية بالعديد من الخواص الملائمة في المجالات التكنولوجية . تتمتاز 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 Fe_2O_3 ^{[16][17]}، 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 أبهرت 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 ممغنطة.

II. 2. 6. 2. خاصية الإلكترونية للسبينال:

تم اكتشاف تأثير المغناطيسية العملاقة (GMR) في متعدد الطبقات المغناطيسية في عام 1986 من قبل وغرونبيرغ (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 قطبيتهما في

وجود مجال مغناطيسي ضعيف، بينهما طبقة رقيقة جدا معدنية غير مغناطيسية. التأثير GMR يجعل المقاومة الكهربائية للعينة تعتمد على اتجاه المغناطيسية، وتكون المقاومة أعلى في حالة أن يكون اتجاه المغناطيسية في الطبقات متعاكسة، بعكس المقاومة عندما تكون مغناطيسية الطبقات في نفس الاتجاه [35].

II. 2. 7. تطبيقات المواد السبينية:

تم العثور على السبيل في عدد من تطبيقات تحفيز ($Co_3 - O_4$) الموجودة في الوضع التحفيزي وعمليات إزالة الكبريت، وهي أيضا جزء من تكوين أطنان آلات التصوير، والأصبغ ($CoAl_2O_4$) كوبات أزرق) والمغناطيس الطبيعي (Fe_3O_4) وبشكل أعم حديدي (Fe_3O_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 [38,37] وكذلك لديها تطبيقات في الجيوفيزياء [40,39]

II. 3. مركب $CuCr_2O_4$:

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 السبينية، فهو عبارة عن شكل مسحوق أسود، يتبلور وفق نمط مكعبي من نمط سبيل FCC، له زمرة فضائية وثابت شبكة خلية الأساسية $a=8.3477\text{Å}$ و $z=8$. فالصيغة العامة للمحتوى الخلية الأساسية $Cu_8Cr_{16}O_{32}$ يحدث لهذا المركب تحولا في الطور التركيبي من بنية مكعبة ممرزة الوجوه إلى بنية رباعية السطوح وهذا ناتج عن تأثير جان تيلر (Jahn-Teller) التساهمي [46، 47]

II. 3. 2. خصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CuCr_2O_4

نلخص بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CuCr_2O_4 في الجدول التالي:

(CuCr_2O_4)	الصيغة الجزيئية
مسحوق أسود	المظهر
5.44 g/cm^3	الكثافة
$A=8.3477 \text{ \AA}^0$	ثابت الشبكة
$V=581.7035 (\text{\AA}^0)^3$	حجم الخلية
Z-8	العدد الذري
من نوع n	نصف ناقل
650k^0	درجة الاصطناع

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

II. 3. 3. صناعة CuCr_2O_4 :

يمكن تصنيع كروميت النحاس CuCr_2O_4 بطريقة الترسيب المشترك، في بداية أذيبت كميات من نترات النحاس ونترات الكروم بالماء المقطر، من تم يمزج المحلولين مع التسخين للدرجة حرارة 80 C^0 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 شوارد النترات الفائضة وتجفيفه مدة ساعة عند درجة حرارة 100^0 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 C^0 [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 منه [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.
 - ويستخدم أيضا في صناعة الأصبغة وطلاء الزجاج وصناعة المقاومات المتغيرة.

II. 4. المركب $CuNi_2O_4$:**II. 4. 1. تعريف المركب $CuNi_2O_4$:**

المركب $CuNi_2O_4$ يعرف باسم أكسيد النحاس النيكلي. يتكون المركب من ذرات النحاس (Cu) والنيكل (Ni) والأكسجين (O). ينتمي إلى فئة المركبات الثنائية الأكسيدية. أكسيد النحاس النيكلي يتبنى ترتيب بلوري هيكساغونالي انتقائي، حيث تنظم ذرات النحاس والنيكل والأكسجين في ترتيب محدد داخل الشبكة البلورية. يعتبر المركب مستقرًا وقادرًا على تحمل درجات حرارة عالية.

II. 4. 2. خصائص الفيزيائية والكيميائية للمركب $CuNi_2O_4$:

- الكثافة: تتراوح كثافة $CuNi_2O_4$ حوالي $5.4 \text{ (g/cm}^3\text{)}$.
- اللون: يكون لون $CuNi_2O_4$ غالبًا أسود، ولكنه يمكن أن يكون أيضًا بنيًا أو أخضر فاتحًا.
- نقطة الانصهار: لا تتوفر معلومات دقيقة عن نقطة الانصهار المحددة لـ $CuNi_2O_4$ ومع ذلك، فإن المركب يمتلك تحمل جيد لدرجات الحرارة العالية.
- القابلية للذوبان $CuNi_2O_4$: يتميز بأنه قليل الذوبان في الماء والعديد من المذيبات الشائعة، إلا أنه يمكن أن يتفاعل مع الحموض القوية لتشكيل أملاح مرافقة.
- الاستقرار الكيميائي: يعتبر $CuNi_2O_4$ مركبًا مستقرًا كيميائيًا ويظل غير متأثر بالتأكسد والتآكل في البيئات المعتادة.
- تفاعلية محدودة: على الرغم من أن $CuNi_2O_4$ قد يتفاعل مع الحموض القوية، إلا أنه يتمتع بتفاعلية محدودة مع معظم المواد الكيميائية الأخرى.

- خواص الأكسدة والارجاع: يمكن أن يعرض CuNi_2O_4 خواصًا تأكسدية وارجاعية، وبالتالي يمكن أن يشارك في بعض التفاعلات الكيميائية ذات الصلة.
- توصيل الكهرباء: يتمتع CuNi_2O_4 بقدرة جيدة على توصيل الكهرباء، مما يجعله مفيدًا في تطبيقات الأجهزة الإلكترونية.

II. 4. 3. صناعة CuNi_2O_4 :

صناعة CuNi_2O_4 أكسيد النحاس النيكلي يمكن أن تتم عن طريق الطرق التالية:

II. 4. 3. 1. طريقة التفاعل الكيميائي :

- يتم تحضير محلول من أملاح النحاس والنيكل، مثل نترات النحاس ونترات النيكل.
- يتم مزج المحلولين معًا بتركيزات محددة وفقًا للتركيب المطلوب.
- يتم تسخين المحلول المختلط ببطء وتحت ظروف محددة لتكوين رواسب من CuNi_2O_4 .
- تتم عملية الترسيب عن طريق التبريد أو تعديل الحموضة.
- يتم فصل الرواسب وغسلها وتجفيفها بعناية للحصول على مسحوق نهائي من CuNi_2O_4 .

II. 4. 3. 2. طريقة التحلل الحراري :

- يتم تحضير مزيج من أملاح النحاس والنيكل، مثل كلوريد النحاس وكلوريد النيكل.
- يتم تسخين المزيج تحت درجة حرارة عالية في فرن معين.
- يحدث تحلل وتفاعل الأملاح لتكوين CuNi_2O_4 .
- يتم تبريد المنتج وفصله وغسله وتجفيفه للحصول على مسحوق CuNi_2O_4 .

II. 4. 4. استخدامات كروميت النحاس CuNi_2O_4 :

- التطبيقات الكهربائية: يستخدم CuNi_2O_4 في صناعة الأجهزة الإلكترونية والمواد الكهربائية. يعتبر موصلًا جيدًا للكهرباء ويمتاز بخصائصه الممتازة في توصيل التيار الكهربائي. يستخدم في صناعة الكابلات والأسلاك والمكونات الإلكترونية الأخرى.

- تقنية الطاقة: يستخدم $CuNi_2O_4$ في صناعة البطاريات. يعتبر مكوناً هاماً في بطاريات الليثيوم أيون والنيكل-كادميوم والنيكل-معدن هيدريد. يساهم في تحسين أداء البطاريات وزيادة كفاءتها وقدرتها على تخزين الطاقة.

- التكنولوجيا الحيوية: يستخدم $CuNi_2O_4$ في تطبيقات التكنولوجيا الحيوية وعلوم الحياة. يستخدم كعامل محفز (كاتاليز) في تفاعلات الأكسدة والارجاع في العمليات الكيميائية والبيولوجية. يمكن أن يساهم في تحسين كفاءة العمليات الحيوية وتسريع سرعة التفاعلات الحيوية.

- المواد المغناطيسية: على الرغم من أن $CuNi_2O_4$ غير مغناطيسي في الحالة النقية، إلا أنه يستخدم في صناعة المواد المغناطيسية. يمكن تعديل خواصه المغناطيسية من خلال التأثيرات الخارجية مثل درجة الحرارة والمغناطة المطبقة. يستخدم في تطبيقات المواد المغناطيسية مثل الأقراص الصلبة والمغناطيسات الدائمة.

مراجع الفصل الثاني

- [1] علالي جمال ، مساهمة في دراسة الخواص البنيوية ،الإلكترونية ، الضوئية المرونة والترموديناميكية للمواد السبينية
- [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.Nikolié, T.Ivetié,D.L.Young ,K.M.Paraskevopoulos , TT. Zobra,V.Bлагоjvié,P.M Nikolié,D.Vasiljevié-Radovié , M. M. Ristié ,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 . Crytalloger .Sect .B .Struct .Sci . 54 (1998) 714.

- [13] حذامه عبد محمد* وليلى عبد السلام محمد*، التوصيلية الكهربائية والقدرة الكهروحرارية والتوصيلية الحرارية في مركبات كرومات المغنيسيوم – الزنك $Mg_{1-x}Zn_xCr_2O_4$ بحاث اليرموك" سلسلة العلوم الأساسية والهندسة " ، المجلد 22 ، العدد 1 ، 2013 ، ص ص 147 . 147 جامعة الموصل ،العراق
- [14] الدكتور إبراهيم علي – الدكتور الأعرج ، دراسة الخواص البنيوية والحرارية للفرايت [CoZn] باستخدام طريقتي IR و DTA- TG 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 Mat raux 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 العدد 3 – 2017

[42] UNIVERSITY of CALIFORNIA Santa Baraba , Magnetostructural and magnetodielectric coupling in spinel oxides , A Dissertation submitted in partiasatisfaction of the requirements for the degree , Doctor of philosophy in Materials by Moure Chemurgor Kemei , September 2014

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

1.III. تمهيد:

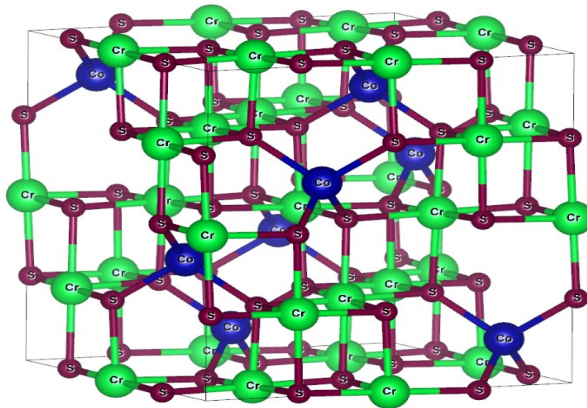
تشمل مركبات السبينال مجموعة متنوعة من العناصر الجذابة وهذا لما تمتلكه من خصائص فيزيائية مهمة مثل الترتيب المغناطيسي، والموصلية الفائقة لديها العديد من التطبيقات التكنولوجية الصيغة العامة للمركبات السبينالية الكبريتية AB_2S_4 حيث A و B هما معادن انتقالية، تحتوي سيلينيدات السبينال على مجموعة متنوعة من الخصائص الكهربائية والمغناطيسية مثل المغناطيسية والمغناطيسية المضادة.

سنعرض في هذا الفصل النتائج النظرية المتمثلة في تحديد أهم الخصائص الفيزيائية لسيلينيد الكروم في الطور مكعب الممرکز الأوجه FCC حيث سنعرض ما يلي:

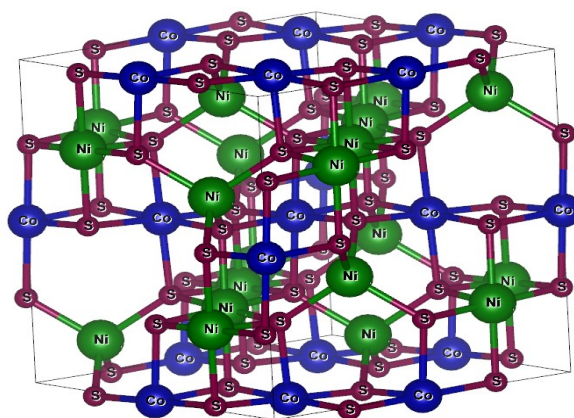
1. أهم الخصائص البنوية للمركبين $CoCr_2S_4$ و $CoNi_2S_4$ محل الدراسة.
2. الخصائص الالكترونية المتمثلة في كثافات الحالة الكلية وعصابات الطاقة.
3. الخصائص المغناطيسية من خلال حساب العزم المغناطيسي الكلي للمركب والذرات المكونة له.
4. الخصائص الضوئية من خلال بيانات الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل وكذا منحنيات معامل الامتصاص، الانعكاس الضوئي، قرينة الانكسار.

2.III. الخواص البنوية للحالة الأساسية:

تتبلور المركبات السبينالية المكعبة، ذات الصيغة الكيميائية AB_2S_4 في بنية بلورية مكعبة ممركرة الأوجه (FCC : Face-centered cubic) ذات تعبئة متراصة، في الزمرة الفضائية ($Fd\bar{3}m$) البنية البلورية لخلية أولية للمركب $CoCr_2S_4$ كنموذج للبنية البلورية للمواد السبينالية العادية المكعبة [1]

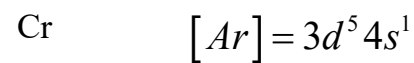
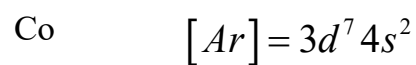


الشكل III-1: البنية البلورية للمركب $CoCr_2S_4$

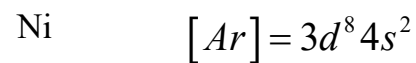
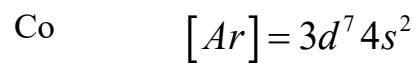


الشكل III-2: البنية البلورية للمركب CoNi_2S_4

III. 2. 1. التوزيع الإلكتروني:



التوزيع الإلكتروني للمركب CoCr_2S_4



التوزيع الإلكتروني للمركب CoNi_2S_4

III. 2. 2. طريقة الحساب:

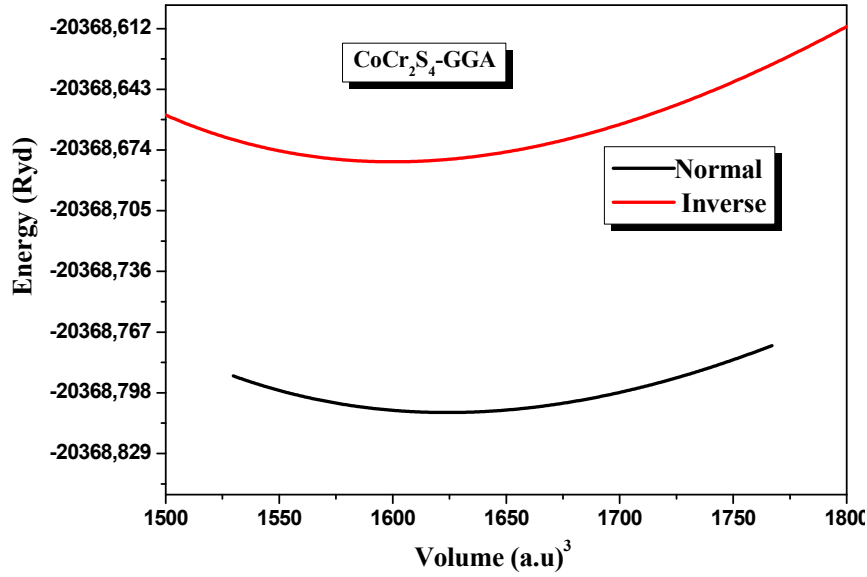
تم إجراء الحسابات الحالية باستخدام طريقة الموجة المستوية في إطار نظرية الكثافة الوظيفية DFT المدمجة في برنامج WEN2K باستخدام طاقات قطع تساوي 6.8Ry - لدالة الموجة واستخدمنا أيضا تقريب GGA لحساب طاقة تبادل - ارتباط الذي يعالج تفاعلات الإلكترونات مع أنوية الأيونات [2].

بالنسبة للمركب CoCr_2S_4 نصف قطر Muffin Tin (RMT) تم اختياره من أجل ذرة Co مساويا إلى 2.34 (a.u) ولذرة الكبريت S مساوية إلى 1.91 (a.u) وأخيرا لذرة الكروم Cr مساوية إلى 2.42 (a.u) من أجل أن تكون الطاقة متقاربة ونتائجها أدق تم استخدام 1000 kpoint في منطقة Brillouin و $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 9$ أما بالنسبة للمركب CoNi_2S_4 نصف قطر Muffin Tin (R_{MT}) تم اختياره من أجل ذرة Co مساويا إلى 2.33 a.u ولذرة الكبريت S مساوية إلى 1.88 a.u وأخيرا لذرة الكروم Cr مساوية إلى 2.29 (a.u) من أجل أن تكون الطاقة متقاربة ونتائجها أدق تم استخدام 1000 kpoint في منطقة Brillouin و $R_{\text{MT}} K_{\text{max}} = 9$

type-I	$R_{\text{MT}}*K_{\text{max}}$	$R_{\text{MT}}(\text{Co})$	$R_{\text{MT}}(\text{X})$	$R_{\text{MT}}(\text{S})$	k-point
CoCr_2S_4	9	2.3400	2.4200	1.9100	1000
CoNi_2S_4	9	2.3300	2.2900	1.8800	1000

الجدول III-1: قيم كل من R_{MT} ، $K_{\text{-point}}$ ، $R_{\text{MT}} * K_{\text{max}}$ ، للمركب CoX_2S_4 ($\text{X}=(\text{Cr},\text{Ni})$)

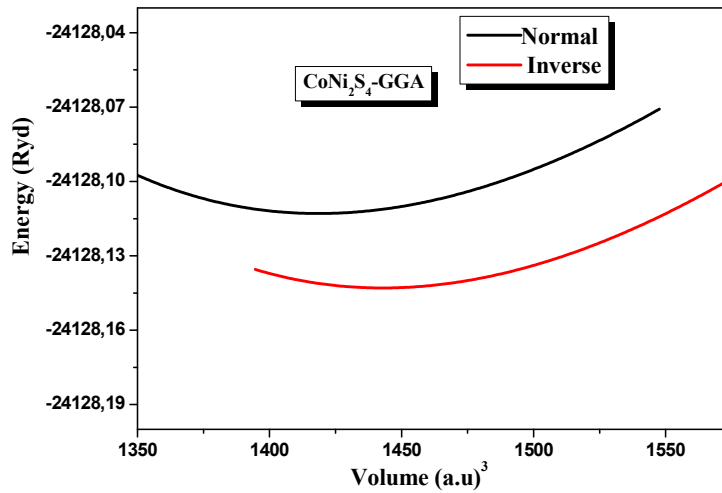
حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة E.



الشكل III-3: تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب CoCr_2S_4 بتقريب GGA

يمثل الشكل III-3 البيان التوضيحي للحساب الخاص ببنية مباشرة و بنية معكوسة (غير مباشرة)

حيث من البيان يمكن أن نستنتج أن البنية أكثر استقرار للمركب CoCr_2S_4 هي البنية المباشرة.



الشكل III-4: تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب CoNi_2S_4 بتقريب GGA

يمثل الشكل III-4 البيان التوضيحي للحساب الخاص ببنية مباشرة و بنية معكوسة (غير مباشرة)

حيث من البيان يمكن أن نستنتج أن البنية أكثر استقرار للمركب CoNi_2S_4 هي البنية غير المباشرة.

المركب	$a_0(A^0)$	B(GPa)	BP	u(anion)	$E_0(\text{Ryd})$
CoCr ₂ S ₄	9.8737	91.2331	3.8424	0.25729855	-20368.808074
CoNi ₂ S ₄	9.4920	127.4550	4.9995	0.26275123	-24128.142964

الجدول III-2: يمثل قيم كل من ثابت الشبكة (a_0)، معامل الانضغاط الحجمي (B) والمشتقة الأولى لمعامل

الانضغاط الحجمي (BP) والطاقة الدنيا E_0 للمركبين CoCr₂S₄ و CoNi₂S₄

قمنا بتحديد معاملات البنية البلورية في حالة التوازن الستاتيكي، والتي تشمل ثابت الشبكة البلورية a_0 ، المعامل الداخلي الأيوني u ومعامل الانضغاط B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط BP كما يوضحه الجدول (2.III)

III. 3. الخواص الإلكترونية:

من أجل فهم جيد للخواص الإلكترونية قمنا بتحليل البنية الإلكترونية للمركبين CoCr₂S₄ و CoNi₂S₄ من خلال حساب بنية عصابات الطاقة والكثافة الكلية والجزئية للحالات يتطلب فهم البنية الإلكترونية للمادة، دراسة بنية عصابة الطاقة وكثافة الحالات الكلية DOS والجزئية PDOS والتي تعتبر مهمة لتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين الذرات المختلفة لهذين المركبين.

III. 3. 1. بنية عصابات الطاقة:

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

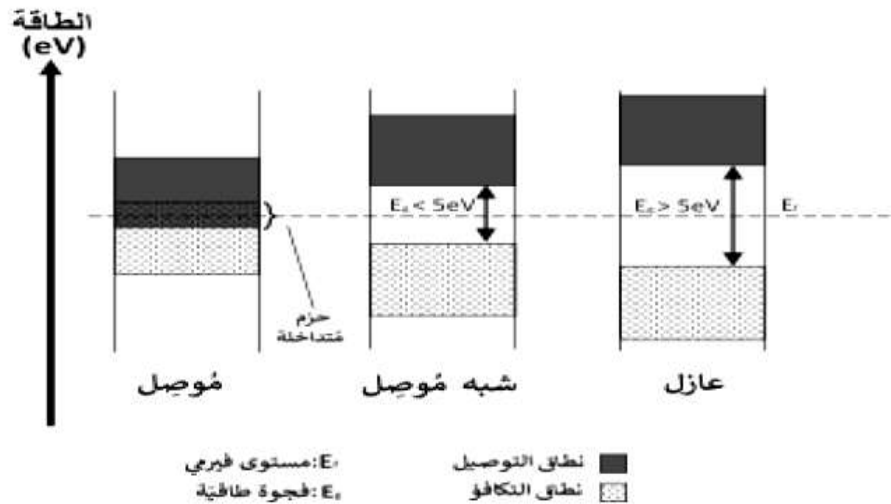
في الموصلات يمتزج نطاقا التكافؤ والتوصيل، ويقع مستوى فيرمي في منطقة التمازج عند الصفر المطلق ستكون جميع الإلكترونات أسفل طاقة فيرمي، ورغم ذلك فبعضها يكون في نطاق التوصيل، مما يجعلها توصل الكهرباء عند الصفر المطلق.

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

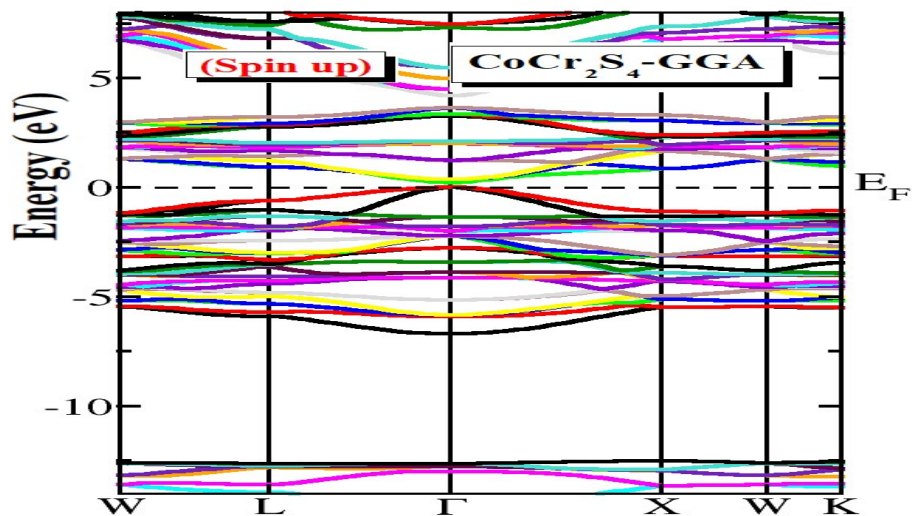
عند إمداد الإلكترونات بطاقة في أشباه الموصلات، إما بواسطة رفع درجة الحرارة أو بتسليط فوتونات ذات طاقة أكبر من فجوة الطاقة تنتقل الإلكترونات من نطاق التكافؤ الى نطاق التوصيل. تلك خيارات غير مقبولة في أغلب التطبيقات بسبب استهلاك كثير من الطاقة الحرارية أو الطاقة الإشعاعية، زحزحة مستوى فيرمي صعودا أو نزولا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

هذه الزحزحة لا تتم برفع الحرارة وإنما تتم عن طريق التطعيم (إضافة مادة أخرى مناسبة) كلما زاد التطعيم يتزحزح المستوى عن مكانه بدرجة أكبر يتيح التطعيم المناسب تغيير مستوى فيرمي إلى القدر المرغوب. في العوازل، لا وجود لإلكترونات توصيل عند الصفر المطلق ولكن تتوجد إلكترونات توصيل عند درجات حرارة عالية. ويصبح احتمال توليد إلكترون – ثقب ممكنا، ولكن البُعد بين الطبقات يكون كبيرا في العوازل وبالتالي سنحتاج إلى قدر كبير من استهلاك الطاقة ويكون الثمن مكافا.

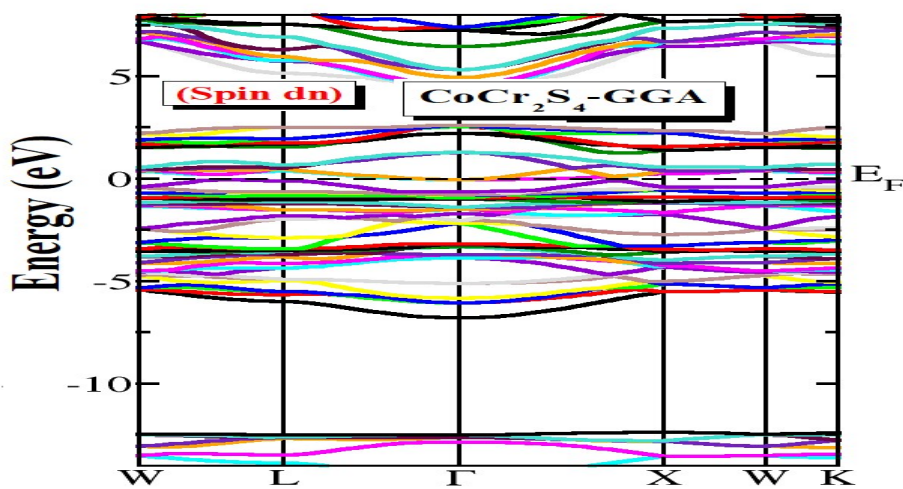
يمثل الشكل III-5 حزم الطاقة والإلكترونات في أنواع مختلفة من المواد: العازل وشبه الموصل والموصل ويظهر مستوى فيرمي في كل منها^[3].



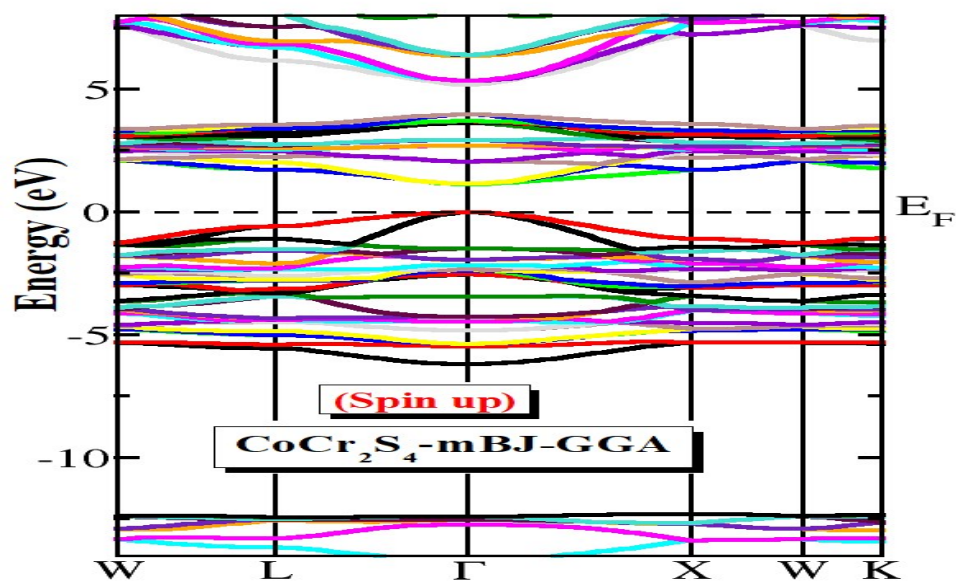
الشكل III-5: يمثل الشكل حزم الطاقة في أنواع مختلفة من المواد: العازل وشبه الموصل والموصل ويظهر مستوى فيرمي في كل منها.



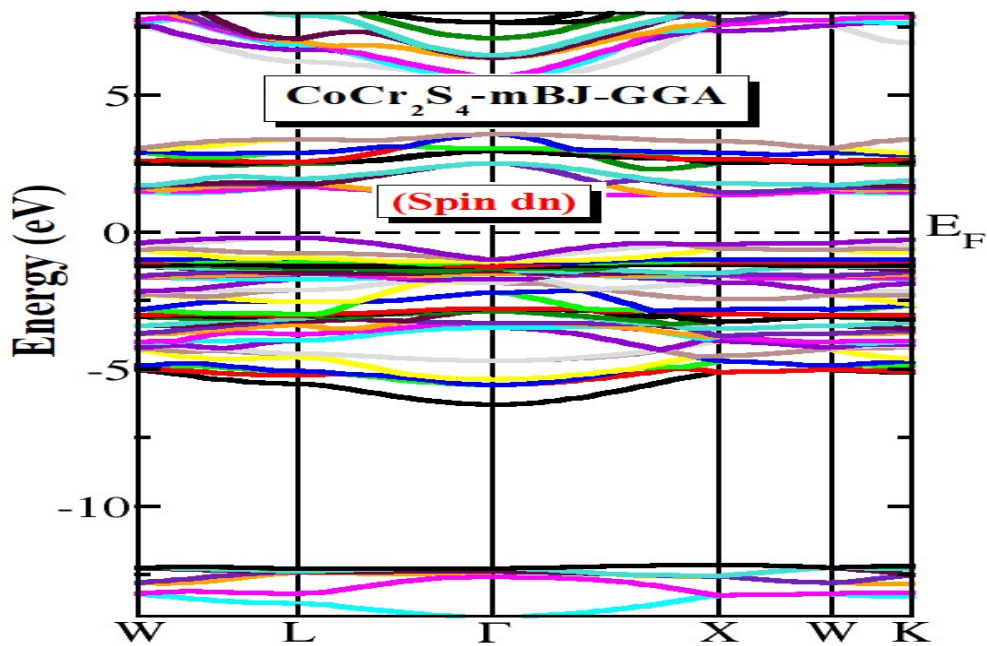
الشكل III-6: عصابات الطاقة بتقريب GGA للمركب CoCr_2S_4 في حالة Spin up



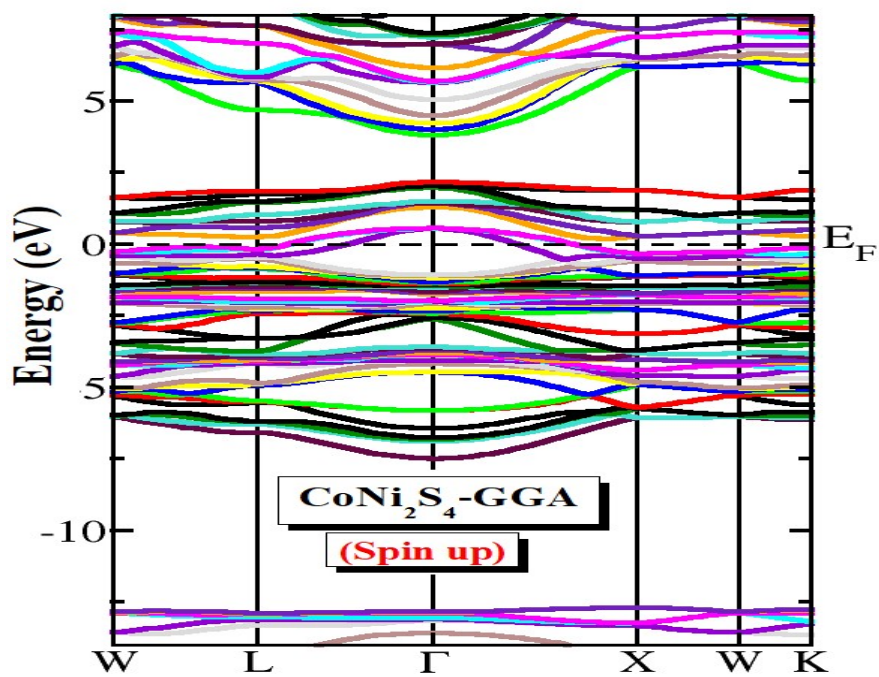
الشكل III-7: عصابات الطاقة بتقريب GGA للمركب CoCr_2S_4 في حالة Spin dn



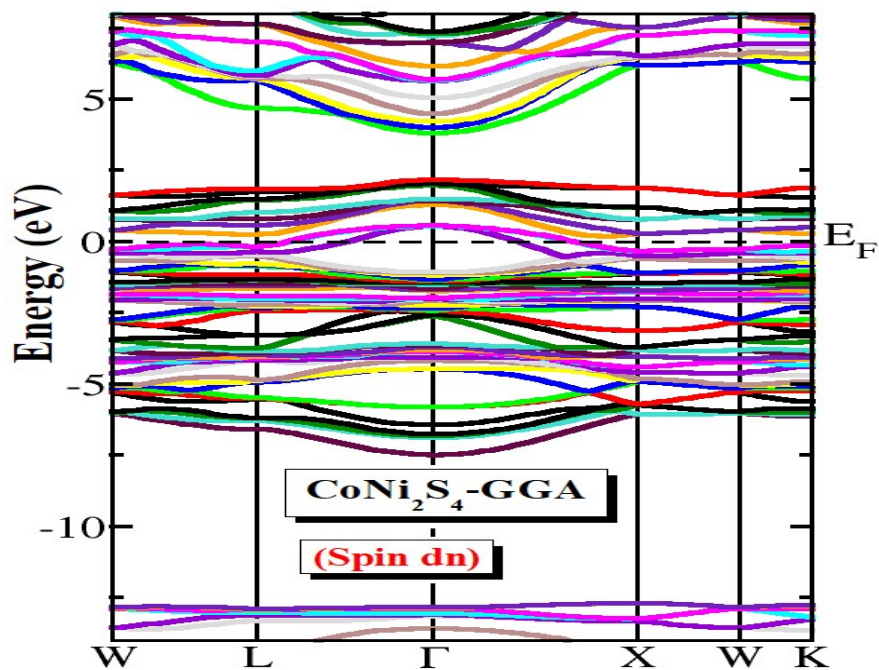
الشكل 8-III: عصابات الطاقة بتقريب mBJ-GGA للمركب CoCr_2S_4 في حالة Spin up



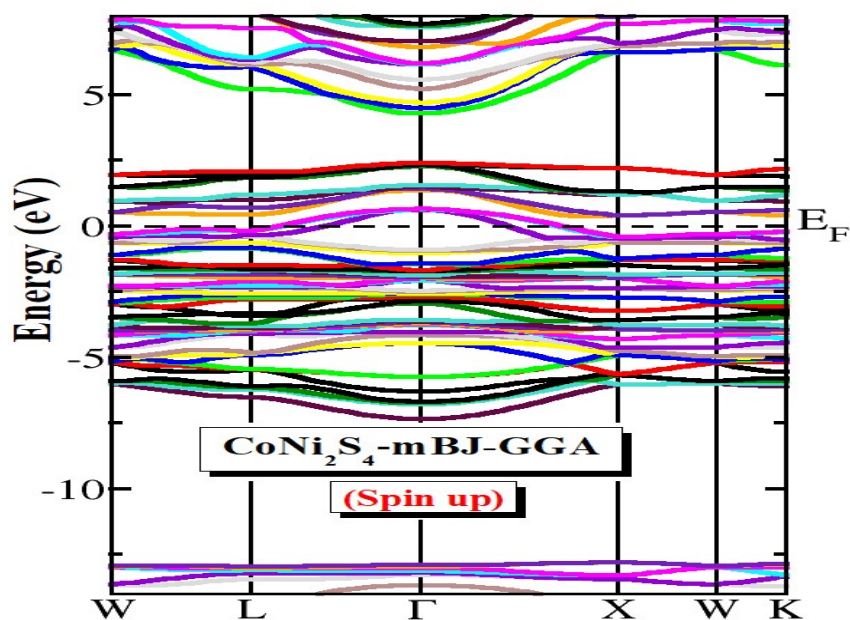
الشكل 9-III: عصابات الطاقة بتقريب mBJ-GGA للمركب CoCr_2S_4 في حالة Spin dn



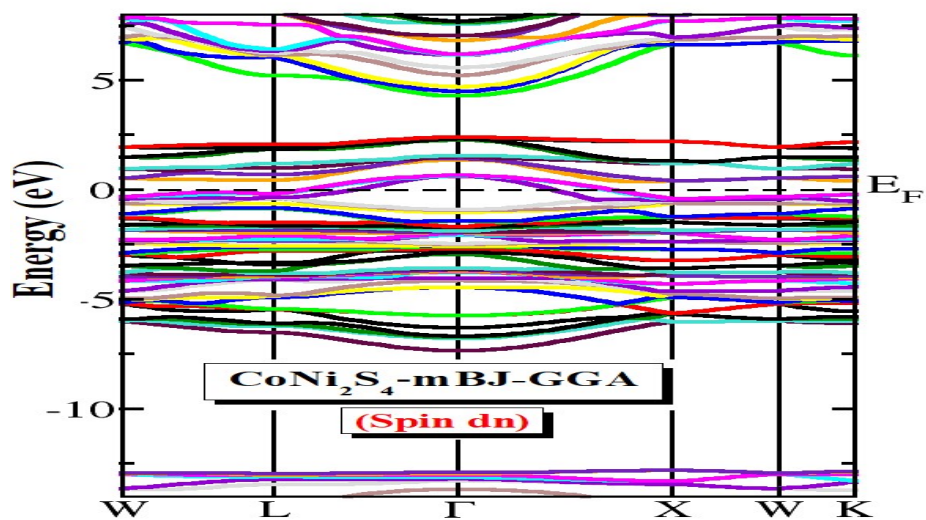
الشكل III-10: عصابات الطاقة بتقريب GGA للمركب CoNi₂S₄ في حالة Spin up



الشكل III-11: عصابات الطاقة بتقريب GGA للمركب CoNi₂S₄ في حالة Spin dn



الشكل III-12: عصابات الطاقة بتقريب mBJ- GGA للمركب CoNi₂S₄ في حالة Spin up



الشكل III-13: عصابات الطاقة بتقريب mBJ-GGA للمركب CoNi₂S₄ في حالة Spin dn

	GGA		mBJ-GGA	
	majority-spin	minority spin	majority-spin	minority spin
CoCr ₂ S ₄	0	معادن	1.135	1.135
CoNi ₂ S ₄	معادن	معادن	معادن	معادن

الجدول (3.III): تمثل قيم فجوة الطاقة للمركبين CoCr₂S₄ و CoNi₂S₄ بتقريب GGA و mBJ-GGA من خلال الأشكال (6-7-8-9) والتي تعطي منحنيات طاقة للإلكترونات بدلالة شعاع الموجة هذه الأخيرة تكون ممثلة في الفضاء العكسي، والجدول (3.III) الذي يعطي قيم فجوة الطاقة:

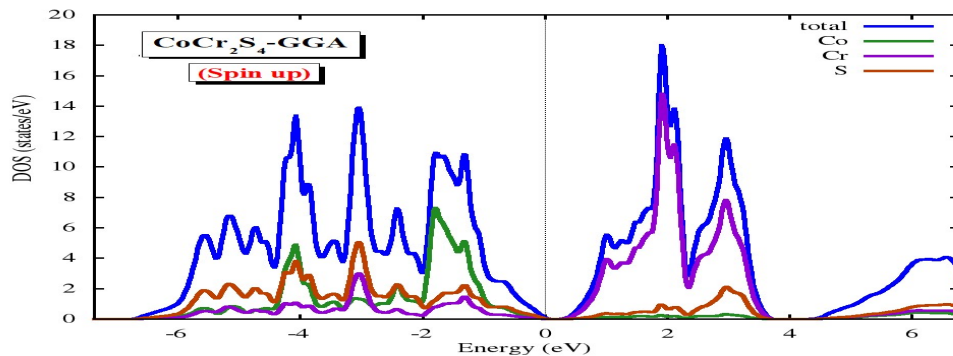
- نلاحظ وجود فجوة الطاقة بتقريب mBJ-GGA حيث قيمة فجوة الطاقة $E_g = 1.135 \text{ eV}$ ومنه للمركب CoCr₂S₄ خاصية نصف ناقل .

من خلال الأشكال (10-11-12-13) والتي تعطي منحنيات طاقة للإلكترونات بدلالة شعاع الموجة هذه الأخيرة تكون ممثلة في الفضاء العكسي، والجدول (3.III) الذي يعطي قيم فجوة الطاقة:

- نلاحظ تداخل عصابات الطاقة وعدم وجود فجوة الطاقة وهذا يدل على ان للمركب CoNi₂S₄ خاصية معدنية.

III. 3. 2. كثافة الحالات الكلية والجزئية:

تم حساب كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين CoCr₂S₄ و CoNi₂S₄ في تقريب GGA كما يعبر عنه الشكلين III-14 و III-15، عموما المركبين ليس لهما نفس الشكل العام لكثافة الحالات الكلية وهذا راجع الى وجود ذرات مختلفة واحجام مختلفة.



الشكل III-14: يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoCr₂S₄ بتقريب GGA (Spin up)

بالنسبة للمركب CoCr_2S_4 بتقريب GGA حالة spin up نلاحظ في الشكل:

بالنسبة لعصابة التكافؤ

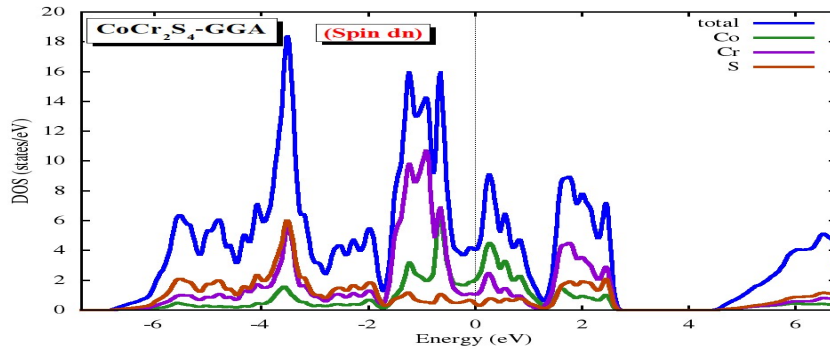
✓ من -8eV الى -4eV و -2eV الى 0eV تكون مساهمة قوية للذرة S وأيضا لذرة Co ومساهمة ضعيفة لذرة Cr

✓ من -4eV الى -2eV تكون مساهمة قوية لذرة S ولذرة Cr ومساهمة ضعيفة لذرة Co

بالنسبة لعصابة النقل

✓ من 0eV الى 4eV تكون مساهمة قوية لذرة Cr و ذرة S ومساهمة ضعيفة لذرة Co

✓ من 4eV الى 8eV تكون مساهمة قوية لذرة S ولذرة Cr ومساهمة ضعيفة لذرة Co



الشكل III-15: يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoCr_2S_4 بتقريب GGA (Spin dn)

بالنسبة للمركب CoCr_2S_4 بتقريب GGA حالة spin dn نلاحظ في الشكل:

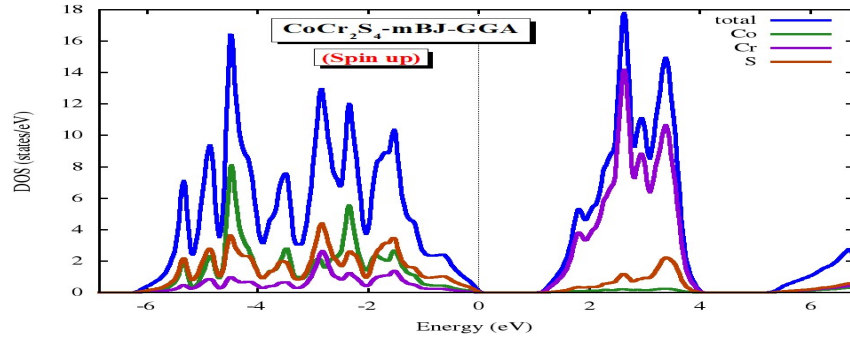
بالنسبة لعصابة التكافؤ

✓ من -8eV الى -2eV تكون مساهمة قوية للذرة S وأيضا لذرة Cr ومساهمة ضعيفة لذرة Co

✓ من -2eV الى 0eV تكون مساهمة قوية للذرة Cr و ذرة Co ومساهمة ضعيفة لذرة S

بالنسبة لعصابة النقل

✓ من 0eV الى 2.5eV تكون المساهمة قوية لذرة Cr ولذرة S ومساهمة ضعيفة لذرة Co



الشكل III-16: يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoCr_2S_4 بتقريب mBJ-GGA (Spin up)

بالنسبة للمركب CoCr_2S_4 بتقريب mBJ-GGA حالة spin up نلاحظ في الشكل:

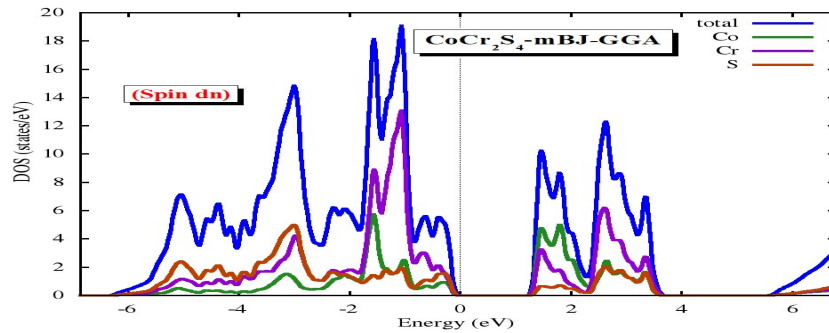
بالنسبة لعصابة التكافؤ

✓ من -6eV الى 0eV تكون مساهمة قوية للذرة S واذرة Co ومساهمة ضعيفة لذرة Cr

بالنسبة لعصابة النقل

✓ من 0eV الى 1.125eV ومن 4eV الى 6eV تنعدم كثافة الحالات

✓ من 1.125eV الى 4eV تكون مساهمة قوية للذرة Cr واذرة S ومساهمة ضعيفة لذرة Co



الشكل III-17: يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoCr_2S_4 بتقريب mBJ-GGA (Spin dn)

بالنسبة للمركب CoCr_2S_4 بتقريب mBJ-GGA حالة spin dn نلاحظ في الشكل:

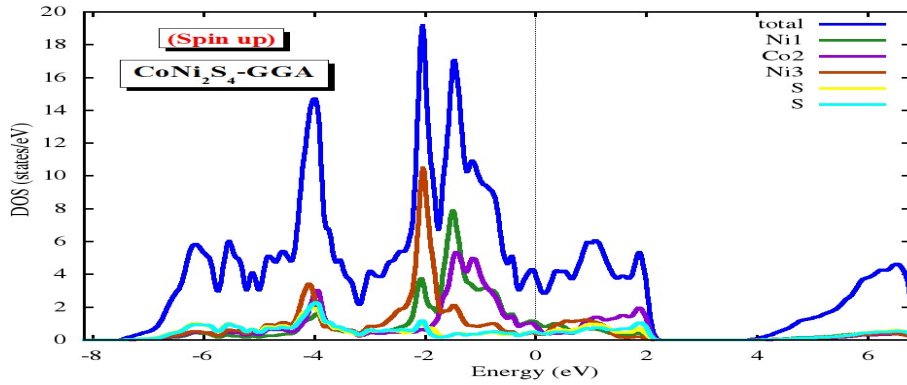
بالنسبة لعصابة التكافؤ

✓ من -6eV الى -2eV تكون مساهمة قوية للذرة S وأيضا لذرة Cr ومساهمة ضعيفة لذرة Co

✓ من -2 eV إلى 0 eV و من 1 eV إلى 2 eV تكون مساهمة قوية للذرة Cr و ذرة Co ومساهمة ضعيفة لذرة S

بالنسبة لعصابة النقل

✓ من 2 eV إلى 4 eV تكون مساهمة قوية لذرة Cr و أما بالنسبة لذرة S و ذرة Co ليهي نفس المساهمة



الشكل III-18: يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoNi_2S_4 بتقريب GGA (Spin up)

بالنسبة للمركب CoNi_2S_4 بتقريب GGA حالة spin up نلاحظ في الشكل:

بالنسبة لعصابة التكافؤ

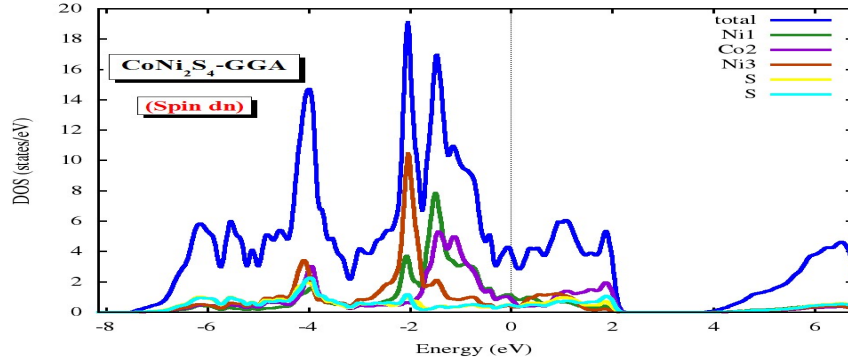
✓ من -7.5 eV إلى -2 eV تكون مساهمة قوية لكل من ذرة S و Ni ومساهمة ضعيفة لذرة Co

✓ من -2 eV إلى 0 eV تكون مساهمة قوية للذرة Ni و ذرة Co ومساهمة ضعيفة لذرة S

بالنسبة لعصابة النقل

✓ من 0 eV إلى 2 eV تكون مساهمة قوية للذرة Ni و ذرة Co ومساهمة ضعيفة لذرة S

✓ من 2 eV إلى 4 eV تتعدم كثافة الحالات



الشكل III-19: يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoNi_2S_4 بتقريب GGA (Spin dn)

بالنسبة للمركب CoNi_2S_4 بتقريب GGA حالة spin dn نلاحظ في الشكل:

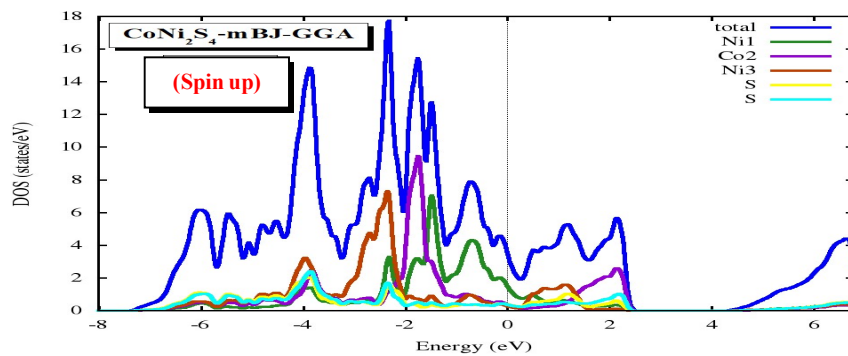
بالنسبة لعصابة التكافؤ

✓ من -7.5 eV الى -4.5 eV تكون مساهمة قوية لذرة S و لذرة Ni ومساهمة ضعيفة لذرة Co

✓ من -4.5 eV الى 0 eV تكون مساهمة قوية لذرة Ni و لذرة Co ومساهمة ضعيفة لذرة S

بالنسبة لعصابة النقل

✓ من 0 eV ومن 2 eV نلاحظ مساهمة قوية لذرات Co و Ni ومساهمة ضعيفة لذرة S



الشكل III-20: يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoNi_2S_4 بتقريب mBJ-GGA (Spin up)

بالنسبة للمركب CoNi_2S_4 بتقريب mBJ-GGA حالة spin up نلاحظ في الشكل:

بالنسبة لعصابة التكافؤ

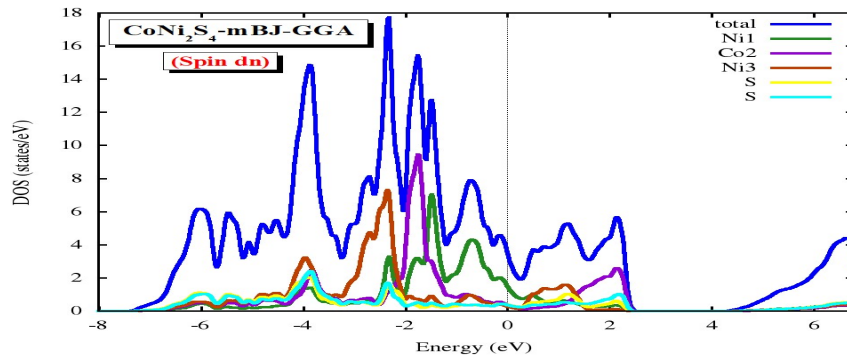
✓ من -7.5 eV الى -2 eV نلاحظ مساهمة قوية للذرة S واذرة Ni ومساهمة ضعيفة لذرة Co

✓ من -2 eV الى 0 eV تكون مساهمة قوية للذرة Co واذرة Ni ومساهمة ضعيفة لذرة S

بالنسبة لعصابة النقل

✓ من 0 eV الى 2 eV نلاحظ مساهمة قوية للذرة Co واذرة Ni ومساهمة ضعيفة لذرة S

✓ من 2 eV ومن 4 eV تنعدم كثافة الحالات



الشكل III-21: يمثل الكثافة الاجمالية (DOS) لمركب CoNi_2S_4 بتقريب mBJ-GGA (Spin dn)

بالنسبة للمركب CoNi_2S_4 بتقريب mBJ-GGA حالة spin up نلاحظ في الشكل:

بالنسبة لعصابة التكافؤ

✓ من -7.5 eV الى -2 eV تكون مساهمة قوية للذرة S واذرة Ni ومساهمة ضعيفة لذرة Co

بالنسبة لعصابة النقل

✓ من -2 eV الى 0 eV تكون مساهمة قوية للذرة Ni اكثر مساهمة

✓ من 2 eV ومن 4 eV تنعدم كثافة الحالات

III. 4. الخواص المغناطيسية:

- العزم المغناطيسي:

في السنوات الأخيرة ظهر في مجال التكنولوجيا مصطلح السبين الإلكتروني، الذي لا يدرس شحنة الإلكترون فقط ولكن يهتم بمجال المعلومات الناتجة عن سبين الإلكترونات. بحيث يكشف علاقة التفاعل بين الكترولونات الناقل والخصائص المغناطيسية للمواد على مستوى الميكرووالكتروني، أي يضم درجة حرية السبين للقاعدة التقليدية لالكترولونات أنصاف النواقل، ويظهر ذلك في الدمج بين المجال الإلكتروني، الضوئي والمغناطيسي (أي السبين متعدد الدوال)، ومثال على ذلك جهاز التجاوب النفقي spin-LED مصدر ضوء الديود spin-FET ذلك حقيقة حفل الترانسيسور أجهزة Decoders جهاز حل الشفرة encoders جهاز تحويل الرسالة الى رموز spin RTD وسائل الاتصال عموما، وفي أجهزة حفظ المعلومات [4]، [5].

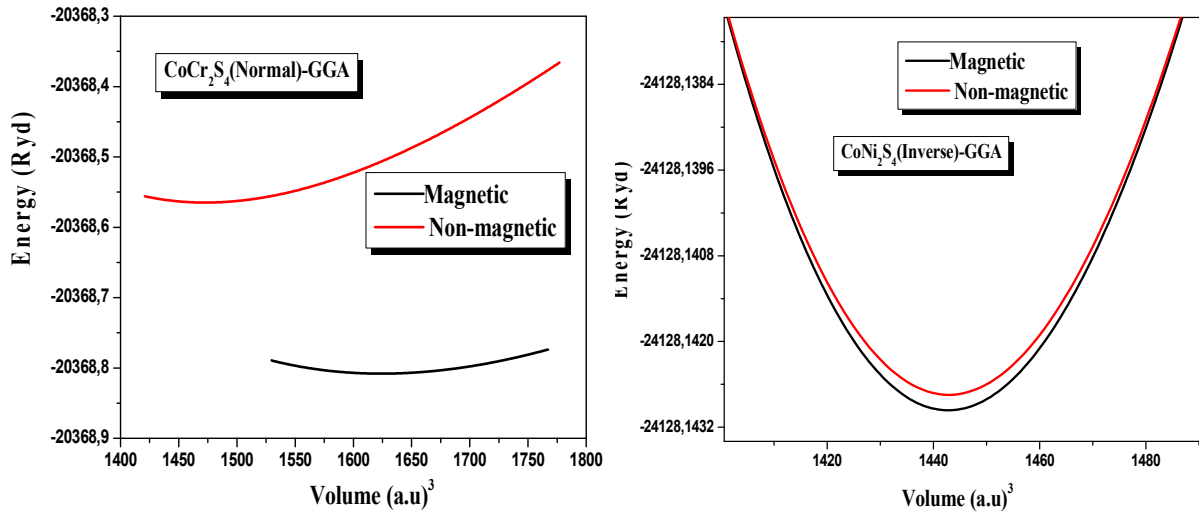
في الجدول التالي نستعرض العزم المغناطيسي للمركبين CoCr_2S_4 و CoNi_2S_4

العزم المغناطيسي الكلي	عزم مغناطيسي للذرة Cr	عزم مغناطيسي للذرة Co	التقريب	المركب
-6.0005	-2.69765	2.03138	GGA	CoCr_2S_4
-5.99995	-2.76125	2.41554	mBJ-GGA	
العزم المغناطيسي الكلي	عزم مغناطيسي للذرة Ni	عزم مغناطيسي للذرة Co		المركب
0.00393	0.00123	0.00024	GGA	CoNi_2S_4
0.00418	0.00207	0.00002	mBJ-GGA	

الجدول (4.III): العزم المغناطيسي للمركبين CoCr_2S_4 و CoNi_2S_4

ولإظهار الخصائص المغناطيسية قمنا بإنشاء المنحنيات التالية، حيث يتضح متى يكون المركب مغناطيسياً.

يبين الشكل (22.III) بياني الطاقة الكلية للمركبين CoNi_2S_4 و CoCr_2S_4 بدلالة حجم الخلية للحالة المغناطيسية وغير المغناطيسية بتقريب GGA وبناء على نتائجهما التي تقوم على أخذ الحد الأدنى للطاقة (حالة الأكثر استقراراً) والتي توافق أن المركب CoCr_2S_4 مغناطيسي و المركب CoNi_2S_4 غير مغناطيسي .



الشكل (22.III): بيان الطاقة الكلية للمركبين CoNi_2S_4 و CoCr_2S_4 بدلالة حجم الخلية للحالة المغناطيسية وغير المغناطيسية بتقريب GGA.

III. 5. الخصائص الضوئية:

عند سقوط حزمة من الأشعة الكهرومغناطيسية على جسم مادي يمكن حدوث الظواهر الضوئية التالية المتمثلة في الامتصاص والانعكاس والانكسار والنفذية. ويمكننا ان نستمد العديد من المعلومات عن خواص المادة المدروسة من مانع طاقي وحركة الالكترونات بين شرائطها بتحليل هذه الظواهر عند مستويات الطاقة العليا تمتص الفوتونات نتيجة انتقال الالكترونات من شريط التكافؤ الى شريط النقل. تشير إلى استجابة المادة لمجال كهرومغناطيسي في نطاق التردد البصري. وهي تصف كيفية امتصاص المادة ونقل الضوء عند طول موجة مختلفة. الجزء الحقيقي للتوصيلية الضوئية، المعبر عادة بـ $\sigma(\omega)$ ، يمثل الاستجابة التوصيلية للمادة لمكون الحقل الكهربائي للضوء بشكل عام، الجزء الحقيقي للتوصيلية الضوئية هو كمية تعتمد على التردد وتعبّر عادة بوحدات سيمنز للمتر (سم/م) أو أوم عكس المتر (Ω^{-1}) م⁻¹. يقدم معلومات عن قدرة المادة على توصيل التيار الكهربائي في وجود الضوء.

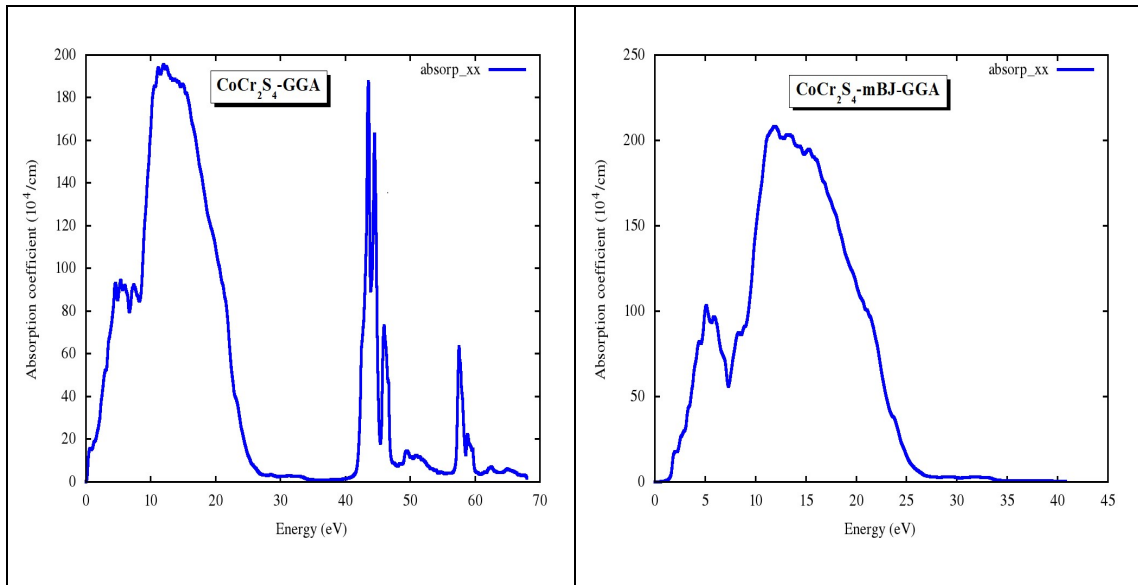
يمكن أن يتنوع الجزء الحقيقي للتوصيلية الضوئية بشكل كبير اعتمادًا على المادة والهيكل الإلكتروني لها. في المواد المعدنية، يكون الجزء الحقيقي للتوصيلية الضوئية عادةً عاليًا وغير تابع للتردد، مما يشير إلى توصيل فعال للتيار الكهربائي. في المواد العازلة، يكون الجزء الحقيقي للتوصيلية الضوئية منخفضًا عادةً، ويتم انعكاس الضوء أو نقله دون امتصاص كبير.

لتحديد الجزء الحقيقي للتوصيلية الضوئية تجريبيًا، يمكن استخدام تقنيات مثل التلميح الزاوية، والتلميح الطيفي، أو الطيفية مرئية تحويل فورييه. تنطوي هذه الطرق على قياس انعكاس الضوء أو نقله عند ترددات مختلفة واستخدام نماذج رياضية لاستخلاص التوصيلية الضوئية [6].

الجزء الحقيقي للتوصيلية البصرية هو معلمة أساسية لفهم سلوك المواد في نطاق الضوء ولها تطبيقات مختلفة في مجالات مثل البصريات والفوتونيات وعلوم المواد. غالبًا ما يُستخدم في تصميم وتوصيف الأجهزة البصرية، مثل الخلايا الشمسية والمصابيح الكهربائية (LEDs) وطلاءات التوصيل الشفافة.

III. 6. الخصائص الضوئية لمركب CoCr_2S_4

III. 6. 1. 1. معامل الامتصاص:



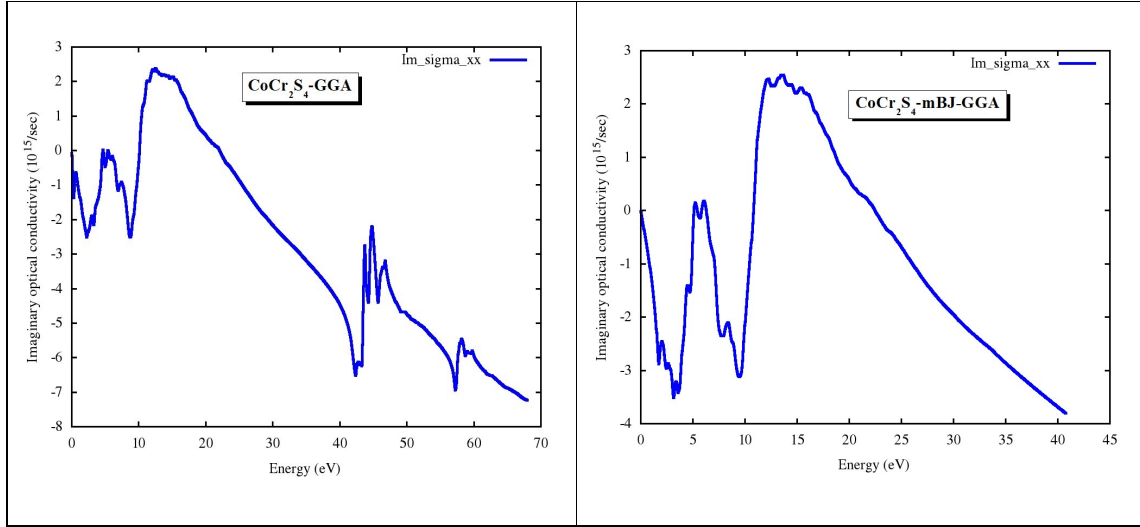
الشكل III-23: يمثل معامل الامتصاص بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4

من خلال منحنى الشكل III-23 نلاحظ ان معامل الامتصاص في كلا التقريبين GGA و mBJ- مرتفع في الطاقات المنخفضة من 0 eV الى 30 eV وفي التقريب GGA نجده في الطاقات من 40 eV

الى 60 ev مرتفع وينعدم معامل الامتصاص بين 30 ev الى 40 ev في التقريب GGA وأيضا في التقريب mBJ-GGA يبدأ الانعدام من 25 ev.

III. 6. 1. 2. الناقلية الضوئية:

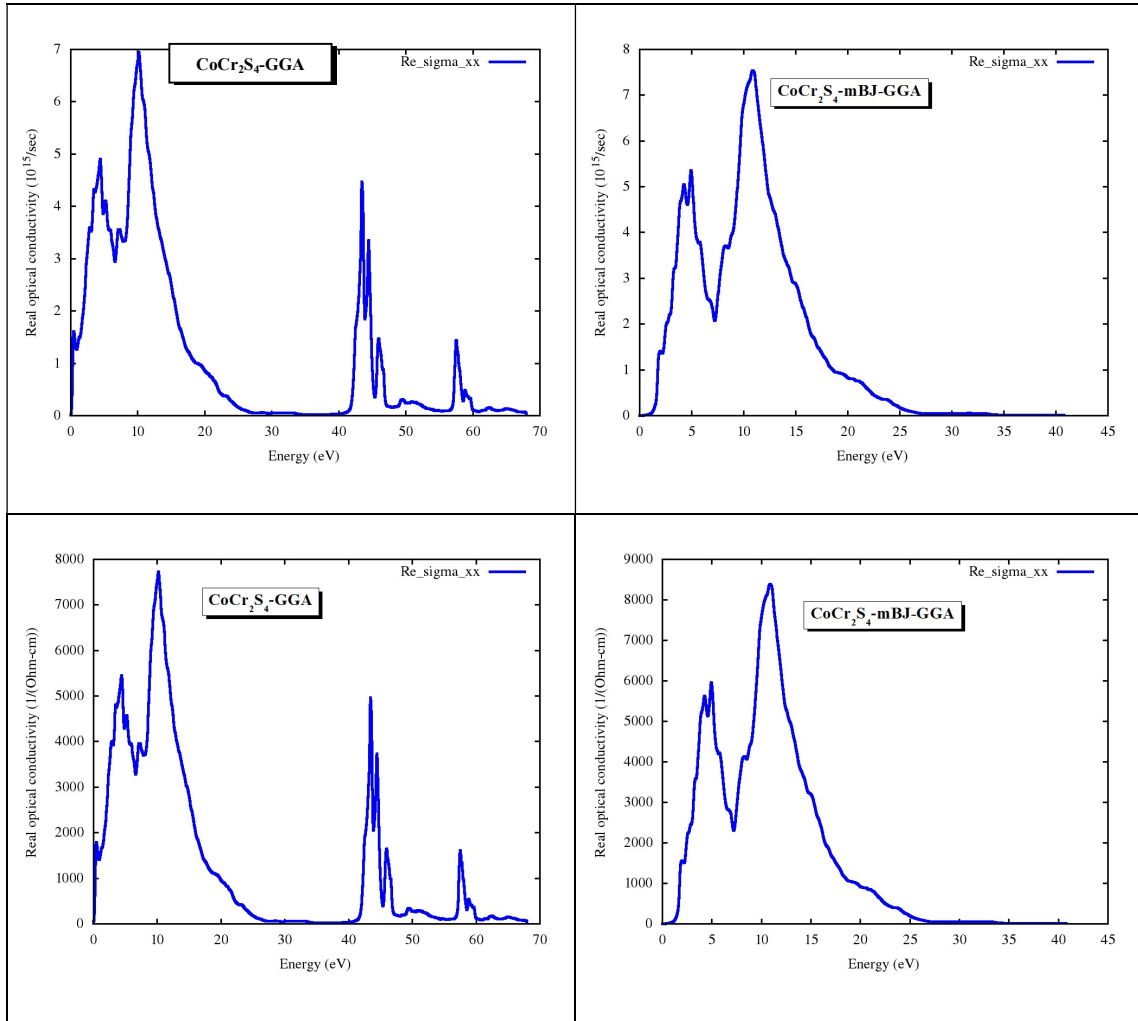
من خلال بيان الناقلية الضوئية التخيلية



الشكل III-24: يمثل الناقلية الضوئية التخيلية بدلالة الطاقة لمركب $CoCr_2S_4$

نلاحظ من خلال منحنى الشكل III-24 تذبذب الناقلية الضوئية التخيلية في مجال الطاقات من 0 ev الى 10 ev في كلا التقريبين ثم ترتفع فجأة عند قيمة الطاقة 10ev لتبدأ في النزول بعدها تدريجيا حتى تنعدم في الطاقات المرتفعة وهذا في كلا التقريبين .

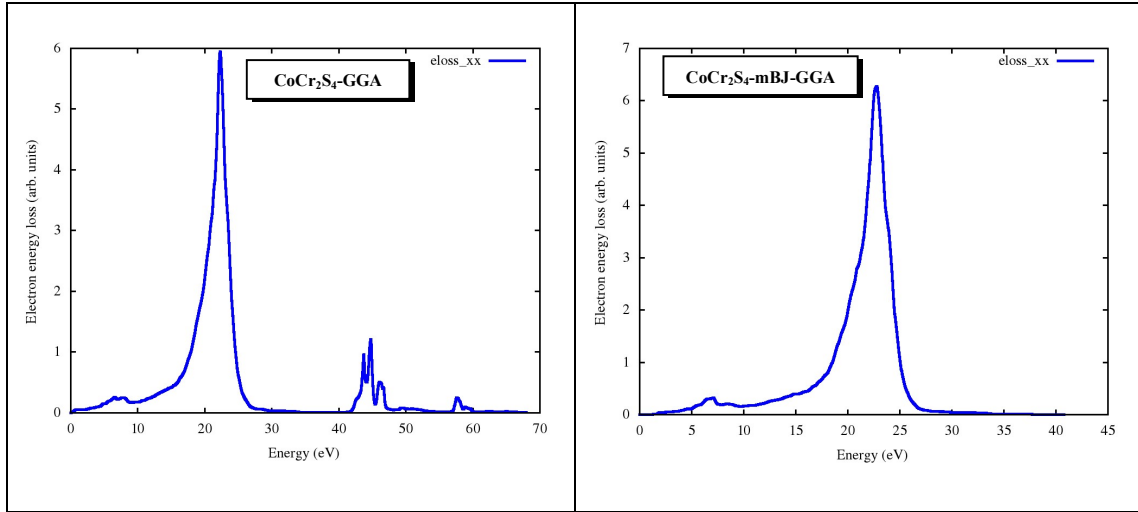
ومن بيانات الناقلية الضوئية الحقيقية



الشكل III-25: يمثل الناقلية الضوئية الحقيقية بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4

نلاحظ من الشكل III-25 انه في كلا التقريبين ان الناقلية الضوئية الحقيقية مرتفعة من 0 eV الى 25 eV ثم تنعدم بعد 25 eV لتعود للارتفاع في تقريب GGA فقط بين 40 eV و 60 eV .

III. 6. 1. 3. طاقة الإلكترون الضائعة:

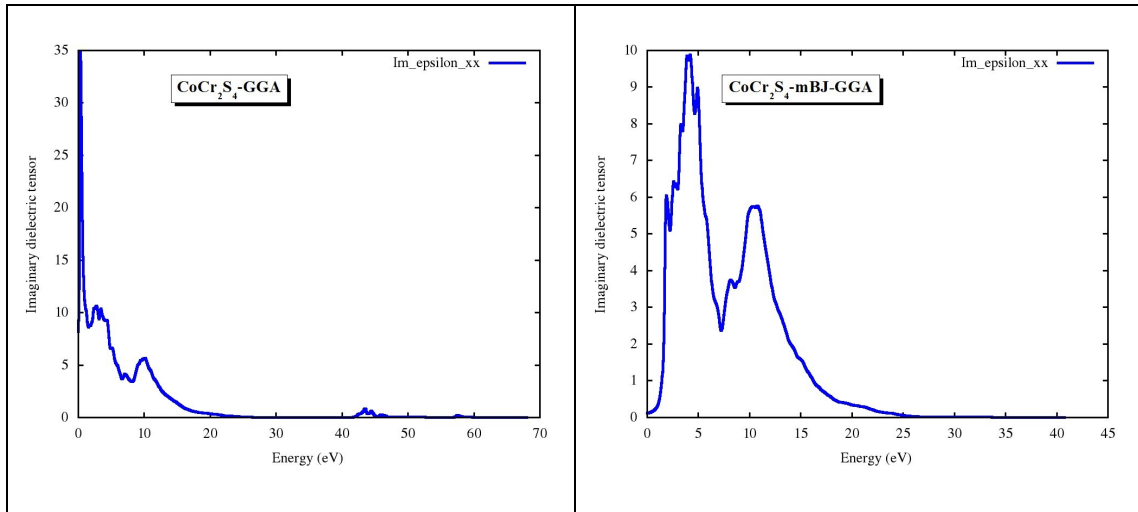


الشكل III-26: يمثل طاقة الإلكترون الضائعة بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4

نلاحظ من الشكل III-26 انه في كلا التقريبين ان طاقة الإلكترون الضائعة مرتفعة من 15 eV الى 25 eV ثم تنعدم بعد الـ 25 eV لتعود للارتفاع في تقريب GGA فقط بين 40 و 60 eV .

III. 6. 1. 4. توتر العازل:

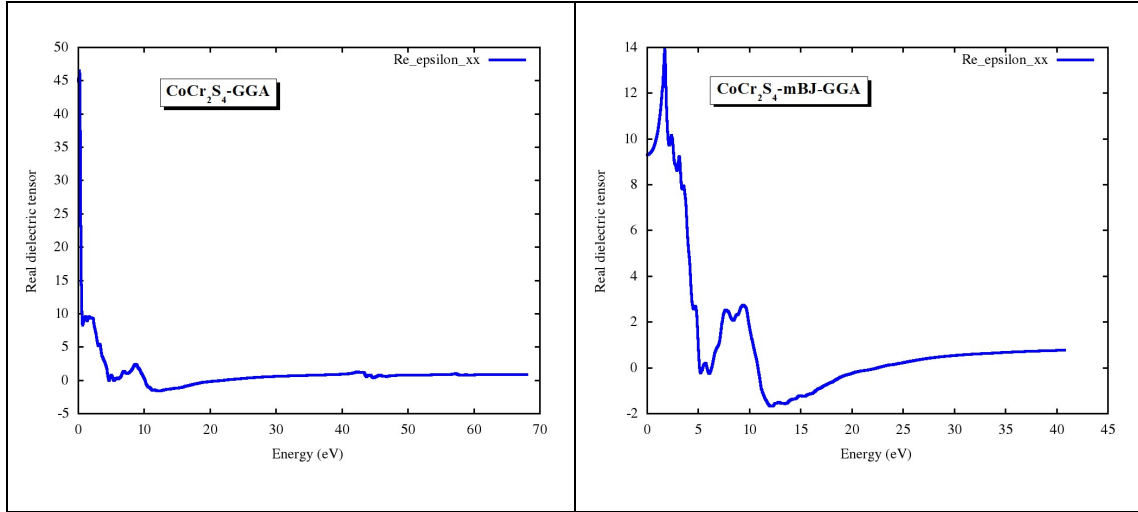
من تغيرات توتر العازل التخيلي



الشكل III-27: يمثل التوتر العازل التخيلي بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4

نلاحظ من الشكل III-27 انه في كلا التقريبين ان العازل التخيلي مرتفعة من 0 eV الى 25 eV ثم تنعدم بعد الـ 25 eV .

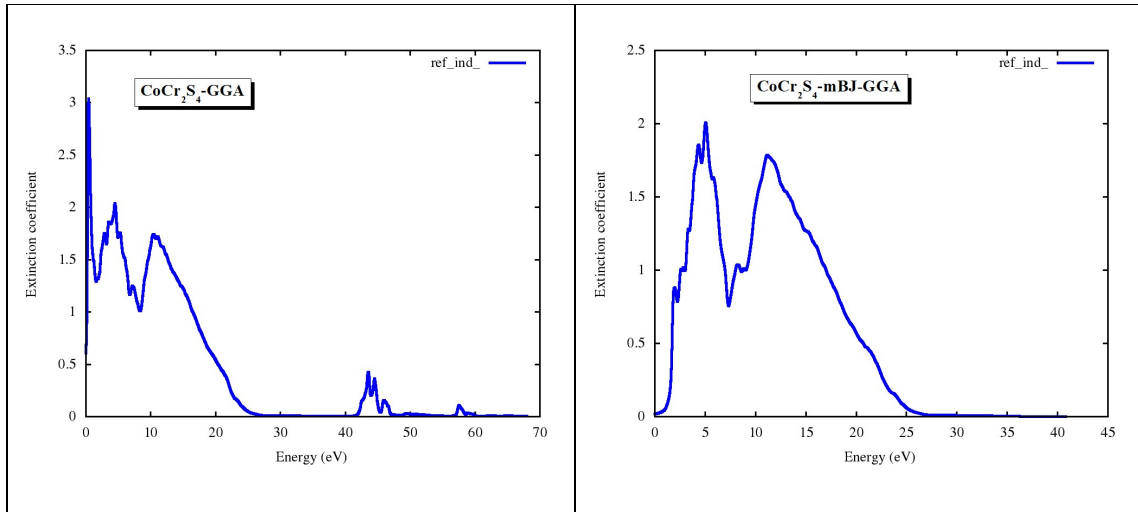
ومن خلال تغيرات توتر العازل الحقيقي



الشكل III-28: يمثل التوتر العازل الحقيقي بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4

نلاحظ من الشكل III-28 ان المنحيين متطابقين تقريبا في كلا التقريبين حيث يكون مرتفع من 0 eV الى 10 eV ثم ينخفض الى قيمة سالبة ثم يعود الى الانعدام.

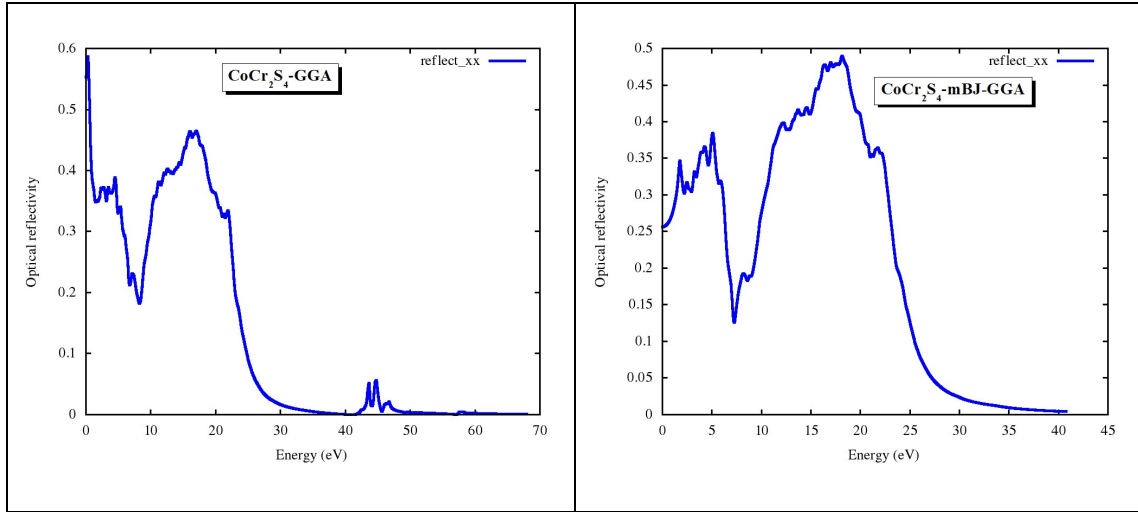
III. 6. 1. 5. معامل الانتزاع:



الشكل III-29: يمثل معامل الانتزاع بدلالة الطاقة لمركب CoCr_2S_4

نلاحظ من الشكل III-29 انه في كلا التقريبين ان معامل الانتزاع مرتفع من 0 eV الى 25 eV ثم تنعدم بعد الـ 25 eV لتعود للارتفاع في تقريب GGA فقط بين 40 eV و 50 eV .

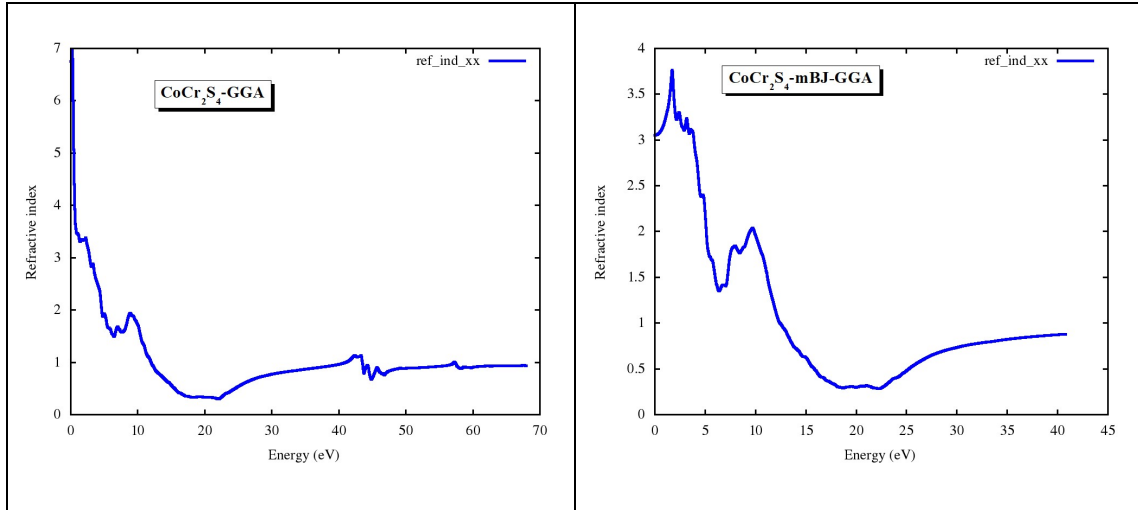
III.6.1.6. الانعكاس الضوئي:



الشكل III-30: يمثل تغيرات الانعكاس الضوئي بدلالة الطاقة لمركب CoCr₂S₄

نلاحظ من الشكل III-30 انه في كلا التقريبين ان الانعكاس الضوئي مرتفع من 0 eV الى 25 eV ثم تنعدم بعد الـ 25 eV.

III.6.1.7. قرينة الانكسار:



الشكل III-31: يمثل تغيرات قرينة الانكسار بدلالة الطاقة لمركب CoCr₂S₄

من خلال الشكل III-31 منحنيي التقريبين نلاحظ انهما متطابقين حيث تكون قرينة الانكسار مرتفعة في الطاقات المنخفضة ثم تنخفض عند قيمة 20 eV لتعود الى الارتفاع قليلا.

مراجع الفصل الثالث

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 684.
- [2] A. Bouhemadou, R. Khenata, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng 15 (2007) 787.
- [3] W. KOHN, L.J. SHAM, Self -Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev.
- [4] S. Berri, thèse de doctorat, Université de Sétif 1- Sétif, Algérie, (2013).
- [5] M. Tanaka, J. Cryst. Growth 202 (1999) 660.
- [6] G. Prinz and K. Hathaway, Phys. Today 48 (1995) 24

الخاتمة

الخاتمة:

قمنا في بحثنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية، المغناطيسية والضوئية للمركبين CoCr_2S_4 ، CoNi_2S_4 معتمدين على طريقة الموجة المستوية خطيا المدمجة في برنامج Wen2k في الإطار العام لنظرية الكثافة الدالية DFT وذلك في تقريب GGA وتقريب mBJ-GGA المعدل، وكانت النتائج كما يلي:

- قمنا بتحديد معاملات البنية البلورية، والتي تشمل ثابت الشبكة البلورية a_0 والمعامل الداخلي الأيوني u ومعامل الانضغاط B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط BP .
- يكون استقرار المركب CoCr_2S_4 في البنية المباشرة بينما يكون استقرار المركب CoNi_2S_4 في البنية غير المباشرة.
- وجدنا ان المركب CoCr_2S_4 نصف ناقل والمركب CoNi_2S_4 ناقل، وقيمة الفجوة الممنوعة $E_g(\text{gap}) = 1.135\text{ev}$ للمركب CoCr_2S_4 تساوي
- بالنسبة للخواص المغناطيسية تم تحديد العزم الكلي والجزئي للمركبين CoCr_2S_4 ، CoNi_2S_4 باستعمال التقريبيين GGA و mBJ-GGA والتي توافق المركب CoCr_2S_4 مغناطيسي و المركب CoNi_2S_4 غير مغناطيسي .
- أما فيما يتعلق بالخواص الضوئية فقد تم رسم بيانات الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل وكذا منحنيات معامل الامتصاص، الانعكاس الضوئي، قرينة الانكسار حيث تم استنتاج ما يلي:
- يظهر المركب انتقالات ضوئية فريدة على الطيف الكهرومغناطيسي كما يتمتع بمقاومة جيدة لتحلل الضوئي وان المركب قادر على امتصاص الضوء في نطاق واسع من الأطوال.
- ولعدم وقوفي على نتائج تجريبية تخص المركبين CoNi_2S_4 ، CoCr_2S_4 نعتبر نتائجنا مساهمة في الدراسات المستقبلية الواعدة.

الملخص

المخلص:

في هذا العمل قمنا بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية والضوئية للمركبين السبيناليين من النمط CoX_2S_4 ($X=(\text{Cr},\text{Ni})$)

وذلك باستعمال برنامج Wen2k الذي في حقيقة الأمر يعمل وفق طريقة FP-LAPW التي تدرج تحت إطار نظرية دالية الكثافة DFT، ولقد استعملنا التقريب التدرج المعمم GGA وتقريب mBJ-GGA المعدل حيث فيما يخص الخواص البنيوية فقد تم البحث عن ثوابت الشبكة البلورية، كل من عصابات الطاقة وكثافة الحالات والتي بينت أن المركب CoCr_2S_4 نصف ناقل بينما المركب CoNi_2S_4 ناقل، كما تم تحديد العزم الكلي والجزئي بواسطة الخواص المغناطيسية، أما فيما يتعلق بالخواص الضوئية فقد تم رسم ومناقشة منحنيات الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل، معامل الامتصاص، الانعكاس الضوئي، وقرينة الانكسار.

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic, magnetic and optical properties of the two CoX_2S_4 spinel compounds ($X=(\text{Cr},\text{Ni})$) using the method of linearly increasing plane waves and full latency by implementing the Wen2k program, which in fact works according to the FP-LAPW method that falls under the framework of the theory of density function DFT, and we have used the generalized gradient approximation GGA and the modified mBJ-GGA approximation, regarding the structural properties, the constants of the crystal lattice have been searched, all of the energy bands and density of states, which showed that the compound CoCr_2S_4 is semiconductor while the compound CoNi_2S_4 is conductor. In addition, the total and partial torque has been determined by magnetic properties, Concerning the optical properties, the data of the real and imaginary part of the insulation function, the coefficient curves Absorption, light reflection, and the refractive index were all plotted and discussed.