

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء.

تخصص: فيزياء المواد



كلية: العلوم.

قسم: الفيزياء.

رقم: Ph/MAT/04/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): رفيقة جباري

تحت عنوان

دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية
للمواد السبينية

MgX_2Se_4 (X=Er, Tm)

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

رئيسا	جامعة المسيلة	اسم ولقب الاستاذ د.محمد سالمى
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	اسم ولقب الاستاذ د.كريم بوفراش
مناقشا	جامعة المسيلة	اسم ولقب الاستاذ د.جمال علالي

السنة الجامعية: 2023/2022

تشكرات

الشكر الأول لله عز وجل خالق الإنسان وواهبه العقل والبيان الذي يسر لنا سبل النجاح وأخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم ووفقنا لإنجاز هذا العمل المتواضع فه له الحمد حتى يرضى وله الحمد بعد الرضا.

وأقدم ببالح الشكر والتقدير للأستاذ المشرف **د. بوفراش عبد الكريم** لما قدمه لي من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملي هذا أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه في خدمة العلم.

كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى أساتذتنا الكرام لجنة المناقشة " **د. سالمى محمد ود. جمال علالي** " لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفء ادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة.

كما اشكر كل من مد لي يد العون والمساعدة من أساتذة ومخبرين وطلبة، وكل من ساهم من قريب أو بعيد

في إنجاز هذا العمل ولو بكلمة طيبة بعثت في نفسي حسن العمل والمواصلة.

الطالبة: جباري رفيقة.

إهداء

أهدي هذا العمل إلى من أثار دربي وأعانني بالصلوات والدعوات ، وتعب في

تعليمي طيلة حياته

أخلى إنسان في هذا الوجود أبي

الذي أدعوه بالرحمة وأن يسكنه الله عنده في الجنة.

إلى من سمرت وتعبت في تعليمي، وأعانني بدعواتها وصلواتها أمي الحبيبة

التي أدعو الله أن يحفظها لي وان يشفيها وأن يطيل لها في عمرها بالصحة والعافية

إلى رموز المحبة والوفاء والتعاون إخوتي وإخواتي كريمة، ربيعة ، عقيلة .

إلى كل أفراد عائلتي صغيرها وكبيرها وكل صديقاتي والأحباب ، الأقارب،

الأساتذة والزلاء، وكل من يعرفني، وساعدني ودعا لي

الطالبة: جباري ربيعة.

الفهرس

الفهرس

I- مقدمة عامة.....(7)

الفصل الأول: عموميات حول المواد السبينالية

I - 1- مركبات المواد السبينالية.....(10)

I- 2- البنية البلورية.....(10)

I- 3- تصنيف بنية المواد السبينالية.....(13)

I- 4- المركبات الشالكوجينات Chalcogine.....(14)

قائمة المراجع.....(15)

الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة DFT.

II- 1- مقدمة.....(17)

II- 2- معادلة شرودينغر للبلورة.....(17)

II- 3- تقريب بورن-ابنهايمر *Born – Oppenheimer Approximation*.....(18)

II- 3- نظرية دالية الكثافة *Density Functional Theory*.....(19)

II- 3- نظريتي هنبارغ و كوهن *Theorems of Hohenberg and Kohn*.....(19)

II- 4- معادلات كوهن-شام *Kohn – Sham equations*.....(20)

II- 5- حلول معادلات كوهن-شام *Solving Kohn – Sham equations*.....(21)

II- 6- تقريب كثافة الموضع LDA.....(22)

II- 7- تقريب التدرج المعمم GGA.....(21)

II- 8- تقريب LSDA+U.....(23)

II- 9- تقريب GGA+U.....(23)

II- 9- تقريب mBJ-GGA.....(24)

قائمة المراجع.....(25)

الفصل الثالث: طريقة الأمواج المستوية والمتزايدة خطيا FP-LAPW

III- 1- مقدمة.....(27)

III- 2- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW.....(27)

1- طريقة الأمواج المستوية (PAW).....(27)

الفهرس

- (28).....2- طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا (*LAPW*)
(29).....3- طريقة *FP-LAW*
(30).....III-3- برنامج *WIEN2K*
(31).....III-4- استخدامات برنامج *WIEN2K*
(32).....قائمة المراجع

الفصل الرابع: النتائج ومناقشتها

- (34).....IV-1- مقدمة
(34).....IV-2- الخصائص البنيوية
(37).....IV-3- الخصائص الالكترونية
(37).....1- عصابات الطاقة
(40).....2- كثافة الحالات الالكترونية (*Density Of States (DOS)*)
(42).....3- كثافات الحالة الجزئية *PDOS*
(49).....IV-4- الخواص المغناطيسية
(51).....IV-5- الخواص الضوئية
(51).....5-1- دالة السماحية $\epsilon(\omega)$
(53).....5-2- معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$
(55).....5-3- معامل الانكسار *Refractive index*
(56).....5-4- فقد الطاقة الالكترونية *Electron energy loss*
(59).....قائمة المراجع
(61).....الخلاصة العامة

ملخص.

قائمة الأشكال

- الشكل (1.I): صورة لمركبات سببالية في شكل مجوهرات.....(10)
- الشكل (2.I) : تمثيل المواقع في بنية السببيل.....(11)
- الشكل (3.I): يوضح بنية مركب سببيل.....(12)
- الشكل (4.II): تمثيل لثماني الأوجه في بنية السببيل.....(12)
- الشكل (4.II): تمثيل بياني رباعي السطوح في بنية السببيل.....(13)
- الشكل (1-III): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT.....(22)
- الشكل (1.III): كمون MT.....(27)
- الشكل (2.III) : بنية برنامج WIKN2K.....(31)
- الشكل (1.IV): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم الخلية لمركب $MgEr_2Se_4$ بواسطة GGA.....(35)
- الشكل (2.IV): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم الخلية لمركب $MgTm_2Se_4$ بواسطة GGA.....(35)
- الشكل (3.IV) يوضح البنية البلورية لمركب $MgEr_2Se_4$(36)
- الشكل (4.IV) يوضح البنية البلورية لمركب $MgTm_2Se_4$(36)
- الشكل (5.IV): حزم الطاقة والإلكترونات في أنواع مختلفة من المواد: العازل وشبه الموصل والموصل، وظهور مستوى فيرمي في كل منها.....(38)
- الشكل (6.IV): يوضح عصابات الطاقة في النقاط عالية التناظر في المنطقة بريلووان لالكترونات ذات spin up و spin down للمركب $MgEr_2Se_4$ باستعمال تقريب GGA - mBJ.....(39)
- الشكل (7.IV): يوضح عصابات الطاقة في النقاط عالية التناظر في المنطقة بريلووان لالكترونات ذات spin up و spin down للمركب $MgTm_2Se_4$ باستعمال تقريب GGA-PBE.....(40)
- الشكل (8.IV): كثافة الحالة الكلية للمركب $MgEr_2Se_4$(41)
- الشكل (9.IV) : مطابقة بيان الكثافة الحالة الكلية للمركب $MgEr_2Se_4$ وبيان الكثافة الجزيئية لذرات العناصر الداخلة في تركيبه (Er، Se، Mg) حسب تقريب mBJ، لكل من سبين up و سبين down. الكلي لكل ذرة.....(42)
- الشكل (10.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Se.....(43)
- الشكل (11.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Se لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب GGA-mbj.....(43)

- الشكل (12.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Er (44)
- الشكل (13.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Er لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA (44)
- الشكل (14.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Mg (44)
- الشكل (15.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Mg لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA (45)
- الشكل (16.IV): كثافة الحالة الكلية للمركب $MgTm_2Se_4$ (47)
- الشكل (17.IV): مطابقة بيان الكثافة الحالة الكلية للمركب $MgTm_2Se_4$ وبيان الكثافة الجزيئية لذرات العناصر الداخلة في تركيبه (Mg، Se، Tm) حسب تقريب mBJ، لكل من سبين up و سبين down. الكلي لكل ذرة. (47)
- الشكل (18.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Se (47)
- الشكل (19.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Se لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA (48)
- الشكل (20.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Tm (48)
- الشكل (21.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Tm لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA (48)
- الشكل (22.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Mg (49)
- الشكل (23.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Mg لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA (49)
- الشكل (24.IV): بيان الطاقة الكلية للمركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ بدلالة حجم الخلية للحالة المغناطيسية و غير المغناطيسية بتقريب GGA (50)
- الشكل (25.IV): الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ و الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة السماحية للمركب $MgEr_2Se_4$ (52)
- الشكل (26.IV): الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ و الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة السماحية للمركب $MgTm_2Se_4$ (53)
- الشكل (27.IV): طيف معامل الامتصاص لـ $MgEr_2Se_4$ (54)
- الشكل (28.IV): طيف معامل الامتصاص لـ $MgTm_2Se_4$ (55)
- الشكل (29.IV): طيف معامل الانكسار لـ $MgEr_2Se_4$ (56)
- الشكل (30.IV): طيف معامل الانكسار لـ $MgTm_2Se_4$ (57)

الشكل(31.IV): طيف فقد طاقة الالكترونية لـ $MgEr_2Se_4$(58)

الشكل (32.III): طيف فقد الطاقة الالكترونية لـ $MgTm_2Se_4$(58)

قائمة الجداول

جدول (1.IV): قيم ثوابت $R_{MT} \times K_{max}$, R_{MT} و k -point لـ MgX_2Se_4 (X=(Er,Tm)) باستعمال تقريب GGA.....(34)

الجدول (2.IV): نتائج لكل من a_0 ثابت الشبكة البلورية، المعامل الداخلي الأيوني u ومعامل الانضغاط B والمشتقة الاولى لمعامل الانضغاط B_p ، وقيمة الطاقة الأساسية E_0 ، قيمة التجريبية a_0(37)

الجدول (5.IV): قيم العزوم المغناطيسية للمركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$(51)

مقدمة عامة

I- مقدمة عامة:

عبرت المواد منذ القدم على مستوى تطور الحضارة الانسانية وكانت بدايات الانسان بالعصر الحجري الحديدي، اليوم ولا شك فيه ميدان فيزياء المواد يلعب دورا هاما وأساسيا وخاصة في مجال التطور التكنولوجي ، حيث يعتمد التقدم التقني إلى حد كبير على تطوير مواد جديدة ذات أداء محسن.

من أهم المواد التي أعطت بعدا آخر للتطور التكنولوجي وتطبيقاته هي المواد السبينية التي عرفت منذ القديم حيث استعملت كمادة أساسية في تصنيع الأحجار الكريمة (المجوهرات) والياقوتات الحمراء السبينية المتواجدة في رمال سيرلانكا و مدغشقر [1].

المواد السبينية (spinel) هي مواد صلبة بلورية معروفة منذ فترة طويلة لدى علماء المعادن والكيميائيين والفيزيائيين المتخصصين في علم المواد الصلبة. تتميز عائلة المواد السبينية بمجموعة من الخصائص التي تجعلها مناسبة لتطبيقات تقنية مختلفة. تشمل هذه الخصائص على نقاط انصهار عالية، قدرة عالية على الانعكاس، صلابة عالية، مقاومة كيميائية في درجات حرارة عالية، فقدان كهربائي منخفض. لذلك، أصبحت المواد السبينية متواجدة بقوة في مجالات صناعية مختلفة، خاصة في التطبيقات التكنولوجية الحديثة مثل الجيوفيزياء والمغناطيسية و الكهروميكانيكية والنقل الفائق والتحفيز وحماية البيئة. وبالتالي، لاقت هذه المواد اهتمامًا كبيرًا في الدراسات التجريبية والنظرية، وأصبحت موضع اهتمام العديد من الباحثين [2].

من بين المواد السبينية التي لفتت اهتمامًا كبيرًا في السنوات الأخيرة، تأتي الشالكوجينيدات السبينية نظرًا للخصائص الإلكترونية والضوئية والمغناطيسية الفريدة التي تتمتع به، فهي تستخدم في مجالات مختلفة مثل تخزين الطاقة والتحفيز والالكترونيات البصرية.... إلخ ، نظرا للتنوع الواسع من الخصائص التي تحتوي عليها هذه المواد، يتم توجيه بحثنا لدراسة بعض الشالكوجينيدات سبينل Spinel chalcogenides المتمثلة في المركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ ، التي أظهرت وعودا فيما يتعلق بمواد الأقطاب لبطاريات الليثيوم-أيون ، وكذلك لخواصها الضوئية ، كما يمكن استعمالها في أجهزة الخلايا الشمسية والتحفيز الضوئي والحساسات . من خلال ضبط التركيب الهيكل البنيوي للمركبين $MgTm_2Se_4$ و $MgEr_2Se_4$ ، الذي يساعدنا لفهم مختلف الخصائص الإلكترونية والضوئية والمغناطيسية، وهذا ما جعلنا نركز دراستنا على هذين المركبين والتي تهدف إلى فهم خصائصهما البنيوية والالكترونية والضوئية، من خلال العمليات الحسابية التي تم اجرائها بواسطة البرنامج الحسابي (WEN2K) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT). ضمن تقريبي المعمم GGA وتقريب mBJ ، بالاعتماد على طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل (FP - LAPW).

تم انجاز بحثنا باتباع الخطوات التالية:

مقدمة عامة: تطرقنا فيها لمفاهيم عاملة حول مواد السبينالية ، وخصائصها .

الفصل الأول: عموميات حول المواد السبينالية، بنيتها، تصنيفها والمواد الشالكوجينيد السبينالية.

الفصل الثاني : تناولنا نظرية دالية الكثافة DFT، بتقريباتها : تقريب الكثافة الموضع LSDA، وتقريب التدرج المعمم GGA و mBJ-GGA.

الفصل الثالث : تم شرح طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل (FP – LAPW)، وكذا تطرقنا لبرنامج WIN2K وتطبيقاته.

الفصل الرابع : الفصل الأخير تناولنا فيه مختلف النتائج ومناقشتها

الخصائص البنيوية والخصائص الالكترونية والخصائص المغناطيسية وكذا الخصائص الضوئية.

خلاصة عامة تضم مختلف ما تطرقنا له.

وفي الأخير ملخص حول البحث يبين مختلف النتائج المتحصل عليها.

الفصل الأول

عموميات حول المواد

السييئالية

I - 1 مركبات المواد السبينية:

أصل كلمة "السبينال": أخذت عائلة المواد السبينية اسمها من اسم المركب $MgAl_2O_4$ المعروف جيدا ضمن عائلة المواد السبينية. إن كلمة "السبينال" مشتقة من الكلمة اللاتينية "سبينا" التي تعني الشوكة و ذلك لاحتواء بلورة $MgAl_2O_4$ على حواف حادة [3].



الشكل(1.I): صورة لمركبات سبينية في شكل مجوهرات [3].

المواد السبينية هي مواد بلورية صلبة ذات الصيغة الكيميائية AB_2X_4 حيث [3]:

A^{2+} كاتيون ثنائي التكافؤ مثل Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn

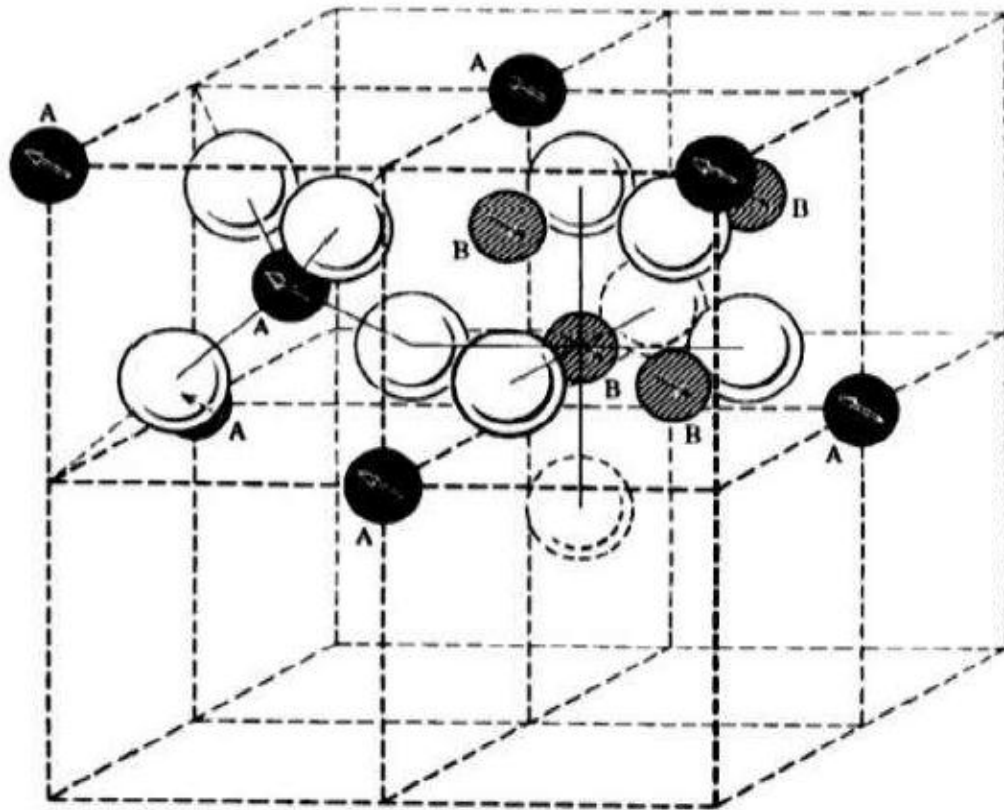
B^{+3} كاتيون ثلاثي التكافؤ مثل Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Fe, Co, Ni

X المخالب (الشالكوجينات) (chalcogen; = O, S, Se, Te)

I-2- البنية البلورية:

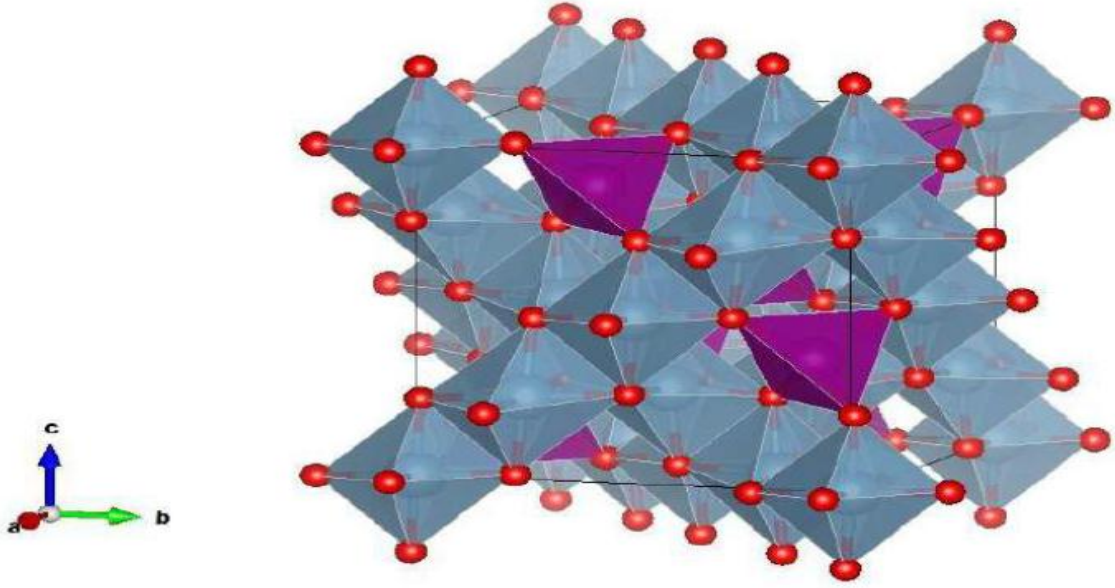
تم تحديد بنية المواد السبينية لأول مرة من طرف براغ (Bragg) في سنة 1915، ونيشيكاي (Nishikawa) في سنة 1915 [4]، تكون للمواد السبينية العادية ذات الصيغة الكيميائية AB_2X_4 تعبئة متراسة و بنية بلورية مكعبة ممرزة الوجوه

($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ و $a=b=c$) ثوابت شبكته البلورية (FCC : Face - centered cubic) الزمرة الفضائية $Fd\bar{3}m$ (رقم 227 في الجداول البلورية)، تحتوي الخلية الأولية للمواد السبينية المكعبة العادية على 8 جزيئات AB_2X_4 ($A_8B_{16}X_{32}$)، 32 أنيون X و 8 كاتيونات A و 16 كاتيون B ، في المواد السبينية المكعبة المثالية، تشغل الكاتيونات A ثمن ($1/8$) الـ 64 فجوة رباعية السطوح، في حين الكاتيونات B تشغل نصف ($1/2$) الـ 32 فجوة ثمانية السطوح، توجد هناك 96 فجوة بين الأنيونات في المواد السبينية العادية المكعبة [4]، يمثل الشكل (2.I) البنية البلورية لخلية أولية للمركبات الصيغة العامة AB_2O_4 أكاسيد السبينال كنموذج للبنية البلورية للمواد السبينية العادية المكعبة.



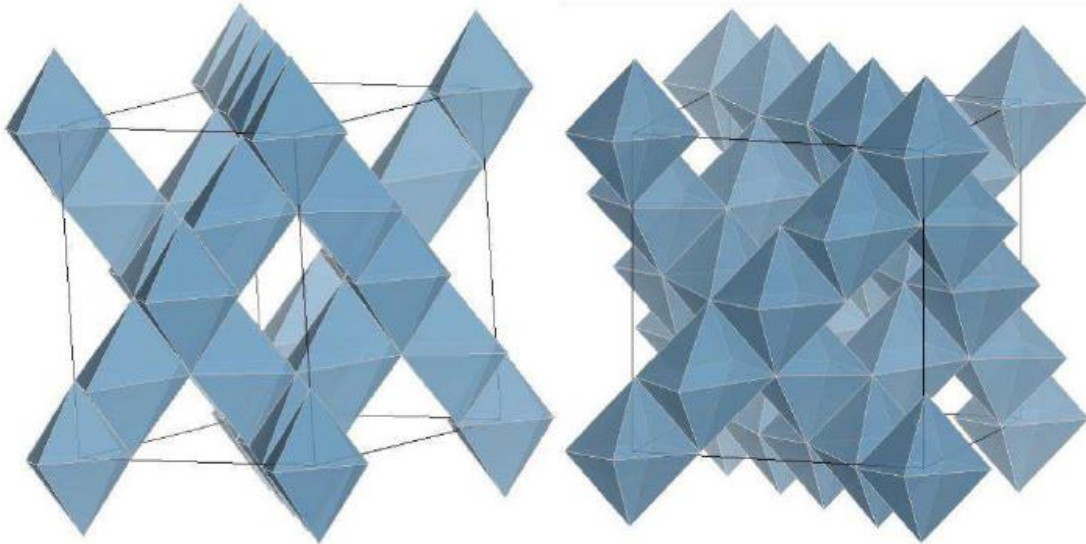
الشكل (2.I) : تمثيل المواقع في بنية السبينال [5].

- تتوضع أيونات الأكسجين O^{2-} بنفس الطريقة في جميع الحواف على رؤوس رباعي الوجوه في المكعب .
- تقع الذرات A وسط كل ثماني سطوح $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ على طول الإتجاه $[111]$.
- تقع المواقع B على ربع قطر ثماني الاسطح بدءا من الرؤوس الثمانية للثماني [5].



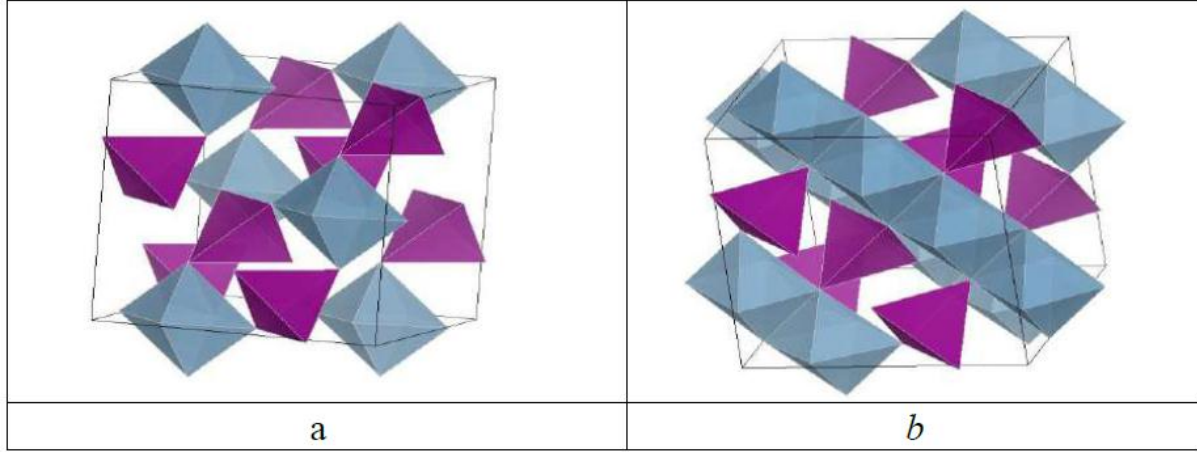
الشكل (3.I): يوضح بنية مركب سبينال [5].

حيث تمثل مواقع رباعية الوجوه باللون البنفسجي ومواقع ثمانية الوجوه موضحة باللون الأزرق وذرات الأكسجين باللون الأحمر ويتم تمثيل الخلية الأولية بالأسود. يتم توجيه روابط O-A في اتجاهات [111]، بينما يتم توجيه روابط B-O يتم توجيهها في الاتجاهات [001]. تم بناء بنية السبينال باستخدام BO_6 ثماني السطوح و AO_4 رباعي السطوح [5].



الشكل (4.I): تمثيل لثماني الأوجه في بنية السبينال [6].

من ناحية أخرى، يتم عزل رباعي السطوح عن بعضها البعض كما هو موضح في الشكل (4.I) (a). يمكن بعد ذلك تلخيص الشبكة الأولية لشبكة السبينال كمجموعة من ثلاثة ثماني ورباعي السطوح بها ذرة أكسجين مشتركة كما هو موضح في الشكل (4.I) (b).

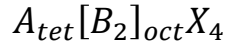


الشكل (4.I): تمثيل بياني رباعي السطوح في بنية السبينال [6].

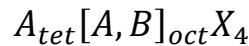
I-3- تصنيف بنية المواد السبينية:

يصنف السبينال استنادا الى توزيع الايونات الى ثلاث انواع [7]:

1- **السبينال العادي:** تتواجد ايونات ثنائية التكافؤ في المواقع الرباعية وايونات ثلاثية التكافؤ في المواقع الثمانية، ويكتب بالصيغة التالية:

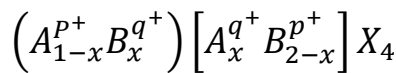


2- **السبينال المعكوس:** في هذا النوع تتوزع ايونات ثلاثية التكافؤ بالتساوي بين المواقع الثمانية والرباعية، بينما ايونات ثنائية التكافؤ تتوزع في المواقع الثمانية فقط ويكتب بالصيغة التالية [7]:



3- السبينال المختلط:

وفي هذا النوع تتوزع الايونات بشكل عشوائي بين المواقع الرباعية والثمانية وتكتب الصيغة العامة بشكل التالي:



$X=0 \rightarrow$ Normal Spinal

$X = 1 \rightarrow$ Inverse Spinal

تناسب المواقع الرباعية الايونات التي نصف قطرها يقع في المجال من 0.58 إلى 0.67 Å

بينما تشغل المواقع الثمانية الايونات التي نصف قطرها يقع في المجال من 0.70 إلى 0.75 Å [7].

4-I- المركبات الشالكوجينات Chalcogene:

الشالكوجينات السبينية هي فئة من المركبات التي تجمع بين الخصائص الهيكلية لمواد السبيل وعناصر الشالكوجين مثل الكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم. يتكون هيكل السبيل من ترتيب أيونات المعدن في شبكة قريبة الحشو المكعبية، مع وجود أيونات الأكسجين في المواقع الرباعية والمواقع الثمانية بين أيونات المعدن. في الشالكوجينات السبينية، يتم استبدال أيونات الأكسجين بأيونات الشالكوجين، مما يؤدي إلى تكوين وخصائص مختلفة مقارنة بالمركبات السبيل التقليدية. تتمتع هذه المواد بخصائص كهربائية وبصرية ومغناطيسية مثيرة للاهتمام، مما يجعلها مفيدة في تطبيقات متنوعة مثل الأجهزة الكهروضوئية والتحفيز الكاتاليتي وتخزين الطاقة.

لقد لاقت الشالكوجينات السبينية اهتمامًا بسبب إمكانياتها في تطبيقات خلايا الطاقة الشمسية والتحفيز الضوئي والاستشعار والبطاريات. يمكن تخصيصها لتحقيق الخصائص المطلوبة من خلال تغيير تركيبة الأيونات المعدنية وعناصر الشالكوجين في الهيكل. تركز الأبحاث في هذا المجال على تصنيع مواد شالكوجينات سبيل جديدة وفهم العلاقة بين الهيكل والخصائص واستكشاف تطبيقاتها المحتملة في مجالات التقنية المختلفة.

قائمة المراجع:

- [1] M. Gunawardene, M. S. Rupashinge, The Elahera Gem Field in Central Sri Lanka, Gems& Gemology, summer, pp.80-95 (1986).
- [2] J.M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J.P. Petit, A.S. Pereira, J.A.H. Jordana, Nature 383 (1996) 401
- [3] P. Garcia Casado, I. Rasines, J. Solid State Chem., **52** (1984) 187
- [4] S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., **8** (1915) 199.
- [5] Hadrris, D.C., Materials for Infrared Windows and Domes SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, (1999).
- [6] Roy, D.W. and J.L. Hastert, Ceram. Eng. Sci. Proc,4 :p. 502-509, (1983).
- [7] الدكتور إبراهيم علي، الدكتور الاعرج، دراسة الخواص البنيوية و الحرارية للفرايت CoZn باستخدام طريقتي IR و TG-DTA ، مجلة جامعة تشرين للبحوث و الدراسات العلمية – سلسلة العلوم الاساسية المجلد (34) العدد (1)، 2012.

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة

Density functional theory

DFT

II-1- مقدمة:

ترتبط الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة بشكل وثيق ببنيتها الإلكترونية. وبالتالي، فإن تحديد البنية الإلكترونية للمواد الصلبة يعتبر هدفاً رئيسياً في مجالات فيزياء وكيمياء المواد الصلبة.

فهم البنية الإلكترونية للمواد ضروري لتفسير النتائج التجريبية والتنبؤ بالخواص الفيزيائية والكيميائية التي لم يتم تحديدها بعد تجريبياً. ومن الممكن الحصول على البنية الإلكترونية للمواد نظرياً عن طريق حل معادلة شرودينغر في إطار نظرية الميكانيكا الكمية.

قد طور الكيميائيون والفيزيائيون النظريون العديد من الطرق والنماذج لحل معادلة شرودينغر للذرات والجزيئات والمواد. تتضمن من بين أهم الطرق هي الطريقة الحسابية التي تعتمد على الطريقة النظرية دالية الكثافة (*Density functional theory (DFT)*) وأساس هذه النظرية هو أن الطاقة الكلية لنظام ما تكون دالية الكثافة الإلكترونية.

- فما هو مبدأ نظرية دالية الكثافة؟

II-2- معادلة شرودينغر للبلورة :

يتم دراسة المادة الصلبة دراسة كمية (كوانتية) لنظام بلوري شبكي ، وذلك انطلاقاً من معادلة شرودينغر التي تصف نظام الجسيمات (أيونات+ الكترونات) المتفاعلة داخل بلورة كالتالي: [1،2]

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.II)$$

ψ دالة الموجة للبلورة .

E طاقة النظام (الطاقة الأساسية للبلورة).

\hat{H} يمثل الهاملتونيان الذي يصف التفاعل الكهروستاتيكي بين الجسيمات (الأنوية و الإلكترونات) داخل البلورة:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad (2.II)$$

حيث أن:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{الطاقة الحركية للإلكترونات})$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{الطاقة الحركية للأنوية})$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{التفاعل المتبادل إلكترون-إلكترون})$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-نواة})$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-إلكترون})$$

m : كتلة الإلكترون الحر.

e : الشحنة العنصرية.

M : كتلة النواة وتساوي من 10^3 إلى 10^4 من كتلة الإلكترون m .

\vec{r}_i و \vec{r}_j : متجهها موضعي للإلكترونين (i) و (j)، على الترتيب.

\vec{R}_k و \vec{R}_l : متجهها موضعي للنواتين (k) و (l)، على الترتيب.

Z_k و Z_l : العدد الذري للنواتين (k) و (l)، على الترتيب. [2,3]

تحتوي معادلة شرودينغر لـ N ذرة على $3(Z+1)N$ متغيراً، حيث لكل 1cm^3 من البلورة الصلبة حوالي 5×10^{22} ذرة وبوضع $Z=14$ فإن عدد المتغيرات سيكون مساوياً 2×10^{24} متغيراً مجهولاً تقريباً [4]، وفي هذه الحالة فمعادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، ولا يوجد أي طريقة عامة في ميكانيك الكم الحديث تسمح بإيجاد حل لهذه المسألة التي تحتوي على العدد الكبير من الجسيمات لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة، حيث نذكر منها كالتالي [1,10]:

3-II- تقريب بورن-ابنهايمر Born –Oppenheimer Approximation

كتلة النواة أثقل بكثير من كتلة الإلكترون (حيث كتلة النواة M تساوي تقريباً 10^3 إلى 10^4 من كتلة

الإلكترون m) وهذا ما يجعل أن حركة الإلكترون أسرع بكثير من حركة الأنوية، وبذلك فالتقريب الأولي

يعتمد على اعتبار حركة الأنوية ثابتة عند دراسة حركة الإلكترونات [5] وبالتالي يمكن إهمال الطاقة الحركية

للأنوية T_N ويؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها (V_{N-N}) كثابت، وبالتالي تبسط المعادلة (2-I) على النحو التالي:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e + \hat{V}_{N-N} \quad (3-II)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (4-II)$$

حيث \hat{H}_e هو الهاملتونيان الإلكتروني. ينحصر المشكل الآن في البحث عن القيم والدوال الذاتية من أجل الإلكترونات، أي حل المعادلة التالية:

$$H_e \varphi = E \varphi \quad (5-II)$$

بفضل تقريب بورن-ابنهايمر تم تبسيط المسألة من جملة $(Z+1)N$ جسيما إلى مسألة ZN جسيما و لكن تبقى حل المعادلة (5-I) غير ممكن لا تحليليا و لا رقميا. لقد طورت العديد من الطرق من أجل حل ، معادلة شرودينغر متعددة الإلكترونات نذكر منها طريقة هارترتي (Hartree)، هاتري-فوك (Hartree-Fock) و نظرية دالية الكثافة. سنكتفي هنا بإعطاء المبادئ الأساسية لنظرية دالية الكثافة التي تم استعمالها في دراسة موضوع مذكرتنا. [10،1]

4-II- نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory

تقوم نظرية الكثافة على أن الإلكترونات هي جسيمات لا يمكن فصلها ولا يمكن تمييزها ، وهذا ما يبينه الواقع حيث لا يمكن توطين أي تحديد موضع الإلكترون كجسيم فردي، والنظر إلى الإلكترونات في شكل جماعي (سحابة إلكترونية) وهو ما يمكن من تقدير احتمال وجود الإلكترون في عنصر من الحجم وهذا ما يعرف بكثافة الإلكترون (ρ).

ظهرت الفكرة الأساسية لنظرية دالية الكثافة (DFT) عام 1927 على يد العالمان توماس وفارمي (Thomas and Fermi) [6،7] اللذان أثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية للكثافة الإلكترونية. لقد تم تطوير الـ DFT على مرحلتين:

- نظرية هوهنبارغ و كوهن (Hohenberg and Kohn)، عام 1964 [8].

- معادلات كوهن و شام (Kohn –Sham equations)، عام 1965 [9]. قد تم منح كوهن جائزة نوبل عام 1998 لمساهماتها في تطوير الـ DFT .

5-II- نظريتي هنبارغ و كوهن Theorems of Hohenberg and Kohn

تستند نظرية هنبارغ و كوهن التي طورت نظرية دالية الكثافة على مبدئين او نظريتين تم شرحها بالتفصيل في مقال لهما سنة 1964 حيث نلخص مضمونهما في مايلي [8]:

النظرية الأولى: التي تقوم على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كموون خارجي (كموون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ [10،1].

$$E = E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

والنظرية الثانية: تم فيها برهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات.

ليكن H هاملتونيان الجملة الإلكترونية داخل كمون خارجي V_{ext} ، فإن الطاقة الكلية للحالة الأساسية للجملة تعطى كالتالي [1]:

$$H(p) = E_{vext}(p) \quad (7-II)$$

$$E_{vext}(p) = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

حيث T و V تمثلان الطاقة الحركية وكمون التفاعل على الترتيب [10].

$$E_{vext}(p) = F_{HK}(p) + \int P(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$F_{HK}(p) = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle$$

حيث:

$$F_{HK}(p) = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle$$
 هي دالية هوهنبارغ وكوهن في نظام متعدد الإلكترونات.

$E_{vext}(p)$: هي الطاقة الكلية لـ N جسيمة متفاعلة في وجود الكمون الخارجي V_{ext} و التي تعطي القيمة الصغرى للطاقة الكلية المقابلة لكثافة الحالة الأساسية أي الطاقة الكلية للحالة الأساسية [1].

6-II- معادلات كوهن-شام Kohn – Sham equations

نشرت معادلات كوهن و شام في عام 1965 [9]، تقدم معادلات كوهن وشام طريقة عملية لحساب الكثافة الإلكترونية و الطاقة الكلية لجملة من الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها داخل كمون خارجي. تركز هذه الطريقة على فكرة تحويل مسألة جملة الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها بوجود كمون خارجي ثابت إلى مسألة جملة إلكترونات غير متفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في كمون فعال. يتضمن الكمون الفعال الكمون الخارجي وتأثير بقية الإلكترونات على الإلكترون المعبر. لقد بين كوهن وشام أنها يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية $\rho(\vec{r})$ لجملة متكونة من N إلكترونات متفاعلا بوجود كمون خارجي $V_{ext}(\vec{r})$ باستعمال العلاقة:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (10-II)$$

حيث $\phi_i(\vec{r})$ هي دوال الذاتية لهاملتونيان كوهن-شام \hat{H}_{KS} :

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = (\hat{T}_O + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext}) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (11-II)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_O + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext}$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext}$$

حيث:

\hat{T}_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات غير المتفاعلة (Kinetic energy of the non-interacting electrons)

V_H : كمون هارترتي (Hartree potential)

V_{XC} : دالية كمون تبادل-ارتباط (Exchange - correlation potential functional)

ϵ_i : القيمة الذاتية المقابلة للدالة الذاتية $\phi_i(\vec{r})$ [1].

5-II- حل معادلات كوهن-شام Solving Kohn - Sham equations

حل معادلات كوهن-شام يتطلب منا اختيار الأساس ϕ_p^b والتعبير عن دالة الموجة ϕ_m بالشكل التالي:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^p C_p^m \phi_p^b \quad (12 - II)$$

بحيث أن C_p^m هي معاملات النشر لدالة الموجة.

يختصر حلول معادلات كوهن و شام في إيجاد المعاملات C_p^m [1].

عمليا لحساب المعاملات C_p^m يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية بحيث:

يمكننا صياغة نظرية كوهن وشام كما يلي: كثافة الحالة الأساسية $\rho(\vec{r})$ في نظام متعدد الإلكترونات (N -

electron system) هي $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r})$ حيث:

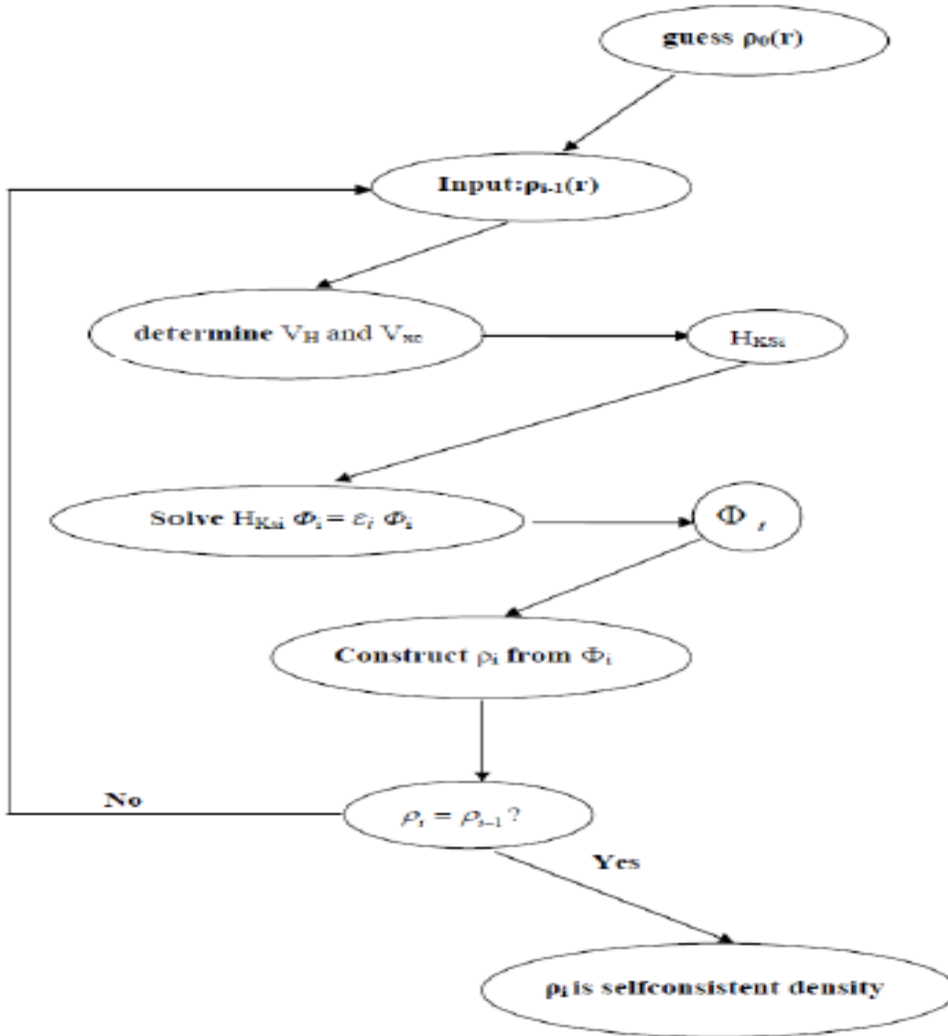
$\phi_i(\vec{r})$ هي حلول معادلة كوهن-شام المقابلة لـ N أدنى قيمة ذاتية:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (13-II)$$

يعتمد كل من مؤثر هارترتي \hat{V}_H و مؤثر تبادل-ارتباط \hat{V}_{XC} على دالية الكثافة الإلكترونية $\rho(\vec{r})$ ، والتي بدورها تتعلق بـ $\phi_i(\vec{r})$ ، وهذه الأخيرة هي المجهول الذي نبحث عنه هذا يعني أننا أمام مسألة تماسك ذاتي (self-consistency) نحتاج لحل المعادلة (13-I) إلى طريقة الدورات التكرارية، نقوم أولاً بإدخال قيمة تخمينية للكثافة الابتدائية ρ^0 والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^1 . بحل المعادلة (13-I) نحصل على ϕ_i^1 والتي بواسطتها يمكن حساب الكثافة الإلكترونية $\rho^1(\vec{r})$ والتي تكون في أغلب الحالات تختلف عن الكثافة الابتدائية ρ^0 [1].

ندخل الكثافة الجديدة $\rho^1(\vec{r})$ والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^2 .

تحسب الكثافة $\rho^2(\vec{r})$ بعد حساب $\phi_i^2(\vec{r})$. وهكذا في كل مرة ندخل الكثافة الجديدة المتحصل عليها ونحسب دالة الموجة ونواصل العملية حتى الوصول إلى قيمة $\rho^f(\vec{r})$ تحقق التقارب المحدد والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^f . يبين الشكل 1.II مخطط دورة لحساب التماسك الذاتي [1].



الشكل (1-II): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT. [1]

6-II- تقريب كثافة الموضع LDA:

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعياً متجانساً [11]

بحيث تعطى طاقة تبادل -إرتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (14-I)$$

و باستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل-ارتباط بـ:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (15-II)$$

مع العلم أن طاقة تبادل -إرتباط تقسم إلى قسمين.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (16-II)$$

طاقة تبادل هي: $\varepsilon_x = -0.4582/r_s$ ، وذلك باستخدام الوحدات الذرية و $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$

$$\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$$

طاقة إرتباط هي:

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (17-II)$$

6-II- تقريب التدرج المعمم GGA (Approximation du gradient generalize):

تصححات LDA المستخدم حاليًا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\rho \nabla(r)$ [13:12]، 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 -إرتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3 \quad (18-II)$$

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

7-II- تقريب LSDA+U :

في كثير من الأنظمة التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة المعدنية ، أثبات عدم نجاح تقريب LSDA في وصف الخصائص الإلكترونية , تقريب LSDA+U نجح في وصف و معالجة الأنظمة الإلكترونية في حالة الترتيبات الخطية الطويلة.

كما تم وبنجاح معالجة وتحديد بعض الخصائص مثل المانع الطاقى , العزم المغناطيسي و معامل التبادل بين الذرات [14].

هذه التقريب يركز بالعمل على نظامين منفصلين:

النظام الأولى يركز على مساهمة السويان الطاقيان F, d والتفاعل الكولومبي باين المدارات $d-d$ الموصوفة في نموذج هيرباد [15]، والمعرفة بالحد: $\frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j$ النظام الثاني يركز على مساهمة الإلكترونات المستقلة للسويان الطاقيان p, s و الموصوفة في نموذج المدارات المستقلة كمون الإلكترون المنفرد.

وتعطي دالية الطاقة الكلية بـ:

$$E^{LSDA+U} = E^{LDA} - \frac{UN(N-1)}{2} + \frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (19 - II)$$

الحد الأول يصف الكترونات السويان p, s و المحصلة عنها في **LDA**، الحد الثاني يصف التصحيحات في التفاعل الكولومبي للمدارات **d-d** و المعلنة في نموذج هيبارد، هو التفاعل بين النظامين.

n_i الكترونات السوي الطاقى **d**.

U يمثل طاقة الفصل بين مدارات السفلية و العلوية لهيبارد.

8-II- تقريب **GGA+U**:

وهي تقريبات موضوعة أساسا لمعالجة الأنظمة التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة [16]، أي بمعنى الأنظمة المحتواة التفاعل الكولومبي بين مدارات **d** و **F** وذلك بإضافة حد هيبارد وتعطى الطاقة بـ:

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \left(\frac{\bar{U}}{2} - \frac{\bar{J}}{2} \right) \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_m n_{m,\sigma}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{m,m'} n_{m,m'}^{\sigma} n_{m,m}^{\sigma} \right) \right] \quad (20-II)$$

\bar{U} و \bar{J} هما مقلوب العناصر المصفوفية لتفاعل الكولومبي.

n المصفوفة الخاصة بالمدارات المشغولة لسوي الطاقى **3d**.

m, m' تأخذ القيم $-2, -1, 0, 1, 2$ تشير لمختلف المدارات **d**.

$\sigma = \{1; -1\}$ تشير إلى حالات السبين.

9-II-تقريب (Modified Becke-Johnson Generalized Gradient Approximation) mBJ-GGA

تم تطويره من قبل جيه موريشتي وجيه كوتشاريس في عام 2009، يهدف إلى تصحيح عيوب تقريب GGA في حساب الخصائص الالكترونية. يتميز تقريب mBJ-GGA بتقدير أفضل للفجوة الالكترونية، فهو يعتبر خطوة إضافة في تحسين تقريبات الكثافة الوظيفية والحصول على نتائج أكثر دقة للمواد الصلبة والجزيئات.

قائمة المراجع :

- [1] دكتور علالي جمال ، شهادة الدكتوراه في العلوم ، جامعة سطيف: " مساهمة في دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، الضوئية، المرنة (SnX2O4 (X = Mg, Zn, Cd) و الترموديناميكية للمواد السببالية" ، القسم النظري الفصل الأول، 2017.
- [2] **ZAHIA AYAT.**, thèse de magister, université d'Ouargla 2006.
- [3] **E. SHRODINGER.** Ann. Physik, , (1926).
- [4] P. Kiréev, *la physique des semi-conducteurs* (Edition Mir, Moscou (1979))
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys .87 (1927) 457.
- [6] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [7] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133
- [10] دكتور بري السعدي, شهادة الدكتوراه في العلوم ، جامعة سطيف اطروحة " مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل X2GdIn(X= Au, Ag, Cu) ، 2013 .
- [11] 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
- [12] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [13] .G. Ökhan, G. Ökoğlu, Physica B 405 (2010) 2162–2165
- [14] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943; V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929.

الفصل الثالث

طريقة الأمواج المستوية المزادة
خطيا

*Full-Potential Linearized
Augmented Plane*

III-1- مقدمة:

تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة. لقد بُنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي و التي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل

(Full-Potential Linearized Augmented PlaneWave (FP-LAPW))

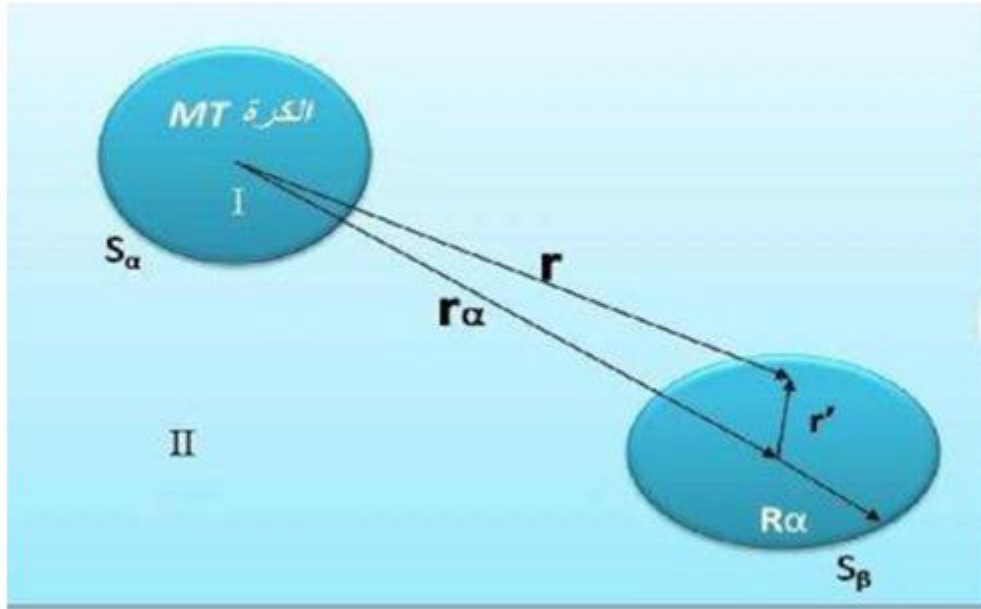
والتي تم استعمالها في دراستنا الحالية [1].

III-2- طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW :

1- طريقة الأمواج المستوية (APW):

اقترح سلتر في سنة 1937 [2]، طريقة الموجة المستوية المزادة (APW) من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودينغر لإلكترون واحد، تعتمد هذه الطريقة على مبدأ أن الإلكترونات القريبة من النواة (الإلكترونات القلبية) تتصرف تصرف النواة بينما الإلكترونات البعيدة نسبياً تتصرف مثل الإلكترونات الحرة [3].

ووفقاً لهذا المبدأ تقسم خلية الوحدة لمنطقتين الشكل (1.III.) [3]:



الشكل (1.III.): كمون MT [3].

- 1- المنطقة I : تشمل كل من الأنوية والالكترونات شديدة الارتباط بها، تشغلها كرات غير متداخلة فيما بينها تسمى كرات ميفينتن (MT) (كل ذرة α تحيط بها كرة نصف قطر R_α).
- 2- المنطقة II (المنطقة البينية) : تشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية. تعطى عبارة وحيدة الموجة:

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

C_G : الدالة التوافقية الكروية.

Ω : يمثل حجم الخلية الموحدة.

A_{lm} و Y_{lm} : معاملات النشر [3].

وفي الأخير حلول معادلة شرودينغر تكون كالتالي:

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

E_l : تمثل الطاقة الخطية.

$V(r)$: يمثل الكمون داخل الكرة [3].

2- طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا (LAPW):

طور العالم أندرسون طريقة LAPW لتحسين طريقة APW [4]، الخاصة بالعالم سلتر،

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

واشتقاقها $\dot{U}_l(r)\dot{Y}_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة E_l ، الدالة $U_l(r)Y_{lm}(r)$ تخضع لشروط التالية:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = r u_l(r) \dots\dots\dots (3.III)$$

في حالة اللانسيبية الدوال الشعاعية $U_l(r)$ و $\dot{U}_l(r)$ تكون مضمونة الاستمرارية أي مستمرة مع الموجة المستوية في المنطقة البينية، إذن تصبح دالة الموجة المستوية المتزايدة أساسية للطريقة FP-LAPW. وتعطى عبارة دالة أساسية كالتالي:

$$\phi(\vec{r}) \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_{lm}(\vec{r}) + B_{lm} \dot{u}_{lm}(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \dots\dots\dots (4.III)$$

الدوال $LAPW_S$ هي عبارة عن موجة مستوية في المنطقة البينية مثل طريقة APW، الدالة القطرية $U_{lm}(\vec{r})$ يمكن نشرها باستعمال نشر تايلور لاجاد الطاقة E_l المجاور لها.

$$u_l(E, r) = u_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{u}_l(E_l, r) + O(E - E_l)^2 \dots\dots\dots (5.III)$$

حيث $O(E - E_l)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي. [3]

3- طريقة FP-LAW:

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW [5]، هي عبارة عن دمج LAPW والكمون الكامل FP وكثافة الشحنات الالكترونية، بدون أي تقريب داخل الكرة MT. باستعمال سلاسل فوري في المنطقة البينية تنشر المعادلة بدالة توافقية داخل الكرة MT:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < r_\alpha \\ \sum_k V_k e^{i\vec{k}\vec{r}} & r > r_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (6.III)$$

للتعبير عن تطور كثافة الشحن (ρ) يكون بنفس الطريقة باستبدال $V \rightarrow \rho$:

$$V(\vec{\rho}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < r_\alpha \\ \sum_k \rho_k e^{i\vec{k}\vec{r}} & r > r_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (7.III)$$

III-3- برنامج WIEN2K:

هو برنامج حسابي يسمح بدراسة خواص البلورات تم تطويره في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية في فيينا من طرف Blaha ومساعدوه Schwartz, Luizz [6]، كتب بلغة الفورتون (FORTRAN)، يعمل وفقا لنظام UNIX، تم تطبيقه على مشاكل كبيرة مثل تدرج المجال الكهربائي [7]، أنظمة التوصيل الفائقة لدرجات الحرارة العالية والمعادن [8]، أسطح المعادن الانتقالية [9]، أكاسيد غير مغناطيسية [10] وحتى جزيئات [11]. يعتمد WIEN2K على نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW). فهو يحتوي على مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة التي تعمل على إجراء عمليات حسابية للبنية الالكترونية تتبع الخطوات التالية [6]:

أ- تحضير ملف البنية (case. Struct):

يتم إعداد بنية الملف case. Struct الذي يحوي على جميع معلومات المتعلقة بالبنية البلورية مثل الزمر الفضائية، مواقع الذرات، ثابت الشبكة البلورية ونصف قطر الكرة MT [3].

ب- برنامج الإعداد (Initialisation):

- **NN**: يحدد هذا البرنامج المسافة بين الجدار الأقرب لذرات كما يساعد في إيجاد أقطار الذرات.
- **SGROUP**: هو برنامج المجموعة الفضائية يحدد الزمر الفضائية للبنية المدروسة.
- **LASTART**: برنامج يحدد الكثافة الذرية وكيفية التعامل مع المدارات المختلفة في حساب عصابات الطاقة.
- **SYMMETRY**: يولد عمليات التناظر في الجملة ويحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات، يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة دوران الموضعي
- **KGEN**: يولد الشبكة K في منطقة بريليون الأولى
- **DSTART**: يولد الكثافة الأولية انطلاقا لدورة SCF الناتجة من الكثافة الذرية والمولدة من LASTART [3].

ت- إعداد دورة SCF :

يتم في هذه المرحلة حساب طاقة والكثافة الالكترونية للحالة الأساسية باستعمال البرامج الفرعية.

LAPW₀: يولد كمون بواسون انطلاقا من الكثافة.

LAPW₁: حساب عصابة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

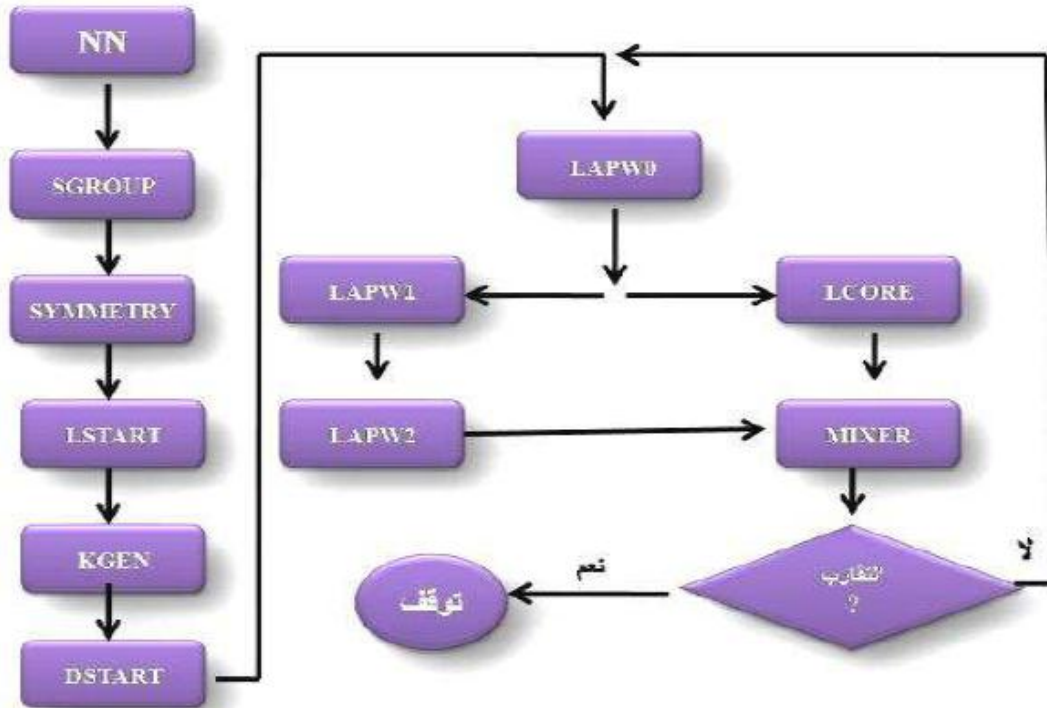
LAPW₂: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE: حساب الحالات والكثافة القلبية.

MIXER: يمزج الكثافة الداخلية والخارجية.

III - 4 -- استخدامات برنامج WIEN2K

- ✓ حساب عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فيرمي.
- ✓ تحديد الخصائص المغناطيسية، البصرية، المرنة.....
- ✓ ايجاد الكثافة الالكترونية وكثافة سبين وعوامل البنية للأشعة السينية.
- ✓ معرفة حول الطاقة الاجمالية، القوى النووية، هندسة توازن الذرات في الفضاء.
- ✓ تحديد طاقة انبعاث وامتصاص الأشعة السينية RX.
- ✓ تدرج الحقل الكهربائي [3].



الشكل (2.III): بنية برنامج WIEN2K [3].

- [1] دكتور علالي جمال ، شهادة الدكتوراه في العلوم ، جامعة سطيف: " مساهمة في دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، الضوئية، المرنة (X = Mg, Zn, Cd) و الترموديناميكية للمواد السببالية" ، القسم النظري الفصل الأول، 2017.
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [3] غرياني نجمة و فرجاني ساسية، مذكرة مكملة لنيل شهادة ماستر اكايمي جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، " دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية عن طريقة المحاكاة العددية للمركب $CuCr_2Se_4$ في الطور المكعب" 2022.
- [4] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett.42, (1979) 662-665.
- [5] O. K . Andersen, Phys. Rev. B 12,3060 (1975).
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H Madsen, D.Kvasnicka and J.Luitz, WIEN2K , anaugmented plane – wave +local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz) Schwarz , Techn .UniversitatWienna, Austria) , 2001.ISBN 3-9501031 -1-2.
- [7] k. Schwar Z, C. Ambrosch-Draxl , and P.Blaha , Phys . Rev. B 42 , 2051 (1990).
- [8] B. Winkler, P .Blaha and K .Schwarz , Am . Mineralogist 81, 545 (1996).
- [9] B. Kohler, P. Ruggerone , S. Wike ,and M .Scheffler ,Phys .ReV . lett .74,1387 (1995).
- [10] X.-G. Wang ,W. Weiss ,Sh . k.Shaikrut dinov , M .Ritter , M .Petersen , F.Wagner, R. Schlgl , and M .Scheffler , Phys .Rev . Lett .81.1038 (1998).
- [11] B . Kohler , S.Wilke , M .Scheffler , R . Kouba and C .Ambrosh – Draxl ,Comp .Phys.Commun 94 ,31 (1996).

الفصل الرابع

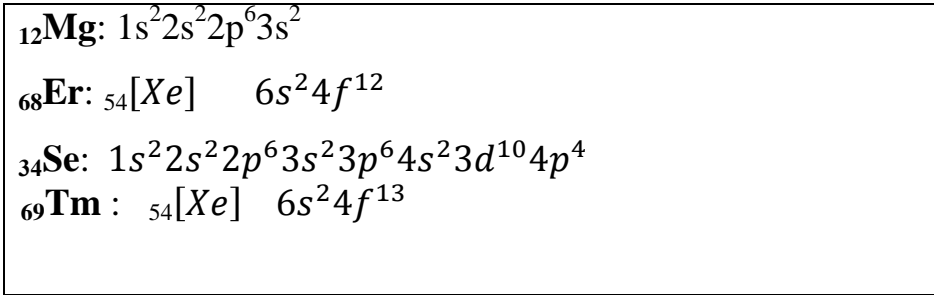
النتائج والمناقشة

IV-1- مقدمة:

في هذا الفصل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية، المغناطيسية، و الضوئية للمركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ استخدمنا طريقة الموجة المستوية المزاة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) والمدمجة في برنامج Wien2k، وتم إجراء هذه الحسابات في اطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT)، حيث أنه لحساب كمون تبادل – ارتباط استخدمنا التقريبات التالية: تقريب كثافة الموضع (LSDA) تقريبات GGA، و EV-GGA و mBJ لأنها الاحسن لوصف المركبات التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الترابية النادرة.

IV-2- الخصائص البنيوية :

يعطى التوزيع الالكتروني للعناصر الكيميائية على الشكل التالي:



تم اختيار أنصاف أقطار كرة R_{MT} ، وتم انتقاء اختياري للنقاط الخاصة K_{point} ، $R_{MT} \times K_{max}$ ، وذلك حسب تقريب GGA، كما يوضحة الجدول (1.IV)

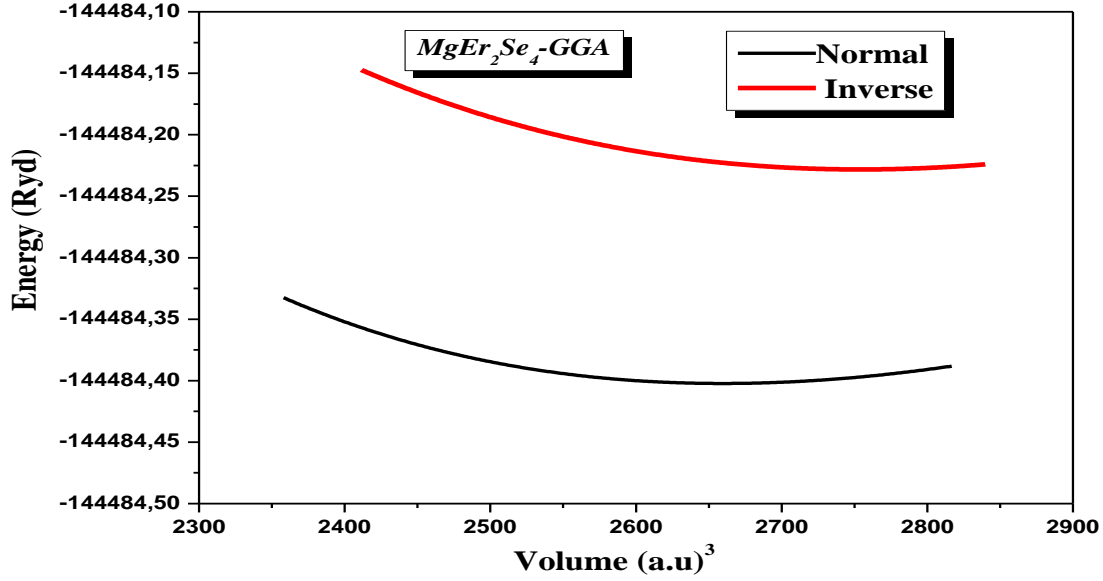
type-I	$R_{MT} \times K_{max}$	$R_{MT}(Co)$	$R_{MT}(X)$	$R_{MT}(S)$	k-point
$MgEr_2Se_4$	8,5	2.3300	2.5000	Se 2.5000	1000
$MgTm_2Se_4$	8,5	2.3200	2.5000	2.5000	1000

جدول (1.IV): قيم ثوابت R_{MT} ، $R_{MT} \times K_{max}$ و k-point لـ MgX_2Se_4 (X=(Er,Tm)) باستعمال تقريب GGA.

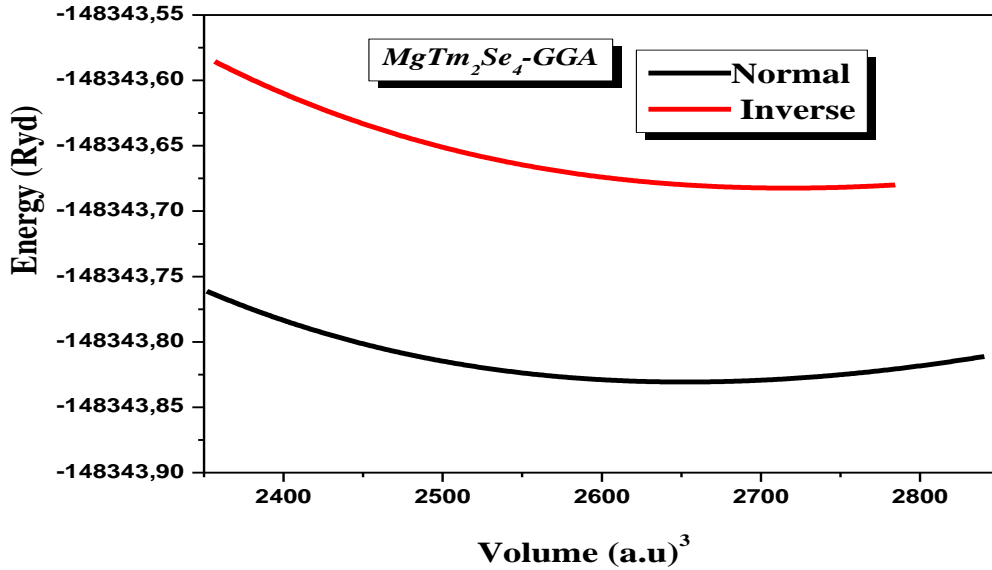
أ- وصف التركيبة البنيوية البلورية للمركبين:

• لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركبين $MgTm_2Se_4$ و $MgEr_2Se_4$ باستعمال تقريب GGA، كما يوضحه الشكلين (1.IV) و الشكل (2.IV) حيث:

تبين حسب طاقة الاستقرار الأدنى أن كلا المركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ يكونان أكثر استقرارا في حالة البنية العادية.



الشكل (1.IV): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم الخلية لمركب $MgEr_2Se_4$ بواسطة GGA.



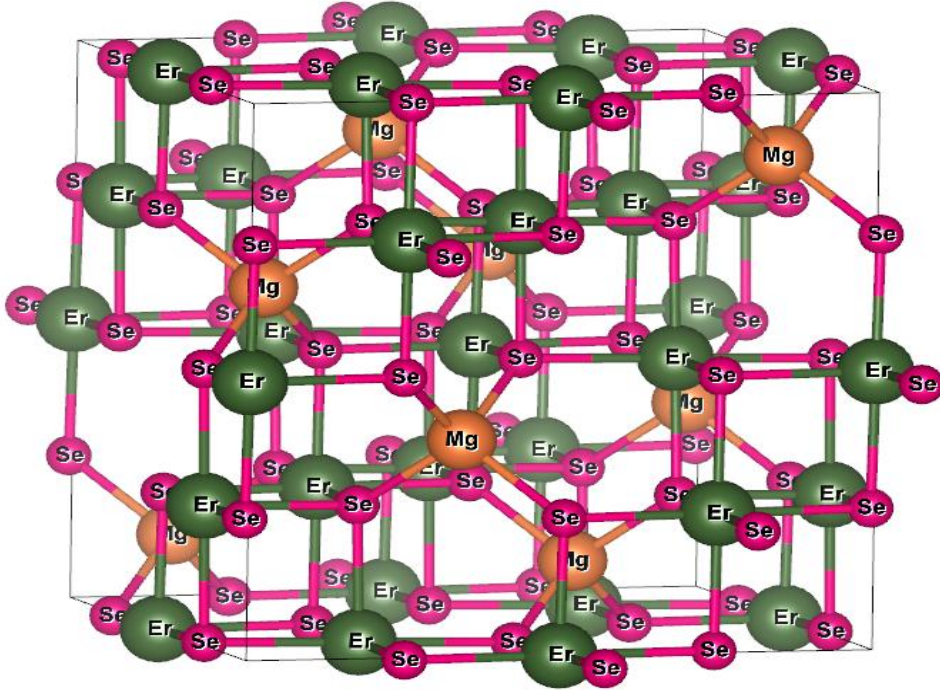
الشكل (2.IV): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم الخلية لمركب $MgTm_2Se_4$ بواسطة GGA.

- حسب معالجة المعلومات بواسطة برمجية Vesta يتبلور كلا المركبين $MgTm_2Se_4$ و $MgEr_2Se_4$ وفق بنية مكعبة ممرزة الوجوه ضمن مجموعة الفضاء $(227)F\bar{d}3m$ (CFC) عند درجة الحرارة الغرفة.

➤ المركب $MgEr_2Se_4$:

الشكل (3.IV) يوضح البنية البلورية لمركب $MgEr_2Se_4$ حيث :

- تحتوي خلية الوحدة 56 ذرة منها 8 ذرة من المغنزيوم Mg موضوعة في احداثيات $(1/2, 1/2, 1/2)$ و 16 ذرات Er الإربيوم موضوعة في المواضع $(1/8, 1/8, 1/8)$ وكذا 32 ذرات Se سليليوم تتموضع في الاحداثيات $(0.25, 0.25, 0.25)$

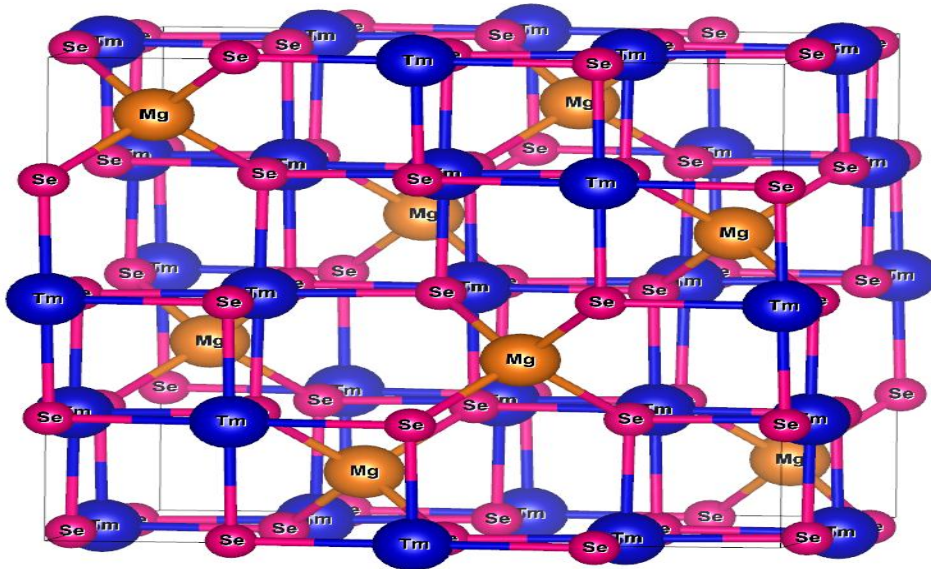


الشكل (3.IV) يوضح البنية البلورية لمركب $MgEr_2Se_4$

➤ المركب $MgEr_2Tm_4$:

الشكل (4.IV) يوضح البنية البلورية لمركب $MgTm_2Se_4$ حيث :

تحتوي خلية الوحدة 56 ذرة منها 8 ذرة من المغنزيوم Mg موضوعة في احداثيات $(1/2, 1/2, 1/2)$ و 16 ذرات Tm تليوم موضوعة في المواضع $(1/8, 1/8, 1/8)$ وكذا 32 ذرات Se سلينيوم تتموضع في الاحداثيات $(0.25, 0.25, 0.25)$.



الشكل (4.IV) يوضح البنية البلورية لمركب $MgTm_2Se_4$.

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 B_p كما يوضحه الجدول (2.IV)

حيث تبين أن معظم النتائج المتحصل عليها كانت جيدة مقارنة مع القيم التجريبية

التجريبي a_0 [9]	E_0	$u(\text{anion})$	B_p	$B(\text{GPa})$	a_0
11.5207	-144484.402291	0.25409030	3.9737	49.0053	11.6382
11.48493	-148343.830674	0.25399641	4.2337	48.4013	11.6276

الجدول (2.IV): نتائج لكل من a_0 ثابت الشبكة البلورية، المعامل الداخلي الأيوني u ومعامل الانضغاط B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط B_p ، وقيمة الطاقة الأساسية E_0 ، قيمة التجريبية a_0 .

تبين نتائج الجدول (2.IV) أن قيمة ثابت الشبكة البلورية a_0 متقاربة إلى حد كبير للنتائج التجريبية ، أما بالنسبة لقيم كل من المعامل الداخلي الأيوني u ومعامل الانضغاط B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط B_p للمركبين MgEr_2Se_4 و MgTm_2Se_4 لم تثبت الدراسات لحد الآن القيام بتجارب على هذين المركبين، مما تأخذ نتائجنا كمرجع للدراسات القادمة.

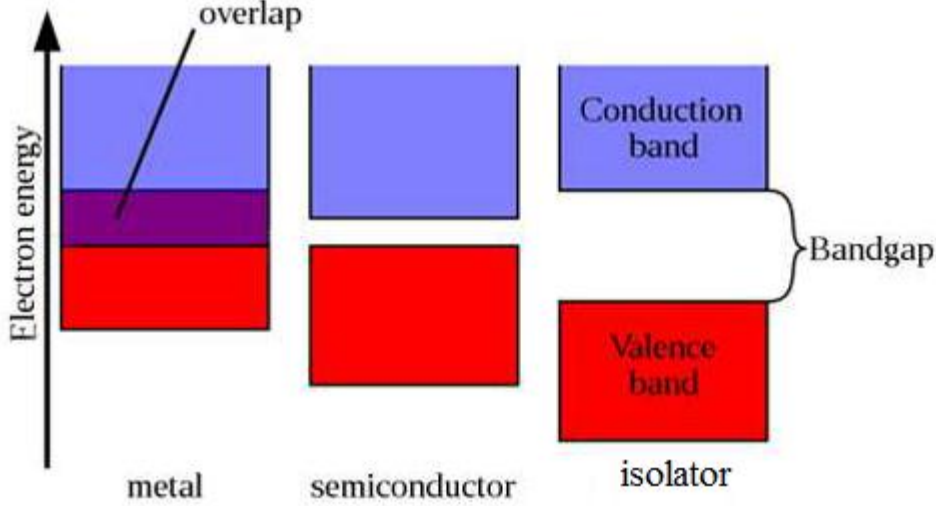
3-IV- الخصائص الإلكترونية:

دراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات تسمح بتحديد ماهية المركب سواء كان عازلا أو ناقل أو نصف ناقل، وكذلك تحديد الروابط بين ذراته وذلك للفهم الجيد للخصائص الفيزيائية للجسم . من أجل فهم جيد للخواص الإلكترونية قمنا بتحليل البنية الإلكترونية لكلا المركبين MgEr_2Se_4 و MgTm_2Se_4 . الذي يتطلب فهم البنية الإلكترونية للمادة وعصابات الطاقة الإلكترونية و كثافة الحالة الكلية (TDOS) وكثافة الحالات الجزئية (PDOS)، والتي تعتبر مهمة لتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين الذرات المختلفة لهذين المركبين.

1- عصابات الطاقة:

هي نمذجة لقيم الطاقة التي يمكن أن يتخذها الإلكترون داخل المواد الصلبة، تشكل هذه القيم عصابات الطاقة وتنقسم إلى نوعين عصابات طاقة مسموحة (متداخلة overlap)، عصابات التكافؤ valance band وعصابات التوصيل conduction bands وأخرى ممنوعة وبواسطة عرض

العصابة الممنوعة bandgap تقوم بتصنيف المواد إلى ناقل (معدني) metal أو شبه ناقل semiconductor أو عازل isolator كما يوضحه الشكل (5.IV) [1].

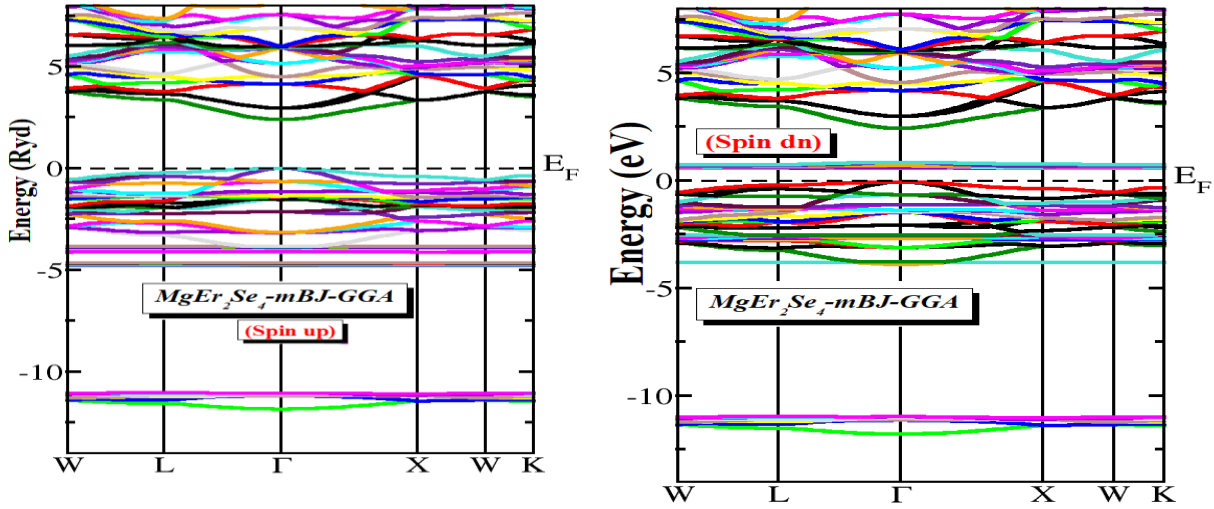


الشكل (5.IV): حزم الطاقة والإلكترونات في أنواع مختلفة من المواد: العازل وشبه الموصل والموصل، وظهور مستوى فيرمي في كل منها [2].

سنقوم بعرض ومناقشة الخصائص الإلكترونية لكل من $MgEr_2Tm_4$ و $MgEr_2Se_4$ باستعمال تقريب (GGA و mBJ)، من أجل تحديد الطبيعة الإلكترونية ولدراسة الطبيعة الإلكترونية لهذين المركبين قمنا بتحديد مساهمته من كل المدارات الإلكترونية للذرات المشكلة لهذا المركب في المجال الطاقوي المحصور بين -V10 إلى V5 باستخدام برنامج المحاكاة

أ- المركب $MgEr_2Se_4$:

الشكل (6.IV): يوضح عصابات الطاقة في النقاط عالية التناظر في المنطقة بريلوان لالكترونات ذات spin up و spin down للمركب $MgEr_2Se_4$.



الشكل (6.IV): يوضح عصابات الطاقة في النقاط عالية التناظر في المنطقة بريلووان

للكترولونات ذات spin up و spin down للمركب $MgEr_2Se_4$ باستعمال تقريب mBJ - GGA.

نلاحظ من خلال بنية عصابة الطاقة التي تحصلنا عليها بتقريب mBJ -GGA في الشكل (6.IV) وكذلك حسب نتائج الموجودة وجود مانع طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل تقعان في نقطة التناظر لمنطقة بريليون للمركب $MgEr_2Se_4$ ، إذ يمكن تصنيف المركب $MgEr_2Se_4$ كنصف ناقل، غير أننا نلاحظ وجود اختلاف في قيمة منطقة المانع الطاقي band Gap ، في كل من حالتي السبين حيث نجد :

حالة السبين up : 2.4259ev .

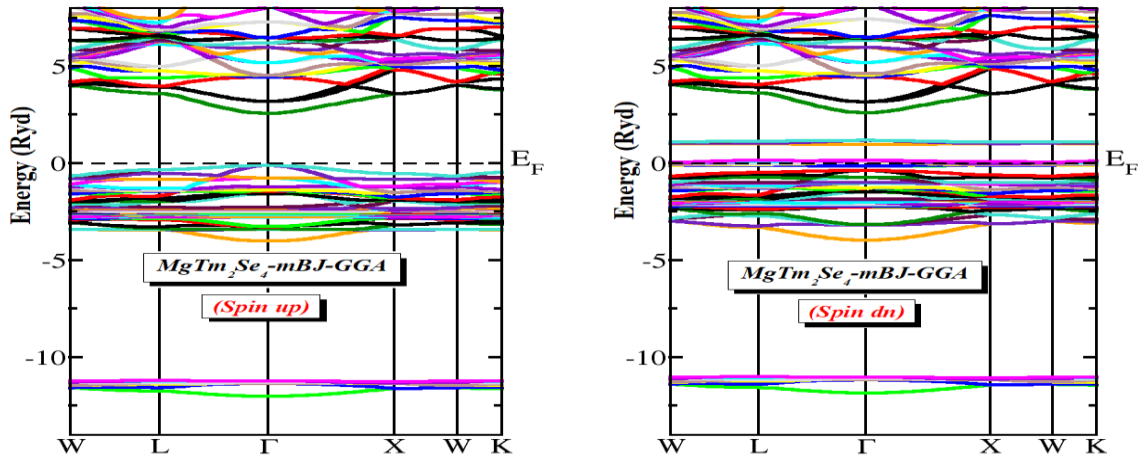
حالة سبين down : 1.547ev .

وهذا ما تفسره ملاحظة وجود منطقة (حزمة) صغيرة في حالة سبين down تتخلل منطقة المانع الطاقي band Gap ، بما يعرف بالتطعيم الذي يهدف لتقليل من قيمة المانع الطاقي لأشبه النواقل مما يساعد على الزيادة في التوصيل الكهربائي

ب- المركب $MgTm_2Se_4$:

الشكل (7.IV): يوضح عصابات الطاقة في النقاط عالية التناظر في المنطقة بريلووان لالكترولونات

ذات spin up و spin down للمركب $MgEr_2Tm_4$.



الشكل (7.IV): يوضح عصابات الطاقة في النقاط عالية التناظر في المنطقة بريليون لالكترونات ذات spin up و spin down للمركب $MgTm_2Se_4$ باستخدام تقريب GGA-PBE.

نلاحظ من خلال بنية عصابة الطاقة التي حصلنا عليها بتقريب (GGA-PBE) في الشكل (7.IV) وجود مانع طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل تقعان في نقطة التناظر لمنطقة بريليون للمركب $MgTm_2Se_4$ إذ يمكن تصنيف المركب $MgTm_2Se_4$ كنصف ناقل (شبه ناقل)، غير أننا نلاحظ وجود اختلاف في قيمة منطقة المانع الطاقي band Gap، في كل من حالتي السبين حيث نجد :

حالة السبين up: 2.685 eV .

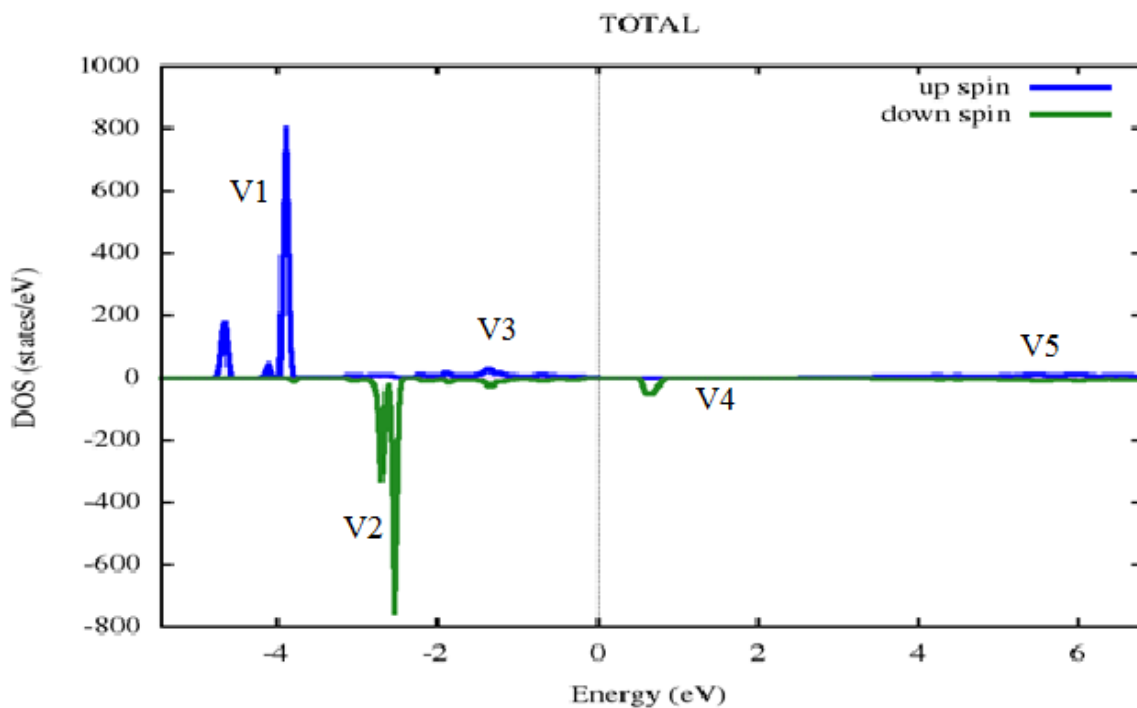
حالة سبين down: 0.806 eV .

وهذا ما تفسره ملاحظة وجود منطقة (حزمة) صغيرة في حالة سبين down تتخلل منطقة المانع الطاقي band Gap ، بما يعرف بالتطعيم الذي يهدف لتقليل من قيمة المانع الطاقي لأشبه النواقل مما يساعد على الزيادة في التوصيل الكهربائي.

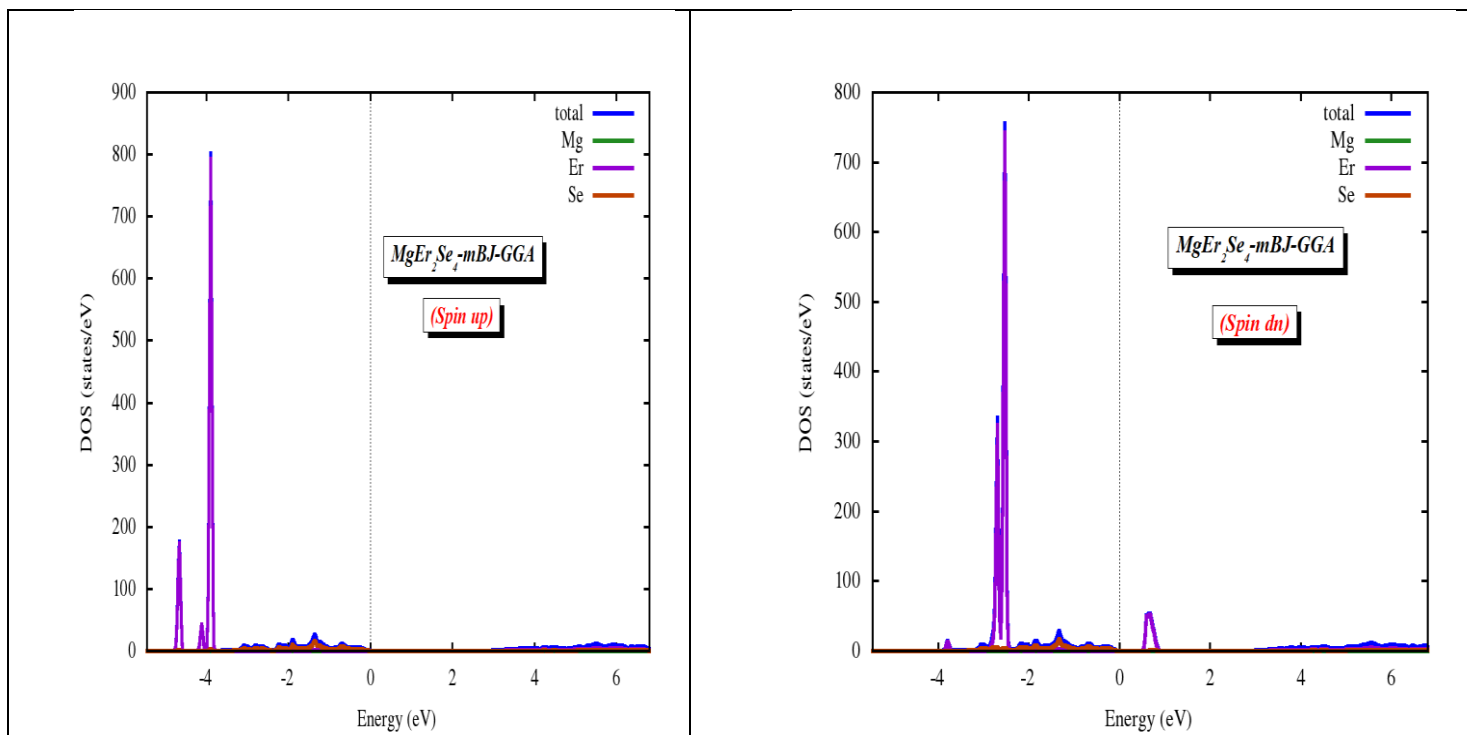
2- كثافة الحالات الإلكترونية (DOS): Density Of States

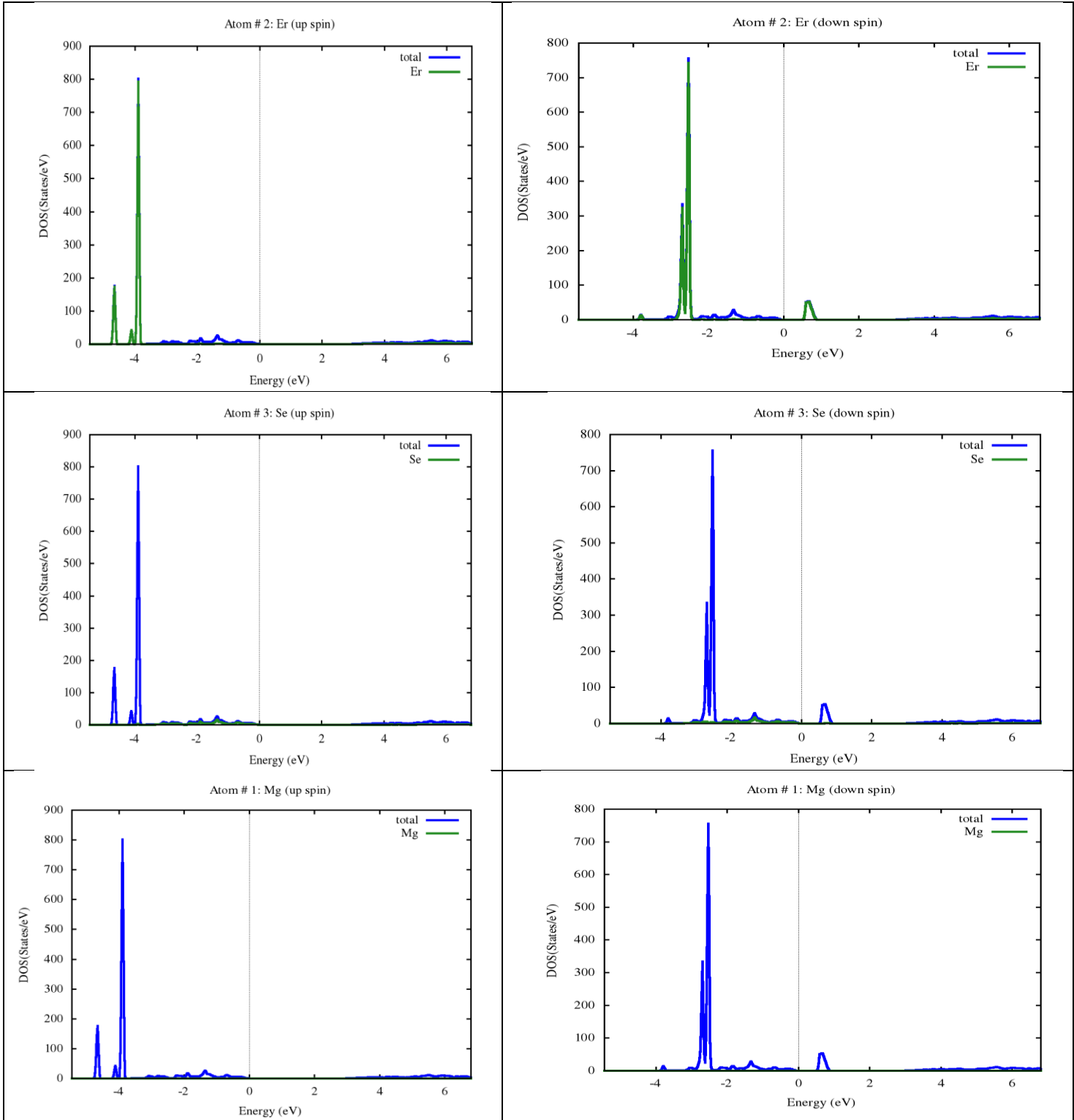
كثافة الإلكترون للحالات (DOS) هي واحدة من أكثر الخصائص الإلكترونية إثارة في الفيزياء الجوامد ، في الواقع ، تسمح لنا حسابات الكثافة الإلكترونية للحالات بتحديد التوزيع العام للحالات كدالة للطاقة، ومعرفة الطبيعة والحالات المسؤولة عن الروابط، ونوع التهجين، لتحديد الصفة السائدة لكل منطقة ويمكنها أيضا تحديد قيمة لطاقة لفجوة نطاق أشباه الموصلات [4،3] ، لفهم بنية النطاق الإلكتروني للمركب بشكل أفضل، نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية والجزئية (PDOS.TDOS) الممثلة في الشكل (8.IV) و الشكل (9.IV) للمركبين:

أ- المركب $MgEr_2Se_4$:



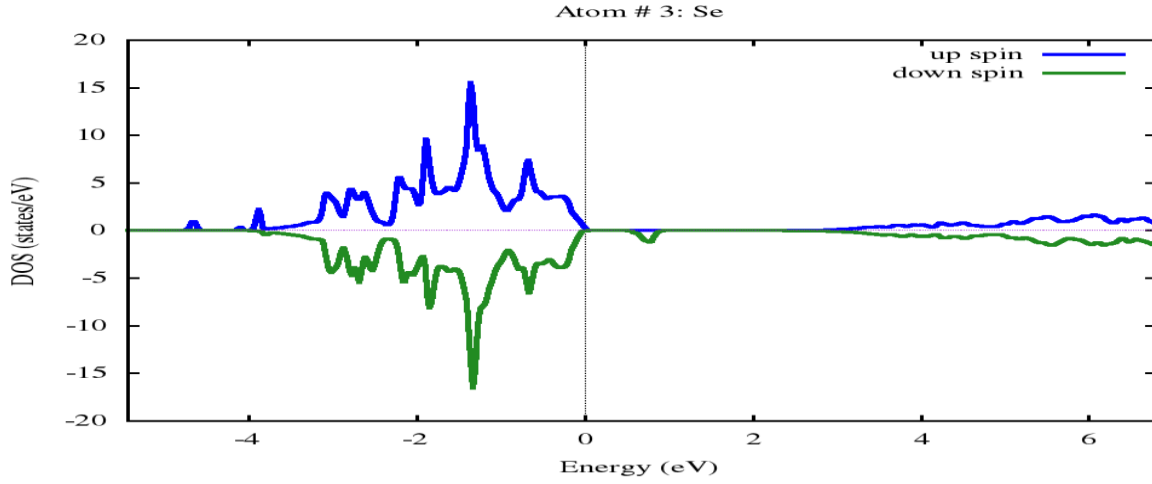
الشكل (8.IV): كثافة الحالة الكلية للمركب $MgEr_2Se_4$.



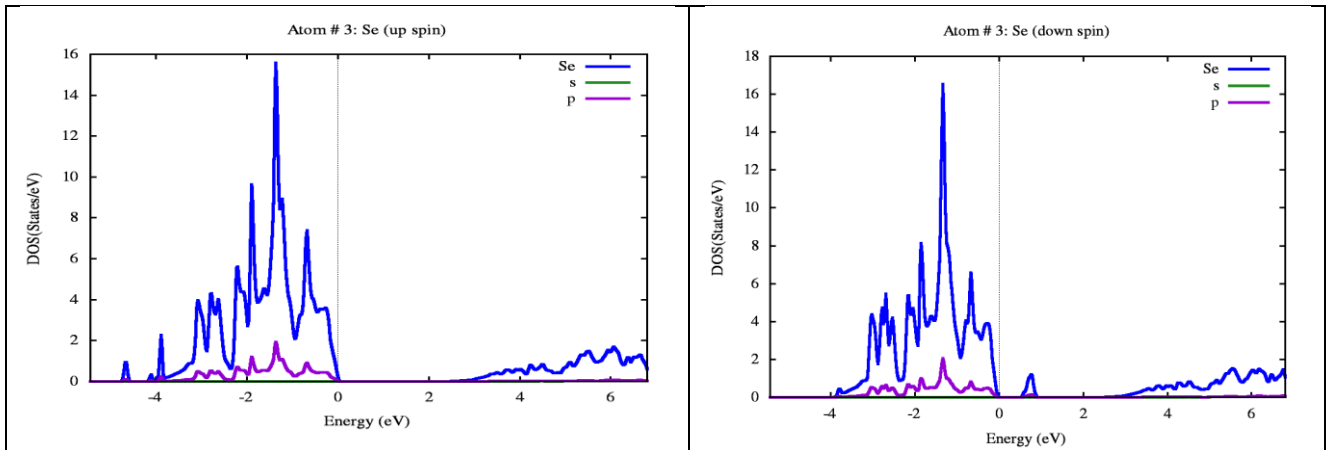


الشكل (9.IV) : مطابقة بيان الكثافة الحالة الكلية للمركب MgEr₂Se₄ وبيان الكثافة الجزئية لذرات العناصر الداخلة في تركيبه (Er ،Se ،Mg) حسب تقريب mBJ، لكل من سبين up و سبين down. الكلي لكل ذرة.

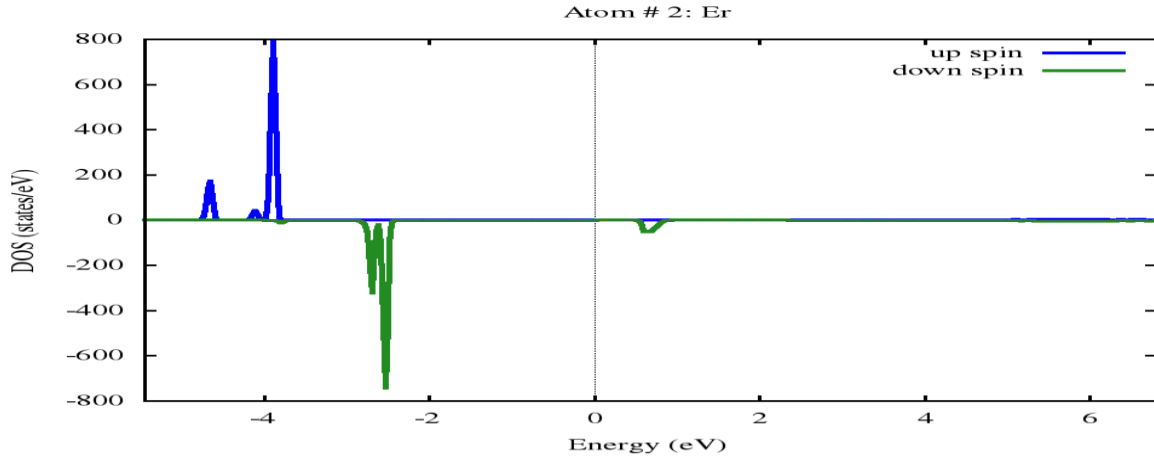
3- كثافات الحالة الجزئية PDOS:



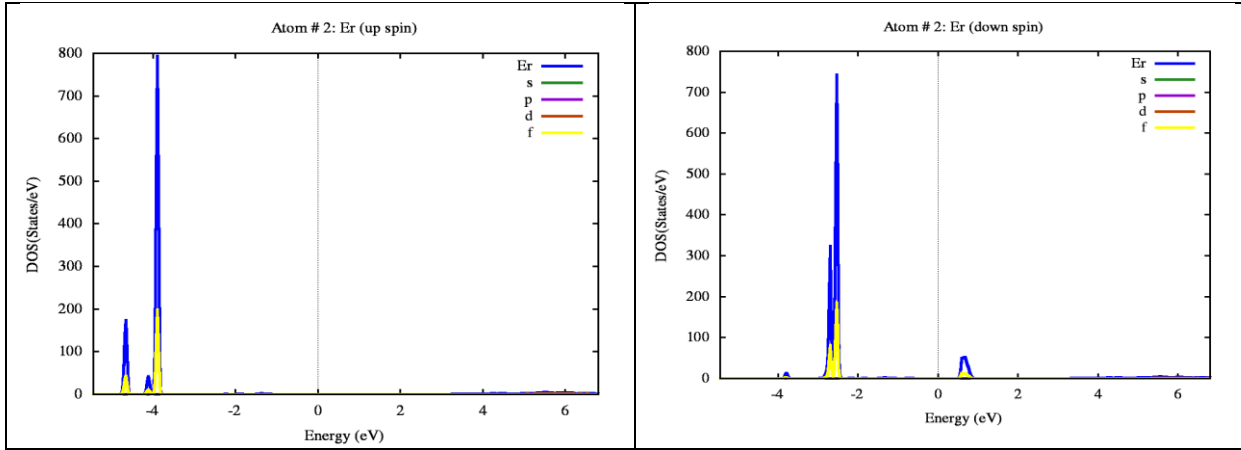
الشكل (10.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Se.



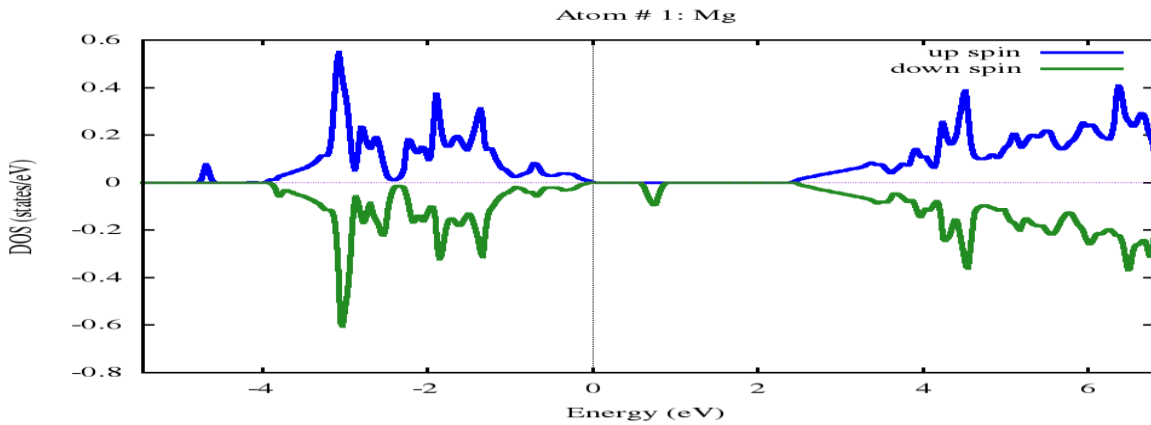
الشكل (11.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Se لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA.



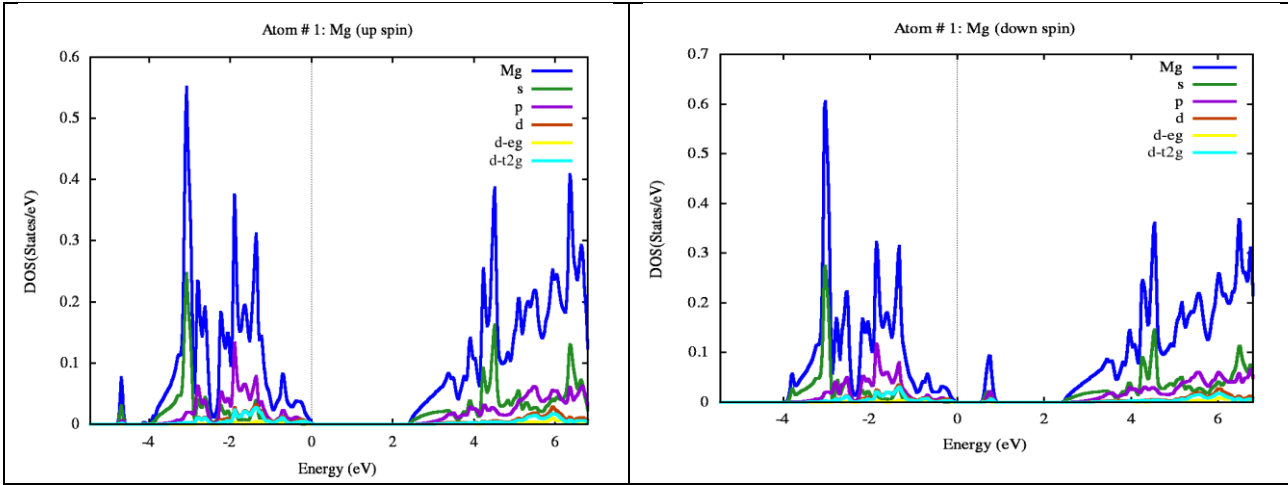
الشكل (12.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Er.



الشكل (13.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Er لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA.



الشكل (14.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Mg.

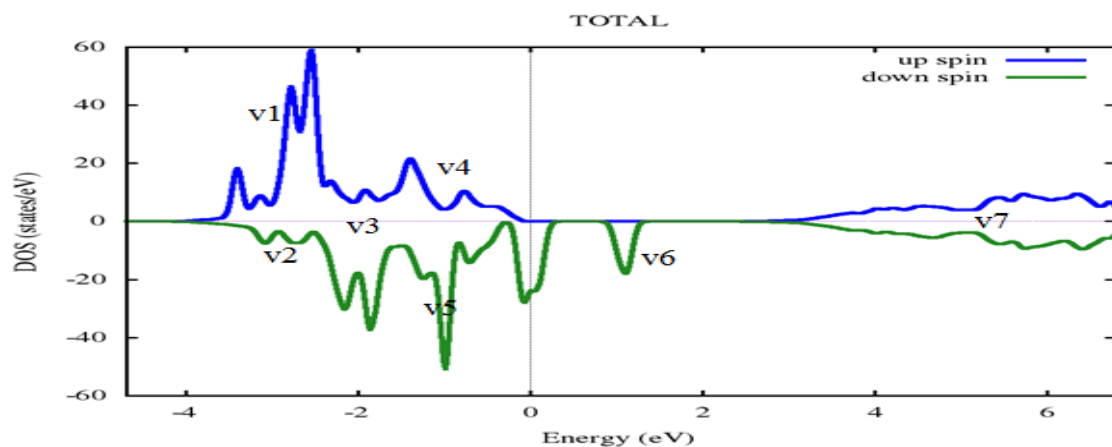


الشكل (15.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزئية لذرة Mg لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA.

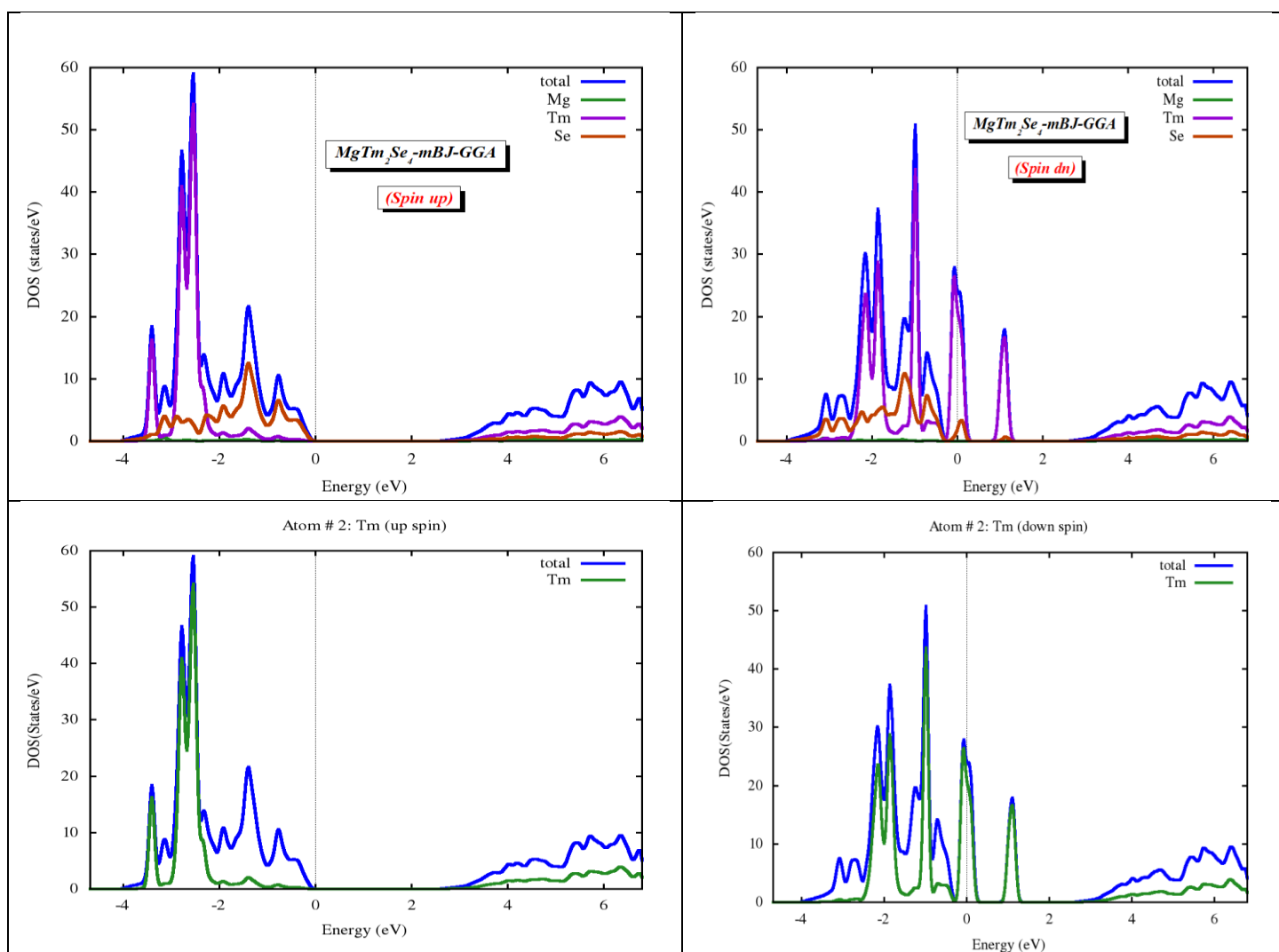
من خلال تمثيل كثافة الحالات الكلية و الحالة الجزئية يمكن استنتاج النتائج التالية:

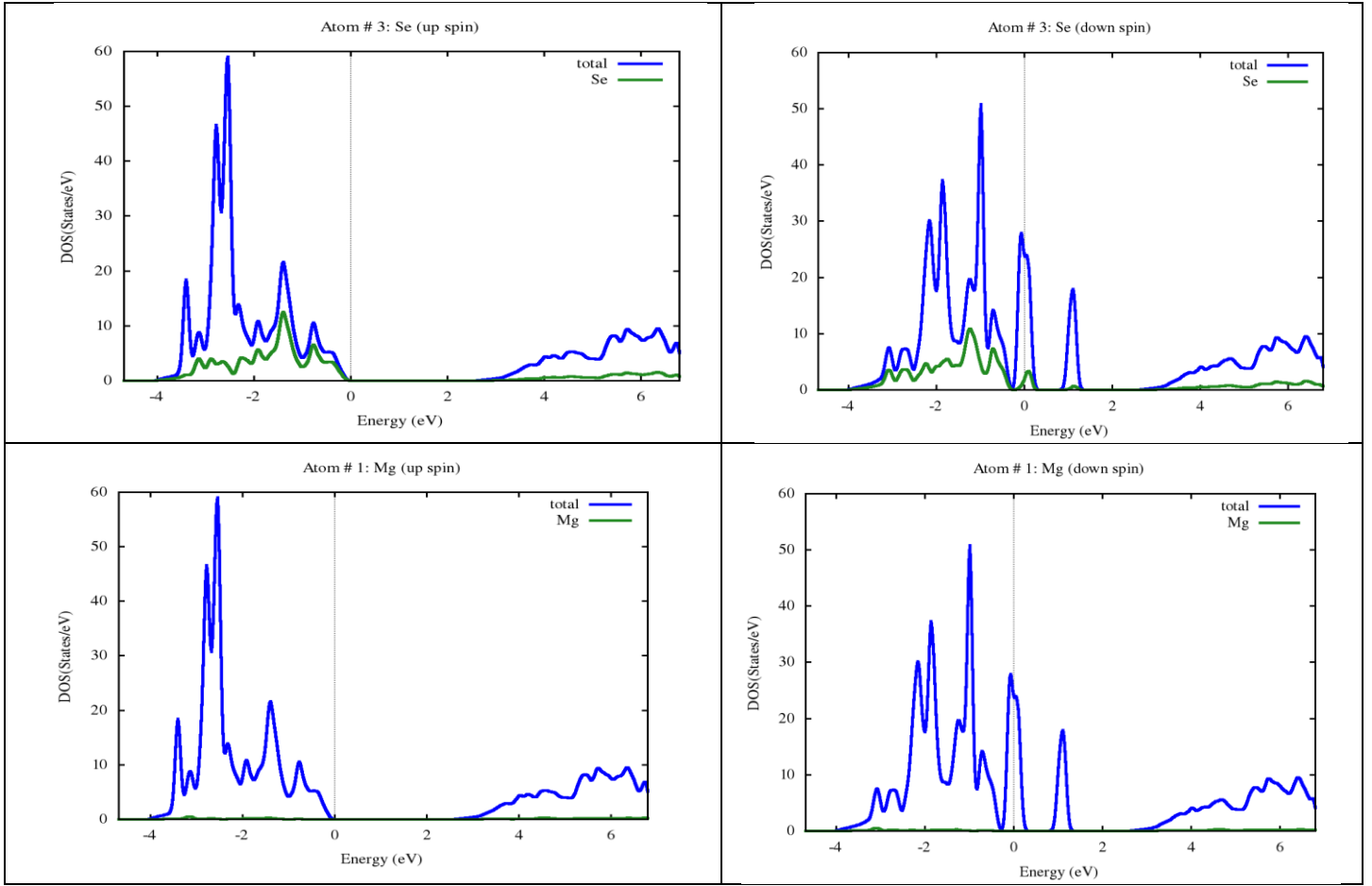
- ✓ عصابات التكافؤ تتكون من 3 مجموعات كبيرة نرزم لها بـ V1، V2، V3.
- ✓ المجموعة V1 تتمركز في حوالي 4eV- ناتجة عن الحالات f للعنصر Er للاكترونات ذات spin up .
- ✓ المجموعة V2 في المجال الطاقى من 4eV- إلى 2eV- ناتجة عن الحالات f للعنصر Er للاكترونات ذات spin down .
- ✓ المجموعة العليا لعصابة التكافؤ V3 من حوالي 2eV- إلى غاية مستوى فارمى، تشكلت أساسا من الحالات p المهجنة بين الذرات Se و Mg مع توزيع ضئيل للمدارات p و dT2g
- ✓ المجموعة V4 ناتجة عن مساهمة للكترونات ذات spin down للمدارات f للعنصر Er و توزيع ضئيل للمدارات p للعنصر Se التي تعمل على تقليل عصابة الممنوعة
- ✓ بالنسبة لعصابة النقل تمثلها المجموعة V5 التي تقع في المجال الطاقى (2eV - 6eV) المتشكلة أساسا من خليط للحالات s و p و dT2g للعنصر Mg و توزيع ضئيل جدا للمدارات p للعنصر Se.

ب- المركب $MgTm_2Se_4$:



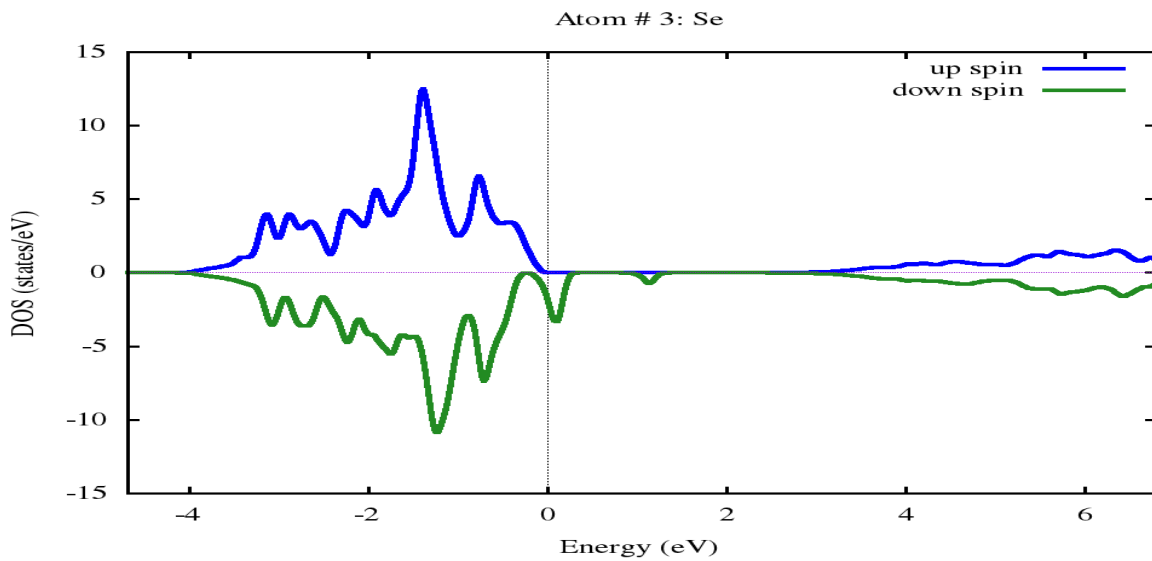
الشكل (16.IV): كثافة الحالة الكلية للمركب $MgTm_2Se_4$.



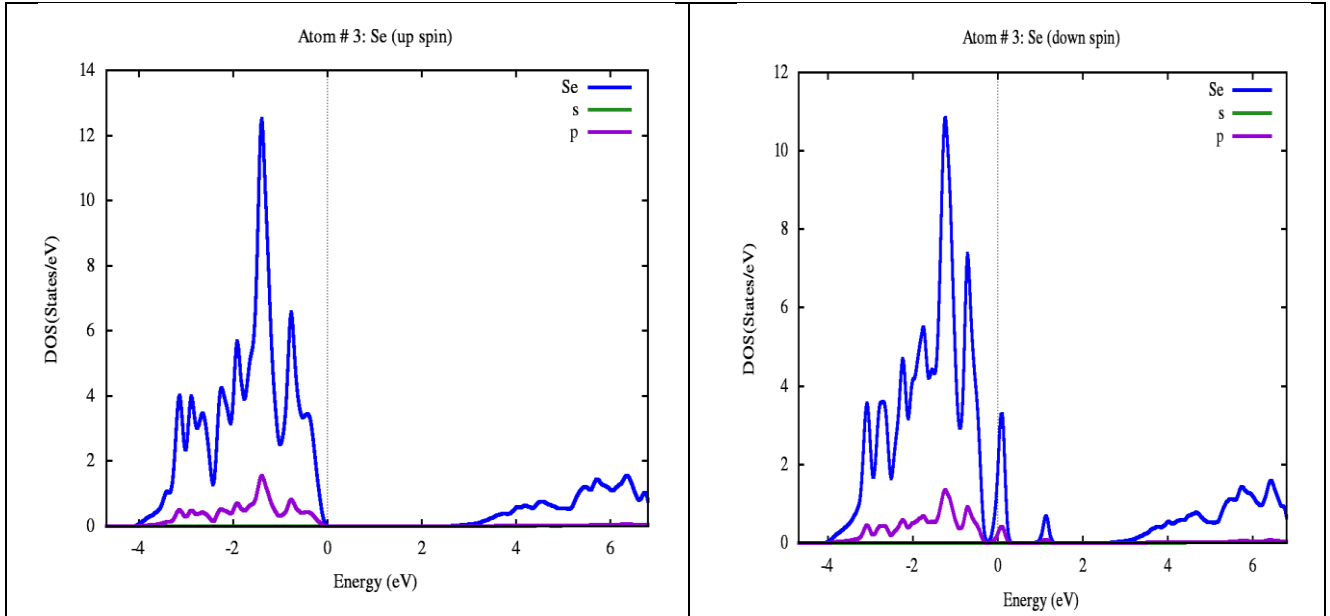


الشكل (17.IV): مطابقة بيان الكثافة الحالة الكلية للمركب $MgTm_2Se_4$ وبيان الكثافة الجزئية لذرات العناصر الداخلة في تركيبه (Tm ،Se ،Mg) حسب تقريب mBJ، لكل من سبين up و سبين down. الكلي لكل ذرة.

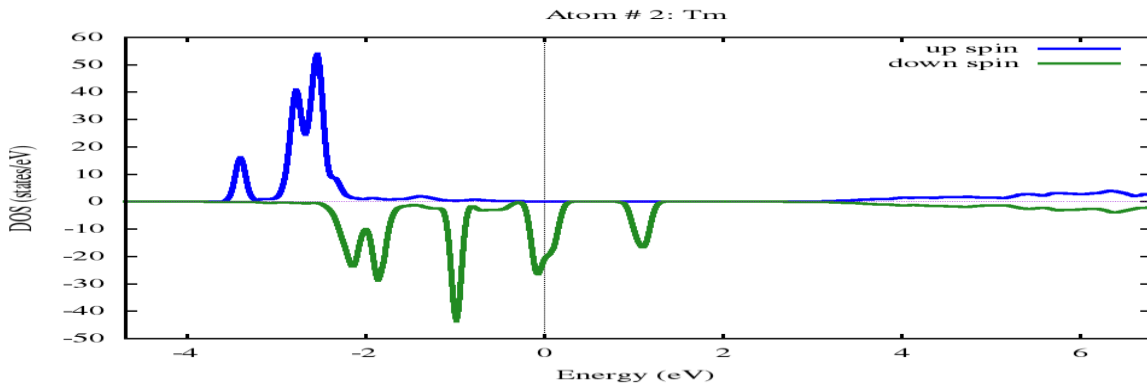
- كثافات الحالة الجزئية PDOS:



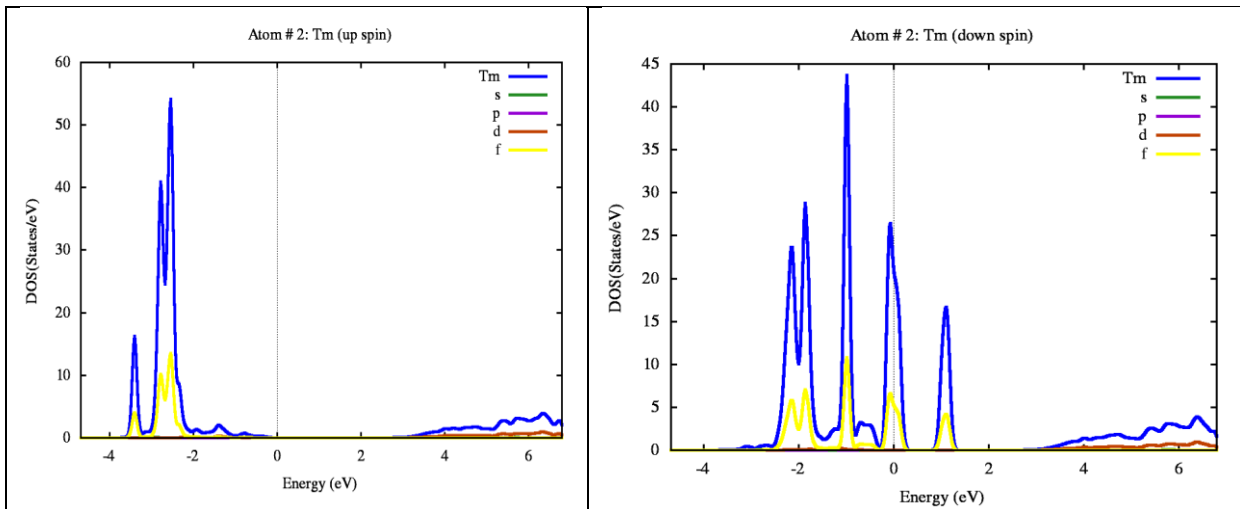
الشكل (18.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Se.



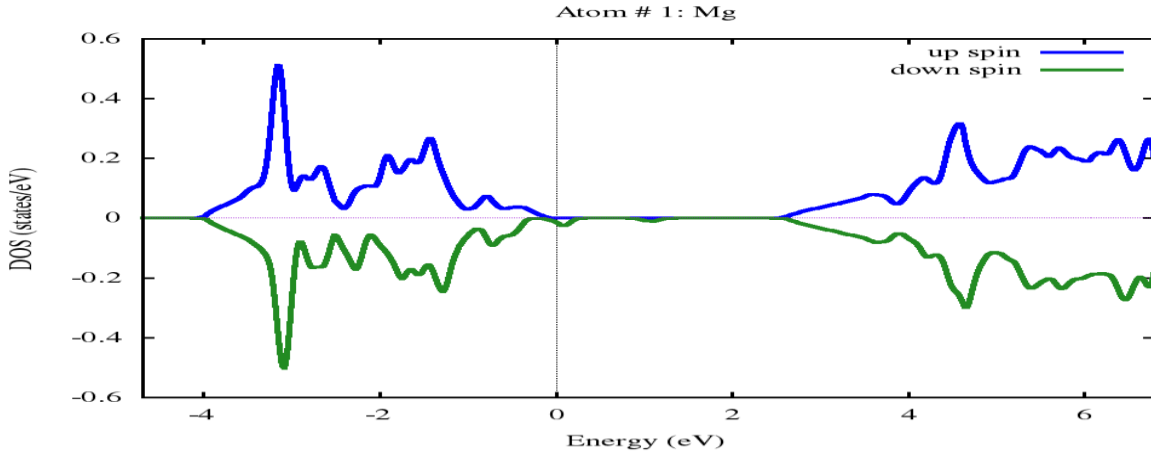
الشكل (19.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Se لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA.



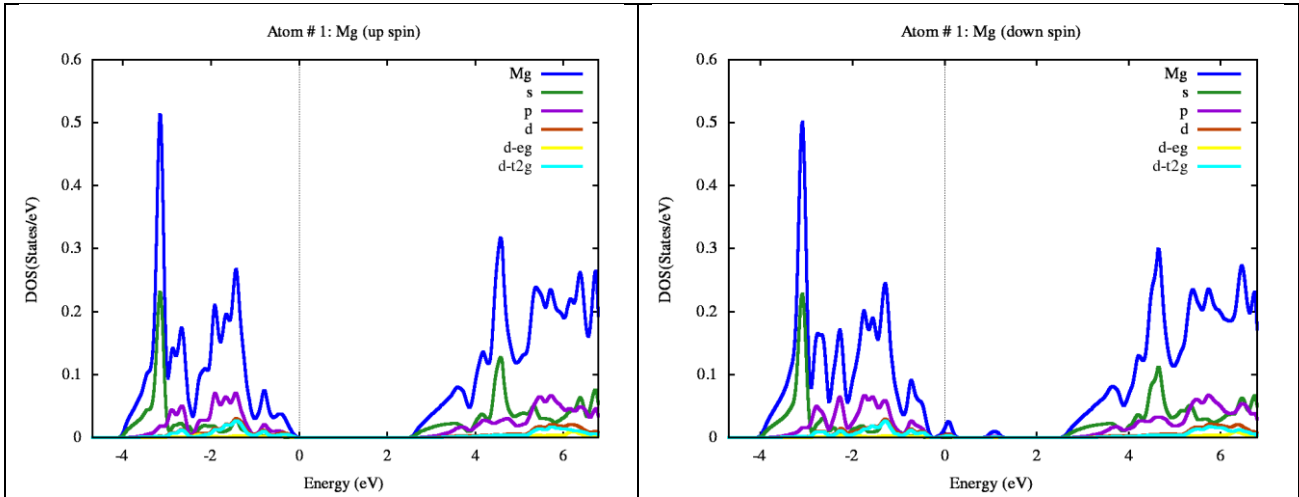
الشكل (20.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Tm.



الشكل (21.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Tm لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA.



الشكل (22.IV): كثافة الحالة الكلية لذرة Mg.



الشكل (23.IV): مقارنة بين كثافة الحالة الكلية و كثافة الحالة الجزيئية لذرة Mg لسبين أعلى up وسبين أسفل down بتقريب mbj-GGA.

من خلال تمثيل كثافة الحالات يمكن ملاحظة النتائج التالية:

- ✓ عصابات التكافؤ تتكون من 5 مجموعات كبيرة نرمز لها بـ V1، V2، V3، V4، V5.
- ✓ المجموعة V1 تتمركز في حوالي 3eV- ناتجة عن الحالات f للعنصر Tm للإلكترونات ذات spin up.
- ✓ المجموعة V2 في حوالي 3eV- ناتجة عن حالات p للعنصر Se للإلكترونات ذات سبين down.
- ✓ المجموعة V3 في المجال الطاقى من 3eV- إلى 2eV- ناتجة عن خليط الحالات f للعنصر Tm وحالات p للعنصر Se.
- ✓ المجموعة العليا لعصابة التكافؤ من حوالي 2eV- إلى غاية مستوى فارمى ، تنقسم لمجموعتين V4 و V5 حيث
- ✓ V4 خاصة بالسبين up والتي تشكلت أساسا من حالات p المهجنة لذرات Se.
- ✓ V5 خاصة بالسبين down والتي تشكلت أساسا من حالات f لذرات Tm وتوزيع ضئيل للمدارات p للذرات Se.

- ✓ المجموعة V6 ناتجة عن مساهمة للكترونات ذات spin down للمدات f للعنصر Tm التي تعمل على تقليل عصابة الممنوعة.
- ✓ بالنسبة لعصابة النقل تمثلها المجموعة V7 التي تقع في المجال الطاقى (3ev – 6ev) المتشكلة أساسا عن تراكب للحالات d للذرات Tm وتوزيع ضئيل جدا للمدات p للعنصر Se.

IV-4- الخواص المغناطيسية:

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

إن أصل العزم المغناطيسي للمعادن وبالخصوص لذرات المعادن ينشأ من:

- العزم المغناطيسي الالكتروني الناتج عن حركته حول النواة يسمى بالعزم المغناطيسي المداري L.
- العزم المغناطيسي المغزلي المسؤول عن العزم السبيني S.

بالنسبة لبعض الذرات العزم المغناطيسي الذري غير معدوم تحت تأثير حقل مغناطيسي خارجي ذلك أن العزم المغناطيسي يتحرك في نفس الجهة المغناطيسية ونسبي هذه الظاهرة بالبارامغناطيسية.

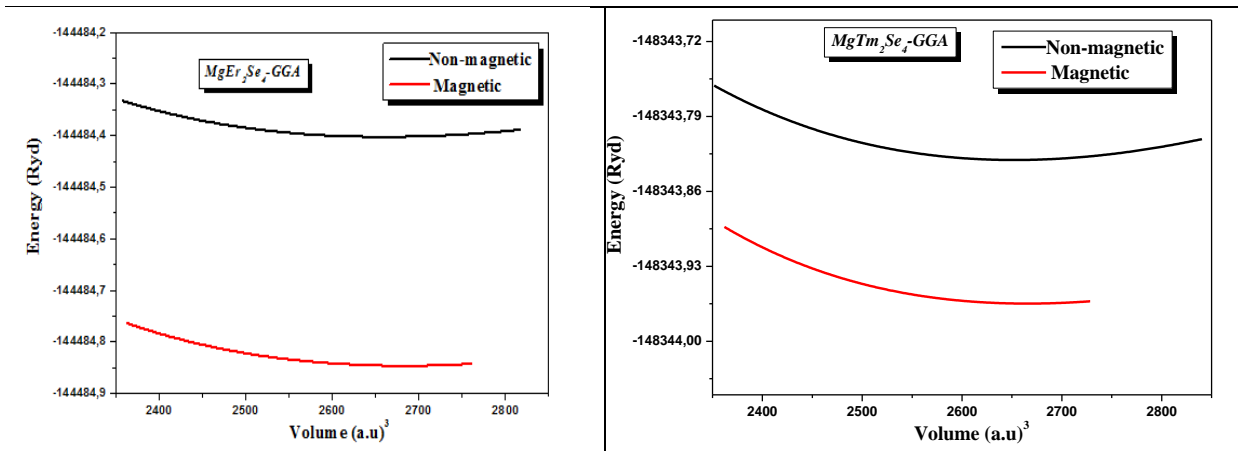
يكون للذرات التي طبقتها الالكترونية ممتلئة جزئيا عزوم مغناطيسية مدارية L أو سبينية S معدومة. وفق لميكانيك الكم يتم كتابة العزم المغناطيسي (كمجموع عزوم مغناطيسية مدارية وسبينية) كالتالي:

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \rightarrow m_t = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$$

μ_B : بور ماجنيتون وهو كم العزم المغناطيسي.

g : معامل لوند العامل اللورنتزي

3-1- العزوم المغناطيسية الخاصة بالمركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$



الشكل (24.IV): بيان الطاقة الكلية للمركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ بدلالة حجم الخلية للحالة المغناطيسية وغير المغناطيسية بتقريب GGA .

يبين الشكل (24.IV) بياني الطاقة الكلية للمركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ بدلالة حجم الخلية للحالة المغناطيسية وغير المغناطيسية بتقريب GGA وبناء على نتائجها التي تقوم على أخذ الحد الأدنى للطاقة (حالة الأكثر استقرار) والتي توافق في كلا المركبين أنهما مركبين مغناطيسيين.

2-3- كثافة الطاقة الحالة الكلية DOS وكثافة الحالة الجزئية PDOS

من خلال الأشكال (8.IV) إلى الشكل (23.IV):

نلاحظ عدم تناظر بين السبين أعلى والسبين أدنى لمنحنيات كثافة الحالة الكلية للمركبين $MgTm_2Se_4$ و $MgEr_2Se_4$ وكذلك عدم تناظر بين سبين أعلى وسبين أدنى لمنحنيات كثافة الحالة الجزئية لـ Tm تليوم و سيلينيوم Se في المركب $MgTm_2Se_4$ ، و عدم تناظر بين سبين أعلى وسبين أدنى لمنحنيات كثافة الحالة الجزئية لـ Er إربيوم و سلينيوم Mg في المركب $MgEr_2Se_4$ مما يدل على وجود مساهمة مغناطيسية عالية في المركبين.

➤ العزوم المغناطيسية الخاصة بالمركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$

المركب	التقريب	عزم مغناطيسي للذرة Mg	عزم مغناطيسي للذرة Er	العزم المغناطيسي الكلي
$MgEr_2Se_4$	GGA	0,00956	2,74306	11,7485
	-GGA+mBJ	0,00717	2,9152	12
المركب		عزم مغناطيسي Mg	عزم مغناطيسي Tm	العزم المغناطيسي الكلي
$MgTm_2Se_4$	GGA	0,00223	1,60834	8,16055
	-GGA+mBJ	-0,0029	1,74391	8,00121

الجدول (5.IV): قيم العزوم المغناطيسية للمركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$.

- قيم العزم المغناطيسي المحسوبة في الأنماط الأكثر استقرارا هي متوافقة مع النتائج النظرية المتوفرة.

IV-5- الخواص الضوئية:

تعتمد أهمية فيزياء الحالة الصلبة للمواد على الخواص الضوئية مثل الامتصاص، الانعكاس، الانتشار والانبعاث [7،8].

1-5- دالة السماحية $\epsilon(\omega)$:

تعتمد جميع المقاييس والخواص الضوئية على خاصية دالة السماحية $\epsilon(\omega)$ ، هذه الخاصية تترجم

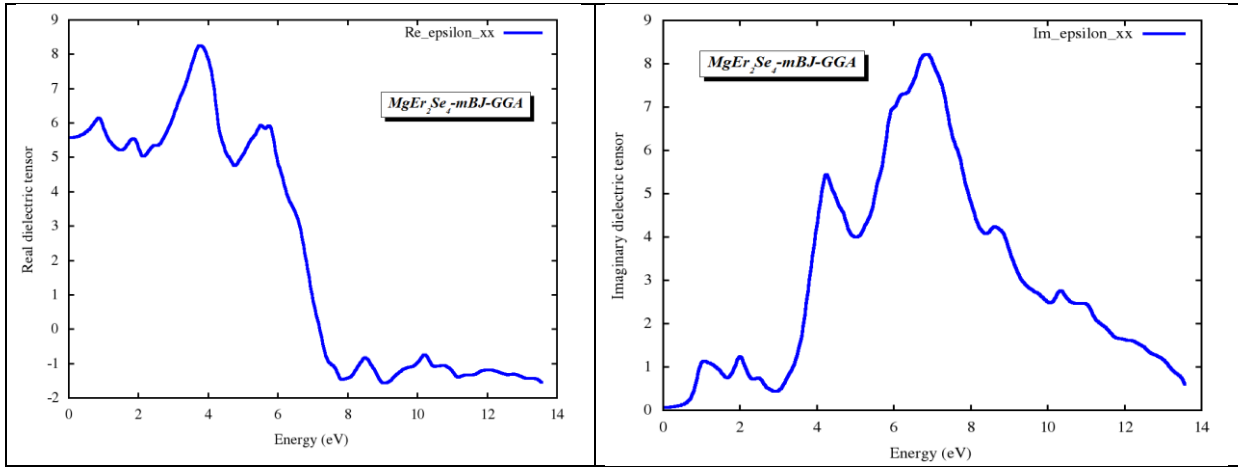
استجابة الكثرونات المادة الصلبة للإشعاع الكهرومغناطيسي حيث :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

$\epsilon_1(\omega)$: الجزء الحقيقي يترجم انتشار الضوء داخل المادة .

$\epsilon_2(\omega)$: الجزء التخيلي يميز امتصاص المادة للضوء.

إن معرفة الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة السماحية يجعل من الممكن حساب الثوابت البصرية الأخرى مثل معامل الانكسار $n(\omega)$ ، ومعامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ ومعامل التوصيل البصري $\delta(\omega)$... [9]

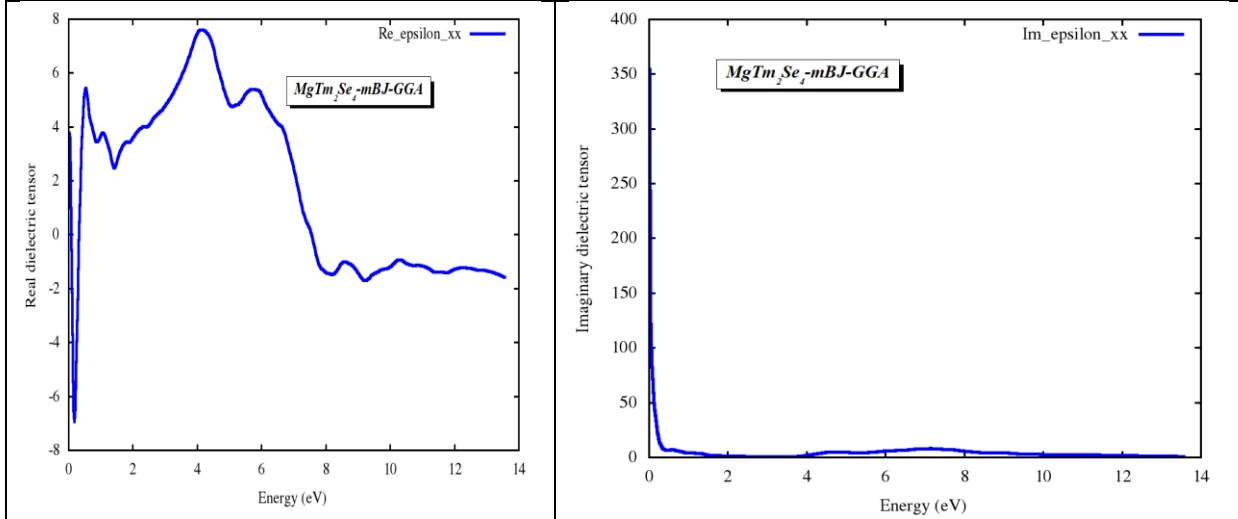


الشكل (25.IV): الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ والجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة السماحية للمركب $MgEr_2Se_4$.

يوضح الشكل (25.IV): الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ والجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة السماحية للمركب $MgEr_2Se_4$ بتقريب mBJ-GGA مما نلاحظ أن البيانيين يتطوران بشكل عاكسي، وهذا راجع أن كل منهما يفسر ظاهرة في الأغلب تكون معاكسة للأخرى ، مما يتسنى لنا تحليل أحد نتائج البيانيين ونستنتج الآخر، حيث:

نأخذ بيان الخاص بتغير الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ لدالة السماحية بدلالة طاقة الفوتون، حيث تترجم هذه الأخيرة ظاهرة انتشار الضوء في المادة، نلاحظ أن في مجال (0ev- 6ev) من طاقة الفوتون نسجل قيم مرتفعة للجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ أي يكون للمركب قدرة عالية على نشر الضوء في هذا المجال وهذا مايشمل الضوء المرئي الذي يتراوح بين (1.65ev -3.1ev) وكذا الأشعة فوق البنفسجية المرئية UVB ، في المقابل في المجال الطاقى

(7ev-14ev) من طاقة الفوتون تنخفض إلى حوالي $\epsilon_1(\omega)=-1$ يكون الانتشار ضعيف جدا بالطاقات الكبيرة في مجال الأشعة فوق البنفسجية القصيرة، وهذا مايعاكس في أغلب في البيان الخاص بالجزء الخيالي $\epsilon_2(\omega)$.



الشكل (26.IV): الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ والجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة السماحية للمركب $MgTm_2Se_4$.

يوضح الشكل (26.IV): الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ والجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة السماحية للمركب $MgTm_2Se_4$ بتقريب mBJ-GGA مما نلاحظ أن البيانيين يتطوران بشكل عاكسي، وهذا راجع أن كل منهما يفسر ظاهرة في الأغلب تكون معاكسة للأخرى ، مما يتسنى لنا تحليل أحد نتائج البيانيين ونستنتج الآخر، حيث:

نأخذ بيان الخاص بتغير الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ لدالة السماحية بدلالة طاقة الفوتون، حيث تترجم هذه الأخيرة ظاهرة انتشار الضوء في المادة، نلاحظ أن عند $E=0\text{eV}$ تكون قيمة $\epsilon_1(\omega) = 4$ ثم تنخفض بشكل سريع $\epsilon_1(\omega) = -8.5$ لتعود للارتفاع في مجال (0.2eV- 6eV) نسجل قيمة مرتفعة للجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega) = 8$ عند (4eV) ، لتتخفض في المجال الطاقى (7eV-14eV) إلى قيمة $\epsilon_1(\omega) = -1$ وهذا ما يفسر ظاهرة انتشار الضوء للمركب $MgTm_2Se_4$ في التي تكون عالية في المجال المرئي وكذلك في مجال الأشعة فوق البنفسجية المرئية، بينما تنخفض في مجال الأشعة فوق البنفسجية ذات طول الموجة مايفوق 206 نانومتر فأكثر، نلاحظ العكس بالعموم في البيان الخاص بالجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$

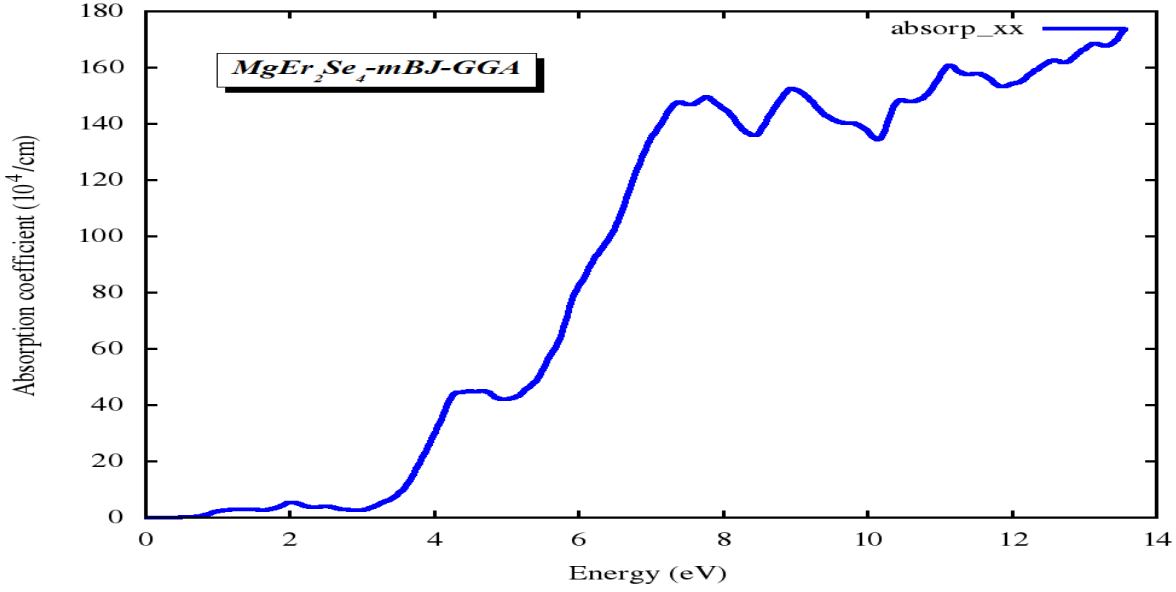
حيث نلاحظ امتصاص عالي في حالة الطاقة الأساسية للمركب $MgTm_2Se_4$ مايقابل طاقة الفوتون $E=0\text{eV}$ ، لتتخفض قيم الجزء التخيلي إلى حوالي قيمة 0 ، مما يفسر انخفاض الامتصاص للمركب $MgTm_2Se_4$.

2-5- معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$:

هو معامل مهم يقيس امتصاص طاقة الموجة الكهرومغناطيسية كما يعتمد على طبيعة المادة.

أ- المركب $MgEr_2Se_4$:

الشكل (25.III): طيف معامل الامتصاص لبلورة

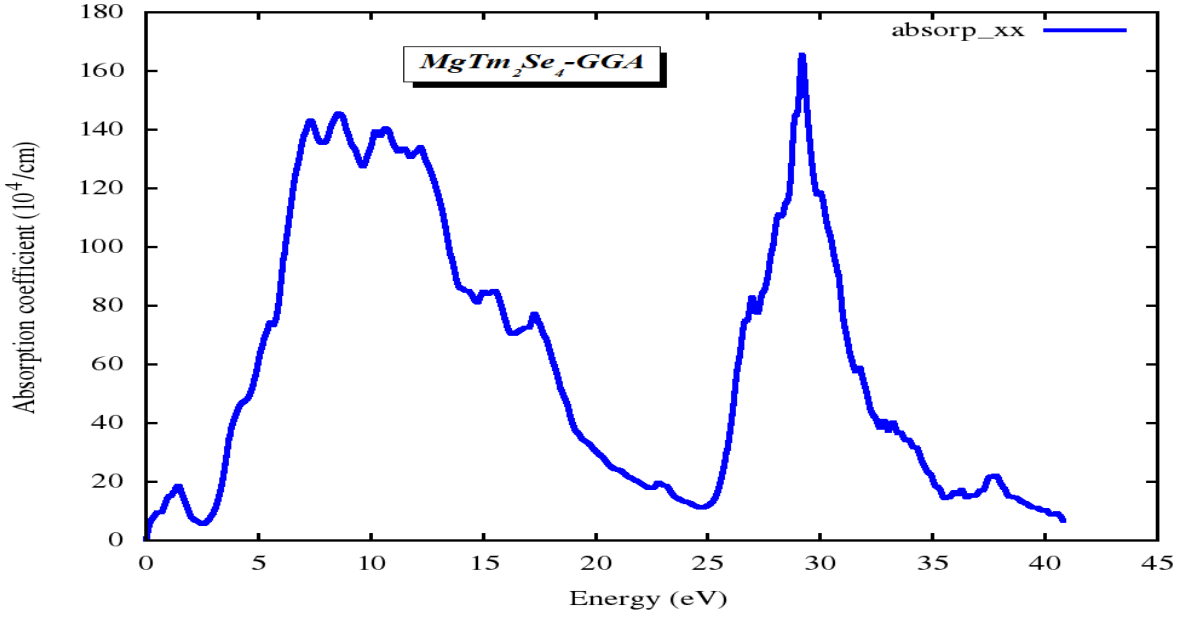


الشكل (27.IV): طيف معامل الامتصاص لـ $MgEr_2Se_4$.

يوضح الشكل (25.IV) طيف معامل الامتصاص الضوئي للمركب $MgEr_2Se_4$ ، يمكن من تحديد اختراق مادة من الضوء بطول الموجة معين قبل امتصاصها بواسطة معامل الامتصاص الضوئي، تم تسجيل الأخير كدالة لطاقة الفوتونات عند الظروف العادية من ضغط وحرارة، لوحظ أنه في المجال الطاقى من (0 إلى حوالي 4 eV) وهذا مايشمل المجال المرئي (1.65 eV-3.1 eV) يكون معامل شبه منعدم، ويسجل زيادة ملحوظة في المجال

(4 eV- 5 eV) تصل بحوالي $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ثم ينخفض قليلا ليتزايد مع تزايد طاقة الفوتون إلى أن يبلغ الذروة عند طاقة الفوتون تبلغ حوالي 14 إلكترون فولط، نلاحظ تذبذب في قيمة معامل الامتصاص الضوئي حيث يتزايد ويتناقص في السعة وهذا يعتمد على طاقة الضوء التي يتم امتصاصها. بالعموم يمكن القول أن للمركب $MgEr_2Se_4$ قدرة امتصاص عالية في مجال الذي يفوق 310 نانومتر.

ب- مركب $MgTm_2Se_4$:



الشكل (28.IV): طيف معامل الامتصاص لمركب $MgTm_2Se_4$.

. يوضح الشكل (25.IV) طيف معامل الامتصاص الضوئي للمركب $MgTm_2Se_4$ بتقريب GGA، يمكن من تحديد اختراق مادة من الضوء بطول الموجة معين قبل امتصاصها بواسطة معامل الامتصاص الضوئي تم تسجيل الأخير كدالة لطاقة الفوتونات عند الظروف العادية من ضغط وحرارة، لوحظ في المجال الطاقى (0ev-1ev) ارتفاع معامل الامتصاص إلى $20 \times 10^4 cm^{-1}$ وهذا مايفسر امتصاص المركب للاشعة المرئية، ثم ينخفض عند الطاقة 2.5ev، ليعود في الارتفاع في المجال الطاقى (2.5ev-12.5ev) ليسجل معامل الامتصاص في حوالي $140 \times 10^4 cm^{-1}$.

في المجال الطاقى (12.5ev- 25ev) ينخفض معامل الامتصاص إلى قيمة $20 \times 10^4 cm^{-1}$ ، في المجال الطاقى (25ev-30ev) تزداد قيمة معامل الامتصاص إلى أن تصل إلى الذروة $160 \times 10^4 cm^{-1}$ عند 30ev وهذا مايقابل طول موجة 41.33نانومتر، في المجال (30ev-40ev) نسجل تناقص كبير في قيمة معامل الامتصاص. نلاحظ تذبذب في قيمة معامل الامتصاص الضوئي حيث يتزايد ويتناقص في السعة وهذا يعتمد على طاقة الضوء التي يتم امتصاصها.

3-5- معامل الانكسار Refractive index:

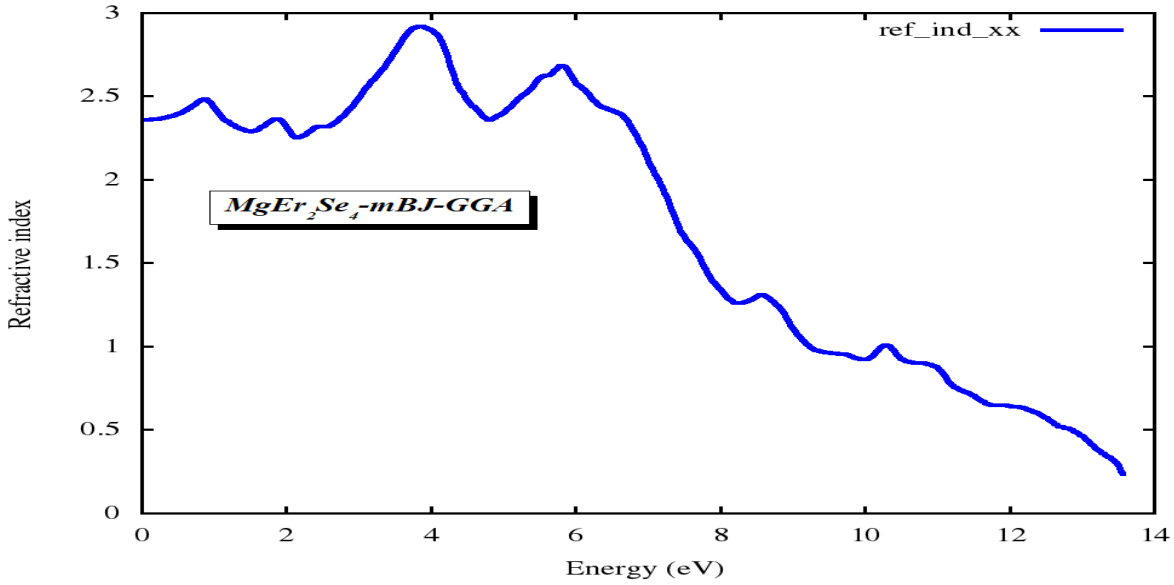
معامل الانكسار (Refractive index) هو مقياس لسرعة انتشار الضوء في وسط مادي مقارنةً بسرعه في الفراغ. وهو يعبر عن نسبة سرعة الضوء في الفراغ C إلى سرعته في المادة v. يرمزمعامل الانكسار بالرمز "n":

$$n = \frac{c}{v}$$

معامل الانكسار يحدد تغير اتجاه الضوء عند انتقاله من وسط لآخر. عندما يمر الضوء من وسط إلى آخر ذو معامل انكسار مختلف، فإنه يتحول باتجاه جديد بناءً على قاعدة انكسار سنيل. هذا التغير في اتجاه الضوء يعتمد على فارق معامل الانكسار بين الوسطين.

قيمة معامل الانكسار تعتمد على خصائص المادة وتركيبها الجزيئي. تختلف معاملات الانكسار بين المواد المختلفة وتعتبر خاصية مميزة لكل مادة.

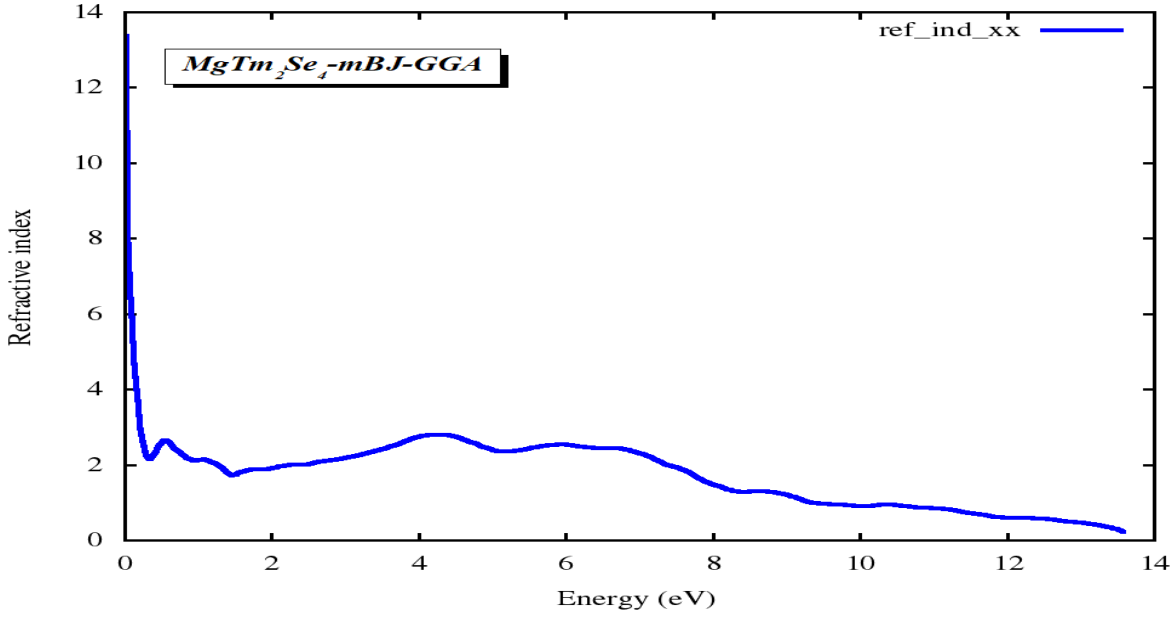
أ- المركب $MgEr_2Se_4$:



الشكل (29.IV): طيف معامل الانكسار لـ $MgEr_2Se_4$.

يوضح الشكل (29.III) طيف معامل الانكسار لـ $MgEr_2Se_4$ ، حيث نسجل قيم مرتفعة في المجال [0ev- 6ev] ونسجل الذروة عند قيمة للطاقة 3.8ev يصل فيها معامل الانكسار إلى قيمة $n=2.45$ ، ليتناقص معامل الانكسار مع كل زيادة لطاقة الفوتون فوق قيمة 6ev.

ب- المركب $MgTm_2Se_4$



الشكل (30.IV): طيف معامل الانكسار لـ $MgTm_2Se_4$.

يوضح الشكل (30.IV) طيف معامل الانكسار لـ $MgTm_2Se_4$ ، حيث نسجل قيمة عظمى عند الطاقة الأساسية $E=0\text{ev}$ بقيمة $n=13$ ، ليتناقص إلى حدود قيمة $n=2$ في المجال الضوئي المرئي والمجال فوق البنفسجي القريب والمرئي، ثم يتناقص أقل من ذلك مقتربا من قيمة $n=0\text{ev}$ كلما زادت طاقة الفوتون أكثر من 8ev .

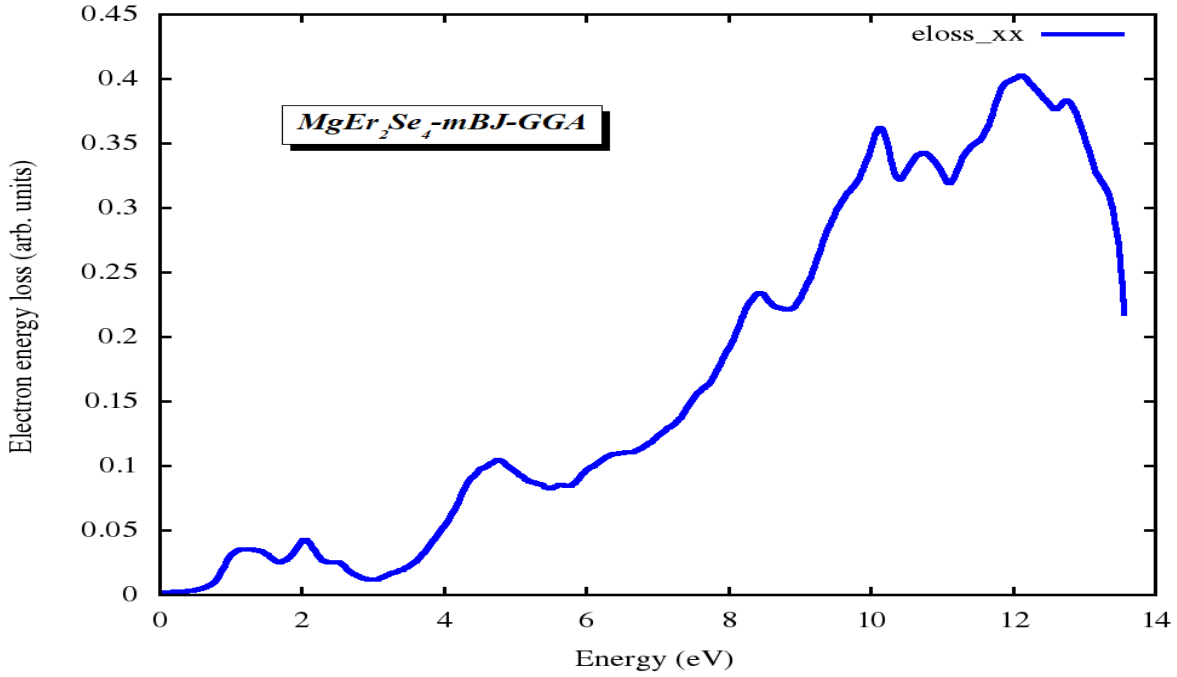
4-5- فقد الطاقة الإلكترونية Electron energy loss:

فقد الطاقة الإلكترونية يشير إلى الظاهرة التي يفقد فيها الإلكترونات ذات الطاقة العالية طاقتها عند تفاعلها مع عينة أو مادة. يحدث هذا التفاعل عادة في تقنيات المجهر الإلكتروني عبر النقل (TEM) أو المجهر الإلكتروني عبر الفحص (STEM).

عندما يمر شعاع الإلكترونات ذو الطاقة العالية من خلال عينة، فإن الإلكترون يتفاعل بشكل قوي مع الذرات والإلكترونات الداخلية للمادة، مما يؤدي إلى فقدان جزء من طاقته وهذا ما يعرف بالانتشار غير مرئي.

بصفة عامة، فقد الطاقة الإلكترونية يعد ظاهرة مهمة في تحليل المواد ودراسة تفاعلات الإلكترونات داخلها، ويساهم في فهم الخصائص البنائية والكيميائية والفيزيائية للمواد المختلفة.

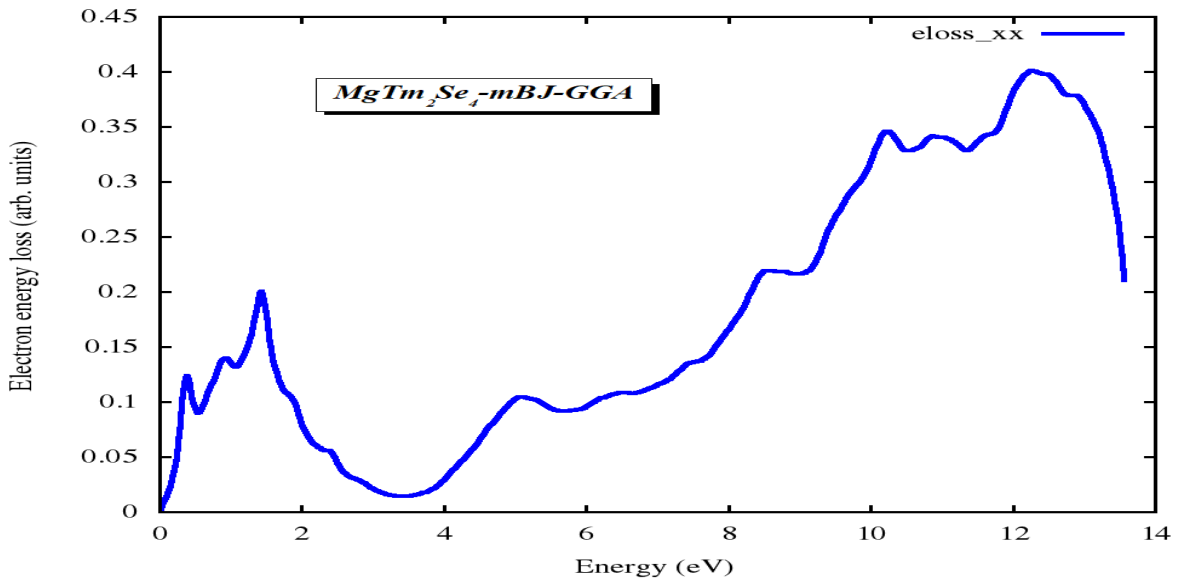
أ- المركب $MgEr_2Se_4$



الشكل (31.IV): طيف فقد طاقة الالكترونية لـ $MgEr_2Se_4$.

يوضح الشكل (31.IV) طيف فقد طاقة الالكترونية لـ $MgEr_2Se_4$ حيث يسجل كلما زادت طاقة الفوتون كلما زادت قيم لفقد الطاقة الالكترونية لـ $MgEr_2Se_4$ نسجل قيم مرتفعة لفقد الطاقة الالكترونية للمركب في المجال من 8ev فما يفوق عنها، تكون الذروة عند قيمة حوالي 12ev، نلاحظ تذبذب في قيم فقد طاقة الالكترونية حيث تتزايد وتتناقص في السعة وهذا يعتمد على طاقة الضوء التي يتم التعرض لها.

ب- المركب $MgTm_2Se_4$



الشكل (32.III): طيف فقد طاقة الالكترونية لـ $MgTm_2Se_4$.

يوضح الشكل (32.III) طيف فقد الطاقة الالكترونية لـ $MgTm_2Se_4$ ، حيث يسجل في المجال الطاقى من 0ev إلى حوالي 1.8ev هناك فقد للطاقة للكترونية يتزايد إلى حوالي 0.2arb.unit ثم يعود للتناقص إلى حوالي الصفر عند قيمة تتراوح 3.8ev ، ويعود للصعود مع ارتفاع كل قيمة لطاقة الفوتون ليسجل قيمة عظمى تقدر بـ 0.4arb .unit عند قيمة 12ev ، ليتناقص بعد ذلك في المجال من أكثر من 12ev إلى 14ev. نلاحظ تذبذب في قيم فقد طاقة الالكترونية حيث تتزايد وتتناقص في السعة وهذا يعتمد على طاقة الضوء التي يتم التعرض لها.

- [1] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1993) 1991
- [2] A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Phys. Scr. 80 (2009) 055702
- [3] H. Algarni, A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Khan, H. Ziani, Res. Phys. 15 (2019) 102694
- [4] O. Youb, Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie
- [7] N. Bouarissa, Optik 138 (2017) 263
- [8] M. Ouled Ali, Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques, Mémoire de Magister en physique, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, Algérie, 1022
- [9] دكتور علالي جمال ، شهادة الدكتوراه في العلوم ، جامعة سطيف: " مساهمة في دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، الضوئية، المرنة (SnX₂O₄ (X = Mg, Zn, Cd) و الترموديناميكية للمواد السببالية" ، القسم النظري الفصل الأول، 2017

خلاصة عامة

خلاصة عامة :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والالكترونية والضوئية والمغناطيسية لمركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ ، وذلك باستعمال طريقة شبه الكمون والموجة المستوية LAPW في اطار نظرية الكثافة التابعة DFT المدرجة ضمن نظام WIN2K، مع الاعتماد على التقريبين المعممين GGA و mBJ-GGA.

النتائج المتحصل عليها في هذا العمل كالتالي :

- ✓ الثوابت البنيوية المحسوبة (مثل ثابت الشبكة a_0) للمركب التي تمت دراستها تتفق جيدا مع النتائج التجريبية النظرية المتوفرة. كلا من المركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ يتخذان بنية مكعبية ممرزة الأوجه عادية وهي متوافق بنية المركبات السبينالية العادية.
- ✓ تحليل بنية العصابة المحسوبة بينت بان البلورة لكل من $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ هي نصف ناقل ذو فجوة طاقة مباشرة ، غير أنها تختلف بالنسبة لكل من سبين up وسبين down.

المركب $MgTm_2Se_4$:

حالة السبين up: 2.685 ev .

حالة سبين down: 0.806ev .

المركب $MgEr_2Se_4$:

حالة السبين up: 2.4259ev .

حالة سبين down: 1.547ev .

- ✓ مصدر الحالات الالكترونية لعصابة التكافؤ والنقل تم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الالكترونية الكلية والجزئية.

✓ وجدنا ان كلنا المركبين ذو طبيعة مغناطيسية في الحالة العادية المستقرة.

- ✓ لكلا المركبين خصائص ضوئية (دالية السماحية $\epsilon(\omega)$ معامل الانكسار $n(\omega)$ ، ومعامل الامتصاص $\alpha(\omega)$) التي تم شرحها تغيرات بدلالة طاقى الفوتون بالتفصيل في الفصل الثالث لبحثنا.

في الأخير لعدم وجود دراسات سابقة تطرقت بشكل خاص في دراسة خواص المركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ ، فانه تعتبر نتائجنا مساهمة في دعم الدراسات المستقبلية الواعدة.

ملخص

ملخص:

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة مركبات السبينال ذات الصيغة العامة (MgX_2Se_4) ($X=Er, Tm$) بما تعرف بعائلة الشالكوجينيدات السبينالية spinel chalcogenides، التي لاققت اهتمامًا بسبب إمكانياتها في تطبيقات خلايا الطاقة الشمسية والتحفيز الضوئي والاستشعار والبطاريات، حيث قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والضوئية لكلا المركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ استخدمنا طريقة الموجة المستوية المزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) والمدمجة في برنامج Wien2k، وتم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) باستخدام تقريب موضع mBJ-GGA و GGA، بينت دراسة الخصائص البنيوية أن كلا المركبين يتخذان بنية مكعبية مركزية الأوجه للبلورات السبينالية العادية، قيم ثابت الشبكة a_0 التي تحصلنا عليها تكون قريبة جداً من القيم التجريبية السابقة، كم بينت نتائج حسابات الخصائص الإلكترونية أن المواد المدروسة والمتبلورة في النظام المكعب تنتمي لعائلة أشباه النواقل (أنصاف النواقل) نظراً لوجود مانع طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل تقعان في نقطة التناظر لمنطقة بريليون للمركبين غير أننا نلاحظ وجود اختلاف في قيمة منطقة المانع الطاقي band Gap، في كل من حالتي السبين up و down، وهذا ما يعرف بالتطعيم الذي يهدف لتقليل من قيمة المانع الطاقي لأشباه النواقل مما يساعد على الزيادة في التوصيل الكهربائي، وهي من الخصائص التي تصفها المركبات الأرضية النادرة، وبعد الدراسة بواسطة الكثافة الكلية DOS للمركبين وكذلك دراسة الكثافة الجزئية PDOS لهما التي بينت أن المسؤول على الفرق في الاختلاف في قيم المانع الطاقي هو حالات f للإلكترونات سبين down لكل من العنصرين Er في المركب $MgEr_2Se_4$ و Tm في المركب $MgTm_2Se_4$ ، أما بالنسبة للخصائص المغناطيسية فكلا المركبين $MgEr_2Se_4$ و $MgTm_2Se_4$ يمتلكان بنية مغناطيسية في حالتها العادية، وأن قيمة العزمين لكل منهما تتوافق لحد كبير مع القيم التجريبية السابقة، فيما يخص النتائج الضوئية لكل من المركبين خصائص ضوئية فريدة ومميزة تنفرد حسب الغرض من استعمالها، في الأخير يمكن القول نظراً لقلّة الدراسات العلمية في هذا الصدد فإننا نجد بعض القيم تتوافق مع النتائج التجريبية فيما بعضها الآخر لعدم توفر دراسات بخصوصها، فتأخذ كمرجع للدراسات الراجعة.

الكلمات المفتاحية: الشالكوجينيدات السبينالية spinel chalcogenides، دالية الكثافة DFT، تقريب موضع mBJ-GGA و GGA

الكمون الكامل (FP-LAPW)، منطقة المانع الطاقي band Gap، الكثافة الكلية DOS، الكثافة الجزئية PDOS.

Abstract

The objective of this memorandum is to study the spinel chalcogenides compounds with the general formula MgX_2Se_4 ($X=Er, Tm$), known as spinel chalcogenides family, which have gained interest due to their potential in applications such as solar energy cells, optical stimulation, sensing, and batteries. We have investigated the structural, electronic, magnetic, and optical properties of both compounds, $MgEr_2Se_4$ and $MgTm_2Se_4$. We utilized the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the Wien2k program. These calculations were performed within the framework of density functional theory (DFT) using the mBJ-GGA and GGA approximations. The study of structural properties revealed that both compounds adopt a face-centered cubic structure similar to regular spinel crystals. The obtained lattice constant values (a_0) were very close to the previous experimental values. Furthermore, the results of electronic property calculations indicated that the studied materials, when crystallized in the cubic system, belong to the family of semiconductor materials due to the presence of a direct energy band gap between the highest valence band and the lowest conduction band, located at the Brillouin zone symmetry point. However, we observed a difference in the band gap value (bandgap energy) between the spin-up and spin-down states. This difference is known as spin polarization, which aims to reduce the band gap value of semiconductors, thereby increasing electrical conductivity. This characteristic is provided by rare earth compounds. Additionally, the study included the total density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) for both compounds. It revealed that the f states of spin-down electrons for Er in $MgEr_2Se_4$ and Tm in $MgTm_2Se_4$ compounds play a significant role in the difference in the band gap values. As for the magnetic properties, both compounds, $MgEr_2Se_4$ and $MgTm_2Se_4$, exhibit magnetic structures in their normal states, and their magnetic moments largely agree with the previous experimental values. Regarding the optical results, each compound exhibits unique and distinct optical properties that can be utilized based on specific purposes. Finally, due to the limited scientific studies in this field, some of the obtained values are in agreement with experimental results, while others lack corresponding studies. Therefore, this work serves as a reference for promising future studies.

Keywords: spinel chalcogenides, DFT, mBJ-GGA approximation, GGA, Full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW), Band gap, Total density of states (DOS), Partial density of states (PDOS)

Résumé:

L'objectif de cette note est d'étudier les composés spinelles chalcogénures ayant la formule générale MgX_2Se_4 ($X=Er, Tm$), connus sous le nom de famille des chalcogénures de spinelle, qui suscitent un intérêt en raison de leurs applications potentielles dans les cellules solaires, la stimulation optique, la détection et les batteries. Nous avons examiné les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des deux composés, $MgEr_2Se_4$ et $MgTm_2Se_4$. Nous avons utilisé la méthode de plan d'onde linéarisée augmentée à potentiel complet (FP-LAPW) dans le programme Wien2k. Ces calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les approximations mBJ-GGA et GGA. L'étude des propriétés structurales a révélé que les deux composés adoptent une structure cubique à faces centrées similaire à celle des cristaux de spinelle réguliers. Les valeurs des constantes de réseau obtenues (a_0) étaient très proches des valeurs expérimentales précédentes. De plus, les résultats des calculs des propriétés électroniques ont indiqué que les matériaux étudiés, lorsqu'ils sont cristallisés dans le système cubique, appartiennent à la famille des matériaux semi-conducteurs en raison de la présence d'une bande interdite d'énergie directe entre la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse, située au point de symétrie de la zone de Brillouin. Cependant, nous avons observé une différence de valeur de la bande interdite (énergie de la bande interdite) entre les états de spin vers le haut et les états de spin vers le bas. Cette différence est appelée polarisation de spin, qui vise à réduire la valeur de la bande interdite des semi-conducteurs, augmentant ainsi la conductivité électrique. Cette caractéristique est fournie par les composés des terres rares. De plus, l'étude a inclus la densité d'états totale (DOS) et la densité d'états partielle (PDOS) pour les deux composés. Elle a révélé que les états f des électrons de spin vers le bas pour Er dans $MgEr_2Se_4$ et Tm dans $MgTm_2Se_4$ jouent un rôle important dans la différence des valeurs de la bande interdite. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, les deux composés, $MgEr_2Se_4$ et $MgTm_2Se_4$, présentent des structures magnétiques dans leurs états normaux, et leurs moments magnétiques correspondent largement aux valeurs expérimentales précédentes. En ce qui concerne les résultats optiques, chaque composé présente des propriétés optiques uniques et distinctes pouvant être utilisées en fonction des besoins spécifiques. Enfin, en raison du nombre limité d'études scientifiques dans ce domaine, certaines des valeurs obtenues concordent avec les résultats expérimentaux, tandis que d'autres manquent d'études correspondantes. Par conséquent, ce travail sert de référence pour de futures études prometteuses.

Mots-clés : spinelles chalcogénides, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), approximation mBJ-GGA, GGA, onde plane augmentée linéarisée en potentiel total (FP-LAPW), bande interdite, densité d'états (DOS), densité partielle d'états (PDOS)