

جامعة العربي التبسي-تبسة-
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر أكاديمي

ميدان: علوم المادة

تخصص: فيزياء

فيزياء المادة المكثفة

العنوان



دراسة الخواص الالكترونية والمغناطيسية لـ Cu_2O المطعم بمعدن انتقالي

من اعداد:

❖ طوايبيبة صبرينة

❖ عبد المالك فيروز

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة العربي التبسي	بروفيسور	بن خذير محمد لطفي
مؤطر	جامعة العربي التبسي	بروفيسور	شمام فيصل
ممتحنة	جامعة العربي التبسي	بروفيسور	بوهلال منى

تاريخ المناقشة: 2021/06/24



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département Science de la matière

Filière : physique

Spécialité : physique de la matière condensée

Année universitaire 2020/2021



Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidats(es) :

Nom et prénom du candidat : Touqibia Sabrina
Abdelmalek Fairouz

Intitulé du Sujet : المؤثرات الحرارية على الخصائص البصرية لبلورات السيليكون
في درجات الحرارة المنخفضة

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : Beukhaouche Mohammed Boulyji

Grade : professeur

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance du Mémoire sus citée comportant les réserves suivantes :

A R A S

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

R A S

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le 13 10 2021

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, rempli et signé)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Abdelmalek Fairouz / Tencibia Sabrina

Régulièrement inscrit(e) en Master au département : science de la matière

N° de carte d'étudiant : 151534028075 / 14-34022160

Année universitaire : 2020/2021

Domaine : science de la matière

Filière : physique

Spécialité : physique de la matière condensée

Intitulé du mémoire : المطابقية بين التجارب والنظرية في الفيزياء الكلاسيكية

في إطار تخصص الفيزياء الكلاسيكية

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 13 جويلية 2021

Signature de l'étudiant(e) :



ملخص

في مذكرة الماستر هذه ندرس الخصائص الالكترونية و المغناطيسية لأكسيد النحاس الثنائي المطعم بالكروم.

درسنا في البداية الخصائص البنيوية و الالكترونية لأكسيد النحاس الثنائي باستعمال طريقة تحسين ثابت الشبكة الذي وجدنا ان له قيمة مساوية لـ 4.3063 \AA و عصابة الطاقة الممنوعة المحسوبة وجدت لها قيم تتراوح بين 0.8eV و 1.5eV هذه القيم تتوافق مع النتائج التجريبية. تطعيم المركب بذرة الكروم يغير الخصائص الالكترونية من نصف ناقل إلى نصف معدن (half-metal).

ذرة الكروم وضعت داخل بنية أكسيد النحاس باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية باستعمال التقريبات GGA , $GGA + mBJ$, $GGA+U$ في برمجية Wien2k المرتكزة على البنيات $(1 \times 1 \times 1)$, $(1 \times 1 \times 2)$

الخصائص الإلكترونية للمركب Cu_2O النقي تبين أن المركب عبارة عن نصف ناقل وعند تطعيمه بذرة كروم يصبح عبارة عن نصف معدن.

الخصائص المغناطيسية للمركب Cu_2O تحولت من مركب غير مغناطيسي نحو مركب ذي حالة ضد فيرومغناطيسية بعد التطعيم و يظهر عزمًا مغناطيسيًا قيمته $5.00 \mu\text{B}$ في حالة التطعيم بذرة كروم.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية، برنامج Wien2k ، سبين إلكترونيك، أنصاف النواقل المغناطيسية المطعمة

Abstract

In our work we investigate the electronic and magnetic properties of Cr doped Cu_2O . We studied first the electronic and structural properties of Cu_2O using the optimization of the lattice constant which is 4.3063\AA . The calculated gap is found between 0.82 eV and 1.5 eV , these values are in good agreement with the experimental results.

we applied the density functional theory (DFT) to insert the Cr atom in Cu_2O using GGA, GGA+U and GGA+mBJ approximations in the Wien2k code, based on the supercell model by setting up 6 and 12 atoms in $(1\times 1\times 1)$ and $(1\times 1\times 2)$ supercells respectively with one copper atom being replaced by Chromium atom.

The electronic properties of the compound were changed from semi-conductor to half metallic by doping the Cr atom.

The magnetic properties of Cu_2O was changed from non-magnetic state When we doped the Cr atom in the compound to an antiferromagnetic state. The studied compound exhibits stable integer magnetic moments of $5.00\text{ }\mu\text{B}$ when doping with 1 atom of Cr.

The results obtained in this study demonstrate the importance of the electronic and magnetic effect in Cu_2O .

Key words : *Density Function Theory, Wien2K, Dilute magnetic semiconductor, spintronic.*

Résumé

Dans notre travail nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques du dopage de Cu_2O avec Cr. Nous avons étudié d'abord les propriétés électroniques et structurales de Cu_2O en utilisant l'optimisation de la constante de réseau qui est de 4.3063\AA . Le gap d'énergie calculé se trouve entre $0,825\text{ eV}$ et $1,5\text{ eV}$, ces valeurs sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous appliquons la théorie fonctionnelle de densité (DFT), pour insérer l'atome Cr dans Cu_2O , en utilisant les approximations GGA, GGA + U et GGA + mBJ dans le code Wien2k, basé sur le modèle de supercell en mettant 6 et 12 atomes dans $(1 \times 1 \times 1)$ et $(1 \times 1 \times 2)$ supercell respectivement avec un atome de cuivre étant remplacés par un seul atome de Cr. Les propriétés électroniques du composé sont transformées lors du dopage de Cu_2O avec Cr d'un semi-conducteur à un demi- métal.

L'état magnétique du Cu_2O se transforme de l'état non -magnétiques à l'état antiferromagnétique lors du dopage de Cu_2O avec Cr. Le composé étudié présente des moments magnétiques entiers stables de $5.00\ \mu\text{B}$ lors du dopage avec un seul atome de Cr.

Les résultats obtenus dans cette étude démontrent l'importance de l'effet électronique et magnétique dans le composé Cu_2O .

Mots clés: *La théorie de la fonction de densité, Le code Wien2K, Semi- conducteur magnétique dilué, spintronique*

الشكر و العرفان

قال الله تعالى ﴿لئن شكرتم لأزيدنكم﴾

الحمد لله الذي علم بالقلم علم الانسان ما لم يعلم فوهبه العقل و سائر النعم
الحمد لله الذي أنار لنا درج العلم و المعرفة و الصلاة و السلام على الحبيب
المصطفى و على اله و صحبه و من تبع اثرهم و اقتفى
نحمدك ربنا حمدا كثيرا و نشكرك شكرا جزيلا اذ وفقتنا لإتمام هذا العمل
اليسير

لايسعنا الى ان نتقدم بجزيل الشكر و العرفان و عظيم الاحترام و الامتنان الى

استاذنا الفاضل " البروفيسور **شام فيصل**"

الذي اشرف على هذا العمل , فتقدم لنا كل النصح و الارشاد طيلة فترة
الاعداد و نتمنى له كل التوفيق و السداد.

كما نتقدم بجزيل الشكر الى اعضاء لجنة المناقشة الموقرة البروفيسور **بن**

خضير محمد لطفي و البروفيسور **بوهلال منى**.

و الشكر موصول إلى كل أساتذة جامعة العربي التبسي و طاقمها الإداري
كما نشكر من كان عوننا لنا في انجاز هذا العمل من بعيد
أو قريبا على رأسهم الأستاذة طوايبيبة إمام و كل من علمنا حرفا خلال
مشوارنا الدراسي.

الاهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، الحمد لله الذي أثار لنا درج العلم

والمعرفة والصلاة والسلام على اله وصحبه ومن تبع أثرهم واقتفى.

إلى من أثارا دربي **أبي وأمي** حفظهما الله.

إلى من أقاسمنا أفراحي وأتراحي سدي في الحياة أخواتي

إلى إخوتي **وليد وربيع** حفظهم الله.

إلى الشمعة التي أثارك منزلنا، إلى محبة قلبي **تاج الدين ، رزان**

حفظهما الله.

إلى كل زميلات الدراسة والعمل.

إلى كل من علمني حرفا وترك بصمة أمل في حياتي.

صبرينة

الاهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

الهي لا يطيب المقام الا بشكرك ... ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك

الحمد لله الذي وفقنا لتتأمين هذه الخطوة المهمة في مسيرتنا الدراسية

هانحن اليوم نطوي تعب وسهر سنين من الجهد والنجاحات ، اياما بكينا واخرى ضحكنا ، فكنا
نصعد مرة وتسقط اخرى

اهدي هذا العمل إلى من كلفه الله بالهبة والوقار الى من علمني العطاء دونما انتظار ..الى من
أحمل اسمه بكل افتخار الى روح ابي الطاهرة اسكنه الله فسيح جنانه عبد المالك لعجال

إلى نبع الحنان أمي التي سهرت الليالي الى من ترملت لاجلي : عبد المالك غزالة

إلى مصدر قوتي زوجي حفظه الله ملكي حاتم

الى قرة عيني و سندي اخوتي : ، و داد ، شمس ، آسيا ، زكرياء

الى البراعم الصغار . صهيب ، طه و كذا والدهم وليد

إلى عائلتي عبد المالك و ملكي

إلى كل الأخت و الصديقة : قواسمية حنان

الى كل من تحب صديقات الدرب ، الى من قادتني عناء المذكرة طوابيية صبرينة

عبد المالك فيروز

المفهرس

- 1 المقدمة العامة
- 3 المراجع

الفصل الأول عموميات

- 4 1.I مقدمة في السبين إلكترونيك
- 4 2.I تطبيقات سبين الإلكترونيك :
- 5 4.I أشباه الموصلات المغناطيسية المطعمة (DMS)
- 7 2.4.I أكاسيد مغناطيسية المطعمة (DMO) :
- 7 5.I التفاعلات المغناطيسية
- 7 1.5.I التبادل الفائق:
- 8 2.5.I تبادل مزدوج:
- 9 3.5.I اقتران Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) :
- 9 6.I أشباه الموصلات المغناطيسية المطعمة أساسها Cu_2O
- 9 1.6.I أكسيد النحاس النقي
- 10 2.6.I البنية البلورية :
- 12 3.6.I الخصائص الفيزيائية لـ Cu_2O
- 12 4.6.I تحضير Cu_2O :
- 13 5.6.I نظرية الكثافة الطيفية:
- 18 المراجع

الفصل الثاني نظرية الكثافة الوظيفية

- 22 مقدمة
- 23 1.II معادلة شرودنجر للبلورة
- 25 2.II تقريب بورن-اوينهايمر (Born-Oppenheimer) :

25 3.II تقريب هارترى- فوك (Hartee – Fock) :
26 3.II تقريب هارترى – فوك (Hartee-Fock):
27 4.II نظرية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory DFT)
27 1.4.II نموذج توماس- فيرمي 1927 :
28 2.4.II نموذج ديراك بعد عام 1930 :
28 3.4.II نظرية هوهنبرغ وكوهن 1964 :
28 4.4.II معادلة كوهن- شام 1965 :
28 5.II الكثافة الإلكترونية
29 6.II نظرية توماس- فيرمي
30 7.II نظرية هوهنبارغ كوهن
31 8.II معادلة كوهن شام (Kohn-Sham)
32 9.II حلول معادلة كوهن – شام
34 10.II دالة التبادل – ارتباط (Functional exchange –correlation)
34 11.II تقريب كثافة الموضع (Local Density Approximation)
35 13.II تقريب التدرج المعمم (Gradient Generalized Approximation GGA)
35 14.II تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA
36 15.II أفاق ومحدودية نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)
36 برنامج Wien2k
37 خوارزمية Wien2k

الفصل الثالث النتائج و المناقشة

40 مراجع
42 مقدمة
42 1.III تفاصيل الحساب
42 2.III الخصائص البنيوية

44III.3 الخصائص الإلكترونية
53III.4 الخواص المغناطيسية
55المراجع
56خاتمة العامة

فهرس الأشكال

- شكل (I.1) : يمثل آلية الانتشار في بنية GMR من أجل تكوين (a) ضد موازي و (b) موازي لمغناطيسات طبقات FM. تمثل الأسهم في الطبقات اتجاه المغنطة تلك التي تحملها الإلكترونات والتي تمثل اتجاه دورانها [9]. 5
- شكل (I.4): تم حساب درجة حرارة كوري لأشباه الموصلات المختلفة مع تطعيم 6
- شكل (5I) : فائقة التبادل : حالة اثنين من أيونات Mn^{3+} و Mn^{4+} مفصولة بأيون أكسجين [32]. 8
- الشكل (I.5b): التبادل المزدوج (حالة اثنين من أيونات Mn^{4+} و Mn^{3+} مفصولة بأيون أكسجين) [37]. 9
- شكل (I.6): تمثيل تخطيطي للهيكال البلوري لـ Cu_2O 11
- الشكل (7I): بنية عصابة Cu_2O تم حسابها باستخدام علاقة تبادل الارتباط HSE (الوظيفة المطعمة تم تطويرها بواسطة Heyd و Scuseria و Ernzerhof) [43]. 13
- الشكل (II-1): مخطط حلول معادلة كوهن – شام 33
- الشكل (III-2): بنية برنامج Wien 39
- الشكل (III-1): منحى تغير الطاقة بدلالة حجم Cu_2O النقي (البنية $1 \times 1 \times 1$) بالتقريب GGA 43
- الشكل (III-3): الشبكة البلورية لـ Cu_2O ($1 \times 1 \times 1$) (يسار) و ($1 \times 1 \times 2$) (يمين) 44
- الشكل (III-5a): كثافة الحالات الكلية لـ Cu_2O النقي (البنية $1 \times 1 \times 1$) باستخدام تقريب GGA ... 45
- الشكل (III-5b): كثافة الحالات الجزيئية للحالات S و P للذرات Cu في Cu_2O النقي (البنية $1 \times 1 \times 1$) باستخدام تقريب GGA 45
- الشكل (III-5c): كثافة الحالات الجزيئية للحالات S و P للذرات O في Cu_2O النقي (البنية $1 \times 1 \times 1$) باستخدام تقريب GGA 46

- الشكل (III-6a): كثافة الحالات الكلية لـ Cu_2O النقي (البنية $1x1x2$) باستخدام تقريب GGA 46
- الشكل (III-7): كثافة الحالات الكلية لـ Cu_2O النقي (بنية $1x1x2$) باستخدام تقريب GGA+mBJ 47
- الشكل (III-7): الشبكة البلورية لـ Cu_2O المطعم بالكروم (Cr) (البنية $1x1x2$) 49
- الشكل (III-8): منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم و المقدار (c/a) لـ Cu_2O المطعم بـ (Cr) (البنية $1x1x2$) بالتقريب: GGA 49
- الشكل (III-9a): كثافة الحالة الإجمالية لـ Cu_2O المطعم بـ Cr (بنية $1x1x2$) باستخدام تقريب GGA +mbj 50
- الشكل (III-9b): كثافة الحالات الجزيئية للحالات S و P لذرات Cr لـ Cu_2O النقي (البنية 2 $1x1x$) باستخدام تقريب GGA +mbj 50
- الشكل (III-9c): كثافة الحالات الجزيئية للحالات S و P لذرات O لـ Cu_2O النقي (البنية 2 $1x1x$) باستخدام تقريب GGA +mbj 51
- الشكل (III-9d): كثافة الحالات الجزيئية للحالات S و P لذرات Cu لـ Cu_2O النقي (البنية 2 $1x1x$) باستخدام تقريب GGA +mbj 51
- الشكل (III-10a): كثافة الحالة الإجمالية لـ Cu_2O المطعم بـ Cr (بنية $1x1x2$) باستخدام تقريب GGA+U 52
- الشكل (III-11a): كثافة الحالة الإجمالية لـ Cu_2O المطعم بـ Cr (بنية $1x1x2$) باستخدام تقريب GGA+Mbj+U 52

فهرس الجداول

- 12 **الجدول (I.1):** الخصائص البلورية والمرنة والإلكترونية لـ Cu_2O [42].
- الجدول (I.2): قيم عصابة الطاقة والعصابة الضوئية مقارنة بالنتائج النظرية والتجريبية
الأخرى. 14
- 42 **جدول (III-1):** قيم ثابت الشبكة المحسّن
- الجدول (III-2): قيم الفرق الطاقوي المحسوبة لـ Cu_2O التي تم الحصول عليها باستخدام
ثابت الشبكة المحسّنة. $a = 4.3063 \text{ \AA}$ 48
- الجدول (III-3): قيم الفرق الطاقوي الخاصة بـ Cu_2O المطعم بذرة الكروم تم الحصول عليها
بواسطة ثابت الشبكة $a = 4.3063 \text{ \AA}$ 53
- 54 **الجدول (III-4):** قيم العزم المغناطيسي الكلي والجزئي لـ Cu_2O المطعم بـ Cr

قائمة الإختصارات

الرمز	الإختصار
<i>DMS</i>	<i>Dilute magnetic semiconductor</i> أنصاف النواقل المغناطيسية المطعمة
<i>DMO</i>	<i>Semi-conducteurs magnétiques dilué à base d'oxydes</i> (<i>Oxyde semiconductors dilue</i>)
<i>Cu₂O</i>	<i>Cuprous oxyde</i> أكسيد النحاس
<i>BO</i>	<i>Born-Oppenheimer</i> بورن -اوبينهايمر
<i>HF</i>	<i>Hartree-Fock</i> هارتري - فوك
<i>DFT</i>	<i>Density FunctionTheory</i> نظرية الكثافة الوظيفية
<i>LDA</i>	<i>Local Density Approximation)</i> تقريب كثافة الموضع
<i>LSDA</i>	<i>Approximation de la densité de spin localisé</i> تقريب كثافة الموضع للسبين
<i>GGA</i>	<i>Generalized Gradient Approximatio</i> تقريب التدرج المعمم
<i>PDOS</i>	<i>Patial Density of states</i> كثافة الحالات الجزئية
<i>TDOS</i>	<i>Total Density of State</i> كثافة الحالات الكلية
<i>FP-LAPW</i>	<i>Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave</i> الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل

المقدمة العامة

المقدمة العامة

نظرا لأهمية انصاف النواقل الشبيهة بانصاف النواقل المطعمة فقد بذل الباحثون العديد من الجهود من اجل امكانية تطبيقها في مجال الكترون - سبين وكذا في ميدان المغناطيسية. لقد جذب اكسيد النحاس Cu_2O باعتباره نصف ناقل مغناطيسي مطعم من النوع p اهتمام الباحثين نظرا للخصائص المميزة له مثل الخصائص البنيوية البسيطة ، انخفاض نسبة سميته وتكلفة انتاجه ومن بين استعملاته الخلايا الشمسية [4-1] و (DMS) [5] ويرجع ذلك لقيمة الفرق الطاقي التي تميزه والتي تقدر ب $2.1eV$ [6-7]

إن الذرة المغناطيسية لأنصاف النواقل لها أهمية كبيرة لذا يتم تطعيم أنصاف النواقل مثل Cu_2O و TiO_2 و ZnO بالمعادن الانتقالية مثل Mn ، Fe ، Ni و Cr لتشكيل مواد نصف ناقلة مغناطيسية مطعمة، وقد أفادت الدراسات أن التطعيم يمكن أن يحسن من الخصائص الإلكترونية ، والمغناطيسية والضوئية [9-10] مثل تطعيم Cu_2O ب Mn ، Fe ، Ni ، Co و Cr الذي قام به Sieberer [11].

الطبقات الرقيقة لـ Cu_2O تحضر بتزايد الأغشية فوق الأغشية المطعمة ب Mn والمحضرة من قبل ليو و أخرون (Liu et al) [12-13] و Cu_2O المطعم ب Co انطوني وأخرون (Antony et al) [14]. وجد كال و اخرون (Kale et al) أن أغشية Cu_2O المطعمة ب Co يمكن أن تكون لها خاصية مغناطيسية حديدية [15] ، في حين أشارت عدة بحوث إلى عدم وجود خواص مغناطيسية حديدية عند تطعيم أكسيد النحاس ب Mn [16].

في عملنا هذا تم دراسة الخصائص الإلكترونية لفهم ومعرفة الخصائص المغناطيسية الحديدية لأكسيد النحاس بتطعيمه ببعض النسب من ذرات الكروم ، من أجل فهم ظاهرة سبين - الكترون (spintronic).

قسم هذا العمل إلى ثلاث فصول كمايلي:

✓ **الفصل الأول :** تم إعطاء لمحة حول مجالات تطبيق أنصاف النواقل المطعمة والتطبيقات المحتملة لـ $Spin LED$ و $Spin FET$ هذه الأمثلة سمحت لنا بالتاكيد على أهمية (DMS) في تصنيع مركبات إلكترون - السبين ، اضافة إلى شرح العائلات المختلفة لأنصاف النواقل المغناطيسية وكذلك الأنواع المختلفة من تفاعل التبادل في أنصاف النواقل المغناطيسية. كما تطرقنا إلى جانب من جوانب نظرية دالة الكثافة الوظيفية للعمل على Cu_2O .

- ✓ **الفصل الثاني:** نقدم نظرية الدالة الوظيفية DFT ، معادلات Kohn-Sham ونعرض التقريبين المعروفين بكمون التبادل و الارتباط ، وهما الكثافة المحلية LDA وتقريب التدرج المعمم GGA.
- ✓ **الفصل الثالث** من هذه المذكرة النتائج والمناقشة حيث نقوم بذكر النتائج المتحصل عليها و نناقشها من حيث الخصائص البنيوية، الإلكترونية والمغناطيسية لـ Cu_2O قبل وبعد التطعيم بمعدن انتقائي Cr.
- يتم حساب جميع الخصائص نظرياً باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) في نظرية الدالة الوظيفية (DFT) ضمن برنامج Wien2K باستخدام طريقة تقريب التدرج المعمم GGA، (GGA + U) ، (GGA+mBJ) و (GGA+mBJ+ U) لحساب الفرق الطاقوي بدقة. وقد تم مقارنة النتائج المتحصل عليها نظرياً بنتائج اخرى تجريبية و نظرية.
- إن النتائج التي تحصلنا عليها تعطي معطيات نظرية لإمكانية استعمال Cu_2O المطعم بـ Cr في المجالات المغناطيسية.

المراجع

المراجع

- [1]. A.A. Ogwu, E .Bouquerel, O .Ademosu, S .Moh, E .Crossan and F .Placido *Phys. D*, **38**(2005)266.
- [2]. A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci and R. Vasanthi ,*Appl. Phys.Lett.***88** (2006) 163502
- [3]. H.M.Wei, H.B.Gong, L.Chen, M. Zi and B.Q.Cao, *Phys. Chem.C* **116** (2012)10510.
- [4]. C. Malerba, C. L. Azanza Ricardo, M. D’Incau, F .Biccari, P. Scardi and. A. Mittiga , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **105** (2012)192
- [5]. R.G. Delatorre, M.L. Munford, R. Zandonay, V. C. Zoldan, A. A. Pasa, W Y. Guangwei, H. Xiaobo, L. Duo, S. Daliang, L. Jing, Z. Huaijin, L Hong and W. Jiyang , *Electroanalytical chemistry*,**638**(2010)225.
- [6]. A. Asar, S .Namdeo and J .Gajbhiye ,*Sol. State Chemistry*,**183**, 3100,(2010) .Schwarzacher, M .S. Meruvia and I .A. Hümmelgen *Appl.Phys.Lett.* **88** (2006)3504
- [7]. I .S. Brandt, E. Lima, M. A. Tumelero, J .J. S. Acuna, A. D. C .Viegas, R. D. Zysler, A. A . Pasa,*IEEE Transactions on magnetic*,**47**(2011)2640.
- [8]. Z. Y. Zhao , J .Yi, and D. C. Zhou, *Chin. Phys.* **B23**(2014)017401.
- [9]. Ch. Chieh-Cheng and W. Hsuan-Chung, *Materials*, **9**(2016)164.
- [10]. M. Sieberer, J .Redinger, and. P. Mohn, *Phys. Rev.* **B75**(2007)035203.
- [11]. M .Wei, N. Braddon, D. Zhi, P. A. Midgley, S .K. Chen, M. G. Blamire and J .L .MacManus-Driscoll, *Appl.Phys.lett.***86**(2005) 072514.
- [12]. Y. L. Lui, S .Harrington, K.A. Yates, M. Wei, M.G. Blamire, J.L. MacManus-Driscoll and Y. C. Liu , *App.Phys.Lett.* **87**(2005)222108.
- [13]. J .Antony, Y .Qiang, M. Faheem and D. Meyer, *App. Phys.Lett.* **90** (2007)013106.
- [14]. S.N. Kale, S.B. Ogale, S.R. Shinde, M .Sahasrabuddhe,V.N. Kulkarni, R.L. Greene and T .Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **82**(2003)2100.
- [15]. L.Q. Pan, H. Zhu, C.F. Fan,W.G. Wang, Y. Zhang and J. Q. Xiao *Appl. Phys.* **97**(2005)10D318.

الفصل الأول

عموميات

I. 1. مقدمة في السبين إلكترونيك

كانت صناعة الإلكترونيات الدقيقة في طليعة تكنولوجيا المعلومات، حيث توفر الأجهزة اللازمة لمعالجة وتخزين المعلومات بسرعة وكفاءة. تستخدم هذه الأجهزة خصائص شحن الإلكترونات (أو الثقوب) للتحكم في تدفق التيار عبر الجهاز. من خلال التنظيم الصحيح للترانزستورات على شريحة، يمكن حساب المعلومات من خلال المنطق الرقمي للشحن الإلكترونية. كانت الزيادة في قوة وسرعة الحوسبة الخام لهذه الترانزستورات على مدى 50 عامًا الماضية مدفوعة باتجاه كبير نحو التصغير.

من ناحية أخرى، تعتمد تقنية تخزين المعلومات على خاصية أساسية أخرى للإلكترونات: العزم الدوراني الكمي للإلكترون. المغناطيسية في المواد الصلبة هي نتيجة مباشرة لخاصية اللف المغزلي للإلكترونات، حيث تمتلك حالتان مغزليتان، يدوران للأعلى وللأسفل. يمكن ترميز المعلومات الثنائية كمجالات مغناطيسية غير متطابقة في حبيبات المواد المغناطيسية [1]. مع انخفاض حجم هذه المجالات، يمكن تخزين المزيد من المعلومات لكل وحدة مساحة للمادة.

حدثت الزيادات في كثافة التخزين المغناطيسي بمعدلات أسرع من أي صناعة أخرى في التاريخ، مع زيادة كثافة التخزين بأكثر من 50 مليون مرة منذ إنشاء أول محرك أقراص ثابت في عام 1957 [2]. من المتوقع أن يؤدي التقدم في التسجيل العمودي إلى دفع كثافات السطح إلى مستوى أعلى من خلال تثبيط حد المغناطيسية الفائقة عند 1Tb/in^2 ، وقد يؤدي البحث في أنظمة التسجيل الجديدة إلى زيادة الكثافة [3].

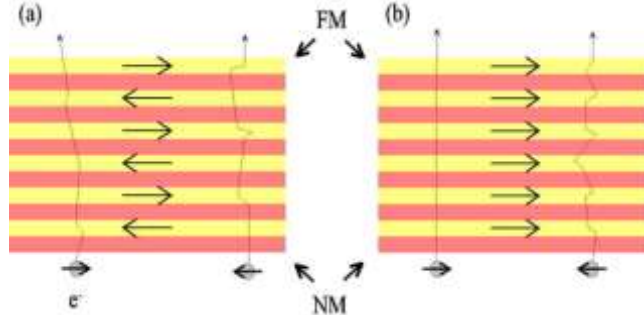
في حين أن خصائص الشحن والدوران للإلكترون تولد بشكل منفصل اثنين من أسرع التقنيات المحسنة في عصرنا، لم يتم عمل الكثير لدمج العاملين معا في نفس المادة، وهي فكرة قد تؤدي إلى تحسينات أخرى في المعلومات تكنولوجيا تتجاوز حدود التصغير. يجب أن يستوعب المجال الناشئ عن سبين الإلكترونيك (أو الإلكترونيات السبينية) هاتين الخاصيتين الأساسيتين لتشكيل اسس تصميم جديد للأجهزة [4].

I. 2. تطبيقات سبين إلكترونيك :

المفهوم العام لسبين الإلكترونيك هو وضع ذرات مغناطيسية على مادة غير مغناطيسية واستخدام تأثير السبين على حركة الإلكترونات في هذه المواد [5].

على سبيل المثال، متعددة الطبقات التي تعرض قيمة عالية للمقاومة المغناطيسية (تسمى المقاومة المغناطيسية العملاقة GMR)؛ تطور ظهور تقنية GMR إلى صناعة بمليارات الدولارات وأحدث ثورة في القراءة المستخدمة في تقنية محركات الأقراص الصلبة [6] مما أدى إلى زيادات كبيرة في تخزين محرك الأقراص الثابتة [7].

تعتمد المقاومة المغناطيسية على اتجاه العزم المغناطيسي بالنسبة للطبقات المغناطيسية. يتفاعل سبين إلكترون معطى مع طبقة تكون مغنطتها موجّهة بالتوازي مع اتجاه عزمها المغناطيسي الشكل (I.1).



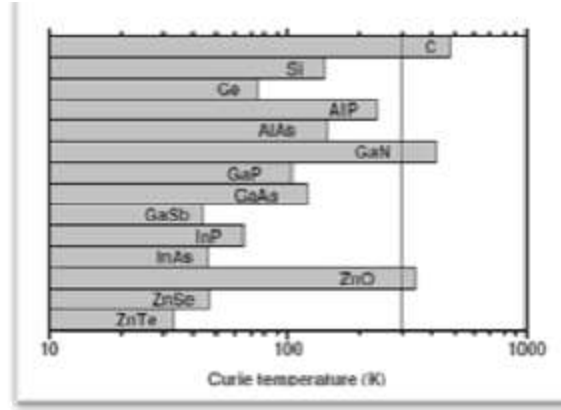
شكل (I.1) : يمثل آلية الانتشار في بنية GMR من أجل تكوين (a) ضد موازي و (b) موازي لمغناطيسيات طبقات FM. تمثل الأسهم في الطبقات اتجاه المغنطة تلك التي تحملها الإلكترونات والتي تمثل اتجاه دورانها [9].

I.4. أشباه الموصلات المغناطيسية المطعمة (DMS)

أشباه الموصلات المغناطيسية المطعمة هي انصاف نواقل غير مغناطيسية مشوبة بذرات تحمل عزمًا مغناطيسيًا. مثل أيونات سلسلة المعادن الانتقالية (3d) مثل (Co، Mn، ...) و 4f مثل (Gd، ...). وقد جعل ذلك من الممكن إنشاء أشباه موصلات لها خصائص مغناطيسية مرتبطة إلى حد كبير بالخصائص الإلكترونية، وهذا ما أدى إلى ظهور أجهزة جديدة أدت إلى تطوير الوظائف البصرية، الإلكترونية و المغناطيسية [13].

I.4.1. عائلات أشباه الموصلات المغناطيسية المطعمة:

توجد في الطبيعة أشباه موصلات مغناطيسية مثل EuO، وهي عبارة عن شبه موصل له بنية Spinelles حيث تشكل الأيونات المغناطيسية شبكة دورية [14]. هذه المواد بشكل عام ليست متوافقة مع أشباه الموصلات الأكثر استخدامًا في الصناعة مثل Si أو GaAs. كما تتميز درجة حرارة كوري منخفضة جدًا، وعادةً ما تكون أقل من 100 كيلفن .



شكل (I.4): تم حساب درجة حرارة كوري لأشباه الموصلات المختلفة مع تطعيم

بنسبة 5٪ من Mn و $3.5 * 10^{20}$ ثقب في cm^3 [15]

من وجهة نظر نظرية، تمت دراسة و فهم الآليات المسؤولة عن المغناطيسية في DMS على نطاق واسع بواسطة Dietl et al. [15]، حيث قدم الباحثون نموذجًا نظريًا لشرح المغناطيسية في GaMnAs، تم تمديد هذا النموذج لأشباه الموصلات الأخرى. الشكل (I.4) يوضح درجة حرارة كوري التي تنبأ بها هذا النموذج لعدد من أشباه الموصلات المغناطيسية المشوبة. النموذج المتوقع لـ GaMnN و ZnMnO له درجة حرارة كوري أعلى من درجة حرارة الغرفة، مما حفز الباحثون على إجراء الدراسات الحديثة على هذه المواد. ومع ذلك، فإن أشباه الموصلات المغناطيسية المطعمة الأكثر دراسة حاليًا هي GaMnAs. توجد عدة أنواع مختلفة من أشباه الموصلات المغناطيسية المطعمة وفقًا لبنيتها الأولية قبل التطعيم بشوائب مغناطيسية.

- نوع III - V حيث نجد من بينها GaMnAs و InMnAs.
- النوع IV مثل DMS التي أساسها Si أو Ge مطعم بـ Cr أو Mn أو Ni أو Fe [17].
- النوع IV- VI مثل $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$.
- النوع II-VI ، على سبيل المثال ZnTMO و CdTMTe (TM = أيون من سلسلة المعادن الانتقالية).
- أكاسيد أشباه الموصلات التي تمت دراستها أيضًا كثيرًا مثل [18] TiO_2 [19] Cu_2O و HfO_2 [20] ، SnO_2

2.4. I. أكاسيد مغناطيسية المطعمة (DMO):

في عام 2001، Matsumoto et al.[21] و Ueda et al. [22] نجحوا في تصنيع أغشية رقيقة من TiO_2 و OZn مطعم بـ Co ، حيث تكون درجة حرارة كيري أعلى من درجة حرارة الغرفة. منذ ذلك الحين لوحظت الطبيعة الفيرومغناطيسية في العديد من المعادن الثقيلة (في الطبقات الرقيقة) بما في ذلك:

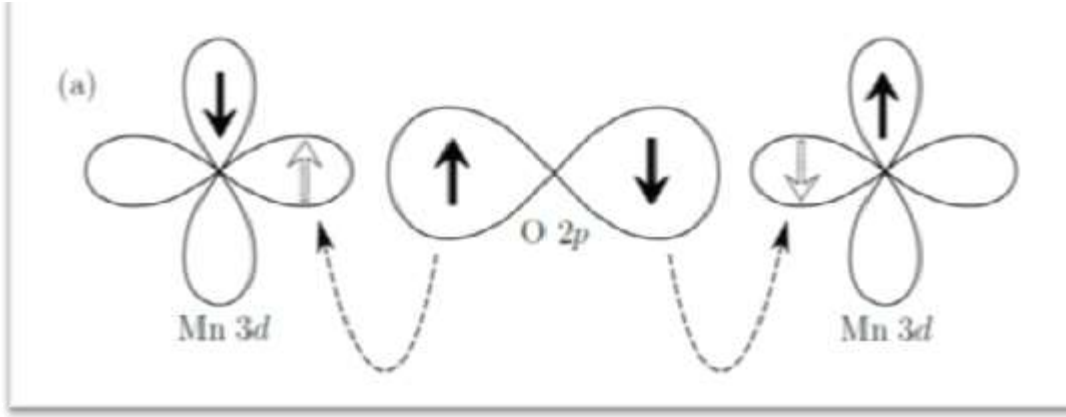
- TiO_2 مطعم بـ Co, Fe, Cr, V أو Ni [21 ، 23] ؛
- SnO_2 مطعم بـ eCr, Mn, F, V أو Co [24] ؛
- ZnO مطعم بـ $Co, Ni, Cr, Mn, Fe, V, Ti$ أو Cu [25] ؛
- HfO_2 مطعم بالحديد [26] ؛
- O_2In_3 مطعم بـ Co, Fe, Mn, Cr, V أو Ni [27] ؛
- CeO_2 مطعم مع Co أو Ni [28] ؛
- Cu_2O مطعم مع Fe, Mn أو Co [29] ؛

5.I. التفاعلات المغناطيسية

تظهر تفاعلات مغناطيسية مختلفة في أشباه الموصلات المغناطيسية المطعمة DMS أو الأكاسيد المغناطيسية المطعمة DMO و هي في الأساس : التبادل المزدوج لتفاعل Zener، التبادل الفائق والتفاعل RKKY (Kasuya-Yoshida Ruderman- Kittel-)، الذي تم تطويره من نموذج Zener للحقل المتوسط.

1.5.I. التبادل الفائق:

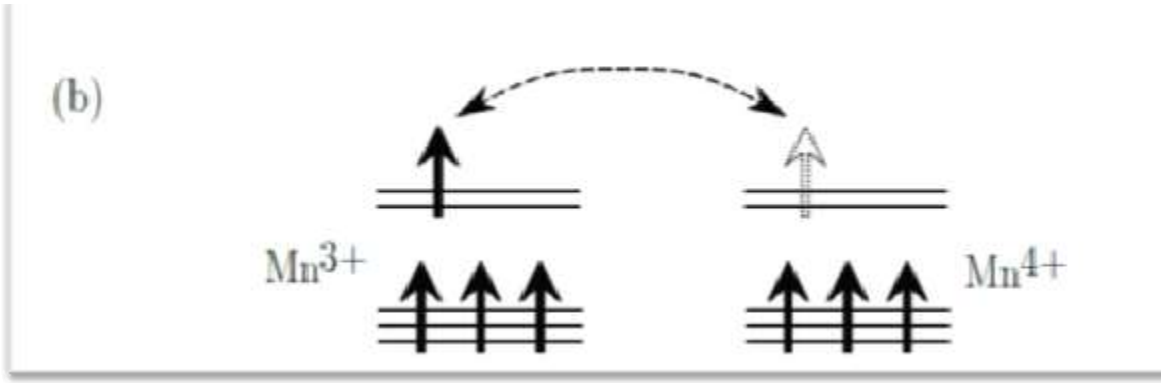
هو تفاعل يتم فيه ربط الأيونات المغناطيسية في أشباه الموصلات المغناطيسية من النوع p عبر تفاعل التبادل الحركي بين هذه الأيونات ونطاق التكافؤ. في العديد من أكاسيد المعادن الانتقالية (MT)، أو المواد التي تشبهها، تتم التفاعلات المغناطيسية بين أيونات (MT) بواسطة أنيون وسيط. في هذه المركبات، ترتبط أيونات المعادن المتجاورة من الدرجة 2 بمضاد مغناطيسي [30]. هذه الأكاسيد لها طابع تساهمي: المدارات 3d للمعادن تداخل والمدارات 2p للأكسجين. هذا يؤدي إلى انقال الإلكترونات عبر الأكسجين إلى المعدن. هذا التأثير هو في الأساس الاقتران المغناطيسي [31].



شكل (I.5) : التبادل فائق: حالة أيونا Mn^{3+} و Mn^{4+} مفصولة بأيون أكسجين [32].

2.5.I. تبادل مزدوج:

تم اقتراح هذه الآلية بواسطة Zener [33] سنة 1951 لشرح المغناطيسية للمغناتيت (بيروفسكايت من الصيغة العامة $(A_x^{3+}B_{1-x}^{2+})MnO_{3-\alpha}$) مثل $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\alpha}$ [34]. تم تطوير وصف أكثر اكتمالا لهذه المغناطيسية بواسطة أندرسون ثم دي جين [35]. على سبيل المثال « $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\alpha}$ »، يتضمن هذا النموذج أيونات الأكسجين لضمان نقل الإلكترونات بين كيتونات المنغيز للحالات ذات شحنات مختلفة (الشحنات (III) و (IV)) ، والتي تفصل بينها مسافة كبيرة جدًا ويكون التبادل المباشر (الكيتون-الكيتون) فيها صفرًا . باستخدام قواعد هوند [36] ، اعتبر زينر أن الحالة الأساسية يجب أن تتميز بالمحاذاة المتوازية لدوران الإلكترونات المحلية. لذلك يجب أن يتحرك الإلكترون في هذه البيئة من الدورات المتوازية الموضعية ، مما يؤدي إلى تفاعلات المغناطيسية و في نفس الوقت، إلى إلغاء تمركز الإلكترونات الشكل (37.5b) [I]. يتميز هذا التفاعل عن التبادل الفائق بوجود ناقلات شحن حرة إذ من الضروري أن يكون المركب معدنيًا للسماح بالتحويل الإلكتروني من أيون Mn إلى الآخر.



الشكل (I.5b): التبادل المزدوج (حالة اثنين من أيونات Mn^{+4} و M^{+3} مفصولة بأيون أكسجين) [37].

في نفس الوقت الذي يقفز فيه إلكترون من أيون Mn^{4+} نحو الأكسجين، يتخلى هذا الإلكترون عن أيون Mn آخر. هذا ممكن فقط إذا كانت Spins الـ Mn متوازية.

I.3.5.1 اقتران Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY):

تفاعل RKKY هو تفاعل تبادلي غير مباشر وقوي للغاية بين العزوم المغناطيسية الموضعية، التي تنقلها الإلكترونات والثقوب القادمة من الشوائب [38]، في هذه الآلية يتم تفسير المغناطيسية من خلال اقتران التفاعل التبادل بين إلكترونات التوصيل. العزم الذي تحمله المدارات d [39] وتعتمد علاقة هذا الاقتران على المسافة بين أيونين مغناطيسيين متناوبان مغناطيسي وضد مغناطيسي.

I.6.1. أشباه الموصلات المغناطيسية المطعمة أساسها Cu_2O

I.6.1. أكسيد النحاس النقي

مقدمة

تكتسب أكاسيد المعادن الموصلة الشفافة (TCOs) حاليًا اهتمامًا بحثيًا مكثفًا لأنها تجمع بين خصائص أشباه الموصلات وخصائص أخرى مثل الخصائص المغناطيسية والض وغيرها من خصائص المجموعة IV، III-V، أشباه الموصلات أو غير مؤكسد III-V.

في هذه الفئة من المواد، يمثل نظام أكسيد النحاس (Cu-O) ذو المرحلتين المستقرتين Cu_2O مكعب (أكسيد النحاس) و CuO (أكسيد النحاسي) والطور غير المستقر لـ Cu_4O_3 (باراميلكونيت) استثناءً رائعًا من حيث الخصائص الإلكترونية والخواص البصرية. أحدثت

أشباه الموصلات المركبة III-V و سبائكها ثورة في مجال الهياكل غير المتجانسة لأشباه الموصلات وفتحت الباب أمام الأجهزة صغيرة الحجم.

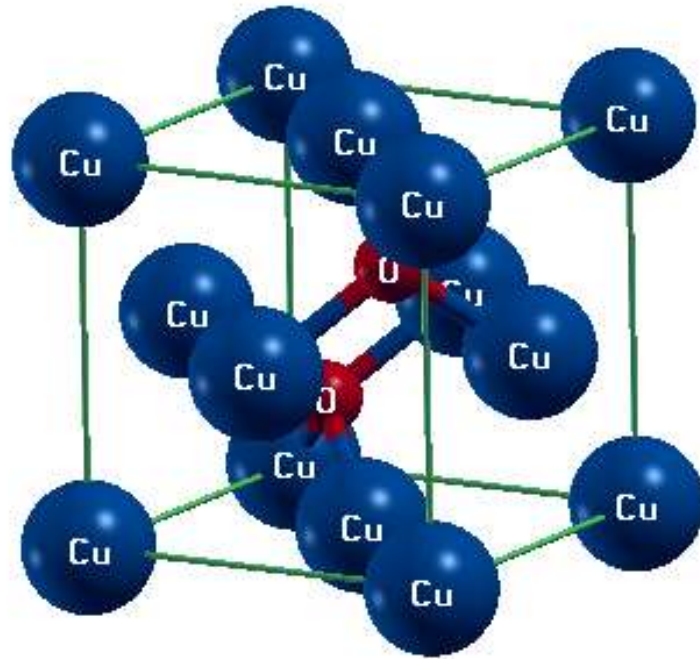
تحتوي معظم الأكاسيد الثنائية (على سبيل المثال: $ZnO, Ga_2O_3, SnO_2, In_2O_3$) على فجوة بصرية كبيرة ، وهذا هو السبب الرئيسي لاستخدامها كأكاسيد موصلة شفافة ، ومن ناحية أخرى ، فإن الأطوار المختلفة من Cu-O لها فجوات في النطاق البصري لطيف المرئي (على سبيل المثال ($E_g(CuO) = 1.4 eV, Cu_2O) = 2.1 eV$) عند درجة حرارة الغرفة) و معاملات الامتصاص العالية من $10^5 - 3 \times 10^5 cm^{-1}$ للأطوال الموجية بين 500 nm و 700 nm. [40]

هذه الخصائص لمركبات Cu-O تجعلها نظامًا واعدًا مناسبًا للتطبيق المناسب للطبقات الماصة في الأجهزة الكهروضوئية. وبالتالي، فإن مركبات Cu-O وفيرة وغير سامة والتي تقدم حلاً لبعض من الأسئلة تحد قابلية تطبيق الأجهزة الكهروضوئية III-V المستقبلية التي لا تحتوي على عنصر سام (تقنية CIGS).

باختصار ، تمثل أكاسيد النحاس بديلاً مهماً من حيث توفر المكونات، والمتانة، ومجموعة متنوعة من طرق تحضير الأغشية الرقيقة التي توفر إنتاجًا منخفض التكلفة وعدم سمية هذه العناصر. بالنسبة للمستقبل ، نظام الخلايا الشمسية القائم على أكسيد النحاس حيث تحتاج خصائصه الفيزيائية إلى فحص شامل، وتحسينها للتغلب على القيود الحالية للنقل الإلكتروني وكفاءته.

I. 2.6. البنية البلورية :

Cu_2O هي إحدى المراحل المستقرة لمركبات أكسيد النحاس الثلاثة الراسخة، وهي تتبلور في المجموعة الفضائية $Pn3m$. لها انحراف مباشر في النطاق يبلغ $2.1 eV$. بنية مكعبة حيث $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b = c, a = 4.27 \text{ \AA}$ [41]. توضع ذرات الأكسجين على شبكة bcc و يحيط بها رباعي الوجوه من ذرات النحاس. يتم تنسيق كل ذرة من النحاس بشكل مضاعف ، مما يؤدي إلى حدوث روابط O-Cu-O الخطية. نتيجة لذلك ، يتم تنسيق ذرات الأكسجين أربع مرات مع ذرات النحاس باعتبارها أقرب الجيران، ويتم تنسيق ذرات النحاس خطياً مع ذرتين من الأكسجين باعتبارهما أقرب الجيران.



شكل (1.6): تمثيل تخطيطي للبنية البلورية لـ Cu_2O

3.6. I. الخصائص الفيزيائية لـ Cu₂O:

الجدول (I.1): الخصائص البلورية والمرنة والإلكترونية لـ Cu₂O [42].

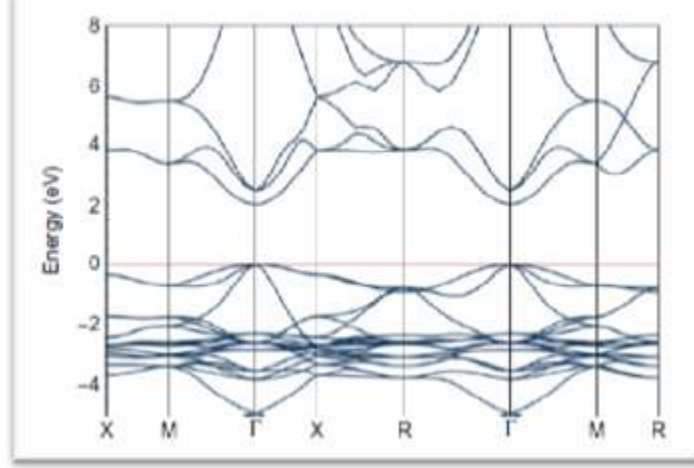
ثابت الشبكة في درجة حرارة الغرفة	4.2696 Å
مجموعة الفضاء	<i>Pn3m</i>
طول الرابطة Cu-O	1.85 Å
طول الارتباط O-O	3.86 Å
طول الرابطة Cu-Cu	3.02 Å
حجم الخلية	$(77.833 \pm 0.055) * 10^{-24} \text{Cm}^3$
الكتلة المولية	143.092 g/mol
كثافة	6.10 g/cm ³
نقطة الانصهار	1235 C°
معامل يونغ	30.12 GPa
معامل القص	10.35 GPa
C_{11}	116.5-126.1 GPa
C_{12}	105.3-108.6 GPa
C_{44}	12.1-13.6 GPa
معامل التمدد الحراري	$2.3 * 10^{-7} \text{K}^{-1} (283\text{K})$
$\epsilon (0)$	7.11
$\epsilon(\infty)$	6.46
إمكانية التشوه	De=2.4 eV Dh=2.2 eV

4.6. I. تحضير Cu₂O :

يمكن تحضير أغشية Cu₂O الرقيقة بواسطة جميع أنواع ترسيب الأغشية الرقيقة، على سبيل المثال، الترسيب الكهربائي، Sol-gel، الاخراق، الرش، لهذا تم استخدام مجموعة متنوعة من الركائز مثل الياقوت و الزجاج، إلخ... يؤدي الترسيب على هذه الركائز إلى ظهور أغشية ذات نسيج بأحجام تتراوح من 40 إلى 100 نانومتر. من أجل النمو فوق المحور الفوقي لـ Cu₂O

المكعب، توفر ركائز MgO المكعبة الخيار الأفضل من حيث عدم تطابق حدودي. كلاهما له معامل الشبكة قابل للمقارنة ، $(\text{MgO}) = 4.213 \text{ \AA}$ و $(\text{Cu}_2\text{O}) = 4.269 \text{ \AA}$

I.5.6. نظرية الكثافة الطيفية:



الشكل (I.7): بنية عصابة الطاقة لـ Cu_2O تم حسابها باستخدام علاقة تبادل الارتباط HSE (الوظيفة المطعمة تم تطويرها بواسطة Heyd و Scuseria و Ernzerhof) [43].

الشكل (I.7) ، يمثل عصابة الطاقة Cu_2O المحسوبة بواسطة «حزمة محاكاة (VASP)». إن وصف البنية الإلكترونية لـ Cu_2O المستند إلى نظرية الكثافة الوظيفية باستخدام تقريب الكثافة المحلية (LDA) يقلل من انحراف النطاق البالغ 1.5 فولت [44]. تم استخدام العديد من طرق الحساب للحصول على فرق طاقي قريب من الطريقة التجريبية، ومن بين هذه الطرق ارتباط التبادل المتقدم [45] ، طريقة المتسقة الذاتية GW [46].

الجدول (I.2): قيم عصابة الطاقة والعصابة الضوئية مقارنة بالنتائج النظرية والتجريبية الأخرى.

عصابة بصرية (eV)	عصابة الطاقة (eV)	تقريب
0.99, 1.23[47]	0.75, [47] 0.53[45] 0.54	LDA
1.88	0.99, 0.63-0.94[45]	LDA+U
1.51 [47]	1.34[47]	G_0W_0 @LDA
2.56	2.21	G_0W_0 @LDA+U
2.27 [47] 2.81[46]	1.97[47], 2.36 [46]	Self-consistent GW
	1.8 [48]	Pseudo – SIC
	2.1[49]	B3LYP (ارتباط لي يانغ وبار الدالة و الحسابات)
2.50	,2.12 [45], 2.12 [50] 2.02	HSE (دالة hybride مطعمة التي تم تطويرها بواسطة Heyd و Scuseria (Ernzerhof
2.624 [51]	2.17[51]	تجريبي
/	1.33 [44]	LSDA

المراجع

المراجع

- [1] « Introducing the 45nm next generation intel core microarchitecture», Technology@Intel Magazine, 4, no. 10, (2007).
- [2] «Perpendicular recording: Powering new levels of disc drive capacity», *Tech. Rep. TP-549, Seagate Technology*,(2006).
- [3] S. Khizroev, Y. Hijazi, N. Amos, R. Chomko, and D. Litvinov, *Appl Phys.***100**(6) (2006)063907
- [4] S. A. Wolf, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *IBM Journal of Research and Development*, **50**101(2006).
- [5]http://www.neel.cnrs.fr/UserFiles/file/physique_pour_tous/article_de_revue/RefletsALbertFERT15_5-10.pdf
- [6] M. Baibich, J. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phy Rev Letts*,**61**(1988)2471.
- [7] M. P. IVILL «Delopement of transition metal doped Cu₂O and ZnO diluated magnetic semi conductors» *thèse doctorat, université de FLORIDA*, (2007).
- [8] R. Arras, « Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001) », *thèse doctorat, université Toulouse*, (2010).
- [9] A. Fert and I. Campbell,*Physical Review Letters*,**21**(1968)1190.
- [10] N.BRAHIMI «Construction et exploitation d'une base de données sur les semi-conducteurs magnétiques Dilués» *Mémoire de magister .université Abou-bakrBelkaid de Tlemcen*, (2011).
- [11] Thomas Chanier, « Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI » *thèse doctorat, université de provence*, (2008).
- [12]Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, *Nature* **402**(1999)790.
- [13] K. Rode «Contribution à l'étude des semi-conducteurs ferromagnétiques :Cas des films minces d'oxyde de zinc dopé au cobalt», *université Paris XIUFR scientifique d'Orsay*,(2006)
- [14]A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Hommonay, A. Vertes, A. Simopoulus, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez et R. J. Cava,*Phys. Rev.B* **66** (2002)212401.

- [15] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert et D. Ferrand. *Science*, **287**(2000)1019.
- [16] R. Mattana. «Transport dépendant du spin dans des nanostructures semiconductrices». Thèse de doctorat, *Université Paris XI Orsay*,(2003)
- [17] Y. J. Zhao, T. Shishidou et A. J. Freeman. Ruderman - Kittel - Kasuya - Yosida like. *Phys. Rev. Lett*, **90**(2003)047204,
- [18] S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. J. Millis, V. N. Kulkarni, R. Ramesh, R. L. Greene et T. Venkatesan. *Phys. Rev. Lett*, **92**(2004)166601.
- [19] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald et M. Venkatesan. *Appl. Phys. Lett*, **84** (2004)1332.
- [20] C. D. Pemmaraju et S. Sanvito, *Arxiv Cond-mat*, (2005) 0502246.
- [21] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S y et Koinuma H, *Science*, **291**(2001)854.
- [22] K. Ueda, H. Tabata et T. Kawai, *App.Phys. Letts*, **79**(2001)988.
- [23] N.H.Hong, J .Sakai, W .Prellier, A. Hassini, A. Ruyter et F .Gervais, *Phys Rev B*, **70**(2004)195204.
- [24] C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, R .Gunning, P .Stamenov, J .M. D Coey, P. A. Stampe, R. J. Kennedy, E. C. Moreira et U. S. Sias, *Phys Rev B* **74**(11), (2006)115307.
- [25] K. R. Kittilstved, W. K. Liu et D. R. Gamelin, *Nature Materials*, **5**(4) (2006)291.
- [26] N. H. Hong, N. Poirot et J. Sakai, *App Phys Letts*, **89**(2006) 042503
- [27] N. H. Hong, J. Sakai, N. T. Huong, A. Ruyter et V. Brize, *Journal of Physics : Condensed Matter* , **18**(2006) 6897.
- [28] B. Vodungbo, Y. Zheng, F. Vidal, D. Demaille, V. H. Etgens et D. H. Mosca, *App Phys Letts*, **90**(2007)062510.
- [29] Dipl.-Ing. M. Sieberer «Materials with exotic magnetic interactions: First principles computer simulations», *thèse doctorat, université deVienna*, (2007)
- [30] W. L. Roth, *Physical Review*, **110**(1958)1333.
- [31] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**(1950)350.
- [32] A. F. LAMRANI « Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués » *thèse de doctorat d'université Mohammed V, Rabat-Maroc* (2015).
- [33] A. Zukova, A. Teiserskis, V. Kazlauskienė, Y.K. Gun'ko, S. Van Dijken, *Magn. Mater*, **316** (2007)e203.

- [34] G. Jonker et J. Van Santen, *Physica*, **16**(1950)337.
- [35] P. G. Gennes, *Physical Review*, **118**(1960)141.
- [36] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**(1951)403.
- [37] S. LARDJANE «Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt » *thèse de doctorat d'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen* , (2013).
- [38] R. Skomski, J. Zhou, J. Zhang, and D. J. Sellmyer , « Indirect exchange in dilute magnetic semiconductors », *Appl. Phys.*, **99** (2006)08D504.1
- [39] P. Bruno et C. Chappert, *Phys. Rev. Lett* **67** (1991)1602.
- [40] B.K.Meyer, A.Polity, D.Reppin, , M.Becker, P.Hering, P.J.Klar, , Th.Sander, , C.Reindl, J. Benz, M.Eickhoff, C. Heiliger, M.Heinemann, J. Blaßing, A. Krost, S.Shokovets, C. Muller, C.Ronning, *Phys. Status Solidi B* **249**(2012)1487.
- [41] A. Kirfel and K. D. Eichhorn . *Acta Crystal. A* **46** (1990)271.
- [42] D. Dadoo , « production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre » , thèse doctorat , *Université de Trento-Italie*, (2010).
- [43] J. Heyd, G.E.Scuseria, M.Ernzerhof, *Chem. Phys.* **118** (2003) 8207.
- [44] I. Djabri, T. Rezkallah, and F. Chemam «Structural electronic, optical, and magnetic properties of Co-doped Cu₂O », *Chin. Phys. B* **26**(2017)027102.
- [45] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **83**(2011)235118.
- [46] T.Kotani, , M.Schilfgarde, , S.V.Faleev, *Phys Rev. B* **76** (2007)165106.

الفصل الثاني

نظرية لكثافة الوظيفية

مقدمة

تلعب الدراسات الكوانتية والحسابية للمركبات الكيميائية دورًا كبيرًا في البحث العلمي وذلك من خلال ما تقدمه من معلومات قيمة ودقيقة عن هذه المركبات من خلال دراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية .

إن طرق وأساليب Ab-intio تمكننا من المعرفة الدقيقة للجسم أو المركب المدروس من خلال معرفة تركيبته، وتعتمد حساباتها على أسس ميكانيك الكم لحل معادلة شرودنغر. فهي تعتمد بشكل أساسي على الإلكترونات والمواد المكونة للنواة بهدف دراسة الخصائص الفيزيائية (البنوية، الالكترونية، الضوئية..... إلخ) ووصف ديناميكية ومستويات الطاقة [1] .

لسوء الحظ حل معادلة شرودنغر في الأنظمة المعقدة أمر صعب للغاية، لذلك يتم استخدام العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة للأنظمة من خلال البنية الالكترونية ومن بين هذه التقريبات نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT [2] .

لقد اعتمد عملنا على نظرية الدالة الوظيفية DFT: وهي نظرية ازدهرت منذ عدة عقود ومنح صاحبها Walter-Khon جائزة نوبل سنة 1998 إذ تعتبر طريقة حساب كمية تسمح بدراسة البنية الالكترونية بدقة، وقد كانت في بداية القرن الحادي والعشرين تُعد واحدة من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع في فيزياء المواد المكثفة وكيمياء الكم .

تختلف هذه النظرية عن غيرها في الدالة الموجية إذ يتم فيها استبدال وظيفة الموجة الالكترونية المتعددة والتي متغيراتها (3N) ،حيث (N: هو العدد الإجمالي للجزيئات في النظام) ب: الكثافة الالكترونية التي لها 3 متغيرات ،أي أن مبدأ الـ DFT يكمن في حل مشكل الكم للعديد من الأجسام (N-corp) وإعادة صياغته إلى مشكل جسيم واحد (mono-corp) [3]

● نقدم في هذا الفصل الأسس النظرية لـ DFT :

1.II. معادلة شرودنغر للبلورة

تعتبر معادلة شرودنغر منطلق جميع الدراسات الكمية للنظام الكوانتيكي للبلورات ولوصف الخصائص الفيزيائية، وجب حل معادلة شرودنغر المستقلة عن الزمن للنظام المكون من مكونات مجهرية (أنوية + إلكترونات) والمتفاعلة فيما بينها التي تعطى بـ [4] :

$$H\psi = E\psi$$

1

حيث :

ψ - دالة الموجة للنظام

H - هاملتون النظام

E - الطاقة الكلية للنظام

وفي غياب التفاعل مع الوسط الخارجي نكتب هاملتون النظام كالآتي :

$$H = T_e + T_N + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad 2$$

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{Nn} \nabla_i^2 \quad 3$$

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^{Ne} \nabla_i^2 \quad 4$$

$$V_{e-n} = \sum - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \quad 5$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i \neq j} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad 6$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) \quad 7$$

بحيث تمثل :

T_N : الطاقة الحركية للأنوية

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات

V_{e-n} : طاقة تفاعل الكترون – نواة (طاقة تجاذب)

V_{e-e} : طاقة تفاعل إلكترون – إلكترون (طاقة تنافر)

V_{n-n} : طاقة تفاعل نواة – نواة (طاقة تنافر)

i, j : معاملات خاصة بالإلكترونات

α و β : معاملات خاصة بالنوية

M_n : كتلة النوية

M_p : كتلة الإلكترونات

Z_α : العدد الذري للنواة α

Z_β : العدد الذري للنواة β

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الإلكترونين i و j

$|R_\alpha - R_\beta|$: المسافة بين النواتين α و β

$|r_i - R_\alpha|$: المسافة بين الإلكترون i والنواة α

$Z_\alpha e$: شحنة النواة

$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}$: مؤثر لابلاس

ومنه يكون هاملتون النظام كمايلي: (6)

$$H = \frac{-\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{Nn} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^{Ne} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^{Ne} \nabla_i^2 - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i \neq j} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) \quad 8$$

يمكن إيجاد حل للمعادلة (1) بدقة (أي إيجاد الطاقة والدوال الموجية للنظام) في حالة أنظمة الهيدروجين فقط، في حالة وجود نظام متعدد الإلكترونات بسبب التفاعلات الإلكترونية، لا يوجد حل دقيق لمعادلة شرودينجر، ومن أجل إيجاد حلول تقريبية مقبولة، فنحن بحاجة إلى إجراء تقريبات. التقريب الأول هو تقريب بورن أوبنهايمر [5].

2.II. تقريب بورن-أوبنهايمر (Born-Oppenheimer):

المعادلة (2) معقدة جدا لا يمكن حلها من الناحية التحليلية لذا فقد تم تبسيطها سنة 1927 من طرف ماكس بورن و روبرت أوبنهايمر اللذان اقترحا حلا تقريبا لتبسيط معادلة شرودنجر.

بما أن كتلة الإلكترونات صغيرة جدا مقارنة بكتلة النواة الثقيلة ($\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$) فقد اعتبر بورن-أوبنهايمر أن النواة ساكنة مقارنة بالإلكترونات التي تتحرك بسرعات كبيرة وبالتالي قاما بإهمال الطاقة الحركية للنواة أي أن: $T_N = 0$ [5]

و بهدف التبسيط أكثر يتم تقسيم الهاملتون الكلي إلى جزأين، الجزء الإلكتروني والجزء النووي [7]

$$H_{elec} = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad 9$$

$$H_{nuc} = T_N + V_{N-N} \approx V_{N-N} \quad 10$$

بحيث:

$$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) = cte \quad 11$$

ومنه معادلة شرودنجر للإلكترونات هي على الشكل [6]:

$$H_e \psi_e = (T_e + V_{e-N} + V_{e-e}) \psi_e \quad 12$$

ويدعى هذا التقريب الذي سهل حل المشكلة بالتقريب الأدياباتيك.

إن الإلكترونات لا تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض بسبب وجود تفاعلات قوية إلكترون-إلكترون، لذا فإن معادلة شرودنجر للإلكترونات (12) لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نحن في حاجة إلى استخدام تقريب آخر يسمى تقريب هارترى-فوك.

3.II. تقريب هارترى-فوك (Hartee – Fock):

سنة 1928 اقترح هارترى تقريبا افترض فيه أن إلكترونات يتحرك بشكل مستقل في حقل متوسط تنتجها الإلكترونات والأنوية الأخرى ،وبذلك فإن هذا التقريب يحول مشكلة جسيمات متعددة الإلكترونات إلى إلكترون وحيد [7]

وهذا يجعل من الممكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجداء مباشر لدوال الموجة الأحادية الإلكترونية [5] بحيث :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^{Ne} \Psi_i(r_i) = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \dots \dots \dots \Psi(r_{Ne}) \quad 13$$

Ne: العدد الكلي للإلكترونات

وبالتالي فإن طاقة النظام تساوي مجموع طاقات جميع الإلكترونات :

$$E_e = \sum_{i=1}^{Ne} E_i \quad 14$$

وتكتب معادلة شرودينجر ذات الجسيم الواحد والتي تسمى معادلة هارترى على النحو التالي :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad 15$$

حيث $V_i(r_i)$: الكمون الفعال لهارترى ويساوي :

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \left(\frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad 17$$

و $U_i(r_i)$: الطاقة الكامنة للإلكترون i حقل الأنوية α

$$U_i(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} K e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad \text{ويساوي المقدار :}$$

3.II. تقريب هارترى – فوك (Hartee-Fock):

لمعالجة النقائص في تقريب هارترى ، بين فلاديميرفوك في عام 1930, [8] ؛ أن دالة الموجة لهارترى المعادلة (13) لا تحترم مبدأ الاستبعاد لبولي ، لأن الإلكترون عبارة عن فرميون وبالتالي دالة الموجة ضد متناظرة بالنسبة لتبادل أي إلكترونين وهذا ما أهمله هارترى ، فقام بتصحيح هذا العيب عن طريق استبعاد دالة الموجة لهارترى بـ "محدد سلاتير "

:

$$\Psi_e = \Psi_e(r_1 r_2 r_3 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_n) & \Psi_2(r_n) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad 18$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ثابت التوحيد .

هذا المحدد يقودنا إلى معادلة هارترلي-فوك الجديدة لنظام الجسيم الواحد، وتكتب كالاتي :

$$E = \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i, \dots, R_1, \dots) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi(r_1, r_2, \dots) dr \quad 19$$

يهمل تقريب هارترلي-فوك تفاعلاً كميًا هامًا وهو طاقة الارتباطات بين الإلكترونات ذات السبينات المتعكسة .

- يعتمد احتمال وجود الكترون في الموضع r على وجود الإلكترونات في الموضع r' ، ونتيجة لذلك فإن الطاقة التي يتم الحصول عليها بواسطة هارترلي-فوك (E_{HF}) دائما مبالغ فيها .

وللتغلب على هذه الصعوبات تم اللجوء إلى طريقة عملية تعرف بنظرية الكثافة الوظيفية [9] .

4.II. نظرية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory DFT)

تعود أصول DFT إلى النموذج الذي طوره [10] Tomas و [11] Fermi في عام 1927، ومع ذلك لم يتم تأسيس النظرية حتى عام 1964 نتيجة للدراسات التي قام بها كل من كوهن (Kohn) و Sham) و هوهنبرغ (Hohenberge) والتي تعتمد عليها النظرية الحالية [9-12]

كما أنها على عكس الطرق السابقة والتي تعتمد على دوال الموجات الإلكترونية المتعددة، فإن هذه النظرية هي إعادة صياغة المشكلة الكمومية لـ N جسيم في مشكلة جسيم واحد (أو بالمعنى الدقيق للكلمة ثنائي الجسيمات إذا أخذنا بعين الاعتبار إسكان السبين "أعلى" أو "أسفل") مع استبدال دوال الموجات الإلكترونية المتعددة (الدوال الموجية) بالكثافة الإلكترونية كمتغير أساسي في الحسابات. وبهذا فهي تسمح بتبسيط كبير لمعادلة شرودنغر وذلك من خلال استبدال عدد الإلكترونات N_e بكثافة الإلكترونات الكلية، ويمكن تلخيص التطورات التي شهدتها نظرية الكثافة الوظيفية فيما يلي :

1.4.II. نموذج توماس-فيرمي 1927 :

صاغ كل من توماس وفيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس، حيث تم تقسيم منطقة بريلوان إلى تقسيمات صغيرة جدا، مع اعتبار الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة، وتعتبر هذه النظرية هي تقريبا موضعيا لكثافة الإلكترونات الذي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات .

2.4.II. نموذج ديراك بعد عام 1930 :

انطلق من نموذج غاز الإلكترون المستقل، حيث أضاف فعل التبادل للتحسين في نظرية توماس-فيرمي، والعائق الرئيسي في هذا النموذج هو عدم قدرته على تكرار البنية الإلكترونية لطبقة من الذرات .

3.4.II. نظرية هوهنبرغ وكوهن 1964 :

كانت البداية الحقيقية للنظرية، وذلك من خلال نظريتهما الأساسية ، والمتمثلة في إيجاد علاقة تابعة بين الطاقة، والحالة الأساسية، وكثافة إلكتروناتها .

4.4.II. معادلة كوهن-شام 1965 :

تحل معادلة كوهن-شام بطريقة ذاتية وذلك لإيجاد كثافة الحالة وطاقة الارتباط .

5.II. الكثافة الإلكترونية

يتم التعبير عن احتمال العثور على إلكترون من بين N إلكترون للنظام في عنصر حجم $d\vec{r}$ يتمركز في الموضع \vec{r} على النحو التالي :

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad 20$$

حيث $\rho(\vec{r})$ هي كثافة الإحتمال الإلكترونية التي تعرف بالشكل الآتي :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}_1 \dots \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad 21$$

كثافة الإحتمال لها خاصيتين مهمتين :

● يتم تعريفها في كل نقطة ، وتكون موجبة تماما :

$$\rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad 22$$

● قيمتها معدومة عند ما لانهاية :

$$\lim[\rho(\vec{r})]_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad 23$$

كثافة الإلكترون غنية بالمعلومات وحسب E-Bright Wilson 1965 فإن معرفة الكثافة الإلكترونية هي كل ما نحتاج إليه لتحديد كامل للخواص الجزيئية .

6.II. نظرية توماس-فيرمي

في سنة 1927 صاغ توماس و فيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الالكترونات المعروفة لغاز متجانس [13-14]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة بريلووان وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الإعتبار ارتباط الالكترونات ، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلووان المقسمة.

إذن الطاقة الكلية للنظام E على الشكل الآتي :

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad 24$$

وتعطي كثافة الغاز المتجانس بـ:

$$\rho = E_f^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{3\pi^2} \quad 25$$

والطاقة الحركية لغاز متجانس بـ:

$$T = \frac{3}{2} \rho E_f \quad 26$$

ε_i : طاقة النظام عند الموضع r

E_f : طاقة فيرمي

من المعادلتين السابقتين 17-18 نجد :

$$E_f = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{\frac{2m_e}{h^2}} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad 27$$

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{2}} \quad 28$$

الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي :

$$T_{TF} = \int T dr \quad 29$$

و كما ذكرنا فإن نظرية توماس-فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات ، والطاقة الكلية لتوماس فيرمي تعطى بـ :

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{2}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad 30$$

7.II. نظرية هوهنبارغ-كوهن

ترتكز نظرية الدالة الوظيفية للكثافة على نظريتي هوهنبارغ وكوهن [12]

◀ النظرية الأولى :

بالنسبة لأي نظام جسيمي في الحالة الأساسية في تفاعل مع كمون خارجي V_{ext} فإن الطاقة الكلية للنظام تعرف بالكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، أي جميع خصائص النظام يمكن معرفتها إذا عرفت كثافته الإلكترونية.

$$E = E_\rho \quad 31$$

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ee}[\rho] + \int dr V_{ext}\rho(r) = F[\rho] + \int dr V_{ext}\rho(r) \quad 32$$

$$F(\rho) = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad 33$$

$F(\rho)$: دالة شاملة للكثافة الإلكترونية

$T(\rho)$: الطاقة الحركية

$V_{ee}[\rho]$: طاقة التفاعل إلكترون - إلكترون

◀ النظرية الثانية :

تنص هذه النظرية أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية $\rho_{\text{fond}}(r)$.

$$E_{\rho_{\text{fond}}}(r) = \min E(\rho) \quad 34$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad 35$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad 36$$

بحيث :

T : الطاقة الحركية للإلكترونات

V : كمون تفاعل الإلكترونات

إذا بمعرفة $E(\rho)$ يمكننا حساب الخصائص الإلكترونية لجميع الأنظمة .

8.II معادلة كوهن شام (Kohn-Sham)

إن حركة الإلكترونات يصعب وصفها بشكل دقيق من خلال كثافتها الإلكترونية، كما ان مبدأ باولي يجعل الامور اكثر تعقيدا بسبب الدوال المختلفة التي يجب اخذها بعين الاعتبار .ولتحقيق هذه الغاية اقترح كوهن وشام سنة 1965 [9] نهجا يجعل من الممكن التغلب على هذه المشكلة باستخدام نظام فعلي لإلكترونات مستقلة (غير متفاعلة) تخضع لكمونات خارجية فعالة $V_{\text{eff}}(r)$ والأخذ بعين الاعتبار مبدأ باولي، بحيث يكون لديها نفس الكثافة الإلكترونية للنظام الحقيقي و تعطى طاقة كوهن-شام بـ :

$$E_{\text{KS}} = F(\rho) + \int V_{\text{ext}}\rho(r) dr = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{\text{XC}}(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$$

37

$$T_S = \sum_{i=1}^{Ne} \left\langle \Psi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad 38$$

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r \quad 39$$

T_S : الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة، يمكن كتابتها على أساس الحالات الإلكترونية لجسيم واحد

Ψ_i

E_H : طاقة هارترى أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.

تلعب كل من طاقة هارترى والطاقة الحركية دورا مهما في وصف حالات الإلكترونات الحرة، يتم أخذ الفرق بين الطاقة الحركية الحقيقية وطاقة الإلكترونات غير المتفاعلة بالإضافة الى الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة هارترى في عبارة طاقة التبادل والارتباط E_{XC} والمعرفة بـ:

$$E_{XC}(\rho) = [T(\rho) - T_S(\rho)] + [V_{ee}(\rho) - E_H(\rho)] \quad 40$$

* بتطبيق مبدأ التغيرات (15) :

$$\frac{\delta E_{XC}}{\delta \Psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \Psi_i^*(r)} \quad 41$$

وبتطبيق شرط المحافظة على التسوية $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ نحصل على معادلات كوهن - شام :

$$H_{KS} \Psi_i(r) = (T_S + V_{eff}(r)) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad 42$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1} |\Psi_i(r)|^2 \quad 43$$

$$V_{eff} = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad 44$$

$$V_{eff} = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad 45$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad \text{كـمـون تـبـادل اـرتـبـاط .}$$

9.II. حلول معادلة كوهن - شام

ترتكز معظم حسابات عصابات الطاقة مبدئيا على نظرية الكثافة الوظيفية وهذا حسب استخدامها لكثافة الكمون ومدارات كوهن - شام وبالتالي تعطى دالة الموجة الاساسية كمايلي : [15]

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \varphi_j(r) \quad 46$$

حيث :

C_{ij} : معاملات النشر لدالة الموجة

φ_j : دالة الموجة

حل معادلة كوهن-شام يتطلب تعريف المعامل C_{ij} لكل مقدار مشغول بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا ، وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريلمان الاولى لتسهيل الحساب ، وبحكم وجود التنافر بين الالكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في الحساب حيث :

ρ_{in} : الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون اي الكثافة الشحنية .

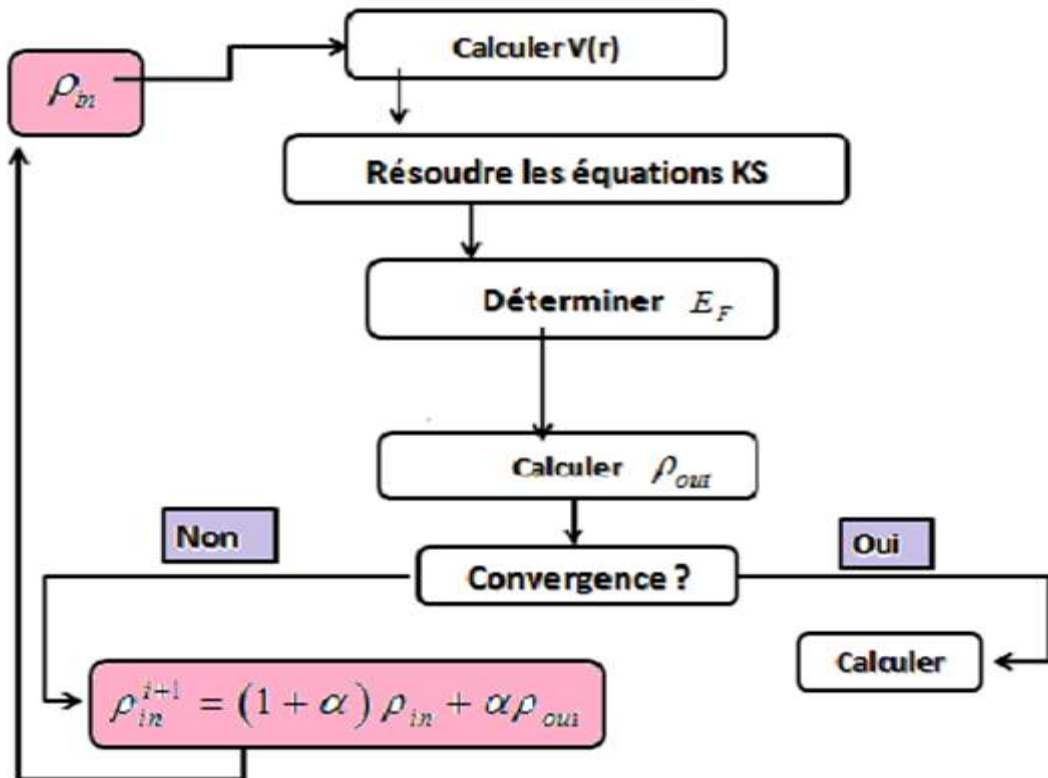
- حلول معادلة كوهن - شام تعطى كمايلي :

$$(H - \varepsilon_l 0)C_i = 0$$

47

H : الهاملتون لكوهن - شام

الشكل(II-1): مخطط حلول معادلة كوهن - شام



10.II الدالة التبادلية - ارتباط (Functional exchange - correlation)

إن جودة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة تعتمد على مدى دقة وصف كمون التبادل - ارتباط. فالعيب الرئيسي في منهجية كوهن - شام هو غموض عبارة كمون التبادل - ارتباط (المعادلة 40)، مما يجعل حل المعادلات صعباً .

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad 48$$

حتى الآن فإن الـ DFT هي الطريقة الدقيقة ، ولكن من أجل أن تكون الـ DFT ومعاملات كوهن - شام قابلة للاستخدام في الممارسة العملية ، نحتاج إلى صيغة لـ $E_{XC}(\rho)$ ومن أجل ذلك نستخدم التقريبات:

- تقريب كثافة الموضع LDA
- تقريب التدرج المعمم GGA
- تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA

11.II تقريب كثافة الموضع (Local Density Approximation)

طرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام في 1965 ، وقد اعتبرا نظام الإلكترونات غير المتجانس كنظام متجانس محلياً [16] ، ويمكن تعريف تابع طاقة تبادل-ارتباط بالشكل التالي :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad 49$$

حيث: $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ وهي طاقة تبادل - ارتباط الجسم في غاز الإلكترونات المتجانسة له كثافة إلكترونية $\rho(r)$.

يمكن تقسيم المقدار $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ إلى قسمين : طاقة تبادل وطاقة ارتباط .

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C \rho(r) \quad 50$$

يمكن حساب طاقة التبادل تحليلياً :

$$\varepsilon_X \rho(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad 51$$

لا توجد عبارة تحليلية لطاقة الارتباط ولكن يمكن الحصول عليها من حسابات Monte Carlo الكمومية (Ceperly - Alder) وأشهرها: Perdew -Zunger و Pedrew-Wang و Vosko-Wilk-Nusair .

13.II. تقريب التدرج المعمم (GGA Gradient Generalized Approximation)

اعتمد تقريب LDA على نموذج غاز الإلكترون، وبالتالي افترض كثافة إلكترونية موحدة. غير أن جميع الأنظمة الذرية أو الجزيئية تختلف كثيرا عن غاز الإلكترون المتجانس، وبشكل عام يمكننا اعتبار ان جميع الأنظمة الحقيقية غير متجانسة، أي أن الكثافة الإلكترونية تختلف موضعيا، هذا ما أدى إلى ظهور تقريب التدرج المعمم GGA والذي يطلق عليه أيضا إسم الطريقة غير الموضعية (غير المحلية) لأنه لا يعتمد على كثافة الإلكترونات فقط بل يعتمد أيضا على تدرجها، وبفضل هذا التعديل تمت كتابة عبارة الطاقة على الشكل التالي :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]\rho(r)dr \quad 52$$

تسعى GGA للحفاظ على الخصائص الدقيقة التي تم التحقق منها بالفعل من قبل LDA بواسطة عامل التحسين f الذي يحقق :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]\rho(r)dr \quad 53$$

بشكل عام تعمل الـ GGA على تحسين LDA بعدد من الخصائص مثل الطاقة الكلية أو طاقة الارتباط ولكنها لا تؤدي إلى وصف دقيق لجميع خصائص مادة أنصاف النواقل (semi-conducteur)، كمعرفة خصائصها الإلكترونية. من أشهر وأكثر التوابع المستخدمة في هذا التقريب هو الذي اقترحه Pedrew و Burk و Emzerhof (PBE) [17].

14.II. تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA

استخدم العالمان كوهن وشام التقريب LSDA من أجل الأنظمة المغناطيسية حيث يعطي السبين الإلكتروني درجة حرية إضافية ومددت LDA إلى LSDA من أجل الأخذ بعين الاعتبار طاقة التبادل-ارتباط، ومن الضروري التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة، حيث طاقة التبادل والارتباط هي وظيفة لكثافتَي السبين صعودا و نزولا، التي تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة السبين صاعدا وآخر نازل و عبارة طاقة تبادل-ارتباط في هذه الحالة تكون من الشكل: [18]

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad 54$$

مع العلم أن : $\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$

بشكل عام تقريب كثافة الموضع للسبين وتقريب كثافة الموضع تعطي نتائج جيدة من أجل وصف الخصائص البنيوية أي أنه يسمح بتحديد التغيرات في مجال الطاقة بوضوح ويعطي قيما جيدة لثوابت المرونة بالرغم من أنه يبالغ في تقدير طاقة التماسك، وتكون النتائج بواسطة هذا التقريب غير دقيقة في حالة الأنظمة الغير المتجانسة .

II.15. آفاق ومحدودية نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)

مؤخرا يعتبر استخدام نظرية الدالة الوظيفية محل اهتمام الكثير من الأبحاث الفيزيائية والكيميائية، لما تقدمه من العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد وتغلبت على كثير من الصعوبات التي واجهتها التقريبات والنظريات السابقة إلا أنها ماتزال تعاني من بعض المشاكل، منها استعمال التقريبات في وصف أنظمة متعددة، فليست هناك قواعد دقيقة لاختيار دالة على أخرى .

إن نظرية الكثافة الوظيفية لازالت هي الأساس والأحسن من بين التقريبات المعروفة وهي دائما في تطور مستمر للتغلب على هذا النقائص .

برنامج Wien2k

تم تطوير برنامج المحاكاة Wien2k في معهد كيمياء بالجامعة التقنية في فيينا، أجريت على الـ Wirm2k تحديثات عديدة أجل تحسين وتسهيل استعمالها حيث تسمى حسب سنة نشرها ، عملنا سيكون في برنامج (Wien2k) يعمل هذا البرنامج في نظام Linux. ويتكون هذا البرنامج من عدة برامج مستقلة لإجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية في المواد الصلبة وهذا اعتمادا على نظرية الكثافة الوظيفية DFT، حيث يمكن من خلاله حساب :

◀ الخصائص البنيوية ، الخصائص الإلكترونية .

◀ الطاقة الكلية

◀ الخصائص المغناطيسية (العزم المغناطيسي) والاستقطاب السبيني

◀ الخصائص الضوئية.

◀ تدرج الحقل الكهربائي.

◀ انبعاث وامتصاص الأشعة X

◀ الخصائص الديناميكية (انتالي ...)

خوارزمية Wien2k

قبل أن ينتقل الى حساب خصائص المواد المختلفة , على المرء أن يذهب إلى حساب الكميات الاساسية مثل كثافة الإلكترونات , وظائف محددة المحتملة والطاقة النظيفة . هذا الحساب الأول يقام في ثلاث خطوات :

الخطوة الأولى : تحميل ملف البنية **case - struct** :

يتم اعداد بنية الملف **case-struct** من بيانات **Ab-intio** كالتالي :

- اعدادات الشبكة
- مواضع الذرات

الخطوة الثانية : التهيئة والتمهيد **initialisation**

1- **NN (أبعاد الجوار الأقرب) :** هذا البرنامج يستعمل الملف **case-struct** والذي تكون فيه المواقع الذرية في خلية الوحدة محددة ، من أجل حساب الجوار الأقرب لكل الذرات ويتحقق من أنها لا تتجاوز أنصاف الأقطار الذرية، إذا كان هناك تجاوز يظهر "خطأ". النتيجة تظهر في ملف مخرجات يدعى **مرافقة**، إذا كان هناك تجاوز يظهر "خطأ". النتيجة تظهر في ملف مخرجات يدعى **case-outputnn** .

2- **SGROUP** يحدد مجموعات الفضاء للبنية المعرفة في الملف **case-struct** النتيجة تظهر في ملف **Case-struct-sgroup**

3- **التماثل (Symmetry) :** يولد البرنامج الذي يسمح بحساب عمليات التناظر للمجموع الفضائي حيث المعلومة الواردة تكون في الملف **case.struct.st**

4- **برنامج LSTART :** ينتج الكثافة الإلكترونية للذرات الحرة ويحدد كيفية التعامل مع الذرات المختلفة في حساب عصابة الطاقة حيث أن هذا النظام ينتج الكثافات الذرية التي يستخدمها **dstart** حتى يجد كثافة الحالات الذرية الأولية من خلال حسابات **scf**، والتي لها مجموعة من الملفات من أجل إدارتها والتي هي : **inm** و **in2** و **in1** و **in0** و **inc** كما تستطيع حساب ثابت الطاقة للذرات المتجاورة في الخلية بالإضافة إلى ذلك يحدد الكمونات الذرية ويختار كثافة تكافؤ الذرات التي يستخدمها **lapw5** من أجل مقارنة الكثافات ، حيث أن الطاقة الكلية

للعنصر تكون محددة فنستطيع من خلالها حساب الطاقة المشتركة كما أن المعالجة المختلفة تكون في I_{start} و $lapws_0$.

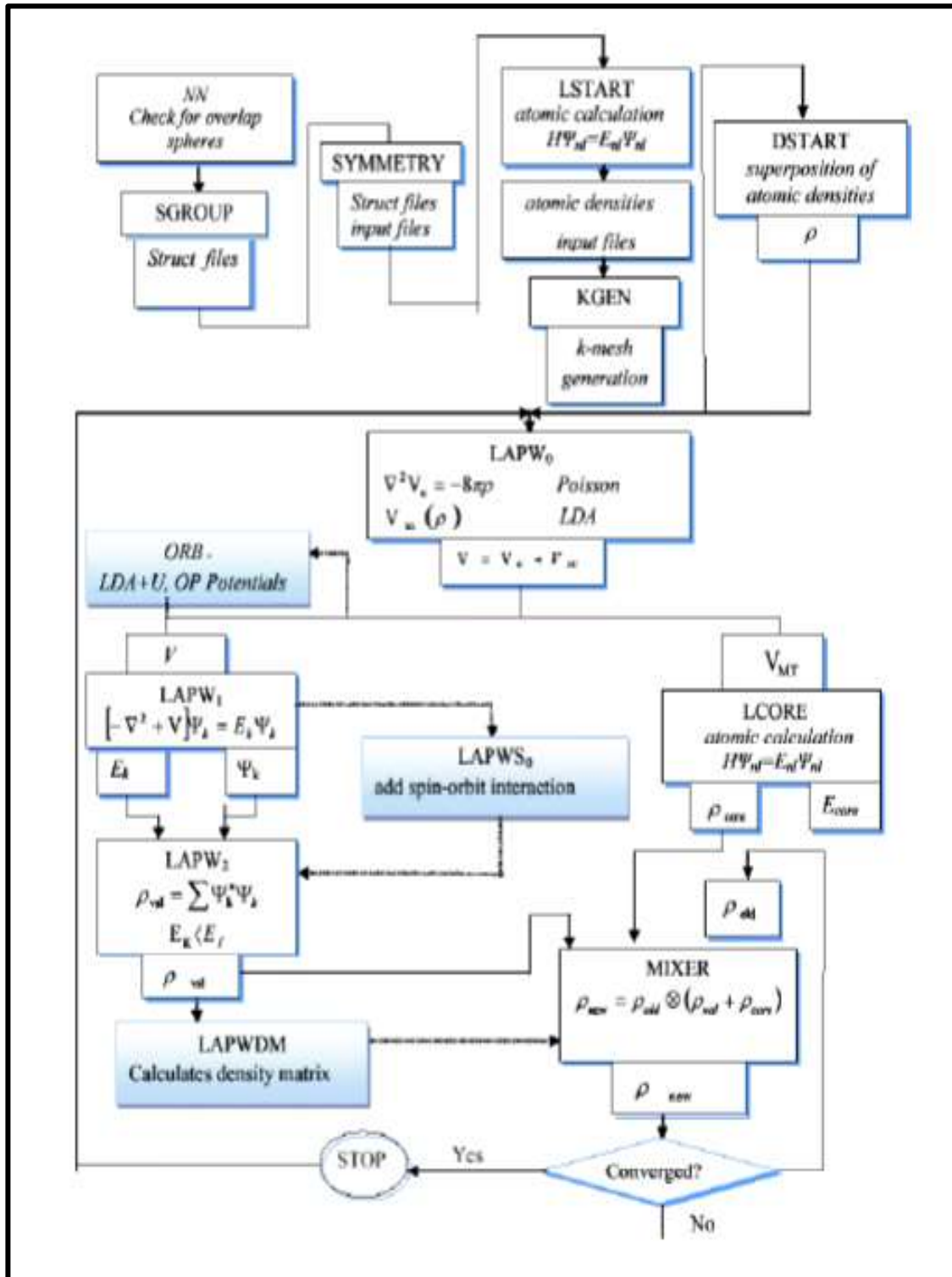
5- **KGEN**: هو برنامج ينتج شبكة نقاط K في منطقة بريلوان الأولى الغير قابلة للإختزال .
 6- **DSTART**: هذا البرنامج ينتج لنا كثافة الشحنة للبلور الابتدائي في $case.Clmsum$ عن طريق تركيب الكثافات الذرية ($case.rsp$) المعلومات مع قيم LM التمثيلات التوافقية للشبكة وعدد معاملات فوري للكثافة لبنية تعطى ضمن $case.in1$ و $case.in2$.

الخطوة الثالثة: اعادة دورة **scf**:

بعد إنشاء كافة الملفات المدخلات الضرورية, نشرع في عملية حساب scf التي تتمثل في تحقيق التقارب بين الطاقة والتقارب وتتم دورة ال- scf كمايلي:

- LAPWO (المحتملة) حساب الكثافة المحتملة
- $LAPW_1$ (العصابات) يحسب فرق التكافؤ (القيم الذاتية والمتجهات الذاتية)
- $LAPW_2$ (RHO) يحسب كثافة التكافؤ من المتجهات الذاتية
- LCORE يحسب الدوال الأساسية والكثافات
- MIXER تختلط المدخلات والمخرجات للكثافات [7] ، [21].

الشكل (III-2): بنية برنامج Wien



المراجع

المراجع

- [1]. G. K. H. Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström , Phys, Rev, **B64**(2001)195134.
- [2]. S. MAMOUN, « Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO3) stoechiométrique », *thèse doctorat d'université de lorraine*, (2013)
- [3]. J. F. Hamilton, *Adv. Phys.* **37**(1988)359
- [4]. G. K. H. Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström , Phys, Rev, **B64**(2001)195134.
- [5]. S. MAMOUN, « Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO3) stoechiométrique », *thèse doctorat d'université de lorraine*, (2013)
- [6]. J. F. Hamilton, *Adv. Phys.* **37**(1988)359P.kireev, La physique des semiconducteurs, 2ème édition, Editions Mir Moscou, (1975
- [7]. M.BORN, R.J.Oppenheimer, *Ann.phys.*87 ,457 (1927).
- [8].]M.Bornet,Oppenheimer,Zur Quantentheorie der Molekeh,Annalen der Phys,389 (1927) 457 .
- [9]. S.Baroni,S.deGironcoli,A.Dal Corso,P,Giannozzi,Rev.Mod Phys.73(2001)515 and <http://www.pwscf.org>.
- [10]. S.Saib,N.Bouanissa,P.Rodriguez-Hernandez ,A.Munoz,J.Appl.Phys.103(2008)
- [11]. D.R.Hartree,Proc Cambridge philos Soc .24,89 (1928)
- [12]. L.H.Thomas, Proc. Combridge philos. SOC.23, 542(1927).
- [13]. E.FERMI, Z.phys.5, 2466(1927).
- [14]. P.C.Hohenberg and W. Kohn, *phys.Rev.B.*136.864(1964).
- [15]. L.H.thomas, Proc.Combridge philos, Soc23, 542(1927).
- [16]. E.Fermi, Z.phys48, 73(1928).
- [17]. S.Cottenier, Density Functional theory and the family of(L)APW-methods:a step-by-step introduction, 6August(2004).
- [18]. J.Perdew, W.Wang, *phys.Rev.B*45 ,13, 244(1992).
- [19]. D. Becke, J. CHEM. Phys, 98 , 1372, (1993).
- [20]. D. Becke, J. chem. phys, 98, 5648, (1993).

[21]. P.BLAHA.K.Schwarz ,G.H.Madsen, .D.Kvasnicka,.J.Luitz, , " User's
Guide ,Win2k 14.2 " 2014

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

مقدمة

في هذه المذكرة قمنا باستخدام طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل ضمن برنامج Wien2k [1]، بهدف معرفة الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية لأكاسيد انصاف النواقل و التي تستخدم على نطاق واسع مثل: أكسيد النحاس Cu_2O المطعم بالمعادن الانتقالية.

1.III. تفاصيل الحساب

إن تحديد الخصائص البنيوية يعد خطوة مهمة تسبق تحديد الخصائص الفيزيائية لـ Cu_2O . حاليا فقد اصبح من الممكن حساب الطاقة الكامنة للمواد الصلبة بطريقة دقيقة الى حد ما من خلال بعض التقريبات مثل: تقريب التدرج المعمم (GGA) [2].

2.III. الخصائص البنيوية

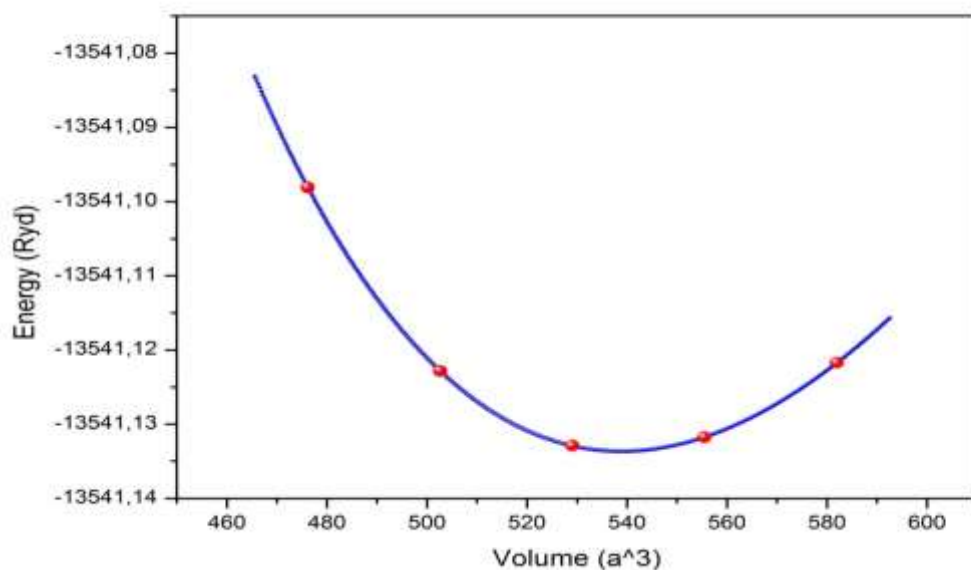
من أجل الحصول على ثابت الشبكة البلورية يتم حساب الطاقة الكامنة وذلك باستعمال معادلة مورناغان (Murnaghan) [3] ؛ التحسين البنيوي في البنية البلورية لـ Cu_2O بسيط لأننا لا نملك سوى ثابت الشبكة البلورية a .

تغير الطاقة الكلية بدلالة حجم Cu_2O باستعمال تقريب (GGA- PBE) موضح في الأشكال (III-1) ، (III-2) مع $RMT=2$ و $kmax=100$ حيث R هو أصغر نصف قطر Muffin-Tin و $kmax$ هي قيمة القطع للموجات المستوية)

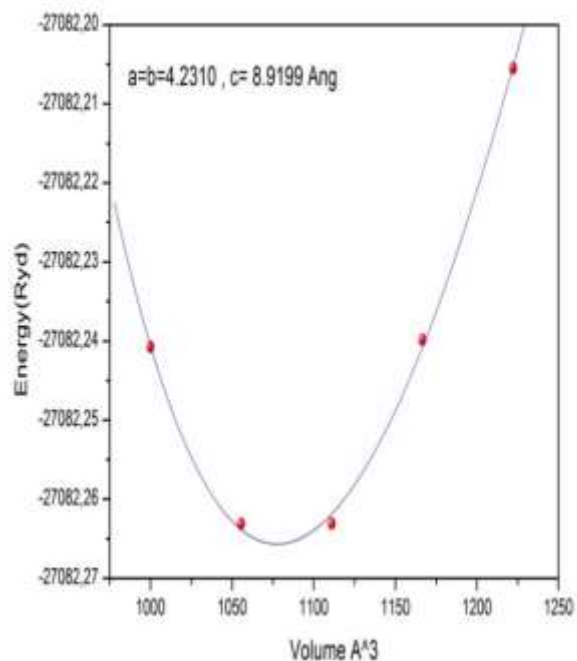
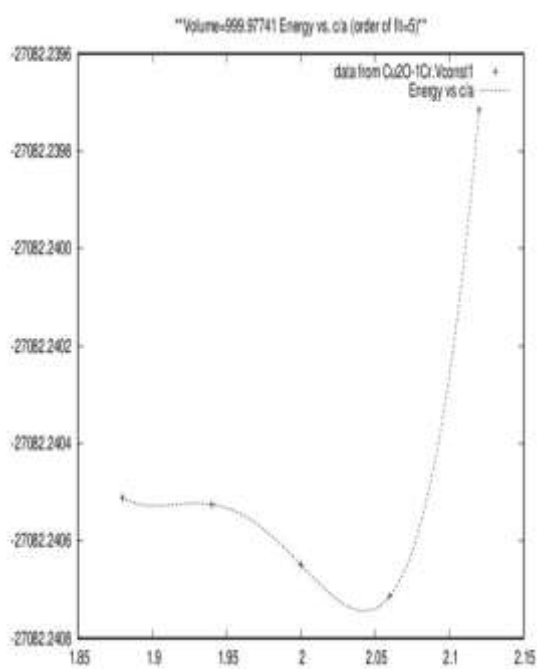
النتائج التي تم الحصول عليها بخصوص ثابت الشبكة موضحة في الجدول (III. 1) ، حيث أن قيمة ثابت الشبكة المحسوبة باستخدام تقريب GGA -PBE تتوافق و القيمة التجريبية [4]

جدول (III-1): قيم ثابت الشبكة المحسّن

القيم المثالية لـ a (Å)	التقريبات
4.3063	GGA- PBE
4.269 [4]	القيمة التجريبية



الشكل (III-1): منحنى تغير الطاقة بدلالة حجم Cu_2O النقي (البنية $1 \times 1 \times 1$) بالتقريب GGA-PBE



الشكل (III-2): منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم و المقدار (c/a) لـ Cu_2O النقي (البنية $1 \times 1 \times 2$) بالتقريب

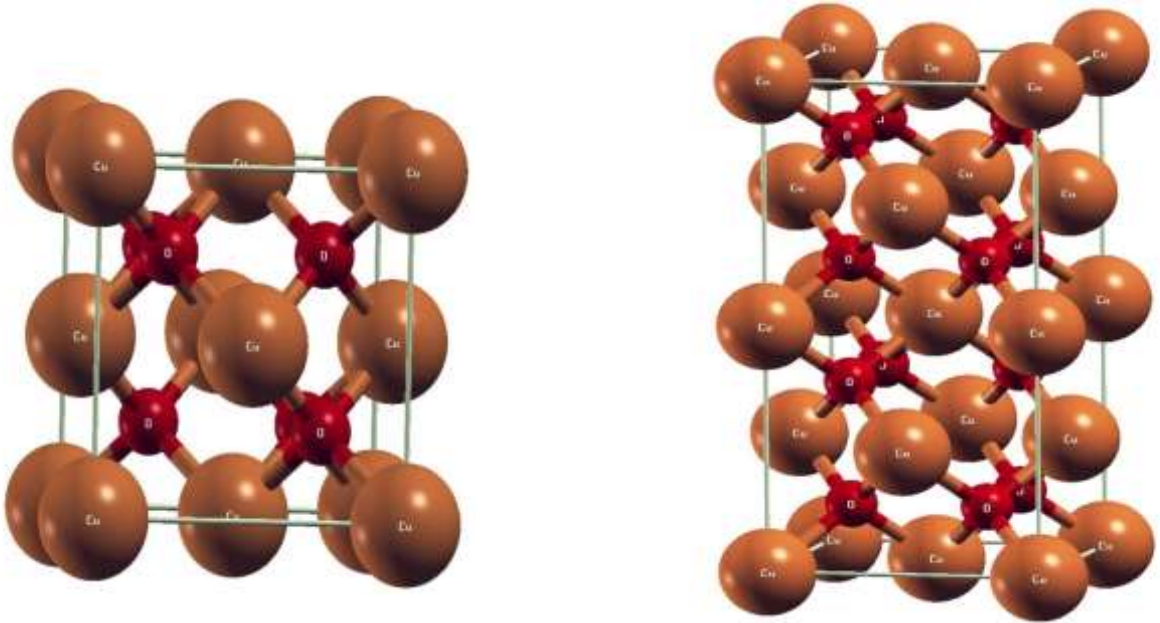
PBE-GGA

III.3. الخصائص الإلكترونية

ثابت الشبكة البلوي المحسن لـ Cu_2O النقي للبنية $(1 \times 1 \times 1)$ يقدر بـ 4.3063 \AA و بالنسبة للبنية $(1 \times 1 \times 2)$ فيقدر بـ 4.2310 \AA أما بالنسبة لـ Cu_2O المطعم بـ Cr هو 4.4016 \AA ، وهذه النتائج موافقة للقيمة التجريبية [4].

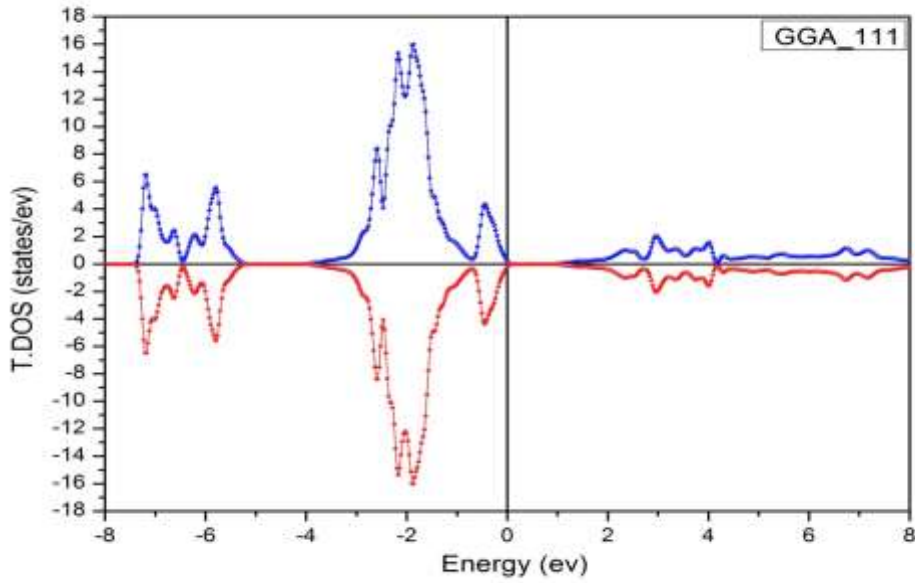
من أجل تحليل الخصائص المغناطيسية لـ Cu_2O المطعم بـ Cr ، قمنا أولاً بدراسة خصائصه الإلكترونية القائمة على التحسين ، حيث تستند جميع الحسابات إلى نموذج الشبكة البلورية المتزايدة وفق المحور z.

لقد اخترنا دراسة البنيتين $(1 \times 1 \times 1)$ و $(1 \times 1 \times 2)$ ، التي تحتوي على 6 و 12 ذرة باستخدام $(k_{\text{max}} = 100)$. أعلى مستوى عصابة التكافؤ (VB) وأدنى مستوى عصابة التوصيل (CB) يتكون من حالات Cu (3d) و O (2p) على التوالي.

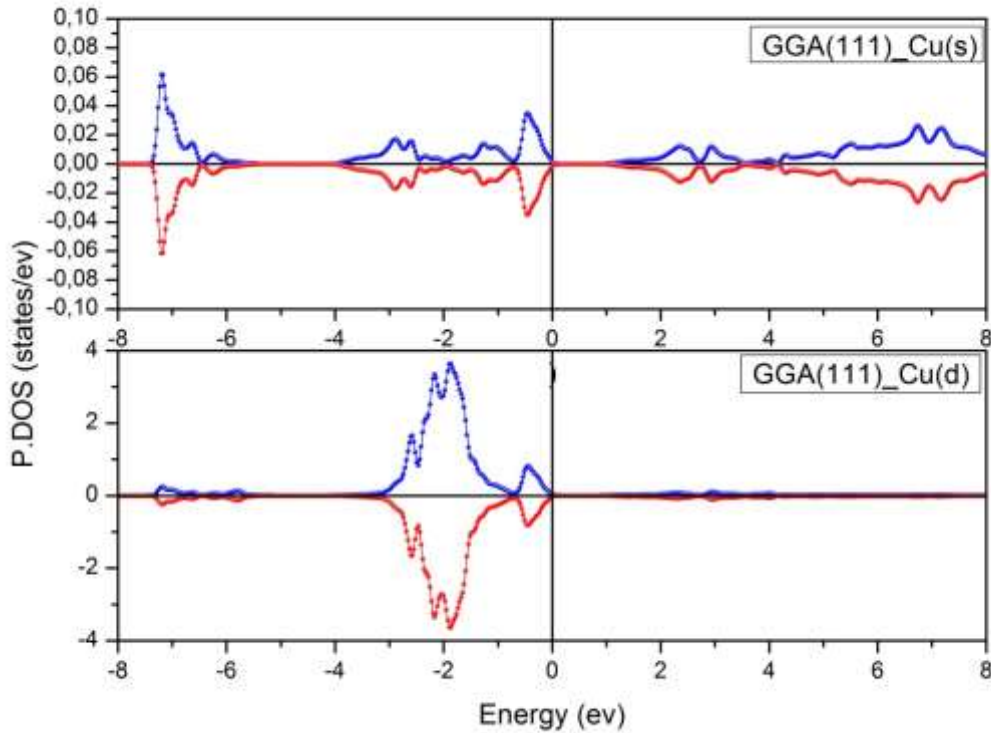


الشكل (III-3): الشبكة البلورية لـ Cu_2O $(1 \times 1 \times 1)$ (يسار) و $(1 \times 1 \times 2)$ (يمين)

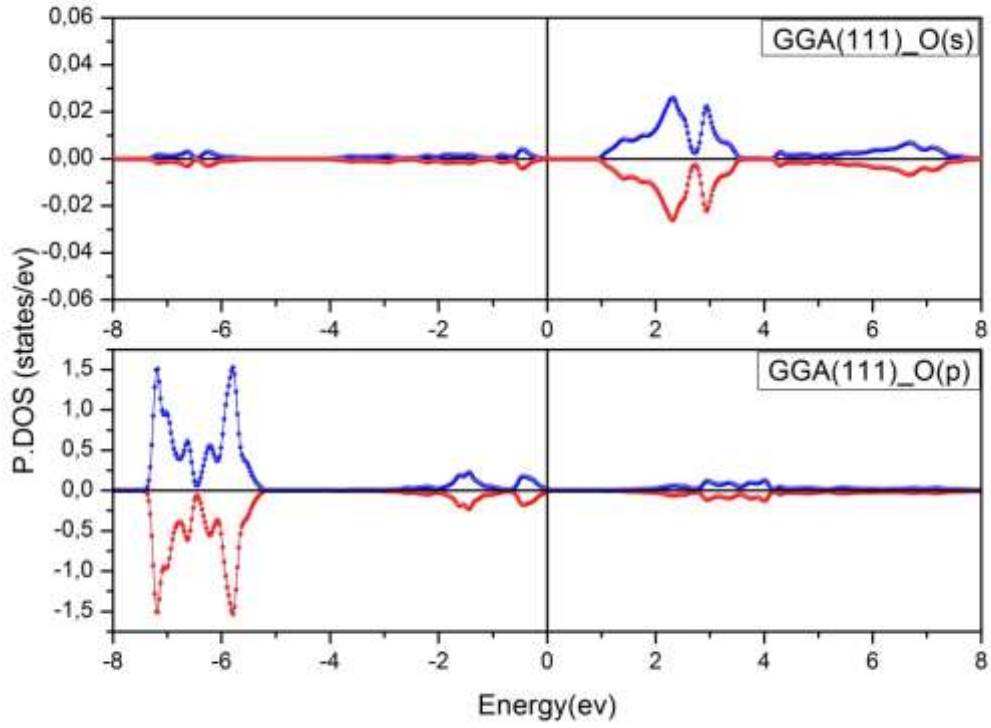
أولاً ، درسنا الخصائص الإلكترونية لأكسيد النحاس النقي Cu_2O باستخدام التقريب GGA . ثم استخدمنا تقريب mBJ (الكمون المعدل لـ Becke-Johnson) والتي تم تنفيذها في برنامج Wien2k [5] . الكثافة الإجمالية للحالات (TDOS) لـ Cu_2O $(1 \times 1 \times 1)$ و Cu_2O $(1 \times 1 \times 2)$ و موضحة في الأشكل (III-5a) و (III-6a).



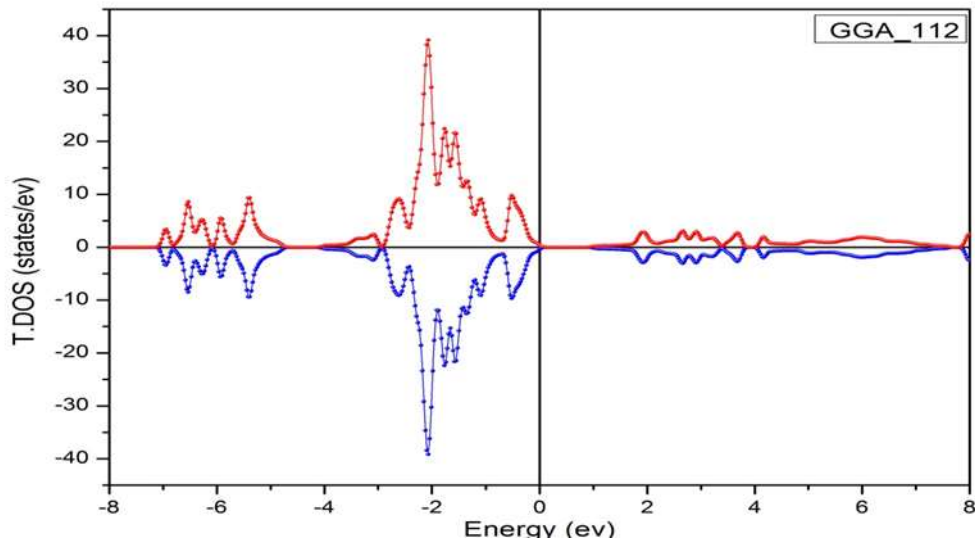
الشكل (III-5a): كثافة الحالات الكلية لـ Cu_2O النقي (البنية $1x1x1$) باستخدام تقريب GGA



الشكل (III-5b): كثافة الحالات الجزئية للحالات S و P للذرات Cu في Cu_2O النقي (البنية $1x1x1$) باستخدام تقريب GGA .



الشكل (III-5c): كثافة الحالات الجزيئية للحالات S و P للذرات O في Cu_2O النقي (البنية $1 \times 1 \times 1$) باستخدام تقريب GGA .



الشكل (III-6a): كثافة الحالات الكلية لـ Cu_2O النقي (البنية $x1x21$) باستخدام تقريب GGA .

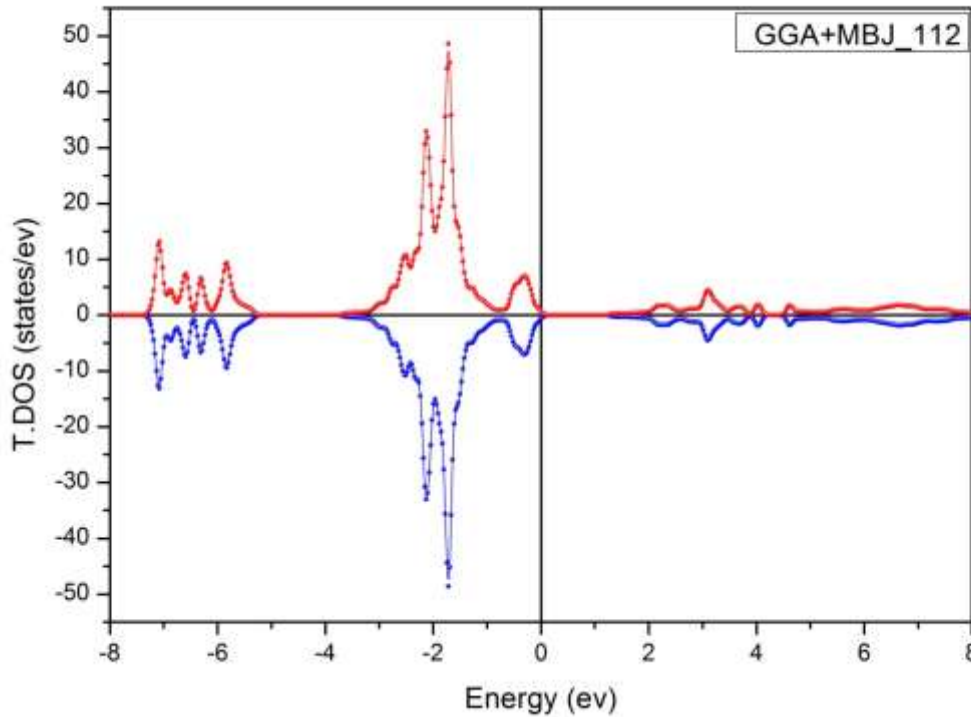
من خلال المنحنى الممثل لتغيرات كثافة الحالات بدلالة الطاقة نلاحظ أن المركب Cu_2O عبارة عن نصف ناقل بالنسبة لكثافة الحالات فنلاحظ وجود ثلاث مجالات :

المجال الطاقوي الأول $[-7.4, -5.2]$ eV بالنسبة للبنية $(1 \times 1 \times 1)$ ، $[-7.1, -4.7]$ eV بالنسبة للبنية $(1 \times 1 \times 2)$ وهو يمثل عصابة التكافؤ يكون في هذا المجال الحالات $(2p)$ لذرة الأكسجين هي المهيمنة اضافة الى وجود تهجين بين الحالات $(3d)$ لذرات النحاس Cu و الحالات $(2p)$ لذرات الأكسجين O .

المجال الطاقوي الثاني محصور بين (-4) eV الى غاية مستوى فيرمي بالنسبة للبنية $(1 \times 1 \times 2)$ المساهم الاكبر في كثافة الحالات هو الحالات $(3d)$ لذرات النحاس Cu كما نلاحظ وجود تهجين بين الحالات $(3d)$ لذرات النحاس و الحالات $(2p)$ لذرات الاكسجين

المجال الطاقوي الثالث محصور بين $[8, 0.944]$ eV بالنسبة للبنية $(1 \times 1 \times 1)$ ، $[8, 0.983]$ eV بالنسبة للبنية $(1 \times 1 \times 2)$ يمثل عصابة النقل نلاحظ أن الحالات $(2p)$ لذرات الاكسجين هي المهيمنة كما يوجد تهجين بين الحالات $(3d)$ لذرات النحاس و الحالات $(2p)$ لذرات الاكسجين.

كما نلاحظ أن المركب Cu_2O النقي ليس في حالة مغناطيسية بسبب وجود التناظر في كثافة الحالات الكلية للمركب.



الشكل (III-7): كثافة الحالات الكلية لـ Cu_2O النقي (بنية $1 \times 1 \times 2$) باستخدام تقريب $GGA+mBJ$

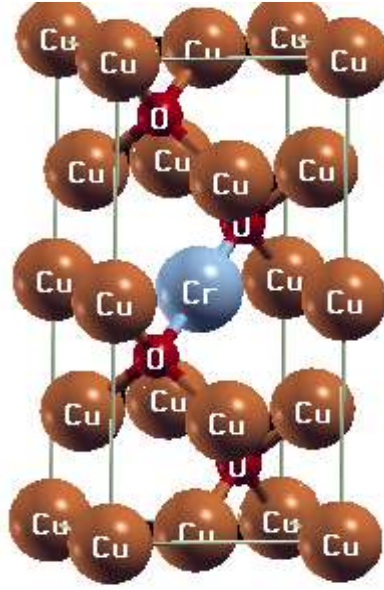
ادى استعمالنا للتقريب mBJ إلى تحسين كبير في الفرق الطاقوي. النتائج التي تم الحصول عليها بخصوص الفرق الطاقوي مدرجة في الجدول (III-2).

الجدول (III-2): قيم الفرق الطاقوي المحسوبة لـ Cu₂O التي تم الحصول عليها باستخدام ثابت الشبكة المحسنة
 $a = 4.3063\text{\AA}$

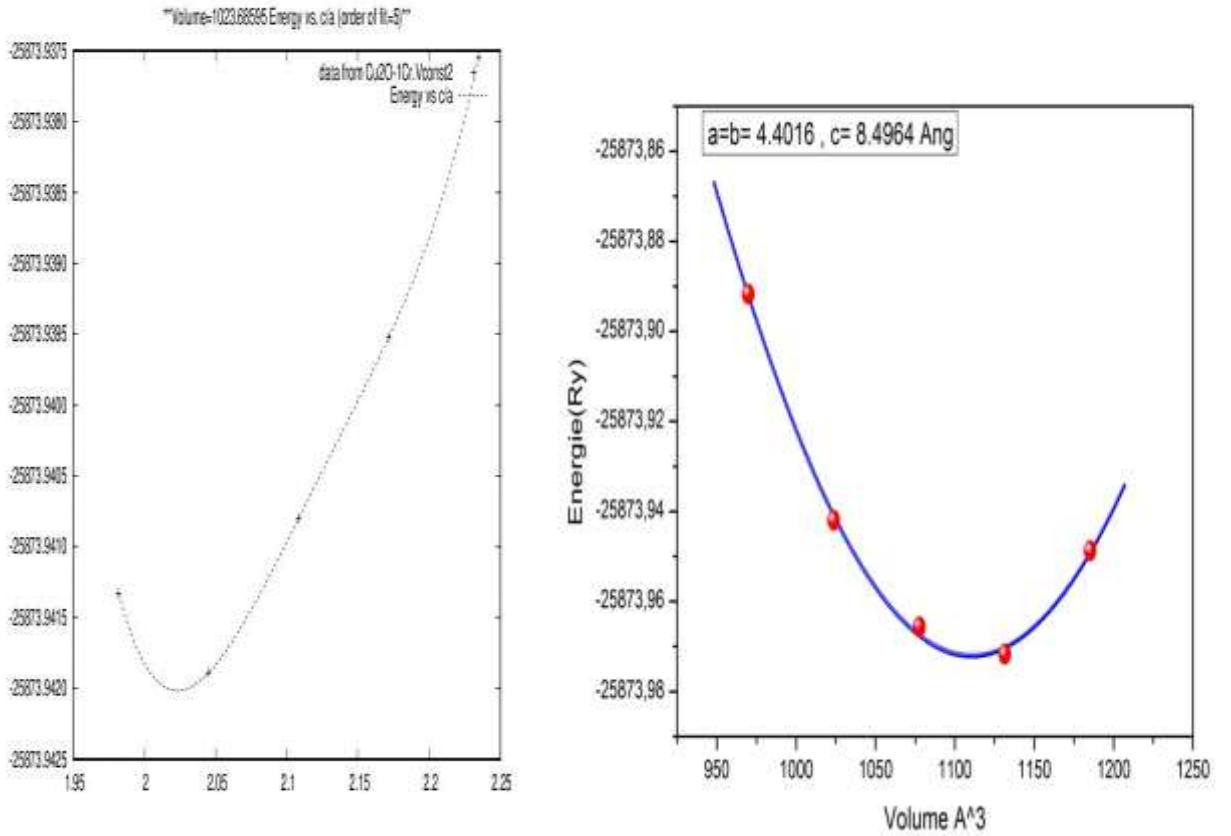
الفرق الطاقوي (eV)	GGA-PBE	GGA-PBE +mBJ	القيمة التجريبية
(1x1x1)	0.944	1.022	2.1[6,7]
(1x1x2)	0.983	1.275	
اعمال أخرى	1.34, 0.99, 1.8 [8], entre 0.5 et 0.8 eV [9-12]		

من خلال النتائج المدونة في الجدول نلاحظ زيادة الفرق الطاقوي باستعمال تقريب + GGA mBJ مقارنة بالقيم التي تم الحصول عليها بواسطة التقريب GGA. كما نلاحظ أنه باستعمال التقريبين أن قيمة الفرق الطاقوي يكون في البنية (1x1x2) أكبر منه في حالة البنية (1x1x1)

ثانيا ، درسنا الخصائص الإلكترونية لأكسيد النحاس Cu₂O المطعم بالكروم (Cr) البنية (1x1 x 2) باستخدام التقريبات GGA+mbj ، GGA+U ، وأيضا التقريب GGA+mbj+U . ثم تم تنفيذها كذلك في برنامج Wien2k . الكثافة الإجمالية للحالات (TDOS) لـ Cu₂O (1×1×2) موضحة في الأشكال (III-8-10 a)

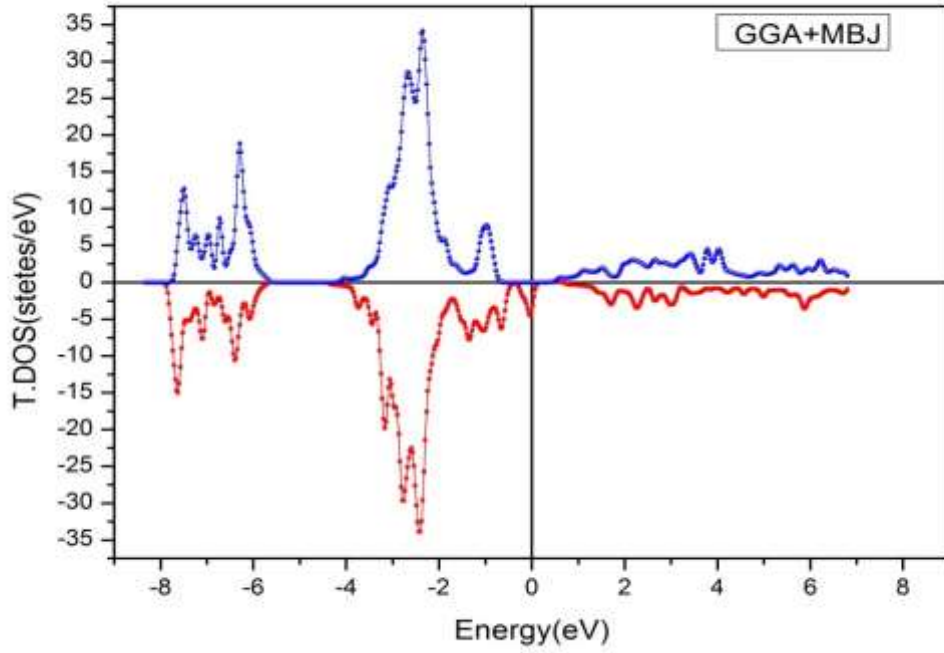


الشكل (III-7): الشبكة البلورية لـ Cu_2O المطعم بالكروم (Cr) البنية (1x1x2)

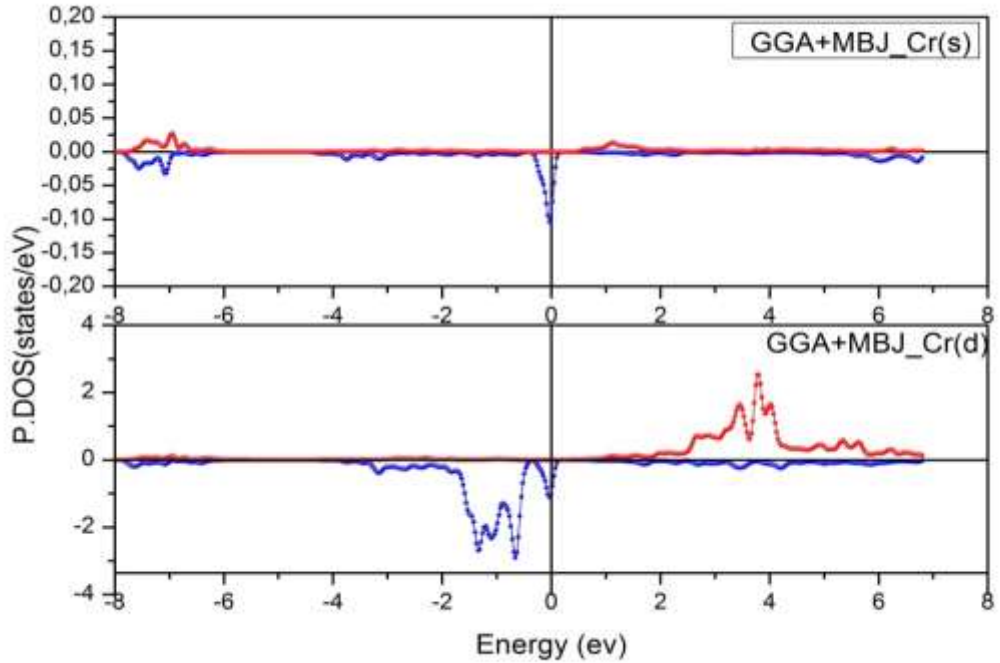


الشكل (III-8): منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم و المقدار (c/a) لـ Cu_2O المطعم بـ (Cr) البنية

GGA: بالتقريب: (1x1x2)



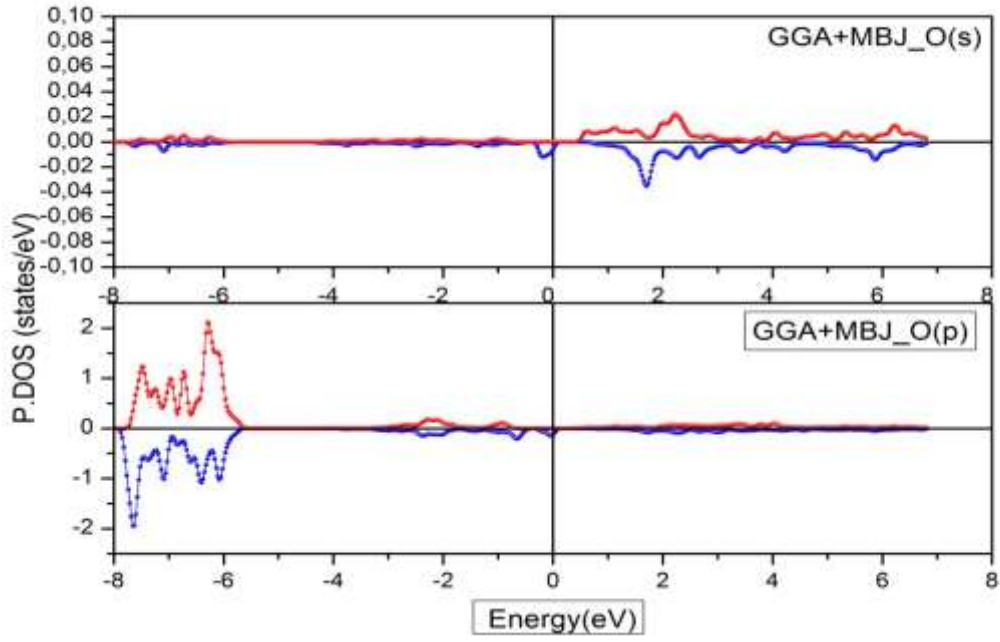
الشكل (III-9a): كثافة الحالة الإجمالية لـ Cu_2O المطعم بـ Cr (بنية $1 \times 1 \times 2$) باستخدام تقريب $+mbj$



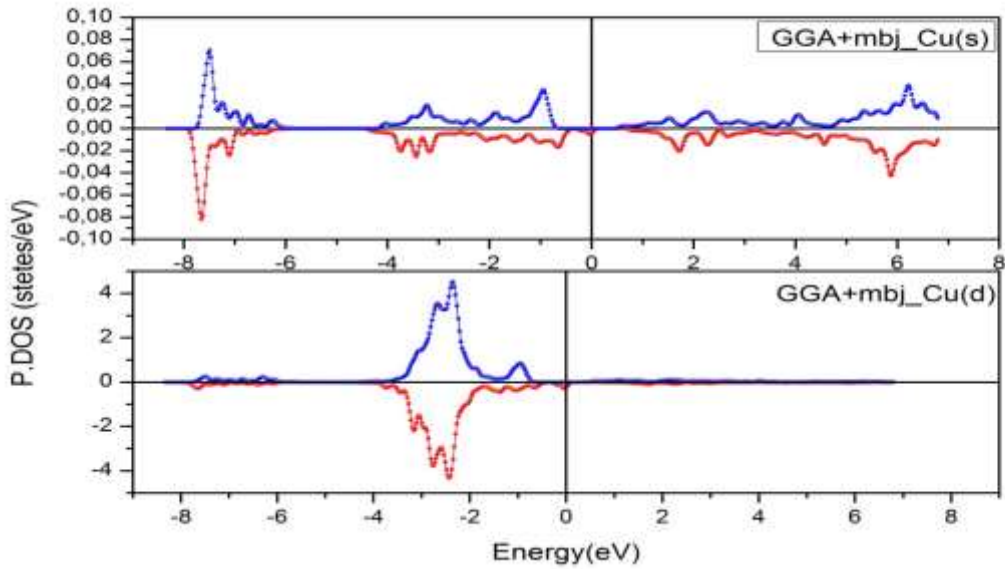
GGA

الشكل (III-9b): كثافة الحالات الجزئية للحالات s و p لذرات Cr لـ Cu_2O النقي (البنية $1 \times 1 \times 2$) باستخدام

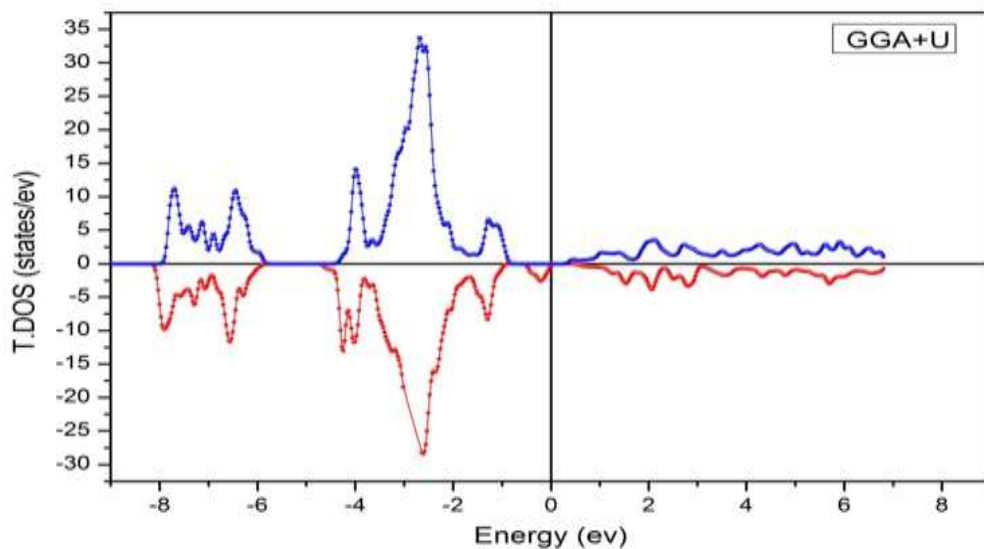
تقريب $GGA + mBj$.



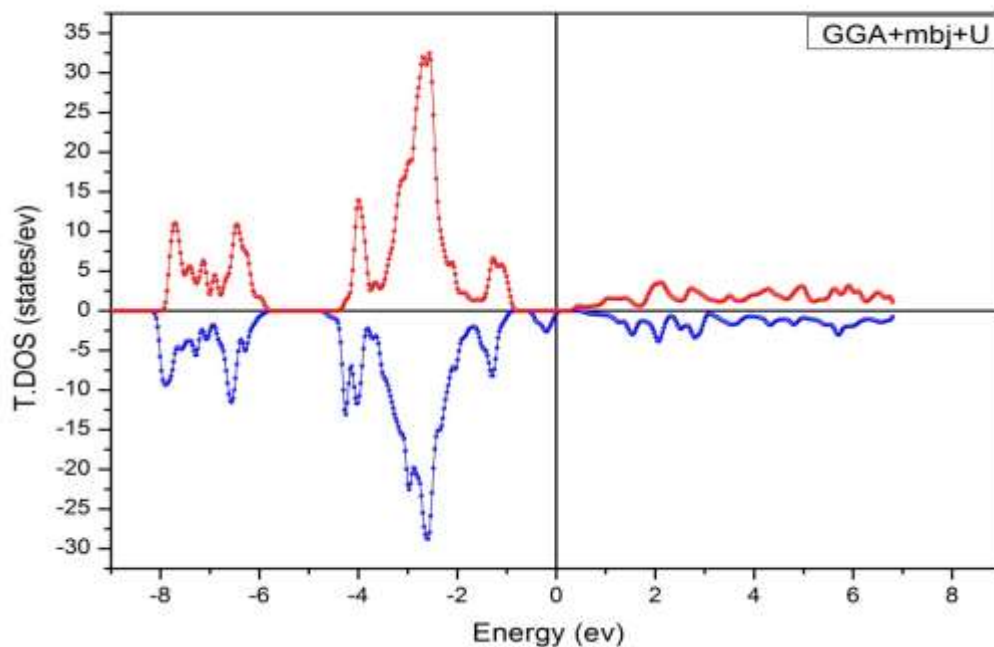
الشكل (III-9c): كثافة الحالات الجزيئية للحالات s و p لذرات O لـ Cu_2O النقي (البنية $1 \times 1 \times 2$) باستخدام تقريب $GGA + mbj$.



الشكل (III-9d): كثافة الحالات الجزيئية للحالات s و p لذرات Cu لـ Cu_2O النقي (البنية $1 \times 1 \times 2$) باستخدام تقريب $GGA + mbj$.



الشكل (III-10a): كثافة الحالة الإجمالية لـ Cu_2O المطعم بـ Cr (بنية $1 \times 1 \times 2$) باستخدام تقريب $GGA+U$



الشكل (III-11a): كثافة الحالة الإجمالية لـ Cu_2O المطعم بـ Cr (بنية $1 \times 1 \times 2$) باستخدام تقريب

$GGA+mBj+U$

تظهر المنحنيات الممثلة لتغيرات كثافة الحالات الكلية بدلالة الطاقة للمركب Cu_2O المطعم بـ Cr (بنية $1 \times 1 \times 2$) باستخدام التقريبات GGA+U، GGA+Mbj، و GGA+U+Mbj في الأشكال (a، 9-11-III) على التوالي أن هذا المركب هو نصف معدن (Half metal)، كما نلاحظ من خلال هذه المنحنيات وجود ثلاث مجالات: المجال الطاقوي الأول $[-8.13, -5.77]$ eV يمثل عصابة التكافؤ ويكون في هذا المجال الحالات (2p) لذرة الأكسجين هي المهيمنة إضافة إلى وجود تهجين بين الحالات (3d) لذرات النحاس Cu و الحالات (2p) لذرات الأكسجين O المجال الطاقوي الثاني $[-4.63, 0]$ eV (أي محصور بين -4.63 إلى غاية مستوى فيرمي) المساهم الأكبر في كثافة الحالات هو الحالات (3d) لذرات النحاس Cu كما نلاحظ وجود تهجين بين الحالات (3d) لذرات النحاس Cu و الحالات (3d) لذرات الكروم Cr و الحالات (2p) لذرات الأكسجين O بالنسبة للفرق الطاقوي فهو موجود في السبين العلوي (spin up) قيم الفرق الطاقوي المتحصل عليها باستخدام التقريبات السابقة مدونة في الجدول (III-3).

المجال الطاقوي الثالث $[0.742, 8]$ eV يمثل عصابة النقل حيث نلاحظ أن الحالات (3d) لذرات الكروم Cr هي المهيمنة كما يوجد تهجين بين الحالات (2p) لذرات الأكسجين O و الحالات (3d) لذرات الكروم Cr.

الجدول (III-3): قيم الفرق الطاقوي الخاصة بـ Cu_2O المطعم بذرة الكروم تم الحصول عليها بواسطة ثابت الشبكة $a = 4.3063 \text{ \AA}$.

الفرق الطاقوي (eV)	GGA+MBJ		GGA+U		GGA+U+MBJ	
	Spin Down	Spin up	Spin Down	Spin up	Spin Down	Spin up
(1x1x2)	00 eV	0.742 eV	00 eV	0.387 eV	00 eV	0.566 eV

4.III. الخواص المغناطيسية

كما أشرنا في المقدمة، أن الفكرة التي تم تطويرها في هذا العمل هي معالجة Cu_2O و الذي لا يظهر أي خصائص مغناطيسية بالشوائب لتغيير خصائصها. يمكن اتباع هذه الطريقة لإدخال العناصر المغناطيسية في أنصاف النواقل غير المغناطيسية لجعلها مغناطيسية. في هذا الجزء ،

ندرس تأثير الشوائب المغناطيسية في بنية Cu_2O حيث أدخلنا ذرة كروم Cr لها خاصية ضد فيرومغناطيسية في المركب Cu_2O في الموضع (0.5,0.5,0.5) بدلاً من ذرة نحاسية واحدة و اخترنا في هذه الدراسة التقريب **GGA+mBJ** ، **GGA+U** ، و **GGA+U+mBJ** أظهرت النتائج المعطاة في الجدول (III-4) أن المركب Cu_2O المطعم ب Cr يظهر خاصية ضد مغناطيسية حديدية مع عزم مغناطيسي إجمالي قدره ($-5.00 \mu_B$) و المساهم الأكبر في العزم المغناطيسي هو عزم ذرات الكروم و الذي يقدر ب ($-3.29 \mu_B$) أما مساهمة ذرات الاكسجين فهي ضعيفة جدا بالمقارنة مع مساهمة ذرات الكروم. كما نلاحظ أن منحنى كثافة الحالات الكلية بدلالة الطاقة غير متناظر مما يدل على أن المركب له خاصية مغناطيسية.

الجدول (III-4): قيم العزم المغناطيسي الكلي والجزئي لـ Cu_2O المطعم ب Cr .

112supercell	GGA	GGA+U	GGA+mBJ	GGA+U+mBJ
MMT (μ_B /cell)	-5.00157	-5.00157	-5.00175	-5.00163
Cr (μ_B /atom)	-3.05	-3.39969	-3.28616	-3.36489
O (μ_B /atom)	0.02	0.02819	0.02335	0.02729

المراجع

المراجع

- [1] P .Blaha, K Schwarz, K .G.D.vasnicka and J. Luitz, “(Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria) ISBN. (2001).
- [2] S.OUENDADJI, « Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi-conducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes plane linéarisées (FPLAPW) »..*thèse de doctorat*, (2010) *Université Annaba*.
- [3] F.D. Murnaghan; Proc. Natl. Acad.Sci. USA30,(1944)5390
- [4] J .Katayama, K. Ito, M .Matsuoka and Tamaki, *J Appl. Electrochem.* **34**,(2004) 687.
- [5] F Tran and P .Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**(2009)22640.
- [6] Y. Guangwei, H .Xiaobo, L. Duo, S .Daliang, L. Jing, Z .Huaijin. L. Hong and W. Jiyang, *Electroanalytical chemistry*.**638**(2010)225.
- [7] A .Asar, S. Namdeo and J .Gajbhiye , *Sol. State Chemistry*,**183**(2010)3100,
- [8] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M .Becke, P. Hering, B. Kramm, P. J. Klar, T. Sander, C . Reindl, C. Heiliger, M .Heinemann, C .Müller and C. Ronning*Semiconductors and Semimetals*, **88**(2013)201.
- [9] A .Soon, M.Todorova, B .Delley and Stampfl C,*Phys.Rev.***B75**(2007)125420
- [10] A.Martinez-Ruiz, M. G.Moreno and NTakeuchi *Solid StateSci.* **5** (2003)291
- [11] W. Y.Ching, Y. N.Xu and K. W.Wong ,*Phys. Rev. B* **40**(1989)7684
- [12] A.Soon, M.Todorova, B.Delley and C.Stampfl,*Phys.Rev.***B73** (2006)165424

خاتمة العالمة

خاتمة العامة

في هذه المذكرة قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية لأنصاف النواقل Cu_2O النقي في نموذج الشبكة متعددة الطبقات (supercell) $(1 \times 1 \times 1)$ و $(1 \times 1 \times 2)$ و المطعم مع Cr $(1 \times 1 \times 2)$. حيث استعملنا التقريبات GGA ، $\text{GGA} + \text{U}$ ، $\text{GGA} + \text{mBJ}$ و $\text{GGA} + \text{mBJ} + \text{U}$.

✓ بهدف دراسة الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية ل Cu_2O النقي في البنيتين $(1 \times 1 \times 1)$ و $(1 \times 1 \times 2)$ و المطعم مع Cr في البنية $(1 \times 1 \times 2)$. قمنا أولاً بدراسة الخصائص البنيوية للمركب حيث وجدنا أن ثابت الشبكة البلورية a لها نفس القيمة تقريباً. كما وجدنا أن Cu_2O النقي في البنية $(1 \times 1 \times 1)$ يتبلور في بنية مكعبة بينما Cu_2O النقي و المطعم ب Cr يتبلور في بنية رباعي الأضلاع Tétragonale

✓ بالنسبة للخصائص الإلكترونية التي تم دراستها فإن النتائج المتحصل عليها تشير إلى أن Cu_2O النقي عبارة عن نصف ناقل وقيمة الفرق الطاقي له تقدر ب 1.275 eV في حين تشويب المركب بذرة الكروم أدى إلى تغير خصائصه الإلكترونية من نصف ناقل إلى نصف معدن.

✓ بالنسبة للمغناطيسات التي درسناها، تم استبدال ذرة نحاس بذرة كروم في Cu_2O فلاحظنا تغير الخصائص المغناطيسية للمركب من مركب غير مغناطيسي إلى مركب له خاصية ضد مغناطيسية حديدية مع عزم مغناطيسي إجمالي قدره $(-5.00 \mu_B)$.

✓ إن تغير طبيعة المركب من مركب غير مغناطيسي إلى مركب له خاصية ضد مغناطيسية حديدية يعود إلى تطعيمه بذرة الكروم التي تملك خاصية ضد مغناطيسية حديدية.