

تأثير الضغط على الخصائص الفيزيائية لأكسيد القصدير:

دراسة باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT

Effect Of Pressure On The Physical Properties Of Tin Oxide:
A Theoretical Study By Density Function Theory DFTعبد الوهاب وهاب¹، نسيم حروشي²¹ جامعة بسكرة ، كلية العلوم الدقيقة (الجزائر)، مخبر فيزياء الشراشع الرقيقة و تطبيقاتها، a.ouahab@univ-biskra.dz² جامعة بسكرة ، كلية العلوم الدقيقة (الجزائر)، مخبر فيزياء الشراشع الرقيقة و تطبيقاتها، n.harrouchi@gmail.com

تاريخ النشر: ديسمبر/2025

تاريخ القبول: 2025/12/21

تاريخ الإرسال: 2025/12/04

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة نظرية للمركب SnO_2 عند تأثير الإجهاد من 10- إلى 10+ GPa باستعمال برنامج CASTEP في إطار نظرية دالية الكثافة. شملت الحسابات الخصائص البنيوية والالكترونية والضوئية لهذا المركب. أظهرت هذه الدراسة أن المركب يتأثر بالضغط المطبق عليه بنويا والكترونيا. بينت النتائج كذلك الطبيعة نصف الناقلة من النوع p للمركب SnO_2 . للمركب عصابة ممنوعة مباشرة بقيمة 4.09 eV عند الضغط 0، متغيرا بمعامل خطي قدر ب 0.052 eV/GPa ، وبنيية مستقرة عند الضغوط المدروسة ، حيث يؤثر الضغط على عرض النطاق الممنوع و معامل الامتصاص و ذلك بزيادة عرض نطاق الممنوع و نقصان معامل الامتصاص مع زيادة الإجهاد المسلط على البلورة.

الكلمات المفتاحية: أكسيد القصدير ، الإجهاد ، الخصائص البنيوية ، الخصائص الالكترونية و الضوئية.

Abstract

In this work, we conducted a theoretical study of SnO_2 under the effect of strain from -10 to +10 GPa using the CASTEP program within the framework of density functional theory. The calculations included the structural, electronic, and optical properties of this compound. This study showed that the compound is affected structurally and electronically by the applied pressure. The results also revealed the p-type semiconductor nature of SnO_2 . The compound has a direct band gap of 4.09 eV at 0 pressure, varying with a linear coefficient of 0.052 eV/GPa, and maintains a stable structure under the studied pressures. Pressure affects the band gap width and the absorption coefficient by increasing the band gap width and decreasing the absorption coefficient with increasing applied strain on the crystal.

Keywords: Tin oxide, strain, structural properties, electronic and optical properties.

1- مدخل (Introduction):

إن تنوع خصائص الأكاسيد الموصلة الشفافة وتشعبها جعلها مواداً جذابة ومحطاً للبحث والتطوير التقني في العديد من المجالات. هذه المواد ساهمت في توسيع آفاق العديد من الحقول، لا سيما في الصفات الكهربائية والبصرية والتركيبية. وتُعدُّ أشباه الموصلات من العناصر الأساسية المستخدمة على نطاق واسع في الأجهزة الإلكترونية والبصرية، لما تتمتع به من توصيل كهربائي عالٍ وشفافية ممتازة في منطقة الطيف المرئي. من بين هذه المواد^{1,2}، يبرز أكسيد القصدير SnO_2 الذي حاز على اهتمام كبير من الباحثين خلال السنوات الأخيرة، نظراً لخصائصه الفريدة المتمثلة في شفافيته العالية وتوصيله الكهربائي الجيد، مما جعله ملائماً لتطبيقات متعددة منها كشف الغاز، الشاشات المسطحة، الخلايا الشمسية، والصمامات الباعثة للضوء³. نظراً لكون أكسيد القصدير يتمتع بحيز طاقي واسع يصل إلى 3.6 eV، فهو يمتلك طاقة تفوق المجال الطاقي لفوتونات الضوء المرئي¹، مما يجعله مرشحاً مثالياً للاستخدام كداعم للمحفزات المتناثرة، حيث تظهر له فعالية تحفيزية حتى بمفرده⁴.

يتميز SnO_2 بثباته عند الضغط الطبيعي⁵، ويأخذ شكلاً بلورياً من نوع الروتيل. تشترك بعض الأكاسيد المعدنية الأخرى مثل TiO_2 ، TeO_2 ، TaO_2 ، PbO_2 و RuO_2 في نفس التركيبة البلورية. وتُظهر الخلية الأساسية لـ SnO_2 تكويناً تكون فيه ذرات القصدير مرتبة بشكل سداسي بينما يمثل الأوكسجين أقرب جوار⁶. كما أن تركيبة الروتيل لهذا الأكاسيد توفر لها استقراراً فريداً إضافة إلى صفاتها البصري المميز في الحيز المرئي، وفقاً لدراسة Jarsebski⁷ التي تُبرز قدرة معدن القصدير المتأين في تكوين ناقلي شحنة حرة.

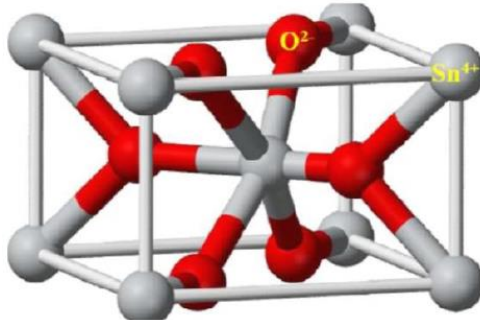
لوحظ تأثير الضغط على فجوة الطاقة لأكسيد القصدير؛ كلما زاد الضغط زاد عرض الفجوة الطاقية نتيجة التناثر بين مدارات O(2p) الموجودة في نطاق التكافؤ ومدارات Sn(5s) الموجودة في نطاق التوصيل وهذا ما يسبب في زيادة عرض النطاق الممنوع¹⁰.

يملك أكسيد القصدير بنية مستقرة واحدة عند الضغط الجوي الاعتيادي¹، ولهذا يُعرف أيضاً باسم حجر القصدير. تحتوي الوحدة البنائية الأساسية على ستة أيونات: أيوني قصدير وأربعة أيونات أكسجين. يتمركز كل أيون قصدير (Sn^{4+}) في منتصف جسم ثماني الأوجه المنتظم المكوّن من ستة أيونات أكسجين (O^{2-}) بالمقابل، يحيط بكل أيون أكسجين ثلاثة أيونات قصدير مرتبة قرب رؤوس مثلث متساوي الساقين كما هو مبين أيضاً في الشكل 1. الخلية الأساسية لأكسيد القصدير (SnO_2) تتسم ببنية سداسية تضم ذرات القصدير (Sn)، وترتكز ذرات الأكسجين على الجوار الأقرب¹³. يتغير الاتجاه البلوري لشبكة أكسيد القصدير بناءً على طريقة التحضير، حيث يكون إنثالبي التكوين منخفضاً في الاتجاه (110) مقارنةً بـ (101)، مما يجعل درجة حرارة التصنيع تحدد الاتجاه البلوري للمستويات الناتجة. أما الأغشية الرقيقة من أكسيد القصدير، فإنها تظهر كماد غير متبلورة عند درجات حرارة أقل من 350 درجة مئوية¹⁴⁻¹⁵.

من هنا تبرز أهمية تعميق دراسة خصائص SnO_2 لاستثماره بشكل أفضل في التطبيقات المتقدمة⁶، إذ أن التغير في الضغط أو الإجهاد يؤدي إلى تعديل التركيب الإلكتروني لأشباه الموصلات وتغيير خصائصها نتيجة لتغير المسافات بين الذرات و التوضعات النسبية لها.¹ في هذا المقال، سيتم استعراض ومناقشة نتائج الحسابات المتعلقة بالخواص البنيوية والإلكترونية والبصرية لـ SnO_2 مع تفسيرها ومقارنتها بأعمال نظرية وتجريبية سابقة. هذه الحسابات أجريت باستخدام نظرية دالة الكثافة (Density Functional Theory) واستخدم برنامج¹¹ CASTEP المتخصص في مثل هذه الدراسات.

II- طريقة الحساب

اعتمدت الدراسة الحالية على تقريب التدرج المعمم (GGA) ضمن إطار نظرية دالة الكثافة (DFT)، والتي تشتهر بدقتها العالية في وصف الخصائص التركيبية والفيزيائية للمواد. يتطلب تطبيق هذه النظرية ضبط عدة متغيرات تستخدمها البرمجيات الحاسوبية، وتختلف هذه المتغيرات باختلاف المادة المدروسة. من أبرز هذه المعايير "طاقة القص للإلكترونات (Ecut-off)" التي تعبر عن عدد الدوال الموجية المستوية المستخدمة في الحسابات، حيث ترتبط بالطاقة الحركية للإلكترونات في المادة. قمنا بتغيير قيمة طاقة القص وحساب الطاقة الإجمالية للبلورة مع كل تغيير إلى أن تحقق تقارب في القيم. أظهرت النتائج أن القيمة المثلى لطاقة القص هي 800 eV، واعتمدنا عليها في باقي الحسابات. عامل آخر مؤثر هو عدد نقاط k في منطقة بريلوان الأولى، والذي يلعب دوراً كبيراً في تحسين دقة القياسات. يُستخدم عدد نقاط k لتقسيم المنطقة في الفضاء المتبادل وحساب مختلف الخصائص الفيزيائية مثل الخصائص الإلكترونية والبصرية في سياق نظرية دالة الكثافة. عبر تغيير قيم هذه النقاط الثلاثية المحاور Kx، Ky، Kz في الفضاء العكسي للبلورة وحساب الطاقة الإجمالية عند كل حالة، تم التوصل إلى أن التوزيع الأمثل لنقاط k يكون عند (6، 6، 8).



الشكل 1. الخلية الأساسية لأكسيد القصدير [12]. SnO_2

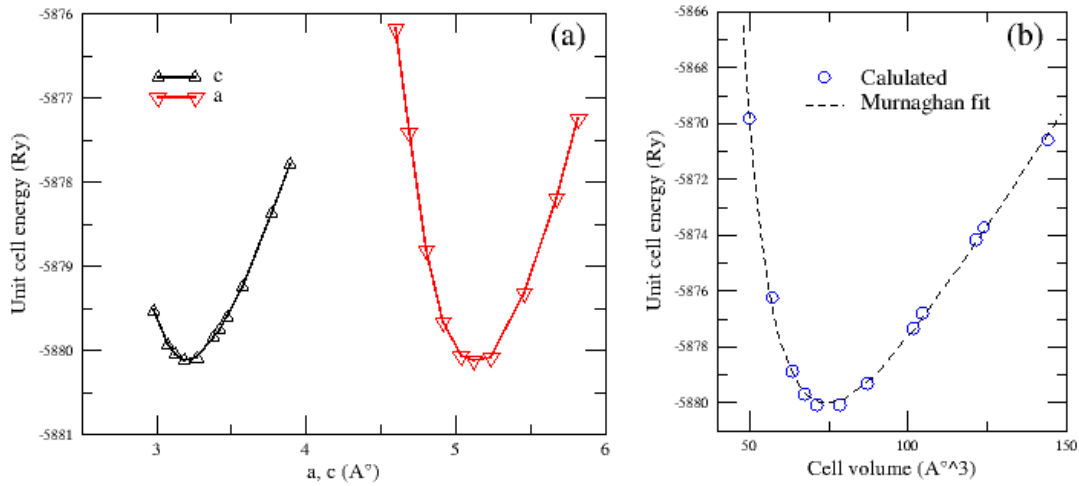
III النتائج والمناقشة

III. 1 الخصائص البنيوية :

III. 1.1. ثوابت الشبكة (a و c):

لحساب ثوابت الشبكة نُبَدِّل قيمها في نطاق يشمل القيم التجريبية لها ونُصوِّر منحنيات تغير إجمالي للطاقة بدلالته. قيمة الثوابت الشبكية التقريبية هي القيمة المقابلة لأدنى طاقة كما هو مُبَيَّن في الشكلين 2(a) و 2(b).

يُبَيِّن منحنى الشكل 2(a) على اليمين تغير طاقة الخلية الأساسية بدلالة ثابت الشبكة a، حيث يتضح أن قيمة ثابت الشبكة المتطابقة مع أدنى إجمالي طاقة هي $a_0 = 4.85 \text{ \AA}$ ، وبهذا يُستخدَم ثابت الشبكة في كل المعالجات الحسابية القادمة في هذا البحث.



الشكل 2-(a) منحنيات تغير الطاقة الكلية لخلية SnO_2 بدلالة ثوابت الشبكة a و c، (b) تغير الطاقة بدلالة حجم الخلية V.

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (1)$$

الشكلان 2(a) و 2(b) يعرضان تغير طاقة الخلية ثابتي الشبكة a و c، و بدلالة حجمها على الترتيب، حيث يظهر أن أقل حجم سجّل هو $75.26 \text{ \AA}^3$ ، وهو يتوافق مع قيمي ثوابت الشبكة $a_0 = 4.85 \text{ \AA}$ و $c_0 = 3.182 \text{ \AA}$ هذين القيمتين سيتم استخدامهما في العمليات الحسابية القادمة.

يظهر من المخطط القيمة الخاصة بثابتي الشبكة الذين يتوافقان مع الطاقة الدنيا للخلية. العلاقة بين طاقة البلورة وحجمها الموضحة في الشكل 2(b) تسمح بتقدير كل من حجم الخلية، و كذلك معامل الانضغاطية B و مشتقته الأولى باستخدام صيغة مورناجان (Murnaghan) استنادًا إلى المرجع¹⁶. في هذا السياق، يمثل $E(V)$ طاقة الخلية كدالة للحجم V، بينما تشير E_0 و V_0 إلى طاقة وحجم الخلية

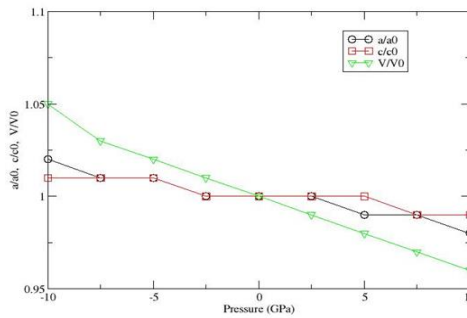
في الحالة المستقرة. قيمة معامل المحسوبة هنا قدرت ب 250GPa، وهي قريبة من القيمة النظرية المقدر ب 236.6GPa.

III-2 تأثير الإجهاد على السمات الفيزيائية لـ SnO_2

لإجهاد المطبق على البنية الفيزيائية يؤدي غالباً إلى تغييرات في شكل الخلية الأساسية، مما يشمل تعديل ثوابت الشبكة والزوايا بين أضلاعها، بالإضافة إلى تغير المواضع الذرية داخل الخلية الأساسية. ينتج عن ذلك تغييرات في أطوال الأضلاع والزوايا بينها، مما يؤثر بدوره على الهيكل الإلكتروني للبلورة. في هذه الحالة، نطبق ضغطاً متماثل الاتجاهات عن طريق تثبيت قيمة الضغط المطلوبة وترك الخلية الأساسية حتى تصل إلى حالة الاسترخاء، حيث تتخفض طاقتها إلى الحد الأدنى. هذا الإجراء يؤدي إلى تغييرات في ثوابت الشبكة.

III-2-1 تأثير الإجهاد على ثوابت الشبكة:

من أجل تحديد ثوابت الشبكة ونوعها تحت تأثير ضغط خارجي ثابت. في هذه العملية، يتغير حجم وشكل خلية المحاكاة بشكل عام تبعاً للضغط المطبق. يُضبط الضغط تدريجياً تصاعدياً أو تنازلياً حتى يصل إلى القيمة المطلوبة. خلال هذه المرحلة، تقل القوى المؤثرة على الذرات وعلى الخلية الأساسية بشكل تدريجي حتى تقترب من الصفر. عند الضغط $p=0$ ، نلاحظ استقرار المواقع الذرية والزوايا دون أي تغييرات تذكر، كما تتطابق قيم ثوابت الشبكة a و c مع القيم المستخرجة مسبقاً عند إجراء تغييرات يدوية على الشبكة. يوضح الشكل 3 تأثير الضغط المطبق على النسب a/a_0 ، c/c_0 و V/V_0 . تشير الملاحظات إلى انخفاض هذه النسب مع زيادة الضغط. يُلاحظ أن نسبة a/a_0 تتخفض بوتيرة أسرع مقارنة بنسبة c/c_0 ، مما يشير إلى تشوه أكبر في الاتجاه المرتبط بالمحور a .



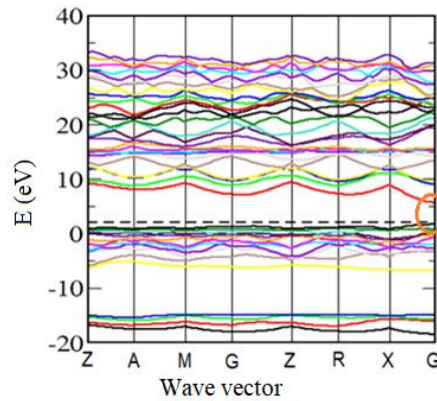
الشكل 3 : تغير النسب a/a_0 ، c/c_0 ، V/V_0 بدلالة الضغط.

III-2-2 الخصائص الإلكترونية :

تلعب الخصائص الإلكترونية للمادة دوراً أساسياً في تحليل وفهم طبيعتها، سواء كانت عازلة، موصلة، أو شبه موصلة، بالإضافة إلى دراسة الروابط بين المكونات المختلفة لهذه المادة والعوامل التي تؤثر على تحديد خصائصها الفيزيائية. تشمل هذه الخصائص نطاق الطاقة وكثافة الحالات والكثافة الإلكترونية¹⁷⁻¹⁸.

أ- بنية عصابات الطاقة

في فيزياء المواد الصلبة، تصف بنية عصابات (Band Structure) الحزم الطاقية المسموحة وغير المسموحة للإلكترونات داخل البلورة. بشكل أساسي، تستطيع الإلكترونات اكتساب قيم طاقية محددة تقع ضمن نطاقات طاقية مسموحة تفصل بينها نطاقات طاقية ممنوعة. يُحدد هيكل هذه النطاقات من خلال تغير طاقة الإلكترونات مع تغير متجه الموجة في الفضاء المعاكس. يمكن تعريف الفاصل الطاقى باعتباره الفرق بين أعلى قيمة لنطاق التكافؤ وأدنى قيمة لنطاق التوصيل عند نقاط متخصصة ضمن منطقة بريلوان الأولى. من خلال استخدام تقريب التدرج المعمم، تم أخذ عينات من منطقة بريلوان الأولى عبر شبكة بنظام $6 \times 6 \times 8$ نقطة. كما تم اعتماد طاقة قطع حركية بقيمة 800 eV لبناء دوال الموجة المستوية للإلكترونات داخل الخلية. تعرض المخططات التالية نطاقات الطاقة المحسوبة للمركب SnO_2 تحت تأثير ضغوط مختلفة: 0 ، 2.5 ، و 10 جيجا باسكال نماذج لحسابات أجريت ضمن مجال ضغط يتراوح بين 10^- و 10^+ جيجا باسكال. يشمل النطاق الطاقى المتاح نطاق التوصيل ونطاق التكافؤ بالإضافة إلى النطاق الممنوع. الشكل 4 يوضح بنية النطاقات للمركب SnO_2 تحت ضغط صفر. يظهر في هذا الشكل وجود فاصل طاقى مباشر بين أعلى مستوى لنطاق التكافؤ وأدنى مستوى لنطاق التوصيل عند النقطة G في منطقة بريلوان الأولى [19]. بناءً على ذلك، يمكن تصنيف SnO_2 كشبه موصل يمتلك فجوة طاقية مباشرة عند الضغط $p=0$.



الشكل 4 : بنية عصابات الطاقة ل SnO_2 عند ضغط $p=0 \text{ GPa}$. تبين الدائرة على اليمين الفجوة الطاقوية الممنوعة.

من المعروف أن استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) في نظرية دالية الكثافة (DFT) ، والذي تم اعتماده في هذه الدراسة، يؤدي عادة إلى تقليل قيمة النطاق الممنوع المحسوب مقارنة بالقيمة التجريبية. ومع ذلك، تظل القيم المحسوبة مقبولة كتقديرات معقولة للحقيقة الفيزيائية للنطاق الممنوع. في دراستنا، القيمة المحسوبة للنطاق الممنوع لمركب SnO_2 عند ضغط $\text{GPa}0$ تطابقت بشكل جيد مع القيمة التجريبية المقدرة بـ 3.6 eV .²⁰

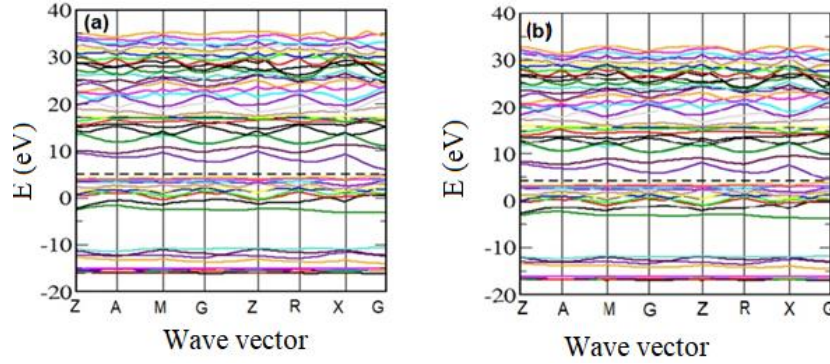
تُظهر الرسوم البيانية تغيرات بنية النطاقات الإلكترونية نتيجة تغيرات الضغط، سواء بزيادته أو تقليله. بدءًا من الضغوط السالبة ووصولًا إلى الضغوط الموجبة، يظهر وجود فاصل طاقي مباشر عند النقطة $\Gamma(G)$ ، مع توسع تدريجي في عرض النطاق الممنوع. أما بالنسبة لطاقة فيرمي (Fermi) ، فهي تقع أسفل منتصف النطاق الممنوع، مما يشير إلى أن المركب هو شبه موصل من النوع $p(p\text{-type})$. يرتبط هذا الاتساع في النطاق الممنوع بازدياد التناثر بين مدارات $O(2p)$ في نطاق التكافؤ ومدارات $\text{Sn}(5s)$ في نطاق التوصيل، وهي نتيجة متوافقة مع ما ورد في المرجع [21]. قمنا هنا بتقديم نموذجين لبينة عصابات الطاقة عند ضغط 2.5 و 10 GPa - كمثال لتغيير بنية العصابات تحت تأثير الضغط في الشكل 5.

2-2 الكثافة الحالات الإلكترونية:

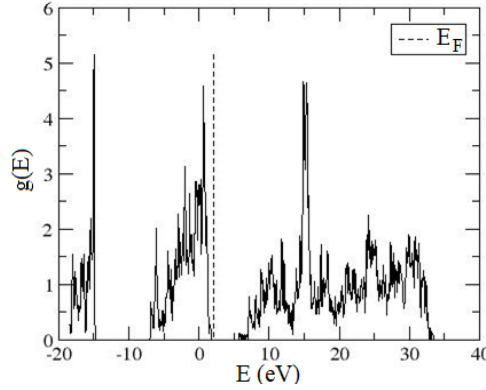
كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) ، والتي تعد إحدى الخصائص الإلكترونية الأساسية والمثيرة للاهتمام في فيزياء الحالة الصلبة، فإنها تُستخدم لتوصيف توزيع الكثافة حسب الطاقة، والتعرف على طبيعة الروابط المسؤولة عن التهجين الإلكتروني، وتحديد الصفات السائدة لكل منطقة طاقة²²⁻²³ كما تُتيح هذه الكثافة تحديد عرض النطاق الممنوع لأشباه الموصلات. ومن أجل تحليل أدق لبنية النطاق الإلكتروني، جرى دراسة كثافة الحالات الإلكترونية. يبين الشكل 6 أن كثافة الحالات تتناقص قرب حافة نطاق التكافؤ بينما ترتفع قرب حافة نطاق التوصيل. كما أن طاقة فيرمي تكون أقرب إلى نطاق التكافؤ، مما يعني أن المادة شبه موصلة من النوع الموجب p . عرض النطاق الممنوع عند ضغط 0 GPa يقارب 4.09 eV ، وهي قيمة مقارنة للقيمة التجريبية المعروفة. مع تغير الضغط المؤثر على الخلية الأولية، تم الحصول على كثافة الحالات الإلكترونية المختلفة كما هو موضح في الشكل 6 .

الشكل 6 يبرز كيف تتغير كثافة حالات الإلكترونات تحت الضغوط الموجبة والسالبة مع تغير الطاقة، ويمكن استخلاص النقاط التالية: عند ضغوط تتراوح بين 10 و $10+ \text{GPa}$ ، تظل طاقة فيرمي أقل من منتصف النطاق الممنوع. المسافة بين طاقة فيرمي ونطاق التكافؤ أقل بكثير من تلك الواقعة بين طاقة فيرمي ونطاق التوصيل. مع ازدياد الضغط، تزداد المسافة بين طاقة فيرمي ونطاق التوصيل بشكل تدريجي، بينما تقل المسافة بين طاقة فيرمي ونطاق التكافؤ عند ضغوط تصل إلى 10 GPa -، ثم تزيد مجددًا بدءًا من 2.5 GPa - وصولًا إلى 10 GPa +، كما يُوضَّح في الشكلين 7 (a) و (b) . أما زيادة

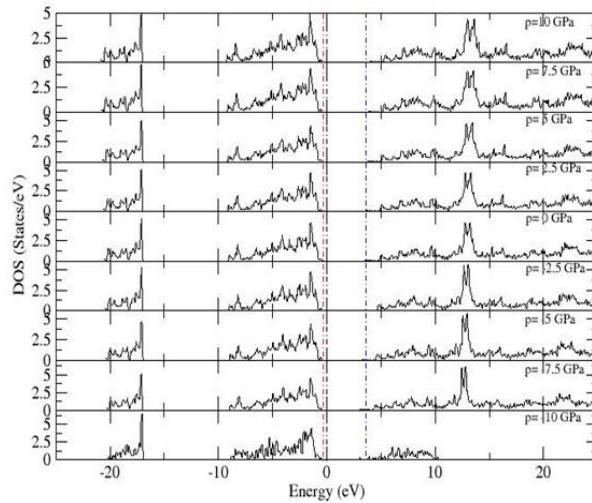
عرض النطاق الممنوع مع تغير الضغط فتظهر بوضوح في الشكل 7(c)، حيث يتبع زيادة خطية بمعامل تتناسب قدره 0.052 GPa/eV . ختاماً، يمكن استنتاج أن أي زيادة في الضغط تؤدي إلى زيادة تركيز الفجوات على حافة نطاق التكافؤ، مما يؤثر بشكل مباشر على السلوك الإلكتروني للمادة.



الشكل 5: مثالين عن بنية العصابات (a) عند ضغط 2.5 GPa، (b) عند -10 GPa.

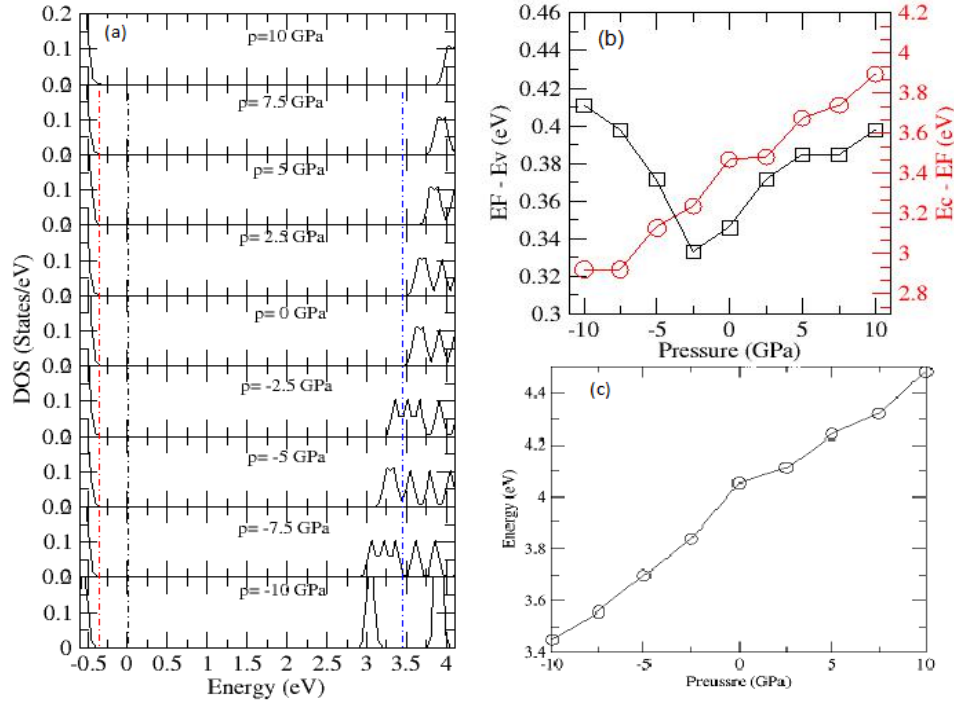


الشكل 6: كثافة الحالات للإلكترون عند الضغط 0 GPa.



الشكل 7: تغيرات كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) بدلالة الطاقة عند الضغوط من -10 إلى 10 GPa

+10



الشكل 8: تغيرات كثافة الحالات الالكترونية عند الضغوط الموجبة والسالبة في منطقة عرض نطاق الممنوع، (b) تغيرات المسافة بين طاقة فارمي و عصابة التكافؤ، طاقة فارمي وعصابة النقل بدلالة الضغط، (c) تغيرات عرض النطاق الممنوع بدلالة الضغط.

III-3 الخصائص الضوئية :

الخصائص الضوئية مثل الانعكاس، الامتصاص، والانكسار تُعدّ من الجوانب الأساسية في فيزياء الحالة الصلبة. سيتم التركيز هنا على تحليل دالة العزل الكهربائي ومعامل الامتصاص، بالإضافة إلى الانعكاسية ومعامل الانكسار.

أ-دالة العزل الكهربائي

تُمثّل دالة العزل الكهربائي الأساس الذي تُبنى عليه جميع الخصائص والمقاييس الضوئية، إذ تُعبّر عن ردّ فعل الإلكترونات في المادة الصلبة تجاه الإشعاع الكهرومغناطيسي. يمكن توصيفها على أنها دالة مركبة $\epsilon(k, \omega)$ تربط بين الحقل شعاعي الكهربائي E والتحفيز الكهربائي D داخل المادة الصلبة عند ترددات كهرومغناطيسية محددة (ω) وفق العلاقة التالية [26] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (3)$$

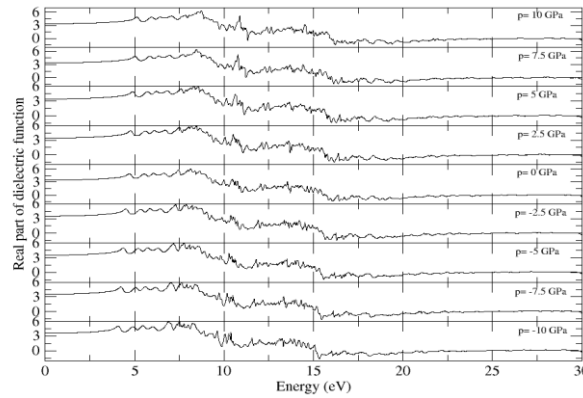
تمثّل ϵ دالة العزل المعقدة التي يمكن تقسيمها إلى جزئين:

$\epsilon_1(\omega)$: الجزء الحقيقي وهو ثابت العزل الذي يترجم امتصاص المادة للطاقة الكهرومغناطيسية
 $\epsilon_2(\omega)$: الجزء التخيلي وهو الذي يرتبط باستقطاب المادة.

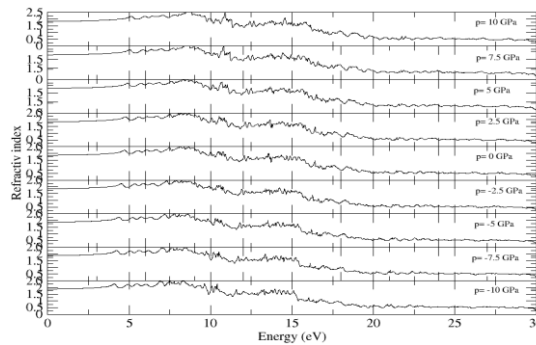
الشكل 9 يعرض نتائج دالة العزل الكهربائي لمركب SnO_2 عند تعرضه لضغوط مختلفة، سواء سالبة أو موجبة. ومن خلال الشكل 9، يمكن ملاحظة أن الجزء الحقيقي لدالة العزل عند طول موجة يعادل 413 نانومتر أو أكثر يكون مرتفعاً ومستقرًا نسبيًا عند جميع الضغوط. تبدأ قيمة ثابت العزل بالتغير عندما تصل طاقة الفوتون إلى مدى 7-7.5 إلكترون فولت، ما يعادل طول موجة يتراوح بين 165 و 177 نانومتر. تظهر قمة ثابت العزل القصوى عند ضغط 10 GPa - باسكال إلى الصفرة، بينما في حالة الضغوط الموجبة، تتزاح هذه القمم إلى طاقات فوتونية أعلى. وأخيرًا، تُثبت قيمة دالة العزل عند جميع الضغوط عند طاقة تبلغ 18 eV (61 نانومتر). هذه النتائج متوافقة مع الدراسات التي جاء بها K. Bakht و زملاؤه²⁷.

ب- معامل الانكسار

يعرّف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) وسرعته في الوسط (v) $n(v)$ ويُعبر عن سرعة انتشار الأشعة أحادية اللون داخل المادة. يرتبط معامل الانكسار مباشرةً بدالة العزل الكهربائي للمادة، لا سيما الجزء الحقيقي منها والذي يُمثّل أساس معينات انكسار المواد المركبة²⁸⁻²⁹.



الشكل 9 : ثابت العزل للمركب SnO_2 .



الشكل 10: قرينة الانكسار للمركب SnO_2 .

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \quad (4)$$

$n(\omega)$: الجزء الحقيقي لقرينة الانكسار المعقد يُعطى بالصيغة الآتية :

$$n(\omega) = \frac{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

$K(\omega)$: الجزء التخيلي لقرينة الانكسار المعقد وهو مُعامل التخفيف ويُعطى بالصيغة:

$$K(\omega) = \frac{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad (6)$$

ويتم تعيين التلازم الموجود بين دالة العزل الكهربائي ومؤشر الانكسار المُركَّب عبر علاقة-Kramer
: ³⁰Kronig

$$N^2 = \varepsilon(7)$$

عند المستويات السالبة والموجبة. يمكننا ملاحظة أن معاملات الانكسار تظل ثابتة عند طاقة فوتون تبلغ 4eV، وبعد ذلك تبدأ قيمة معامل الانكسار بالتذبذب عبر جميع المستويات. تظهر قمم معامل الانكسار بشكل متباين بين المستويات السالبة والموجبة، حيث تكون قمم معاملات الانكسار للمستويات السالبة عند طاقة فوتون تتراوح بين 7.5 و8eV، بينما تتزاح هذه القمم قليلاً نحو طاقة أعلى عند المستويات الموجبة. مع زيادة طاقة الفوتون، يُلاحظ استقرار تدريجي في قيمة معامل الانكسار، يبدأ هذا الاستقرار من المستويات السالبة عند طاقة 19 eV وصولاً إلى المستويات الموجبة عند 20eV، بناءً على ذلك، يمكن القول إن قمم معامل الانكسار تميل إلى الانزياح إلى طاقات فوتونية أعلى مع زيادة الضغط.

ج- معامل الامتصاص

يعد معامل الامتصاص من الخصائص الأساسية لدراسة المواد الكهروضوئية. عند امتصاص فوتون بواسطة المادة، يتسبب ذلك في انتقال إلكترون من حالة مشغولة في نطاق التكافؤ إلى حالة فارغة في نطاق التوصيل. العلاقة بين فجوة الطاقة ومعامل الامتصاص تُعطى بالعلاقة التالية ³¹:

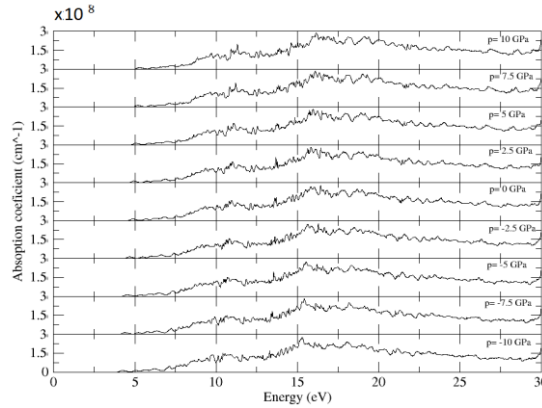
$$\alpha(h\nu) = \frac{A [E - E_g]^{1/2}}{h\nu} \quad (8)$$

A : ثابت التناسب الذي يعتمد على وُفرة الحالات المُتعلِّقة بامتصاص الفوتون.

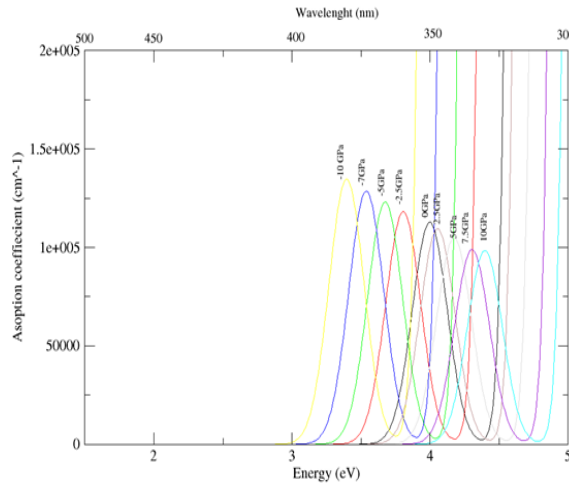
E : طاقة الإشعاع في eV و h ثابت بلانك، v: تواتر الإشعاع.

بيانات معامل الامتصاص لمركب SnO_2 التي تم تحليلها يتم عرضها في الشكل 10 . يوضح الشكل أن امتصاص المركب يبدأ عند طاقة تتراوح بين 4 و 5 eV وينتقل تدريجياً من المستويات السالبة إلى الموجبة، حيث يصل الامتصاص إلى ذروته عند طاقة تتراوح بين 15 و 17 eV للمستويات ذاتها . بعد ذلك، تستقر قيمة الامتصاص وتبلغ ثباتها عند طاقة 25 eV.

لشكل 12 يعرض معامل الامتصاص عند ضغوط موجبة وسالبة معتمداً على الطاقة وطول الموجة في المجال المرئي. يظهر بوضوح أنه مع ازدياد معامل الامتصاص تقل الطاقة، وعند زيادة الضغط تنخفض القيمة العظمى لمعامل الامتصاص وتنتقل قمة الذروة باتجاه الطاقات الأكبر (أي الأطوال الموجية الأقصر). (هذا الاتجاه يتوافق مع زيادة طاقة النطاق الممنوع (Eg) وهو ما يتماشى أيضاً مع النتائج الواردة في المرجع ³² .



الشكل 11 : معامل الامتصاص للمركب SnO_2 .



الشكل 12: معامل الامتصاص عند الضغوط الموجبة و السالبة بدلالة الطاقة و طول الموجة عند المجال المرئي.

خلاصة

في إطار هذا البحث، تم إجراء دراسة نظرية لتأثير الإجهاد (الضغط) على الخصائص البنيوية، الإلكترونية، والبصرية لمركب أكسيد القصدير SnO_2 ، بالاعتماد على إطار نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory) وتقريب التدرج المعمم (GGA) المرتبط بها. استعمل البرنامج الحاسوبي CASTEP المبني على أساس هذه النظرية.

تُظهر النتائج التي تم الحصول عليها النقاط الآتية: القيم المحسوبة للثوابت البنيوية، مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية تحت تأثير الضغط للمركب، تُظهر تقارباً ملحوظاً مع النتائج النظرية والتجريبية المتوفرة، مما يدل على توافق جيد مع البيانات المتاحة. من خلال تحليل هيكل الحزمة الطاقية المحسوبة فيظل تأثير الضغط والتناظر الكيميائي، تبين أن المادة تُظهر طبيعة نصف ناقل مع فجوة طاقية مباشرة تبلغ 4.09 إلكترون فولت. زيادة قيمة الضغط تؤدي إلى ارتفاع في الفجوة الطاقية بمعدل تقديري يبلغ حوالي 0.052 إلكترون فولت لكل جيجا باسكال، ما يشير إلى زيادة كثافة الثقوب في نطاق التكافؤ. كما تبين أن موقع طاقة فيرمي يقع أسفل منتصف النطاق الممنوع مما يؤكد أن المادة نصف ناقل من النوع p.

في المقابل، تؤدي زيادة الضغط إلى اتساع الفجوة الطاقية مصحوبة بانخفاض في معامل الامتصاص البصري. تمثل هذه النتائج النظرية المستخلصة عبر استخدام نهج المحاكاة الكمومية أداة قيمة لفهم خصائص مركب SnO_2 ، حيث يمكن أن تسهم في تسهيل الدراسات التجريبية المتعلقة بالمادة، وخصوصاً فيما يتعلق بتفسير المشاهدات المتعلقة بالخصائص الكهربائية والبصرية، لا سيما عند دراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير المستخدم في صناعة الألواح الشمسية.

قائمة المراجع:

- 1-W. Zhou, Y. Liu, Y. Yang, P. Wu, Band gap engineering of SnO₂ by epitaxial strain: experimental and theoretical investigations, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 6448–6453.
- 2-Ginley, D. S.; Bright, C. Transparent Conducting Oxides, Cambridge University Press: Cambridge, U. K. (2000).
- 3-هاني امنة " تحديد خصائص اغشية اكسيد القصدير SnO₂ المطعم بالليثيوم " Li ، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر الاكاديمي ، جامعة حمه لخضر الوادي ، الجزائر ، (2016).
- 4-Matthias Batzill –Ulrike Diebold- The surface and materials science of tin oxide - Tulane University, 6400 Freret St., Stern Hall 2001, New Orleans, LA 70118, United States.
- 5- A. Miglio a, R. Saniz b, D. Waroquiers a, M. Stankovski a, M. Giantomassi a, G. Hautier a, G.-M. Rignanese a, X. Gonze -Computed electronic and optical properties of SnO₂ under compressive stress (2014).
- 7-Choudhury, S., S. Gunjal, N. Kumari, K. Diwate, K. Mohite, and A. Bhattacharjee, Facile synthesis of SnO₂ thin film by spray pyrolysis technique, investigation of the structural, optical, electrical properties. Materials Today: Proceedings, 3(6): p.1609-1619
- 8- Choudhury, S, S. Gunjal, N. Kumari, K. Diwate, K. Mohite, and A. Bhattacharjee, Facile synthesis of SnO₂ thin film by spray pyrolysis technique, investigation of the structural, optical, electrical properties. Materials Today: Proceedings, 3(6): p.1609-1619 (2016).
- 9- منال محمودي, التحديد الطيفي للخصائص الكهروضوئية لشرائح أكسيد القصدير SnO₂ المضاعفة التطعيم والموضوعة بطريقة الرش الحراري بواسطة فوهة تتحرك، اطروحة دكتوراه الطور الثالث جامعة ورقلة ، (2021).
- 10- Bakar, A, Afaq, A, Latif, S, Iftikhar, A, Asif, M. A comprehensive study of titanium-doped tin oxide rutile for structural and optical properties. PhysicaB: Condensed Matter, 619 413210 (2021).
- 11- Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. "First principles methods using CASTEP", Zeitschrift fuer Kristallographie, 220 (5-6), 567-570 (2005).
- 12- Wael Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches-minces de SnO₂, thèse de doctorat, université de Limoges , (2009).
- 13- S. R. Shief, High pressure phases in SnO₂ to 117 Gpa, Phys. Rev. B 73, 014105 (2006).
- 14- Kania, A., Szindler, M. M., Szindler, M., Brytan, Z., & Łoński, W. Structure and Selected Properties of SnO₂ Thin Films. *Materials*, 17(13), 3348 (2024).
- 15- Mehrab Rahman, "Tin oxide thin films for the future: A paradigm shift in property engineering for advanced functional devices", Next Materials, Volume 9, 101341 doi.org/10.1016/j.nxmte.2025.101341 (2025).
- 16-F.D., Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 30 (9): 244–247 (1944)
- 18- بن ساكنة ج . مكاحلية ب. النقل الكهربائي في مواد ثنائية البعد. مذكرة ماستر اكايمي. جامعة تبسة 2021.
- 19- H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys Rev B, 13, 12 5188 (1976).
- 20- Agekyan, V. T. Phys. Status Solidi A, 11, 43 (1977).
- 21- Bakar, A., Afaq, A., Latif, S., Iftikhar, A., & Asif, M.. A comprehensive study of titanium-doped tin oxide rutile for structural and optical properties. PhysicaB: Condensed Matter, 619, 413210 (2021).
- 22-O. Youb , Etude ab-Initio des propriétés structurales ,électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites ,thèse de doctorat ,Université de Mostaganem, Algérie (2019).
- 23- H. Algarni, A. Gueddim ,N. Bouarissa, A. Khan, H. Ziani , Res. Phys. 15 ,102694 (2019).

-
- 24- 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,(2022).
- 25-M. HouariEtude des propriétés structurales,optoélectroniques etthermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes,thèse de doctorat,Université de Mostaganem, Algérie (2019).
- 26-M. Sahnoun,M.Zbiri,C. Daul,R. Khenata,H. Baltache,M. Driz,Mater. Chem. Phys. 91 185 (2005).
- 27- K. Bakht et al. Superlattices and Microstructures 90, 236-241 (2016).
- 28- N. Bouarissa,Mater. Chem. Phys. 72, 387 (2001).
- 29- S. O. Kasap,“ Principles of Electronic Materials and Devices”,1nd ed.,McGraw-Hill,New York,(2002).
- 30-H. Riedl,R. Schoolar,Phys. Rev. 131, 2082 (1963).
- 31- T. Peng and J. Piprek,Electron. Lett. 32 ,24 (1996).
- 32- A. Verma, K. Shriram, B. Das, Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials Vol. 17, No. 3, 141 – 149(2025).