

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
جامعة فرhat عباس سطيف 1



## أطروحة

قدمت بكلية العلوم  
قسم الفيزياء  
للحصول على شهادة دكتوراه في العلوم  
التخصص: فيزياء الجسم الصلب

من طرف  
**عالي جمال**  
**الموضوع**

**مساهمة في دراسة الخواص البنوية، الالكترونية، الضوئية، المرونة**

**و الترموديناميكية للمواد السبيئالية ( $SnX_2O_4$  ) ( $X = Mg, Zn, Cd$ )**

نوقشت علنيا بتاريخ 18/02/2017 أمام اللجنة المكونة من:

د. جمال معوش	أستاذ بجامعة فرhat عباس سطيف 1	رئيسا
د. عبد المجيد بوحمادو	أستاذ بجامعة فرhat عباس سطيف 1	شرفا
د. فوضيل سحنون	أستاذ بجامعة محمد بوضياف مسيلة	متحنا
د. عبد الحليم كحول	أستاذ بجامعة البشير الابراهيمي برج بوعريريج	متحنا
د. الطيب شيخي	أستاذ محاضر أ بجامعة فرhat عباس سطيف 1	متحنا
د. نجيب بعجي	أستاذ محاضر أ بجامعة محمد بوضياف مسيلة	متحنا

# تشكرات

لـ الشـكـر وـ الـمـدـلـه أـحـمـه حـمـدا كـثـيرـا طـيـبا مـبـارـكا فـيهـ.

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذه الرسالة المتواضعة، وأخص بالذكر الاستاذ عبد الجيد بومحمدو، أستاذ و باحث بجامعة فرhat عباس سطيف 1 على إشرافه و تتبعه المستمر لنا و نصائحه القيمة في سبيل تقديم هذه الرسالة، وكذلك معونته المطلقة لنا، و إرادته الفذة و حبه الفياض للعمل و العمل فقط، وصبره و جهاده المستمر من أجل إرساء قواعد متينة لبناء جزائر العلم و المعرفة.

كما أتوجه بتشكراتي إلى الاستاذ جمال معوش، أستاذ و باحث بجامعة فرhat عباس سطيف 1 على تفضله برئاسة لجنة المناقشة.

كما أتوجه بالشكر إلى الأساتذة أعضاء لجنة الممتحنين و هم: الاستاذ فوضيل سخنون، أستاذ و باحث بجامعة محمد بوضياف مسيلة، والاستاذ عبد الحليم كحول، أستاذ و باحث بجامعة البشير الابراهيمي برج بوعريريج والاستاذ الطيب شيخي، أستاذ محاضر أ و باحث بجامعة فرhat عباس سطيف 1، والاستاذ نجيب بعجي، أستاذ محاضر أ و باحث بجامعة محمد بوضياف مسيلة.

وأشكر و يقيني أن ذلك لا يكفي رفيقي وأخي الاستاذ فارس زرارقة بجامعة بجاية، وكل رفقاء الدرب و المسيرة أذكر منهم الاستاذ منير رفاس بجامعة سطيف 1 والاستاذ خليفة حدادي بجامعة سطيف 1 والاستاذ عبد الحق بجاوي...إلا.

كما لا يفوتي أن أتوجه بالشكر إلى كل أساتذتي الكرام أذكر منهم الاستاذة زوليخة شريفني، أستاذة و باحثة بجامعة محمد بوضياف مسيلة على معونتها المطلقة لنا والاستاذ فوضيل سخنون والاستاذ نجيب والاستاذ مناد حرايز والاستاذ عبد الجيد بوصندل والاستاذ حكيم عزيز والاستاذ مراد ضبابي والاستاذ حسين بلهوشات أشكراهم على المساعدات التي قدموها لي.

## الإهداء

بسم الله، اللهم لك الحمد ولك الشكر كما يبني في لجلال وجهك وعظم سلطانك، و الصلاة والسلام على خير

عبد الله محمد المبعوث رحمة للعالمين أما بعد:

أهدي هذا العمل المتواضع الذي هو ثمرة جهدي

إلى التي حملتني تسعنا، و سهرت لأجلها فكانت لي نبراسا ينير دربي ومنبع الحنان ورمز العطاء، و منبع  
طموحي أمي الحبية حفظها الله.

إلى من كان حبه واهتمامه قوام عزتي، إلى ضياء حياني أبي الغالي حفظه الله.

إلى زوجتي الغالية التي كانت لي دعما في مواصلة إنجاز هذه الرسالة وإلى فلذة كبدى و زهرتى في الحياة  
صهيب عبد الخالق وإلى كل إخوتى لحضر و أحمد... وأختي العزيزة وأخص بالذكر أخي العيد الذى كان  
لي دعما في مواصلة دراستي وصولي إلى هذا المستوى. وإلى كافة العائلة كبيرة و صغيرة وإلى الكتابات  
عبد الجليل و شيماء و نور اليقين و مريم و أسماء.

الباحث: علالي جمال

## ملخص

تمت دراسة الخواص البنوية، الإلكترونية، الضوئية، المرونة و الترموديناميكية للمواد السبيئالية  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ . باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة. استعملت الـ LDA والـ GGA لمعالجة كمون التبادل والترابط (XC) لحساب الخواص البنوية و الميكانيكية و الترموديناميكية. استعملت الـ GGA-EV (GGA-EV) اضافة إلى الـ LDA والـ GGA في دراسة الخواص الإلكترونية والضوئية. تتوافق قيم معاملات البنية البلورية (ثابت الشبكة البلورية، الإحداثيات الذرية ومعامل الانضغاط) المحسوبة للحالة الأساسية مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. بينت نتائج الحسابات أن المواد المدروسة تتسمi بعائلة أنصاف النواقل بموانع طاقة أساسية مباشرة  $\Gamma$ - $\Gamma$ . كما أظهرت نتائج شرائط الطاقة الإلكترونية المتحصل عليها باستعمال الـ GGA-EV تحسناً معتبراً مقارنة بالتقديرات الأخرى وهي أقرب إلى النتائج التجريبية. تزايد كل موانع الطاقة المحسوبة بتزايد الضغط الهيدروستاتيكي. بين تحليلاً كثافة الحالات الإلكترونية أن تتناقص قيم موانع الطاقة عند المرور من  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  إلى  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ثم إلى  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  يمكن ارجاعه إلى التفاعل  $p-d$  في المركبات  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . تم حساب الثوابت الضوئية في مجال طاقوي من 0 إلى  $30\text{ eV}$ . بينت نتائج الحسابات تزايد ثابت العزل الساكن ( $\theta_0$ ) مع تتناقص موانع الطاقة للمركبات المدروسة. تتناقص قيم قرينة الانكسار الساكن ( $n$ ) و السماحية الساكنة ( $\alpha$ ) مع تزايد الضغط الهيدروستاتيكي. تم تحديد الحالات الإلكترونية المساهمة في الأطياف الضوئية وذلك بتحليل طيف الجزء التخيلي لدالة السماحية إلى المساهمات الفردية لكل انتقال الكتروني. تتوافق قيم معاملات المرونة و الخواص المرتبطة بها (ثوابت المرونة ( $C_{ij}$ ))، معامل يونغ ( $E$ )، معامل القص ( $G$ )، معامل بواسون ( $\eta$ ) و درجة حرارة ديباي ( $\theta_D$ ) لأحادي البلورة و متعدد البلورات تحت الضغط المعروف مع النتائج النظرية المتوفرة. تتغير معاملات المرونة ( $C_{ij}$ ) بشكل خطى مع الضغط الهيدروستاتيكي  $P$  في مجال من 0 إلى  $30\text{ GPa}$ . تمت دراسة تأثير الحرارة و الضغط على العديد من المعاملات الفيزيائية المايكروسโคبية المهمة (ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم و بثبوت الضغط و درجة حرارة ديباي) باستعمال النموذج الشبه الهرموني لديباي.

## Abstract

The structural, electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of three principal representatives of spinel oxides  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  have been investigated using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave method (FP-LAPW) within density functional theory. The structural parameters, including the lattice constant ( $a$ ), the free internal parameter ( $u$ ) of the oxygen atom, the bulk modulus (B) and its pressure derivative ( $B'$ ) of the considered compounds, calculated using both the local density (LDA) and generalized gradient approximations (GGA) to the exchange-correlation potential, are consistent with the available literature data. The electronic properties, including the band structure, density of states and charge-carrier effective masses, of the studied materials are explored in detail using, in addition to the LDA and GGA-PBE, a new form of the GGA proposed by Engel-Vosko; named the GGA-EV, which is known by its improvement of the bands gaps. The results obtained for the band structure using GGA-EV show a significant improvement over other theoretical works and are closer to the experimental data. Optical functions, including the dielectric function ( $\varepsilon$ ), the refractive index ( $n$ ), the extinction coefficient ( $k$ ), the reflectivity ( $R$ ), the linear absorption spectrum ( $\alpha$ ) and the electron energy-loss ( $L$ ) are calculated for the energy range 0–30 eV. The origins of the peaks and structures in the optical spectra are determined in terms of the calculated energy band structures. For a good description of the mechanical behavior of the studied compounds, we have first calculated their single-elastic constants ( $C_{ij}$ ). The obtained numerical values of  $C_{ij}$  have been then used to estimate the elastic anisotropy, verify the mechanical stability of the spinel structure, and also to calculate the sound waves velocities along the principles crystallographic directions. Based on the Voigt-Reuss-Hill method values, we have investigated the elastic properties of the polycrystalline phase of the considered compounds, including the bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young modulus  $E$  and Poisson's ratio  $\eta$ . The elastic properties have been completed by calculating the isotropic acoustic wave velocities and Debye temperature. Thermal and pressure effects on some macroscopic properties of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  are predicted using the quasi-harmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account. We have computed the variations of the lattice constant ( $a$ ), bulk modulus ( $B$ ), volume expansion coefficient ( $\alpha$ ), heat capacities ( $C_V$  and  $C_P$ ) and Debye temperature ( $\theta_D$ ) versus pressure and temperature in the ranges of 0–30 GPa and 0–1600 K. The results of the present study are compared with the available experimental and theoretical data in the scientific literature to test the reliability of our results.

---

# المنشورات العلمية

---

- 1) **Theoretical prediction of the structural, electronic and optical properties of  $\text{SnB}_2\text{O}_4$  ( $B = \text{Mg, Zn, Cd}$ ).**  
**D. Allali**, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran.  
Computational Materials Science 51 (2011) 194–205.
- 2) **Prediction study of the elastic and thermodynamic properties of the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  spinel oxides.**  
**D. Allali**, A. Bouhemadou, F. Zerarga, M.A. Ghebouli, S. Bin-Omran.  
Computational Materials Science 60 (2012) 217–223.
- 3) **Electronic and optical properties of  $\text{ZnSc}_2\text{S}_4$  and  $\text{CdSc}_2\text{S}_4$  cubic spinels by the modified Becke - Johnson density functional.**  
A. Bouhemadou, S. Al-Essa, **D. Allali**, M.A. Ghebouli, S. Bin-Omran.  
Solid State Sciences 20 (2013) 127–134.
- 4) **Electronic and optical properties of the  $\text{SiB}_2\text{O}_4$  ( $B=\text{Mg, Zn, and Cd}$ ) spinel oxides : An *ab initio* study with the Tran-Blaha-modified Becke - Johnson density functional.**  
**D. Allali**, A. Bouhemadou, E. Muhammad Abud Al Safi, S. Bin-Omran,  
M. Chegaar, R. Khenata, A.H. Reshak.  
Physica B 443 (2014) 24-34.
- 5) **Elastic and thermodynamic properties of the  $\text{SiB}_2\text{O}_4$  ( $B = \text{Mg, Zn and Cd}$ ) cubic spinels: An ab initio FP-LAPW study.**  
A. Bouhemadou, **D. Allali**, S. Bin-Omran, E. Muhammad Abud Al Safi,  
R. Khenata, Y. Al-Douri.  
Materials Science in Semiconductor Processing 38 (2015) 192-202.

**6) Electronic and optical properties of the LiCdX (X =N, P, As and Sb) filled-tetrahedral compounds with the Tran–Blaha modified Becke–Johnson density functional.**

A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, D. Allali, S.M. Al-Otaibi, R. Khenata, Y. Al-Douri, M. Chegaar, A.H. Reshak.

Materials Research Bulletin 64 (2015) 337-346.

## مصطلحات

**DFT**: نظرية دالية الكثافة الالكترونية (*Density Functional Theory*)

**LDA**: تقرير كثافة الموضع (*Local Density Approximation*)

**LSDA**: تقرير كثافة السبين الموضعی (*Local Spin Density Approximation*)

**GGA**: تقرير التدرج المعمم (*Generalized Gradient Approximation*)

**APW**: الامواج المستوية المزادة (*Augmented Plane Wave*)

**LAPW**: الامواج المستوية المزادة خطياً (*Linearised Augmented Plane Wave*)

**FP – LAPW**: الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل

**FP – LAPW**: Full potential Linearized Augmented plane Wave

**PBE**: Perdew – Burke – Ernzerhof

**SCF**: Self Consistent Field

**ZB**: منطقة بريليوان (*Brillouin Zone*)

**EOS**: معادلة الحالة الاساسية (*Equation of state*)

**$B_0$** : معامل الانضغاط (*Bulk modulus*)

**$B'_0$** : المشتقة الاولى لمعامل الانضغاط (*pressure derivative*)

**$E_{xc}$** : طاقة التبادل و الارتباط (*Exchange – Correlation energy*)

**$E_F$** : طاقة فارمي (*Fermi energy*)

**SG**: الزمرة الفضائية (*Space Group*)

**$G$** : معامل القص (*Shear modulus*)

**$E$** : معامل يونغ (*Young Modulus*)

**$\nu$** : معامل بواسون (*Poisson coefficient*)

**$C_{ijkl}$** : ممتد ثوابت المرونة (*Tensor of elastic constants*)

**$S_{ijkl}$** : معاملات المرونة المطاوعة (*Tensor of constants deformation*)

**$A$** : معامل تباين زينر (*Zener anisotropy factor*)

**$E_g$** : عرض شريط الطاقة الممنوعة (*Energy band gap*)

**DOS**: كثافة الحالات (*Density of states*)

**TDOS / PDOS**: كثافة الحالات الكلية / كثافة الحالات الجزئية (*Total / Partial density of states*)

---

# الفهرس

I	تشكرات
II	الاهداء
III	ملخص
IV	Abstract
V	المنشورات العلمية
VII	المصطلحات
XII	قائمة الاشكال
XVI	قائمة الجداول

## مقدمة عامة

02	1.1 مقدمة
03	2.1 مركبات المواد السبيئالية
06	3.1 المواد السبيئالية الأوكسيدية
07	4.1 الهدف من الرسالة
08	5.1 بنية الرسالة
09	المراجــــع

## القسم الاول: الاطار النظري

### الفصل الاول: نظرية دالية الكثافة

14	1.1 مقدمة
15	2.1 المستوى الاول: تقريب بورن- ابنهايمر
16	3.1 المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة
16	1.3.1 نظريات هوهنجارغ و كوهن
17	2.3.1 معادلات كوهن - شام
20	4.1 المستوى الثالث: حلول معادلات كوهن- شام
20	5.1 دالية تبادل - ارتباط

---

20	1.5.1 تقریب كثافة الموضع
21	2.5.1 تقریب التدرج المعمم
22	المراجع
<b>الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا</b>	
24	1.2 مقدمة
24	2.2 طريقة الموجة المستوية المزادة APW
26	3.2 طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا LAPW
27	4.2 طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا مع المدارات الموضعية LO
27	5.2 طريقة الموجة المستوية المزادة مع المدارات الموضعية APW+lo
28	6.2 برنامج WIEN2k
28	1.6.2 تحضير ملف البنية
28	2.6.2 برنامج الإعداد
29	3.6.2 إعداد دورة SCF
30	7.2 تفاصيل الحساب
32	8.2 اختبار التقارب
32	1.8.2 احسن اختيار لعدد نقاط $K$
33	2.8.2 احسن اختيار للمعامل $R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$
34	المراجع
<b>القسم الثاني: النتائج و المناقشة</b>	
<b>الفصل الثالث: الخواص البنوية</b>	
37	1.3 الخواص البنوية للحالة الاساسية
43	2.3 دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على ثابت الشبكة البلورية و المعامل الايوني
45	المراجع
<b>الفصل الرابع: الخواص الالكترونية</b>	
47	1.4 شرائط الطاقة الالكترونية
53	2.4 كثافة الحالات الإلكترونية الكلية و الجزيئية للمركبات

---

58	3.4 دراسة الكتلة الفعالة للإلكترونات و الثقوب
59	4.4 دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على موائع الطاقة
62	المراجع
<b>الفصل الخامس: الخواص الضوئية</b>	
64	1.5 تعاريف
66	2.5 مناقشة النتائج
66	1.2.5 دالة السماحية
81	2.2.5 معامل الامتصاص
82	3.2.5 قرينة الانكسار و معامل الخمود
83	4.2.5 طيف الانعكاس و دالة ضياع الطاقة الالكترونية
85	5.2.5 دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على ثابت العزل الساكن
87	المراجع
<b>الفصل السادس: خواص المرونة</b>	
89	1.6 دراسة تحليلية
89	1.1.6 ممتد الإجهاد <i>Tensor of stress</i>
91	2.1.6 ممتد التشوه <i>Tensor of deformation</i>
94	2.6 قانون هوك العام
97	3.6 معاملات مرونة البلورة المكعبة
98	4.6 العلاقة بين معاملات المرونة المطاوعة و الصلابة
98	5.6 الطريقة المستعملة لحساب ثوابت المرونة
99	6.6 مناقشة النتائج
101	1.6.6 ثوابت المرونة و الخواص المتعلقة بها
104	2.6.6 درجة حرارة ديباي
105	3.6.6 سرعة الأمواج المرنة
107	4.6.6 تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على ثوابت المرونة و معامل الانضغاط
109	المراجع

---

	الفصل السابع: الخواص الترموديناميكية
111	7.1 النموذج الشبه الهرموني لدبليو ديبي <i>The quasi-harmonic Debye model</i>
113	7.2 دراسة الخواص الترموديناميكية
113	7.2.1.1 تغيرات ثابت الشبكة البلورية $a$ بدلالة درجة الحرارة و الضغط
115	7.2.2.7 معامل الانضغاط
117	7.3.2.7 معامل التمدد الحراري
119	7.4.2.7 تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم
121	7.5.2.7 تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط
123	7.6.2.7 تغيرات درجة حرارة ديباي
126	المراجع

	خلاصة عامة
128	خلاصة عامة
128	1. الخواص البنوية
128	2. الخواص الالكترونية
129	3. الخواص الضوئية
129	4. خواص المرونة
130	4. الخواص الترموديناميكية

## قائمة الأشكال

<b>Figure 1.1:</b> Flow chart for iterative solution of the Kohn-Sham equations.	19
<b>Figure 2.1:</b> Distribution of chemical unit cell spheres: muffin tin region (I) and interstitial region (II).	25
<b>Figure 2.2:</b> The structure of the program WIEN2k.	30
<b>Figure 2.3:</b> Convergence of the total energy of $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ function of the number of k-points k in the irreducible Brillouin zone using LDA.	32
<b>Figure 2.4:</b> Convergence of the total energy of $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ function of the number of cutoff parameter $R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$ using LDA.	33
<b>Figure 3.1:</b> A schematic representation of the cubic spinel structure of $\text{SnM}_2\text{O}_4$ . Oxygen atoms (red spheres) occupy the corners of the octahedral and tetrahedral; Sn and Mg are at the centres of the tetrahedral and octahedral, respectively.	38
<b>Figure 3.2:</b> Total energy Variation as a function of primitive cell volume obtained using : The LDA for $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .	40
<b>Figure 3.3:</b> lattice constant-pressure relation ( $a - p$ ) ; the solid line is a quadratic least-squares fit: $a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$ using the LDA for $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .	44
<b>Figure 3.4:</b> Internal parameter-pressure relation ( $u - p$ ) ; the solid line is a quadratic least-squares fit: $u(P) = u_0 + qP + rP^2$ using the LDA for $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .	44
<b>Figure 4.1:</b> First Brillouin zone of the FCC lattice, the high symmetry points are indicated.	47
<b>Figure 4.2:</b> Electronic band structure of the cubic spinel $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ along the high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated using the LDA and GGA-EV. The Fermi level is shifted to zero.	50
<b>Figure 4.3:</b> Electronic band structure of the cubic spinel $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ along the high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated using the LDA and GGA-EV. The Fermi level is shifted to zero.	51
<b>Figure 4.4:</b> Electronic band structure of the cubic spinel $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ along the high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated using the LDA and GGA-EV. The Fermi level is shifted to zero.	52
<b>Figure 4.5:</b> Site and angular momentum decomposed DOS for the cubic spinel $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ . The Fermi level is set to zero.	55

<b>Figure 4.6:</b> Site and angular momentum decomposed DOS for the cubic spinel $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . The Fermi level is set to zero.	56
<b>Figure 4.7:</b> Site and angular momentum decomposed DOS for the cubic spinel $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The Fermi level is set to zero.	57
<b>Figure 4.8:</b> Pressure dependence of direct ( $\Gamma-\Gamma$ , L-L, X-X, K-K, W-W) and indirect ( $\text{K}-\Gamma$ , L- $\Gamma$ ) energy band gaps for the cubic spinel $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ . The solid lines represent the quadratic fit function.	60
<b>Figure 4.9:</b> Pressure dependence of direct ( $\Gamma-\Gamma$ , L-L, X-X, K-K, W-W) and indirect ( $\text{K}-\Gamma$ , L- $\Gamma$ ) energy band gaps for the cubic spinel $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . The solid lines represent the quadratic fit function.	61
<b>Figure 4.10:</b> Pressure dependence of direct ( $\Gamma-\Gamma$ , L-L, X-X, K-K, W-W) and indirect ( $\text{K}-\Gamma$ , L- $\Gamma$ ) energy band gaps for the cubic spinel $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The solid lines represent the quadratic fit function.	61
<b>Figure 5.1:</b> Interactions of electromagnetic radiation with matter-absorption, reflection, transmission.	64
<b>Figure 5.2:</b> Calculated imaginary part of the dielectric function for the spinel cubic $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ at zero pressure and at 50 GPa.	68
<b>Figure 5.3:</b> Calculated real part of the dielectric function for the spinel cubic $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ at zero pressure and at 50 GPa.	69
<b>Figure 5.4:</b> The decomposition of the imaginary part of the dielectric function into band-to-band contributions (top panel) and the transition energy band structure (down panel) for $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .	78
<b>Figure 5.5:</b> The decomposition of the imaginary part of the dielectric function into band-to-band contributions (top panel) and the transition energy band structure (down panel) for $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .	79
<b>Figure 5.6:</b> The decomposition of the imaginary part of the dielectric function into band-to-band contributions (top panel) and the transition energy band structure (down panel) for $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .	80
<b>Figure 5.7:</b> Absorption spectra of the spinel oxides $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ as calculated using the EV-GGA functional.	81

<b>Figure 5.8:</b> Refractive index $n(\omega)$ and extinction coefficient $K(\omega)$ spectra for the cubic spinel $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .	82
<b>Figure 5.9:</b> Optical reflectivity $R(\omega)$ and electron energy-loss function $L(\omega)$ spectra for the cubic spinel $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .	83
<b>Figure 5.10:</b> Optical reflectivity $R(\omega)$ and electron energy-loss function $L(\omega)$ spectra for the cubic spinel $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .	84
<b>Figure 5.11:</b> Optical reflectivity $R(\omega)$ and electron energy-loss function $L(\omega)$ spectra for the cubic spinel $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .	84
<b>Figure 5.12:</b> Pressure dependence of the static dielectric constants $\varepsilon(0)$ and static Refractive index constants $n(0)$ for the cubic spinel $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .	86
<b>Figure 6.1:</b> Force exerted on the faces of a cube of an unit volume, in a body subject to homogeneous constraints.	90
<b>Figure 6.2:</b> Stress compounds in the plane passing through the middle of the cube and parallel to the C level ( $X_2$ - $X_3$ ).	91
<b>Figure 6.3:</b> Illustrates tow points of the body A and B, which occupy sites under deformations.	92
<b>Figure 6.4:</b> The variation of total energy as a function of orthorhombic and monoclinic stress, applied for $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ using the LDA (a) and the GGA (b).	100
<b>Figure 6.5:</b> The variation of total energy as a function of orthorhombic and monoclinic stress, applied for $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ using the LDA (a) and the GGA (b).	100
<b>Figure 6.6:</b> The variation of total energy as a function of orthorhombic and monoclinic stress, applied for $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ using the LDA (a) and the GGA (b).	101
<b>Figure 6.7:</b> Single-crystal elastic constants and the bulk modulus (in GPa) as functions of pressure for the $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ compounds.	108
<b>Figure 7.1:</b> Lattice constant versus temperature at different pressures (a). Lattice constant versus pressure at different temperatures (b) for the $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .	114
<b>Figure 7.2:</b> Lattice constant versus temperature at different pressures (a). Lattice constant versus pressure at different temperatures (b) for the $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .	114
<b>Figure 7.3:</b> Lattice constant versus temperature at different pressures (a). Lattice constant versus pressure at different temperatures (b) for the $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .	115

<b>Figure 7.4:</b> The bulk modulus as function of temperature at different pressures (a). The bulk modulus as function of pressure at T = 300 K (b) for the SnMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	116
<b>Figure 7.5:</b> The bulk modulus as function of temperature at different pressures (a). The bulk modulus as function of pressure at T = 300 K (b) for the SnZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	116
<b>Figure 7.6:</b> The bulk modulus as function of temperature at different pressures (a). The bulk modulus as function of pressure at T = 300 K (b) for the SnCd <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	117
<b>Figure 7.7:</b> Variation of the volume expansion coefficient with temperature (a) and with pressure (b) for the SnMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	118
<b>Figure 7.8:</b> Variation of the volume expansion coefficient with temperature (a) and with pressure (b) for the SnZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	118
<b>Figure 7.9:</b> Variation of the volume expansion coefficient with temperature (a) and with pressure (b) for the SnCd <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	119
<b>Figure 7.10:</b> Heat capacity C <sub>V</sub> as function of temperature at pressure of 0, 10, 20 and 30 GPa for the SnMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	120
<b>Figure 7.11:</b> Heat capacity C <sub>V</sub> as function of temperature at pressure of 0, 10, 20 and 30 GPa for the SnZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	120
<b>Figure 7.12:</b> Heat capacity C <sub>V</sub> as function of temperature at pressure of 0, 10, 20 and 30 GPa for the SnCd <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	121
<b>Figure 7.13:</b> Variation of the specific heat capacity C <sub>P</sub> with temperature at different pressure for SnMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	122
<b>Figure 7.14:</b> Variation of the specific heat capacity C <sub>P</sub> with temperature at different pressure for SnZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	122
<b>Figure 7.15:</b> Variation of the specific heat capacity C <sub>P</sub> with temperature at different pressure for SnCd <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	123
<b>Figure 7.16:</b> Variation of the Debye temperature with temperature (a) and with pressure (b) for the SnMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	124
<b>Figure 7.17:</b> Variation of the Debye temperature with temperature (a) and with pressure (b) for the SnZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	124
<b>Figure 7.18:</b> Variation of the Debye temperature with temperature (a) and with pressure (b) for the SnCd <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	125

## قائمة الجداول

<b>Table 3.1:</b> Calculated lattice constant $a_0$ , internal structure parameters $u$ , bulk modulus $B_0$ and its pressure derivative $B'$ for the $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ compounds, compared with experimental data and previous theoretical calculations.	41
<b>Table 3.2:</b> Calculated linear and quadratic pressure coefficients of the lattice constant $a_0$ ( $a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$ and internal parameter $u$ $u(P) = u_0 + qP + rP^2$ ) for $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .	43
<b>Table 4.1:</b> Some direct band gaps ( $\Gamma-\Gamma$ , L-L, X-X, K-K, W-W) (in eV), indirect band gaps (K- $\Gamma$ , L- $\Gamma$ ) (in eV) and UVBW is the upper valence band width in eV.	49
<b>Table 4.2:</b> Calculated effective masses of the electron ( $m_e^*$ ), the heavy hole ( $m_{hh}^*$ ) and the light hole ( $m_{lh}^*$ ) (in units of free electron mass $m_0$ ) for the $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ compounds, using GGA-EV method, compared with previous results.	59
<b>Table 4.3:</b> Calculated first- and second-order pressure derivatives for the $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ compounds, using the GGA-EV method. $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2$ , Eg in eV , $\alpha$ in $10^{-2}$ eV $(\text{GPa})^{-1}$ , $\beta$ in $10^{-4}$ eV $(\text{GPa})^{-2}$ and is the upper valence band width in eV	60
<b>Table 5.1:</b> Calculated static dielectric constant $\epsilon(0)$ , static refractive index $n(0)$ , first energy for which dispersion is null and pressure coefficient of refractive index $n(0)$ of $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . Energy values are in eV, $\epsilon_1(0)$ and $n(0)$ are dimension less.	67
<b>Table 5.2:</b> Peak positions of the $\varepsilon_2(\omega)$ together with the dominant interband transition contributions to every peak and their location in the Brillouin zone for $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .	70
<b>Table 5.3:</b> Peak positions of the $\varepsilon_2(\omega)$ together with the dominant interband transition contributions to every peak and their location in the Brillouin zone for $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .	72
<b>Table 5.4:</b> Peak positions of the $\varepsilon_2(\omega)$ together with the dominant interband transition contributions to every peak and their location in the Brillouin zone for $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .	75
<b>Table 6.1:</b> Elastic constants $C_{ij}$ (in GPa), shear modulus $G$ (in GPa), Young's modulus $E$ (in GPa), Poisson's ratios $\nu$ , Lame's coefficients $\lambda$ and $\mu (=G)$ (in GPa) and $B/G$ ratio for the $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ materials at the equilibrium volume.	102

**Table 6.2:** Calculated mass density  $\rho$  (in g/cm<sup>3</sup>), longitudinal, transversal and average sound velocity ( $v_l, v_t, v_m$ , respectively, in m/s) and Debye temperatures ( $\theta_D$ , in K) for SnMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SnZn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SnCd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 105

**Table 6.3:** Calculated sound velocities (in ms<sup>-1</sup>) at zero pressure along the [100], [110] and [111] directions, calculated from the elastic constants, for SnMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SnZn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SnCd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 107

**Table 6.4:** Calculated linear pressure coefficients of the pressure derivatives of the elastic constants for SnMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SnZn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SnCd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 108

# **مقدمة عامة**

**GENERAL INTRODUCTION**

## 1.1 مقدمة

تلعب فيزياء المادة المكثفة و علم المواد في و قتنا الحاضر دورا مهما و أساسيا في التطور التكنولوجي، لذا فهـما يشكلان مجالا واسعا و متـجدا حيث ينشط عدد كبير من الباحثـين التجـريـبيـين و النـظرـيـين. فـقبل اختـيار مـادـة ما لاستـعمالـها في تـطـبـيقـ تـكـنـوـلـوـجيـ، يـجبـ أـولاـ التـأـكـدـ منـ مـلـائـمـةـ خـواـصـهاـ الفـيـزـيـائـيـةـ وـ الـكـيـمـيـائـيـةـ (ـخـواـصـ الـبـنـيـوـيـةـ وـ الـإـلـكـتـرـوـنـيـةـ وـ الـمـيـكـانـيـكـيـةـ وـ الـضـوـئـيـةـ...ـخـ)ـ معـ التـطـبـيقـاتـ المرـغـوبـةـ.ـ تـرـتـبـ الخـواـصـ الفـيـزـيـائـيـةـ وـ الـكـيـمـيـائـيـةـ لـلـمـوـادـ الـصـلـبـةـ اـرـتـبـاطـاـ وـ ثـيـقاـ بـبـنـيـتـهاـ الـإـلـكـتـرـوـنـيـةـ،ـ وـ لـذـكـ فإنـ تـحـديـدـ الـبـنـيـةـ الـإـلـكـتـرـوـنـيـةـ لـلـمـوـادـ الـصـلـبـةـ هيـ هـدـفـ رـئـيـسيـ لـفـيـزـيـاءـ وـ كـيـمـيـاءـ الـمـوـادـ الـصـلـبـةـ.ـ إـنـ مـعـرـفـةـ الـبـنـيـةـ الـإـلـكـتـرـوـنـيـةـ لـلـمـوـادـ ضـرـورـيـ لـفـهـمـ وـ تـفـسـيرـ النـتـائـجـ الـتـجـرـيـبـيـةـ الـمـتـحـصـلـ عـلـيـهـاـ وـ لـلتـبـؤـ بـخـواـصـهاـ الـفـيـزـيـائـيـةـ وـ الـكـيـمـيـائـيـةـ الـتـيـ لمـ يـتمـ بـعـدـ تـخـصـيـصـهاـ تـجـرـيـباـ.ـ وـ يـمـكـنـ الـحـصـولـ نـظـرـيـاـ عـلـىـ الـبـنـيـةـ الـإـلـكـتـرـوـنـيـةـ لـلـمـوـادـ بـحـلـ مـعـادـلـةـ شـرـودـينـغـرـ حـسـبـ نـظـرـيـةـ مـيـكـانـيـكاـ الـكـمـ.ـ لـقـدـ طـوـرـ الـكـيـمـيـائـيـونـ وـ الـفـيـزـيـائـيـونـ الـنـظـرـيـونـ العـدـيدـ مـنـ الـطـرـقـ وـ الـنـمـاذـجـ لـحـلـ مـعـادـلـةـ شـرـودـينـغـرـ لـلـذـرـاتـ وـ الـجـزـيـئـاتـ وـ الـمـوـادـ وـ الـتـيـ يـمـكـنـ تـصـنـيفـهاـ فـيـ صـنـفـيـنـ.ـ الصـنـفـ الـأـوـلـ وـ يـشـمـلـ الـطـرـقـ الـمـسـمـاـ طـرـقـ شـبـهـ تـجـرـيـبـيـةـ (ـse~emi-empiricalـ)ـ وـ ذـلـكـ لـاحـتوـاءـ هـذـهـ النـمـاذـجـ عـلـىـ بـعـضـ الـمـعـالـمـاتـ الـتـيـ لـاـ يـمـكـنـ تـحـديـدـ قـيمـهاـ إـلـاـ بـالـاستـعـانـةـ بـبـعـضـ الـمـعـطـيـاتـ الـتـجـرـيـبـيـةـ.ـ أـمـاـ الصـنـفـ الـثـانـيـ فـيـشـمـلـ الـطـرـقـ الـمـسـمـاـ طـرـقـ الـمـبـادـئـ الـأـوـلـىـ (ـab~int~io~(first-principles)~methodـ)ـ وـ الـتـيـ تـمـتـازـ بـأـنـهـ أـكـثـرـ دـقـةـ وـ دـعـمـ حاجـتهاـ لـلـمـعـطـيـاتـ الـتـجـرـيـبـيـةـ لـحـسابـ الـبـنـيـةـ الـإـلـكـتـرـوـنـيـةـ لـلـمـادـةـ ماـ عـدـ مـعـرـفـةـ الطـبـيعـةـ الـكـيـمـيـائـيـةـ لـلـعـاـنـصـرـ الـمـشـكـلـةـ لـلـمـادـةـ الـمـدـرـوـسـةـ.ـ لـقـدـ أـصـبـحـ الـطـرـقـ الـحـاسـبـيـةـ الـمـبـنيـةـ عـلـىـ الـمـبـادـئـ الـأـوـلـىـ تـشـكـلـ فـيـ وـقـتـناـ الـحـاضـرـ أـدـاـةـ أـسـاسـيـةـ وـ فـعـالـةـ لـحـسابـ الـبـنـيـةـ الـإـلـكـتـرـوـنـيـةـ لـلـذـرـاتـ وـ الـجـزـيـئـاتـ وـ الـمـوـادـ وـ مـنـهـ التـبـؤـ بـخـواـصـهاـ الـبـنـيـوـيـةـ وـ الـإـلـكـتـرـوـنـيـةـ وـ الـمـيـكـانـيـكـيـةـ وـ الـضـوـئـيـةـ وـ غـيرـهـاـ.ـ لـقـدـ أـصـبـحـ هـذـهـ الـطـرـقـ الـوـسـيـلـةـ الـمـفـضـلـةـ لـتـفـسـيرـ وـ فـهـمـ النـتـائـجـ الـتـجـرـيـبـيـةـ الـمـتـحـصـلـ عـلـيـهـاـ بـلـ أـنـهـ اـسـطـاعـتـ اـنـ تـحلـ مـحـلـ الـتـجـرـبةـ فـيـ كـثـيرـ مـنـ الـأـحـيـانـ الـتـيـ يـصـعـبـ أـوـ يـسـتـحـيلـ فـيـهـاـ إـجـرـاءـ الـقـيـاسـاتـ الـتـجـرـيـبـيـةـ.

تـسـتـمـدـ الـطـرـقـ الـحـاسـبـيـةـ الـحـدـيـثـةـ الـمـبـنيـةـ عـلـىـ أـسـاسـ الـمـبـادـئـ الـأـوـلـىـ فـعـالـيـتـهاـ وـ دـقـتهاـ مـنـ فـاعـلـيـةـ وـ دـقـةـ نـظـرـيـةـ دـالـيـةـ الـكـثـافـةـ [1, 2]ـ (ـDFTـ).ـ تـرـتـكـزـ نـظـرـيـةـ دـالـيـةـ الـكـثـافـةـ عـلـىـ نـظـرـيـةـ هـوـهـنـبـارـغـ وـ كـوهـنـ (ـHohenberg and Kohnـ)ـ.ـ وـ أـسـاسـ هـذـهـ الـنـظـرـيـةـ هـوـ أـنـ الطـاـفـةـ الـكـلـيـةـ لـنـظـامـ ماـ تـكـوـنـ دـالـيـةـ لـلـكـثـافـةـ الـإـلـكـتـرـوـنـيـةـ.ـ وـ لـقـدـ بـنـيـتـ الـعـدـيدـ مـنـ الـطـرـقـ الـحـاسـبـيـةـ ضـمـنـ إـطـارـ نـظـرـيـةـ دـالـيـةـ الـكـثـافـةـ.ـ وـ مـنـ بـيـنـ الـطـرـقـ الـأـكـثـرـ دـقـةـ لـحـسابـ الـبـنـيـةـ الـإـلـكـتـرـوـنـيـةـ لـلـمـوـادـ الـصـلـبـةـ فـيـ الـوقـتـ الـحـالـيـ وـ الـتـيـ أـثـبـتـ قـدـرـتهاـ

على التنبو بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (Full potential Linearized Augmented plane Wave (FP – LAPW)).

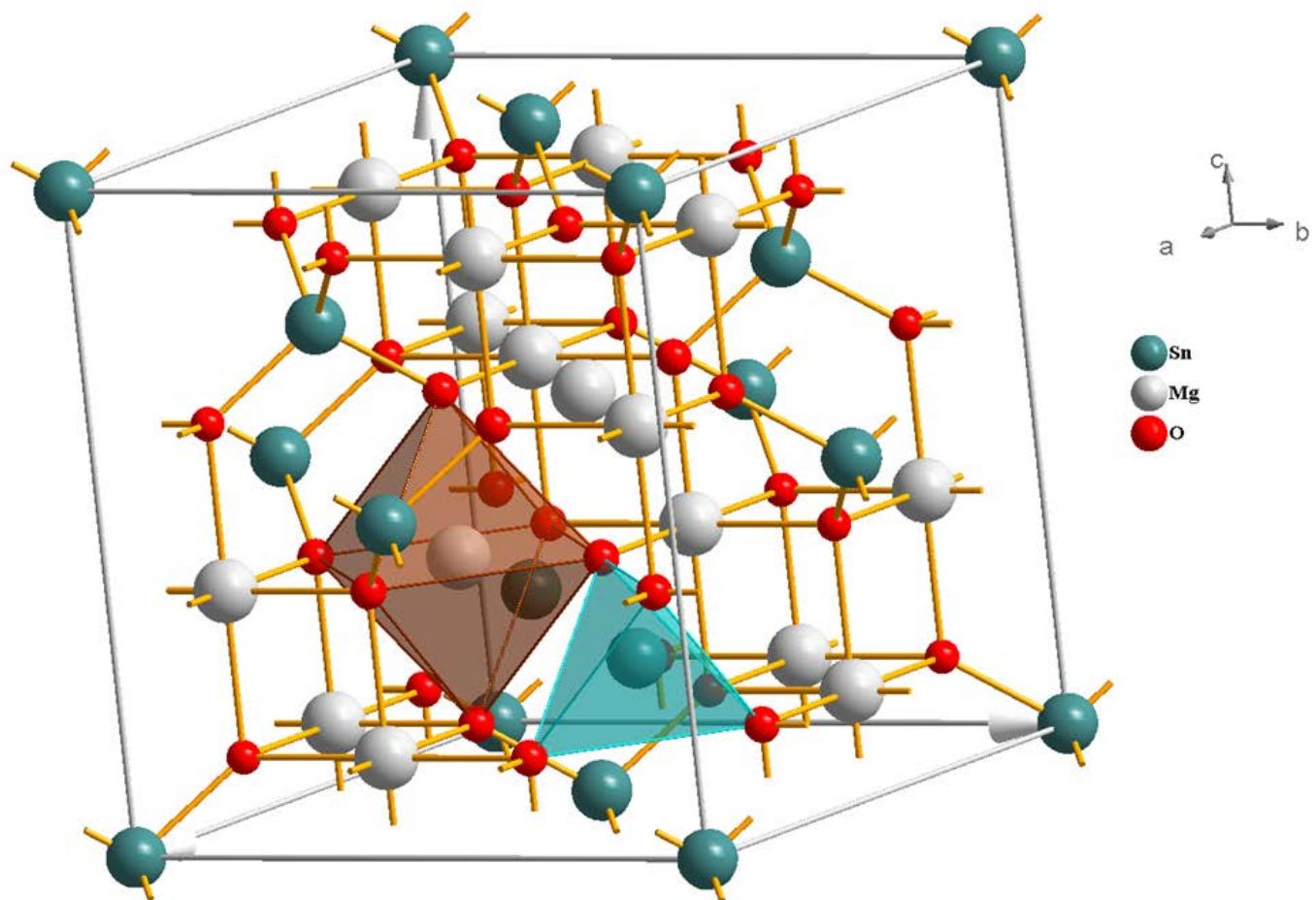
## 2.1 مركبات المواد السبينالية

المواد السبينالية (*spinels*) هي مواد صلبة بلورية معروفة منذ زمن طويل لدى علماء المعادن و كيميائي و فيزيائي المادة الصلبة. لقد أخذت عائلة المواد السبينالية اسمها من اسم المركب  $MgAl_2O_4$  المعروف جيداً ضمن عائلة المواد السبينالية. إن كلمة "السبينال" مشتقة من الكلمة اللاتينية "سبينا" التي تعني الشوكة و ذلك لاحتواء بلورة  $MgAl_2O_4$  على حواجز حادة. إن أكثر المواد السبينالية انتشاراً هي السبيناليات ذات الصيغة الكيميائية  $A^{IV} = Si, Ge, Sn$  و  $A^{II}B_2^{II}X_4$  و  $A^{II}B_2^{III}X_4$  ، حيث و يكون عادةً أوكسجين أو واحد من المحالب (الشالكوجينات) ( $X = O, S, Se, Te$ ). [3]

تم تحديد بنية المواد السبينالية لأول مرة من طرف براج (Bragg) في سنة 1915 [4] و نيشيكاو (Nishikawa) في سنة 1915 [5]؛ ويمكن إيجاد وصف هذه البنية بالتفصيل في المراجع [8-6]. تكون للمواد السبينالية العادية المكعبية ذات الصيغة الكيميائية  $AB_2X_4$  تعيّنة متراصة و بنية بلورية مكعبية ممرضة الوجه (FCC: Face-centered cubic)، الزمرة الفضائية  $\bar{Fd}\bar{3}m$  (رقم 227 في الجداول البلورية) [9]. يمثل الشكل 1 البنية البلورية لخلية أولية للمركب  $SnMg_2O_4$  كنموذج للبنية البلورية للمواد السبينالية العادية المكعبية. تحتوي الخلية الأولية للمواد السبينالية المكعبية العادية على 8 جزيئات  $AB_2X_4$ ؛ 32 أنيون  $X$  و 8 كاتيونات  $A$  و 16 كاتيون  $B$ . في المواد السبينالية المكعبية المثالية، تشغل الكاتيونات  $A$  ثمن  $(1/8)$  الـ 64 فجوة رباعية السطوح، في حين الكاتيونات  $B$  تشغل نصف  $(1/2)$  الـ 32 فجوة ثمانية السطوح؛ توجد هناك 96 فجوة بين الأنيونات في المواد السبينالية العادية المكعبة [10]. تتعلق إحداثيات الذرات داخل البلورة الأولية للسبيناليات المكعبية بالموقع المختار لمبدأ الخلية. هناك إمكانية لاختيار مبدأ الخلية الأولية و هما نقطتان متكافئتان، الأولى ذات تناظر نقطي  $\bar{4}3m$  و تكون في موقع الكاتيون  $A$  أما الثانية ذات تناظر نقطي  $\bar{3}m$  و تكون في موقع فجوة رباعية السطوح. في حالة

اختيار مبدأ الخلية الأولية في النقطة ذات التناظر النقطي  $\bar{3}m$ ، تكون إحداثيات الذرات كما يلي: الكاتيونات A تشغل موقع فيكوف (Wyckoff position)  $(1/8, 1/8, 1/8)$  و الكاتيون B يشغل الموقع  $(1/2, 1/2, 1/2)$  و الأنيونات O تتموقع في الموقع  $(32e(u, u, u))$  حيث  $u$  يدعى الإحداثية الداخلية للأيون X و تكون قيمتها المثالية مساوية  $u_{ideal} = 0.25$  [10]. عندما تتزايد قيمة  $u$  يقترب الأنيون X من الكاتيون A في الاتجاه [111] مما يؤدي إلى ازدياد حجم فجوة رباعية السطوح A و نقصان حجم فجوة ثمانية السطوح B. أما في حالة اختيار المبدأ  $\bar{4}3m$ ، تكون الإحداثيات كما يلي:  $u_{ideal} = 0.375$ .  $O(u, u, u)$  و  $B(5/8, 5/8, 5/8)$  ،  $A(0, 0, 0)$

تتميز عائلة المواد السبينالية بالعديد من الخواص الملائمة لبعض التطبيقات التكنولوجية. تمتاز هذه المواد بامتلاكها لنقطة انصهار عالية، انعكاسية عالية، صلابة عالية، مقاومة كيميائية في درجات حرارة عالية و فقدان كهربائي منخفض [11, 12]. ترشح هذه الخواص المذكورة أنماً المواد السبينالية لعدة تطبيقات تكنولوجية محتملة في مجال الجيوفيزيا و المغناطيسية و الكهروحديدية و فائقة النانوية والتحفيز البيئية، مما جعل هذه المواد موضوع اهتمام الكثير من الدراسات التجريبية و النظرية [13-17].



**Figure 1:** A schematic representation of the cubic spinel structure of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ . The oxygen atoms (red spheres) occupy the corners of the octahedral and tetrahedral; Sn and Mg are at the centres of the tetrahedral and octahedral, respectively. The origin of the unit-cell is chosen at the B (i.e., Sn) position.

### 3.1 المواد السبينالية الأوكسيدية

تشكل المواد السبينالية الأوكسيدية مجموعة كبيرة من المركبات الخزفية (~120 مركب)، ولقد كانت موضوع العديد من الأعمال النظرية والتجريبية وبالأخص منذ أن أصبح المركب  $MgAl_2O_4$  ذو أهمية تكنولوجية [18، 19]. لقد تركزت هذه الدراسات أساساً على دراسة الخواص البنوية [20-22]، الإلكترونية [23-25]، الميكانيكية [21، 22، 26-29] و الضوئية [30-32]، التي رشحت هذه المركبات لبعض التطبيقات التكنولوجية في الإلكترونيات الضوئية والجيوفيزيا و المغناطيسية. لقد تم تحضير هذه المواد باستعمال العديد من طرق التحضير مثل طريقة التبخير الحراري، التلبيد في درجة الحرارة العالية، محلول-هلام (sol-gel)، السحق والثر المغناطيسي [34، 33] (rf magnetron sputtering).

تكون الكاتيونات A و B في المواد السبينالية الأوكسيدية ذات الصيغة الكيميائية  $AB_2O_4$  إما ثنائية التكافؤ و ثلاثة التكافؤ ( $A = Cd, Mg, Mn, Zn$  ;  $B = Al, Ga, In...$ ) أو ثنائية التكافؤ و رباعية التكافؤ ( $B = Cd, Mg, Mn, Zn$  ;  $A = Si, Ge, Sn...$ ). يحاط الكاتيون A بأربعة أنيونات أوكسجين (O) مشكلاً رباعية السطوح  $AO_4$  في حين يكون الكاتيون B محاطاً بستة أنيونات أوكسجين (O) مشكلاً ثمانية السطوح  $BO_6$  [35، 36].

لقد أدى الطلب المتزايد لأوكسيدات ناقلة شفافة (TCO: *Transparent Conducting Oxides*) الجديدة ذات كفاءة عالية وثمن منخفض من أجل التطبيقات التكنولوجية في مجال الأجهزة الإلكتروضوئية، مثل الشاشات المسطحة (*flat-panel displays*) و الخلايا الشمسية [37، 38]، إلى أبحاث مكثفة حول هذه المواد [39]. لقد برزت الأوكسيدات السبينالية  $SnZn_2O_4$ ،  $SnMg_2O_4$  و  $SnCd_2O_4$  كأوكسيدات ناقلة شفافة واعدة. لقد كانت هذه الأوكسيدات السبينالية موضوع عدد قليل من الأبحاث النظرية والتجريبية [20، 39-45]. تجريبياً، قد تمت دراسة البنية البلورية للمواد السبينالية، من طرف هيل و مساعدوه (Hill *et al.*) [17]. كما تمت دراسة تجريبية للتحولات الطورية تحت ضغوط هيدروستاتيكية عالية باستعمال حيود الأشعة السينية للمركب السبينالي  $SnZn_2O_4$  من طرف شان و مساعدوه (Shen *et al.*) [44]. تبلور هذه المواد عادة في البنية المكعبية أو البنية المعينية المتراعمة

المستقيمة (Orthorhombic) حسب ظروف التحضير [39، 33، 45]. أما نظريا فقد تمت دراسة توزع الكاتيونات في هذه المواد من طرف واي و زهانغ (Wei and Zhang) [39]. لقد بينا أن  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  يكون مستقرا في البنية المكعبية بينما يكون  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  مستقرا في البنية المعينية المترافقية [39]. لقد بيّنت دراسة نظرية باستعمال طريقة FP-LAPW مع تقرير الـ LDA ، للخواص البنوية، الإلكترونية و الضوئية للمركبين  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  في البنية المكعبية المباشرة قام بها سيف و واي (Segev and Wei) [20] ، أن لهذين المركبين مواقيع طاقة مباشرة و مساوية  $0.50 \text{ eV}$  و  $0.17 \text{ eV}$  على الترتيب. قام قراسيا و مساعدوه (Gracia *et al.*) [45] بإنجاز دراسة نظرية باستعمال المبادئ الأولى، للخواص البنوية والإلكترونية للمركب السبينيلي  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  في البنية المكعبية غير المباشرة. و لقد بيّنت كذلك دراسة نظرية باستعمال طريقة الموجة المستوية مع الکمون الكاذب (pseudopotential plane-wave (PP-PW)) للمركب السبينيلي  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  في البنية المكعبية العاديّة قام بها رفاس و مساعدوه (Reffas *et al.*) [46].

#### 4.1 الهدف من الرسالة

يتضح مما سبق أن هناك عددا من الخواص الفيزيائية للمركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  مثل الخواص الإلكترونية، لم تدرس بالتفصيل المطلوب كما أن هناك خواص فيزيائية أخرى، مثل الخواص الضوئية والمرنة و الترموديناميكية، لم تدرس مطلقا رغم أهمية معرفتها من أجل التطبيقات التكنولوجية. لهذا فإن هدف رسالتنا هذه، التي تم تحضيرها بمخبر تحضير مواد جديدة و تخصيصها (Laboratory for Developing New Materials and their Characterization (L.D.N.M.C)) بجامعة فرhat عباس سطيف تحت إشراف الأستاذ بوحمادو عبد المجيد، دراسة الخواص البنوية و الإلكترونية و الضوئية و المرنة و الترموديناميكية للمواد السبينالية التالية:  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الکمون الكامل (FP-LAPW). لقد تمت دراسة خواص البنية البلورية باستعمال تقرير كثافة الموضع (LDA) [47] و تقرير التدرج المعمم (GGA) [48] من أجل کمون تبادل-ارتباط. أما الخواص الإلكترونية فقد تمت دراستها بالتفصيل مستعملين الـ LDA [47] و الـ GGA [48] و الـ GGA-EV المترافق مع طرف Engel-Vosko [49].

لقد درسنا الخواص الضوئية دراسة مفصلة؛ لقد حسبت الثوابت الضوئية مع تعين الانتقالات الإلكترونية المسئولة عن الأطياف الضوئية. لقد تم حساب ثوابت المرونة و الخواص المرتبطة بها للطور أحادي البلورة و الطور متعدد البلورات باستعمال طريقة ماهل (Mehl's Method) [50] و تقريرات فوييت-روس-هيل (Voigt – Reuss – Hill) [51-53]. تجدر الإشارة هنا إلى أن الحسابات النظرية السابقة [20، 39، 45، 46، 54] تعطي الخواص الفيزيائية للمواد المدروسة عند درجة حرارة صفر مطلق (0K) أي بدون أخذ أي تأثير حراري بعين الاعتبار. لهذا قمنا بدراسة تأثير الحرارة و الضغط على العديد من المعاملات الفيزيائية المايكروسโคبية المهمة مثل ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، معامل التندد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الضغط و بثبوت الحجم و درجة حرارة ديبيري باستخدام النموذج الشبه الهرموني ديبيري (Quasi – harmonic debye model).

## 5.1 بنية الرسالة

تحتوي هذه الرسالة، إضافة على المقدمة العامة والخاتمة، على قسمين:

- ✓ يعرض القسم الاول الإطار النظري للحساب، و ينقسم إلى فصلين. يقدم الفصل الأول مبادئ نظرية دالية الكثافة (DFT) و تقريراتها؛ تقرير كثافة الموضع (LDA) و تقرير التدرج المعمم (GGA). و يبين الفصل الثاني مبادئ طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW)، التي ترتكز على DFT و المدمجة في برنامج WIEN2k [55].
- ✓ يعرض القسم الثاني النتائج الحسابية (المحسوبة باستعمال الطريقة المذكورة في القسم الاول)، و مناقشتها مناقشة علمية، و مقارنتها مع الدراسات النظرية و التجريبية المتوفرة في المنشورات العلمية، يحتوي على خمسة فصول 3، 4، 5، 6 و 7. ندرس في الفصل الثالث خواص البنية البلورية للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . أما الفصل الرابع نناقش فيه النتائج الحسابية للخواص الإلكترونية لهذه المركبات. و كذلك ندرس في الفصل الخامس الخواص الضوئية دراسة مفصلة. و في الفصل السادس ندرس الخواص الميكانيكية. و في الفصل الاخير ندرس النتائج الحسابية للخواص термодинамيكية للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . و في النهاية نختم بخلاصة عامة و التي تلخص أهم النتائج المتحصل عليها في هذا البحث.

## المراجـع

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 684.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [3] P. Garcia Casado, I. Rasines, J. Solid State Chem. 52 (1984) 187.
- [4] W.H. Bragg, Nature 95 (1915) 561.
- [5] S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. 8 (1915) 199.
- [6] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design* (2nd Ed. The University of Utah (1992)).
- [7] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (2nd Ed. New York, Wiley, (1976)).
- [8] G. Aliprandi, M.A. Porfirioni, D. Beruto, *Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques* (Septima, Paris (1996)).
- [9] J. Wittlinger, S. Werner, H. Schulz, Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. 54 (1998) 714.
- [10] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, J. Am. Ceram. Soc. 82 (2004) 3279.
- [11] J.M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J.P. Petit, A.S. Pereira, J.A.H. Jordana, Nature 383 (1996) 401.
- [12] W. Jones, L.J. Miles, Proc. Br. Ceram. Soc. 19 (1971) 161.
- [13] A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, C.N.R. Rao, J. Mater. Res. 14 (1999) 2567.
- [14] G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, G. Mattogno, J. Am. Ceram. Soc. 6 (1993) 743.
- [15] N.J. Van der Laag, Environmental effects on the fracture of oxide ceramics, Doctoral Thesis, Technical University-Eindhoven, 2002.
- [16] T. Irifune, K. Fujino, E. Ohtani, Nature 349 (1991) 409.
- [17] R.J. Hill, J.R. Graig, G.V. Gibbs, Phys. Chem. Miner. 4 (1979) 317.
- [18] L. Garcia, A. Beltrán, J. Andrés, R. Franco, J.M. Recio, Phys. Rev. B 66 (2002) 224114.
- [19] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, F.J. Manjón, D. Martínez-García, A. Segura, V.V. Usaki, I.M. Tiginyanu, J. App. Phys. 103 (2008).
- [20] D. Segev, S.H. Wei, Phys. Rev. B 71 (2005) 12529.
- [21] A. Bouhemadou, R. Khenata, Phys. Lett. A 360 (2006) 339.
- [22] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Comput. Mat. Sci. 39 (2007) 709.
- [23] Mo. Shang-D, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 54 (1996) 16555.

- [24] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, Phys. Lett. A 344 (2005) 271.
- [25] Y.N. Xu, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 43 (1991) 4461.
- [26] A. Wanner, Mater. Sci. Eng. A 248 (1998) 35.
- [27] A. Martín Pandás, A. Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio, V. Luaña, Phys. Rev. B 62 (2000) 13970.
- [28] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 745.
- [29] P. Thibaudeau, F. Gervais, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 3543.
- [30] A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner, J. Nucl. Mater. 233 (1996) 1336.
- [31] I.V. Afanasyev-Charkin, D.W. Cooke, V.T. Gritsyna, M. Ishimaru, K.E. Sickafus, Vacuum 58 (2000) 2.
- [32] T. Suzuki, G.S. Murugan, Y. Ohishi, J. Lumin. 113 (2005) 265.
- [33] M.V. Nikolić, T. Ivetić, D.L. Young, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zobra, V. Blagojević, P.M. Nikolić, D. Vasiljević-Radović, M.M. Ristić, Mater. Sci. Eng. B 138 (2007) 7.
- [34] J.W. Zhao, L.R. Qin, L.D. Zhang, Solid State Commun. 141 (2007) 663.
- [35] T. Sonehara, K. Kato, K. Ozaka, M. Takata, T. Katsufuji, Phys. Rev. B 74 (2006) 104424.
- [36] U.O. Okeke, J.E. Lowther, Phys. Rev. B 77 (2008) 094129.
- [37] K. Nomura, H. Ohta, T. Ueda, M. Hirano, H. Hosono, Science 300 (2003) 1269.
- [38] B.G. Lewis, D.C. Paine, MRS Bull. 25 (2000) 22.
- [39] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [40] T.J. Couts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 2646.
- [41] X. Wu, T.J. Couts, W.P. Mulligan, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1057.
- [42] B. Li, L. Zeng, F. Zhang, Phys. Stat. Solidi. A 201 (2004) 960.
- [43] D.R. Kammler, T.O. Mason, D.L. Young, T.J. Couts, D. Ko, Poepelmeier, D.L. Williamson, J. Appl. Phys. 90 (2001) 5979.
- [44] X. Shen, J. Shen, S.J. You, L.X. Yang, L.Y. Tang, Y.C. Li, J. Liu, J. Liu, H. Yang, K. Zhu, Y.L. Liu, W.Y. Zhou, C.Q. Jin, R.C. Yu, S.S. Xie, J. Appl. Phys. 106 (2009) 113523.
- [45] L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, J. Phys. Chem. 115 (2011) 7740.
- [46] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, Physica B 405 (2010) 4079.
- [47] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [48] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [49] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.

- [50] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1933) 2493.
- [51] W. Voigt. Lehrbuch der Kristall Physik. Leipzig: Teubner; (1928).
- [52] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [53] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [54] D. Allali, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, Comput. Mat. Sci. 51(2011) 194.
- [55] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.

**القسم الأول**

**الإطار النظري**

# الفصل الأول

## نظريّة دالّيّة الكثافة

*Density Functional Theory*

## 1.1 مقدمة

تحتوي المواد الصلبة على عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة فيما بينها والمتمثلة في الألكترونات، وهي جسيمات سالبة الشحنة، والأنيونية الذرية، وهي جسيمات موجبة الشحنة وتكون عادة مرتبة في نظام بلوري شبكي. إذا كان لدينا  $N$  نواة سنكون أمام مسألة تفاعل كهرومغناطيسي لعدد  $N + ZN$  من الجسيمات. بما أن الخواص الفيزيائية للمادة الصلبة مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بديناميكية هذه الجسيمات الخفيفة فإن وصف هذه الجملة يتطلب استخدام قوانين الميكانيك الكمي. تتعلق خواص المادة الصلبة بحركة هذه الجسيمات الخفيفة. توصف حركة هذه الجملة من الجسيمات الخفيفة في ميكانيكا الكم بواسطة معادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن والتي تعطى بالعبارة التالية [1، 2]:

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1.1)$$

حيث  $|\Psi\rangle$  هي دالة الموجة للبلورة و  $E$  هي طاقة الحالة الأساسية للبلورة.  $\hat{H}$  هو الهاميلتونيان الذي يصف التفاعل الكهروستاتيكي بين الجسيمات (الأنيونية و الألكترونات) داخل البلورة :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad (1.2)$$

حيث أن:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{الطاقة الحركية للألكترونات}) \quad (1.3)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{الطاقة الحركية للأنيون}) \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{التفاعل المتبادل إلكترون-إلكترون}) \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-نواة}) \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-إلكترون}) \quad (1.7)$$

: كتلة الإلكترون الحر.

$e$  : الشحنة العنصرية.

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

$\bar{r}_i$  و  $\bar{r}_j$ : متجهاً موضعياً لالكترونين (i) و (j)، على الترتيب.

$\bar{R}_l$  و  $\bar{R}_k$ : متجهاً موضعياً للنواتين (k) و (l)، على الترتيب.

$Z_l$  و  $Z_k$ : العدد الذري للنواتين (k) و (l)، على الترتيب.

تحتوي معادلة شرودينغر (1.1) على  $N$  عدد الذرات في البلورة. اذا كان

يوجد في كل واحد  $\text{cm}^3$  من البلورة الصلبة حوالي  $5 \times 10^{22}$  ذرة و بوضع  $Z = 14$  فإن عدد المتغيرات سيكون مساوياً  $2 \times 10^{24}$  متغيراً [3]. يستحيل ايجاد حل عام تحليلي أو رقمي للمعادلة هذه. لا توجد أي طريقة عامة في ميكانيك الكم الحديث تسمح بإيجاد حل لهذه المسألة التي تحتوي على عدد كبير من الجسيمات. تدخل العديد من التقريريات على مستويات مختلفة لتبسيط المعادلة (1.1) حتى تصبح قابلة للحل. عموماً، يتم إدخال ثلاثة تقريريات على ثلاثة مستويات مختلفة.

## 2.1 المستوى الأول: تقرير بورن-ابنهایمر Born–Oppenheimer Approximation

إن كتلة الأنوية ثقيلة مقارنة بالنسبة لكتلة الالكترونات (كتلة النواة  $M$  تساوي بالتقريب من  $10^3$  إلى  $10^4$  من كتلة الإلكترون  $m$ )، و بالتالي حركة الالكترونات أسرع كثيراً من حركة الأنوية. و عليه تقرير أولي يمكن اعتبار حركة الأنوية ثابتة عند دراسة حركة الإلكترونات [4]. و كنتيجة لهذا التقرير يمكن إهمال الطاقة الحركية للأنوية ( $T_N$ ) و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ( $V_{N-N}$ ) ثابتاً. وبالتالي تبسط المعادلة (2.1) إلى النحو التالي:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e + \hat{V}_{N-N} \quad (1.8)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.9)$$

حيث  $\hat{H}_e$  هو الهمالتونيان الالكتروني. ينحصر المشكل الآن في البحث عن القيم والدوال الذاتية من أجل الالكترونات، أي حل المعادلة التالية:

$$H_e \varphi = E_e \varphi \quad (1.10)$$

بفضل تقرير بورن-ابنهایمر تم تبسيط المسألة من جملة  $(Z+1)N$  جسيماً إلى مسألة  $ZN$  جسيماً و لكن تبقى حل المعادلة (10.1) غير ممكن لا تحليلياً ولا رقماً. لقد طورت العديد من الطرق من أجل حل معادلة شرودينغر متعددة الالكترونات ذكر منها طريقة هارتري (Hartree)، هاتري-فوك

(Hartree-Fock) و نظرية دالية الكثافة. سنكتفي هنا بإعطاء المبادئ الأساسية لنظرية دالية الكثافة التي تم استعمالها في دراسة موضوع الرسالة

### 3.1 المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory

ظهرت الفكرة الأساسية لنظرية دالية الكثافة (DFT) عام 1927 على يد العالمان نوماس و فارمي (Thomas and Fermi) [5، 6] اللذان أثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية للكثافة الإلكترونية. لقد تم تطوير الـ DFT على مراحلتين:

- نظرية هوهنجر و كوهن (Hohenberg and Kohn) [7] ، عام 1964
- معادلات كوهن و شام (Kohn – Sham equations) ، عام 1965 [8]. قد تم منح كوهن جائزة نوبل عام 1998 لمساهمته في تطوير الـ DFT.

#### 3.1.1 نظريتي هوهنجر و كوهن Theorems of Hohenberg and Kohn

تم تأسيس نظرية دالية الكثافة على أساس نظري متين في نظريتين لهوهنجر و كوهن [7]. هاتين النظريتين لهوهنجر و كوهن قابلة للتطبيق على  $3N$  من الإلكترونات المتفاعلة في وجود كمون خارجي ناتج عن الأنوية ( $V_{ext}$ ).

##### ✓ النظرية الأولى First Theorem

تبين النظرية الأولى أن خواص الحالة الأساسية لنظام متعدد الإلكترونات تحدد بواسطة الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية ( $\bar{r}$ ) التي تعتمد على الإحداثيات الفضائية الثلاثة. ويتم بواسطة هذه النظرية تحفيض عدد الإحداثيات الفضائية من  $3N$  إلى 3 باستعمال دالية الكثافة الإلكترونية. تعطى قيمة كل مرصودة للحالة الأساسية  $\hat{O}$  دالية وحيدة للكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (1.11)$$

##### ✓ النظرية الثانية Second Theorem

تبين هذه النظرية أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية هي التي تقابل القيمة الصغرى للطاقة الكلية للجملة.

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

$$H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho] \quad (1.12)$$

$$E_{V_{ext}} [\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (1.13)$$

$$E_{V_{ext}} [\rho] = F_{HK} [\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.14)$$

$$F_{HK} [\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (1.15)$$

حيث:

$$F_{HK} [\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle$$

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

إن دالية الكثافة  $F_{HK}$  لا تحتوي على أي معلومات حول النواة و مواقعها، بل هي دالية لنظام متعدد الالكترونات. يمكن إيجاد قيمة الطاقة الكلية للحالة الأساسية باستعمال مبدأ التباین لـ Rayleigh – Ritz القيمة الصغرى للطاقة الكلية  $[E_{V_{ext}} [\rho]]$  توافق كثافة الحالة الأساسية في وجود الكمون

الخارجي  $(\vec{r})$  [7].

### 2.3.1 معادلات كوهن-شام Kohn – Sham equations

نشرت معادلات كوهن و شام في عام 1965 [8]. تقدم معادلات كوهن و شام طريقة عملية لحساب الكثافة الإلكترونية و الطاقة الكلية لجملة من الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها داخل كمون خارجي. ترتكز هذه الطريقة على فكرة تحويل مسألة جملة الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها بوجود كمون خارجي ثابت إلى مسألة جملة الإلكترونات غير متفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في كمون فعال. يتضمن الكمون الفعال الكمون الخارجي وتأثير بقية الإلكترونات على الإلكترون المعتبر. لقد بين كوهن و شام أنه يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية  $(\vec{r})$  لجملة مكونة من  $N$  إلكتروناً متفاعلاً بوجود كمون خارجي  $(\vec{r})$

باستعمال العلاقة:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (1.16)$$

حيث  $\phi_i(\vec{r})$  هي الدوال الذاتية لهامiltonian كوهن-شام :

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = (\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.17)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (1.18)$$

حيث:

$T_0(\rho)$ : الطاقة الحركية للإلكترونات غير المتفاعلة (*Kinetic energy of the non-interacting electrons*)

$V_H$ : كمون هارترى (*Hartree potential*)

$V_{xc}$ : دالية كمون تبادل-ارتباط (*Exchange-correlation potential functional*)

$\epsilon_i$ : القيمة الذاتية المقابلة للدالة الذاتية ( $\phi_i(\vec{r})$ )

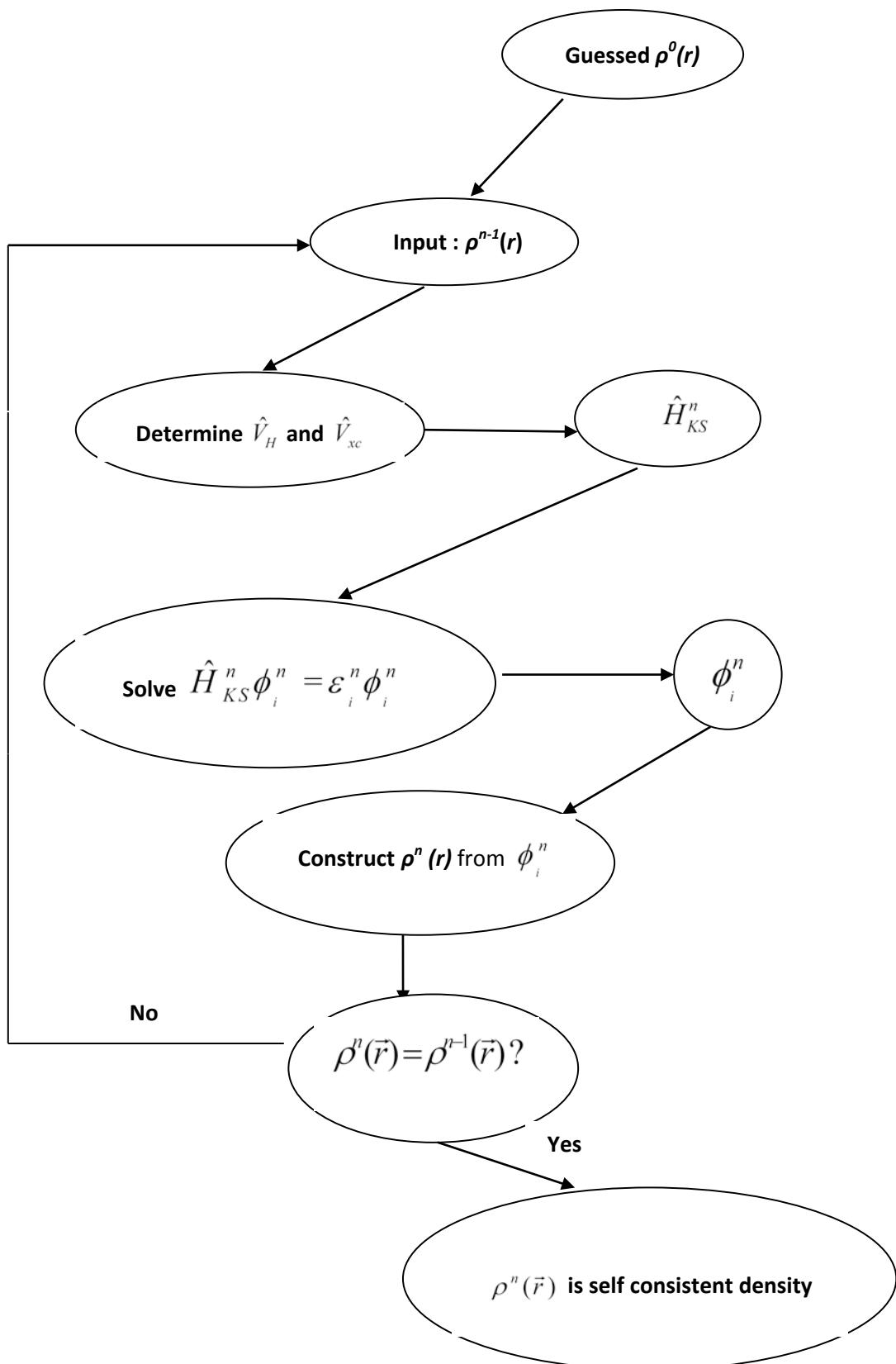
يمكنا صياغة نظرية كوهن وشام كما يلي: كثافة الحالة الأساسية ( $\rho(\vec{r})$ ) في نظام متعدد الإلكترونات

$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^*$  هي حلول معادلة كوهن-شم المقابلة (*N-electron system*)

ل  $N$  أدنى قيمة ذاتية:

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (1.19)$$

يعتمد كل من مؤثر هارترى  $\hat{V}_H$  و مؤثر تبادل-ارتباط  $\hat{V}_{xc}$  على دالية الكثافة الإلكترونية ( $\rho(\vec{r})$ )، و التي بدورها تتعلق ب  $(\phi_i(r))$ ، و هذه الاخيرة هي المجهول الذي نبحث عنه. هذا يعني أننا أمام مسألة تماسك ذاتي (*self-consistency*). لحل المعادلة (17.1) إلى طريقة الدورات التكرارية. نقوم أولاً بإدخال قيمة تخمينية للكثافة الابتدائية  $\rho^0$  و التي بواسطتها ننشئ الهاamilتونيان  $H_{KS}^0$ . بحل المعادلة (17.1) نحصل على  $(\phi_i^1(r))$  و التي بواسطتها يمكن حساب الكثافة الإلكترونية  $(\rho^1(r))$  و التي تكون في أغلب الحالات تختلف عن الكثافة الابتدائية  $\rho^0$ . ندخل الكثافة الجديدة  $(\rho^1(r))$  و التي بواسطتها ننشئ الهاamilتونيان  $H_{KS}^1$ . تحسب الكثافة  $(\rho^2(r))$  بعد حساب  $(\phi_i^2(r))$ . وهكذا في كل مرة ندخل الكثافة الجديدة المتحصل عليها وتحسب دالة الموجة ونواصل العملية حتى الوصول إلى قيمة  $(\rho^f(r))$  تحقق التقارب المحدد والتي بواسطتها ننشئ الهاamilتونيان  $H_{KS}^f$ . يبين الشكل 1.1 مخطط دورة لحساب التماسك الذاتي.

**Figure 1.1:** Flow chart for iterative solution of the Kohn-Sham equations.

#### 4.1 المستوى الثالث: حل معادلات كوهن-شام Solving Kohn–Sham equations

حل معادلات كوهن-شام يتطلب منا اختيار الأساس  $\phi_p^b$  والتعبير عن دالة الموجة  $\phi_m$  بالشكل التالي:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (1.20)$$

و بهذا يختصر حل معادلات كوهن-شام في إيجاد المعاملات  $c_p^m$  المطلوبة للتعبير عن  $\phi_m$  في مجموعة الأساس المختار.

#### 5.1 دالية تبادل-ارتباط Exchange–Correlation Functional

لا توجد هناك عبارة رياضية محددة لدالية تبادل-ارتباط  $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ . إن إيجاد صيغة لدالية تبادل-ارتباط مازال موضوع بحث. يوجد حالياً عدة اختيارات متاحة لمعالجة كمون تبادل-ارتباط، سنذكر هنا أهمها.

#### 1.5.1 تقرير كثافة الموضع Local Density Approximation

تم اقتراح تقرير كثافة الموضع (LDA) لأول مرة من طرف كوهن و شام (Kohn and Sham) في سنة 1965 [9]، والتي تعالج نظام الالكترونات اللامتجانس باعتباره موضعياً متجانساً، بحيث تعطى طاقة تبادل-ارتباط في هذا التقرير بـ:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] dr^3 \quad (1.21)$$

$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$  هي طاقة تبادل-ارتباط لغاز الإلكترون المتجانس  $\rho$  تكون بالصيغة التالية:

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.22)$$

في حالة المواد المغناطيسية، و باستخدام مبدأ السبين الإلكتروني، يصبح تقرير كثافة الموضع من الشكل تقرير كثافة السبين الموضعي (LSDA)،  $(Local Spin Density Approximation)$ ، طاقة تبادل-ارتباط  $E_{xc}$  تقسم الكثافة إلى كثافة سبين فوق و سبين تحت.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (1.23)$$

### 2.5.1 تقریب التدرج المعمم Generalized Gradient Approximation

على الرغم من بساطة تقریب ال LDA إلا أنه أعطى نتائجاً متوافقة جيداً مع النتائج التجريبية في الكثير من الحالات، ولكن هناك عديد الحالات حيث تكون النتائج المتحصل عليها باستعمال ال LDA غير متوافقة كما يجب مع النتائج التجريبية. لهذا السبب تم إدخال التدرج في كثافة الالكترونات مما يقودنا إلى تقریب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximations (GGA)) أين الطاقة  $E_{xc}$  تكون بدلالة الكثافة الإلكترونية و تدرجها:

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (1.24)$$

هناك عدد من النسخ لتقریب ال GGA ذكر منها تلك المقترحة من طرف بيك (Becke) و التي يرمز لها بـ B88 [10]، بارديو و ونخ (Perdew and Wang) و التي يرمز لها بـ GGA-PW أو GGA91 [11]، بارديو و بيرك و ارنزرهوف (Perdew, Burke and Ernzerhof) و التي يرمز لها بـ GGA-PBE أو GGA96 [12]، هامر و مساعدوه (Hammer et al.) و التي يرمز لها بـ GGA-RPBE [13]، وو و كون (Wu and Cohen) و التي يرمز لها بـ GGA06 [14] و بارديو و مساعدوه GGA-PBESol أو GGA08 [15]. بصفة عامة، تحسن ال GGA (Perdew et al.) و التي يرمز لها بـ GGA-PBE، المقترح من طرف بارديو و بيرك و ارنزرهوف [12] والذي أعطى نتائج جد مرضية.

## المراجـع

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 489.
- [3] P. Kiréev, *la physique des semi-conducteurs* (Edition Mir, Moscou (1979))
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys .87 (1927) 457.
- [5] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [6] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [9] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [10] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1989) 3098.
- [11] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [13] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, Phys. Rev. B 59 (1999) 7413.
- [14] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [15] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.

## الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا

*Full-Potential Linearized Augmented Plane  
Wave Method*

## 1.2 مقدمة

لقد أدى البحث عن إيجاد طريقة فعالة لحل معادلة كوهن و شام للمواد الصلبة و الجزيئات:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[n(r)]\Psi_i(r) = \epsilon_i\Psi_i(r)$$

إلى تطوير العديد من الطرق الأكثر دقة و فعالية لحساب البنية الإلكترونية، مثل طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (Pseudo - Potential Plane - Wave (PP - PW)) و طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل ... إلخ.

لقد أصبحت الطرق الحسابية المبنية على المبادئ الأولى تشكل في وقتنا الحاضر أداة أساسية وفعالة لحساب البنية الإلكترونية للذرات والجزيئات والمواد ومنه التنبؤ بخواصها البنوية والإلكترونية والميكانيكية والضوئية والمغناطيسية وغيرها. لقد أصبحت هذه الطرق الوسيلة المفضلة لتقسيم وفهم النتائج التجريبية المتحصل عليها بل أنها حل محل التجربة في كثير من الأحيان التي يصعب أو يستحيل فيها إجراء القياسات التجريبية.

تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودققتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة. لقد بُنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي و التي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW)) والتي تم استعمالها في دراستنا الحالية.

## 2.2 طريقة الموجة المستوية المزادة (APW) Augmented Plane Wave (APW)

لقد طور أندرسون (Andersen) [1] طريقة الموجة المستوية المزادة خطياً (LAPW) انطلاقاً من طريقة الموجة المستوية المزادة (APW) لسليتير (Slater) [2]. لقد اقترح سليتير في سنة 1937 طريقة الموجة المستوية المزادة (APW) من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودينغر لإلكترون واحد. تعتمد هذه الطريقة على فكرة أن الإلكترونات تتصرف بالقرب من الأنوية تصرفاً مشابهاً لتصرفاتها داخل الذرات الحرجة وتتصرف تصرفاً مشابهاً للإلكترونات الحرية في المناطق البعيدة نسبياً عن الأنوية داخل المادة. ووفقاً لهذه الفكرة تقسم خلية الوحدة إلى منطقتين (الشكل 1.2):

(i) المنطقة I: تشغلها كرات غير متداخلة فيما بينها تسمى كرات ميفينتن (MT) (Muffin – tin spheres) بحيث تحيط كل كرة بذرة (كل ذرة  $\alpha$  تحيط بها كرة نصف قطر  $R_\alpha$ ).

(ii) المنطقة II (المنطقة البنية) وهي المنطقة المحددة بالفضاء غير المشغول بالكرات.

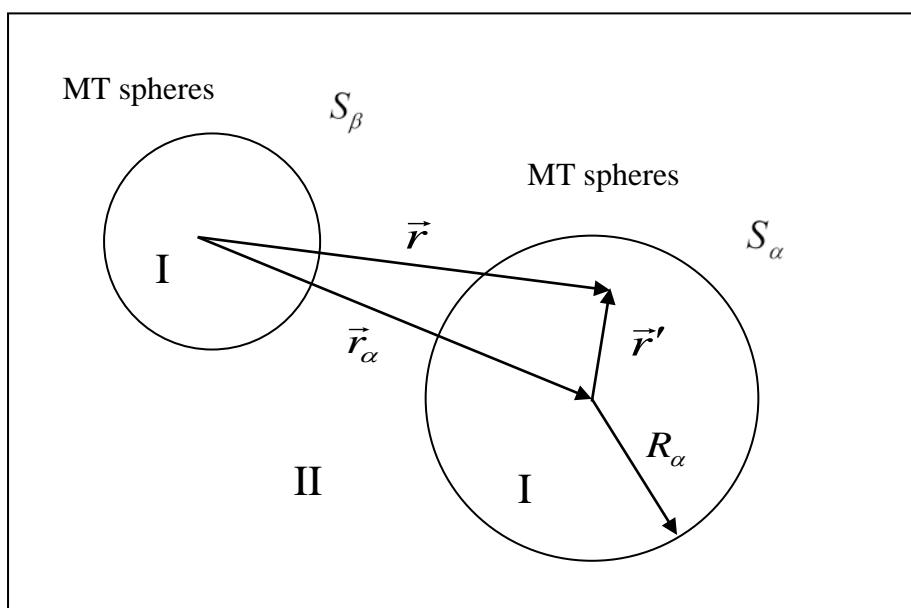
يستخدم نوعين من الاسس في هاتين المنطقتين لنشر الدوال الموجية.

1. الدوال القطرية المضروبة بالدوال الهرمونية الكروية في المنطقة I

2. الأمواج المستوية في المنطقة II

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{\alpha} \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) & r \in II \end{cases} \quad (2.1)$$

حيث  $\varphi(\vec{r})$  ،  $\Omega$  ،  $a_{lm}^{\alpha}$  ،  $u_l^{\alpha}(r, E)$  ،  $Y_m^l(\vec{r})$  ،  $\vec{k}$  و  $\vec{G}$  يمثل على الترتيب، الدالة الموجية، حجم خلية الوحدة، الدالة القطرية، الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية، معاملات النشر في الأمواج المستوية و الدوال الهرمونية الكروية، الموضع داخل الكرة و المعطى بالنسبة لمركز كل كرة بـ  $\vec{r} - \vec{r}_{\alpha} = \vec{r}'$  ( $\vec{r}_{\alpha}$  الموضع الذري في الخلية الأساسية)، طولية الشعاع  $\vec{r}'$ ، يبين اتجاه الشعاع  $\vec{r}'$  في أساس الاحداثيات الكروية  $(r', \theta' \text{ and } \phi')$ ، نصف قطر الكرة  $\alpha$ ، شعاع قطر الكرة  $\beta$ ، شعاع الموجة في المنطقة الأولى الغير قابلة للتقسيم لبريلوان (IBZ) و شعاع الشبكة المعكosaة.



**Figure 2.1:** Distribution of chemical unit cell spheres: muffin tin region (I) and interstitial region (II).

الدالة  $u_l^\alpha(r, E)$  هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر من أجل الجزء القطري في حالة ذرة حرة  $\alpha$  تكتب بالشكل التالي:

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (2.2)$$

$V^\alpha(r)$  يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي داخل كرية ميفينتن «Muffin-tin» و  $E_l$  تمثل الطاقة الخطية. برر سليتر استعمال دالة الموجة المستوية لإيجاد حلول لمعادلة شرودينغر عندما يكون الكمون ثابت. في حين أن الدالة القطرية هي حل في حالة الكمون الكروي و الطاقة الخطية  $E_l$  تساوي القيم الذاتية. يتم تحديد المعاملات  $a_{lm}^\alpha$  باستعمال شرط استمرارية دالة الموجة عند حدود كرية ميفينتن . «Muffin-tin»

تجدر الإشارة إلى أن طريقة LAPW بصيغتها هذه غير مستعملة في البرامج الحاسوبية و ذلك ببطئها و تكلفتها الزمنية. وقد أدخل أندرسون [1] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المزادة (APW) التي ترتكز أساسا على تمثيل الدالة الموجية  $(\vec{r})\varphi$  داخل كرية ميفينتن «Muffin-tin» بترتيبات خطية للدالة القطرية  $u_l^\alpha$  و مشتقاتها بالنسبة للطاقة  $\dot{u}_l^\alpha$ , سميت بطريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا LAPW.

### 3.2 طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا (LAPW)

في طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا تكون الدالة الأساسية داخل كرية ميفينتن على شكل ترتيبات خطية للدالة القطرية  $u_l^\alpha(r, E)$  و مشتقاتها بالنسبة للطاقة  $\dot{u}_l^\alpha(r, E)$ . يكون لهذه الدوال  $u_l^\alpha(r, E)Y_m^l(\hat{r})$  نفس الصيغة المعرفة في طريقة APW (المعادلة 2.2)، لكن الطاقة  $E_l$  تكون ثابتة و تخضع الدوال  $u_l^\alpha(r, E)$  لشرط التالي:

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}}_{u_l^\alpha(r', E_0)} + O((E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n)^2) \quad (2.3)$$

و الدوال الأساسية تعطى بـ:

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (2.4)$$

حيث أن  $B_{lm}^{\alpha,\bar{k}+\bar{G}}$  المعاملات الموافقة للدالة  $u_l^\alpha$  و لها نفس طبيعة معاملات  $A_{lm}^{\alpha,\bar{k}+\bar{G}}$ . نستعمل في طريقة LAPW الموجة المستوية في منطقة الفراغات البينية. بينما نستعمل في منطقة كرة ميفينتن الموجة المستوية المزادة خطيا.

فيما يلي نلخص ايجابيات طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا بالنسبة لطريقة الموجة المستوية المزادة:

- يمكن الحصول على شرائط الطاقة لعدد نقاط ( $k$ ) في طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا. لكن في طريقة الموجة المستوية المزادة نحسب طاقة كل شريط.
- ينقص زمن الحساب في حساب شرائط الطاقة في طريقة LAPW و بالتالي فهي اسرع كثيرا مقارنة بطريقة ال APW .
- التقارب أصبح سريع في طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا مقارنة مع طريقة الموجة المستوية المزادة . APW

#### 4.2 طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا مع المدارات الموضعية LO

*Linearized Augmented Plane Wave with the Local Orbitals (LAPW+LO)*

يحدث أحيانا أن تكون لحالات إلكترونية تكافؤية نفس العدد الكمي الزاوي  $l$  و لكن لها عددين كميين رئيسيين  $n$  مختلفين. أي طاقة  $E_{1,l}^\alpha$  يجب أن تختار في هذه الحالة؟ يتم في هذه الحالة دعم ال LAPW بأساس جديد يسمى المدار المحلي (local orbital (LO)) و الذي يعطي كما يلي:

$$\emptyset_{\alpha,LO}^{lm} = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left( A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.5)$$

حيث  $E_{1,l}^\alpha$  هي أعلى طاقة و  $E_{2,l}^\alpha$  هي أخفض طاقة للحالات الإلكترونية للذرة  $\alpha$  التي ادخل من أجلها المدارات LO . تحدد المعاملات  $A_{lm}^{\alpha,LO}$  و  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  و  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  بفرض الشرطين:

- يجب ان تكون المدارات الموضعية LO مقتنة
- يجب ان تكون للمدارات الموضعية LO قيمة و ميلا مساويان للصفر عند حدود كرة ميفينتن  $S_\alpha$  .

#### 5.2 طريقة الموجة المستوية المزادة مع المدارات الموضعية lo

*Augmented Plane Wave Plus local Orbitals (APW +lo)*

تمتاز طريقة ال APW +lo بجمعها لمميزات طريقة ال APW ، عدد قليل من عناصر الأساس، و طريقة ال LAPW + LO ، عدم الارتباط بالطاقة  $E$  ، في آن واحد و تعرف كما يلي:

$$\mathcal{O}_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.6)$$

المدعمة بالمدارات المحلية  $lo$ :

$$\mathcal{O}_{\alpha, lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ (A_{lm}^{\alpha, lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.7)$$

يتم تحديد المعاملات  $A_{lm}^{\alpha, lo}$  و  $B_{lm}^{\alpha, lo}$  بفرض الشرطين:

- يجب أن تكون المدارات الموضعية  $lo$  مقننة

- يجب أن تكون قيمة المدارات الموضعية  $lo$  مساوية للصفر عند حدود كرة ميفينتن  $S_\alpha$ .

## 6.2 برنامج WIEN2K

لقد استخدمنا في حساباتنا طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW) المدمجة في برنامج WIEN2k. لقد تم تطوير برنامج WIEN2k في معهد كيماء المواد في الجامعة التقنية في فيينا من طرف بلاها و مساعدوه (Blaha et al.) [3]. يسمح هذا البرنامج بدراسة خواص البلورات.

لقد كتب البرنامج الحسابي WIEN2k بلغة الفرترنون (FORTRAN90) وهو عبارة عن مجموعة من البرامج الفرعية المرتبطة مع بعضها. لإجراء عمليات حسابية للبنية الالكترونية باستعمال برنامج WIEN2k نتبع الخطوات التالية:

### 1.6.2 تحضير ملف البنية Structure generator

في هذه المرحلة، نقوم بإنشاء الملف الرئيسي المسمى "case.struct" والذي يحوي جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها مثل الزمرة الفضائية (space group)، معاملات البنية البلورية (ثوابت الشبكة البلورية، موقع الذرات) و نصف قطر كرة ميفينتن ( $R_{MT}$ ) لكل ذرة.

### 2.6.2 برنامج الإعداد Initialization

يقوم هذا البرنامج بتحضير كل المقادير والمعطيات اللازمة لحل معادلة كوهن و شام بطريقة التماسك الذاتي و يتم ذلك بفضل استخدام سلسلة من البرامج الفرعية المساعدة.

#### 1.2.6.2 برنامج حساب البعد NN

يقوم بحساب المسافات بين الذرات، انطلاقاً من مسافة الجوار الأقرب الأولى، و كشرط أساسى يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين أكبر من مجموع أنصاف قطريهما، و ذلك من خلال استعمال ملف البنية.

#### 2.2.6.2 برنامج المجموعة الفضائية *SGROUP*

يحدد الزمرة الفضائية للبنية المعطاة

#### 3.2.6.2 برنامج التناظر *SYMMETRY*

يسمح هذا البرنامج بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعة (عمليات الانعكاس، الدوران...الخ) باستخدام معلومات ملف البنية لأجل تقليص مدة الحساب، اعتماداً على عمليات التناظر.

#### 4.2.6.2 برنامج *LSTART*

يسمح لنا بتوليد الكثافة الذرية؛ ويحدد كذلك كيف تعالج مختلف المدارات الذرية في حساب شرائط الطاقة.

#### 5.2.6.2 برنامج *KGEN*

يقوم هذا البرنامج بتوليد الشبكة  $k$  في منطقة بربيلون الأولى.

#### 6.2.6.2 برنامج *DSTART*

يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية و المولدة من LSTART.

#### 3.6.2 إعداد دورة *SCF calculation*

في هذه المرحلة، تحسب الطاقة والكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية، وفقاً لمعيار التقارب (الطاقة، كثافة الشحنة و القوة). و ذلك باستعمال البرامج الفرعية التالية:

- **LAPW0**: يولد كمون بواسون انطلاقاً من الكثافة الإلكترونية.
- **LAPW1**: حساب شرائط التكافؤ، القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.
- **LAPW2**: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- **LCORE**: حساب الحالات و الكثافة القلبية.
- **MIXER**: يمزج الكثافة الداخلية و الخارجية.

يبين الشكل 2.2 خوارزمية عمل برنامج WIEN2k

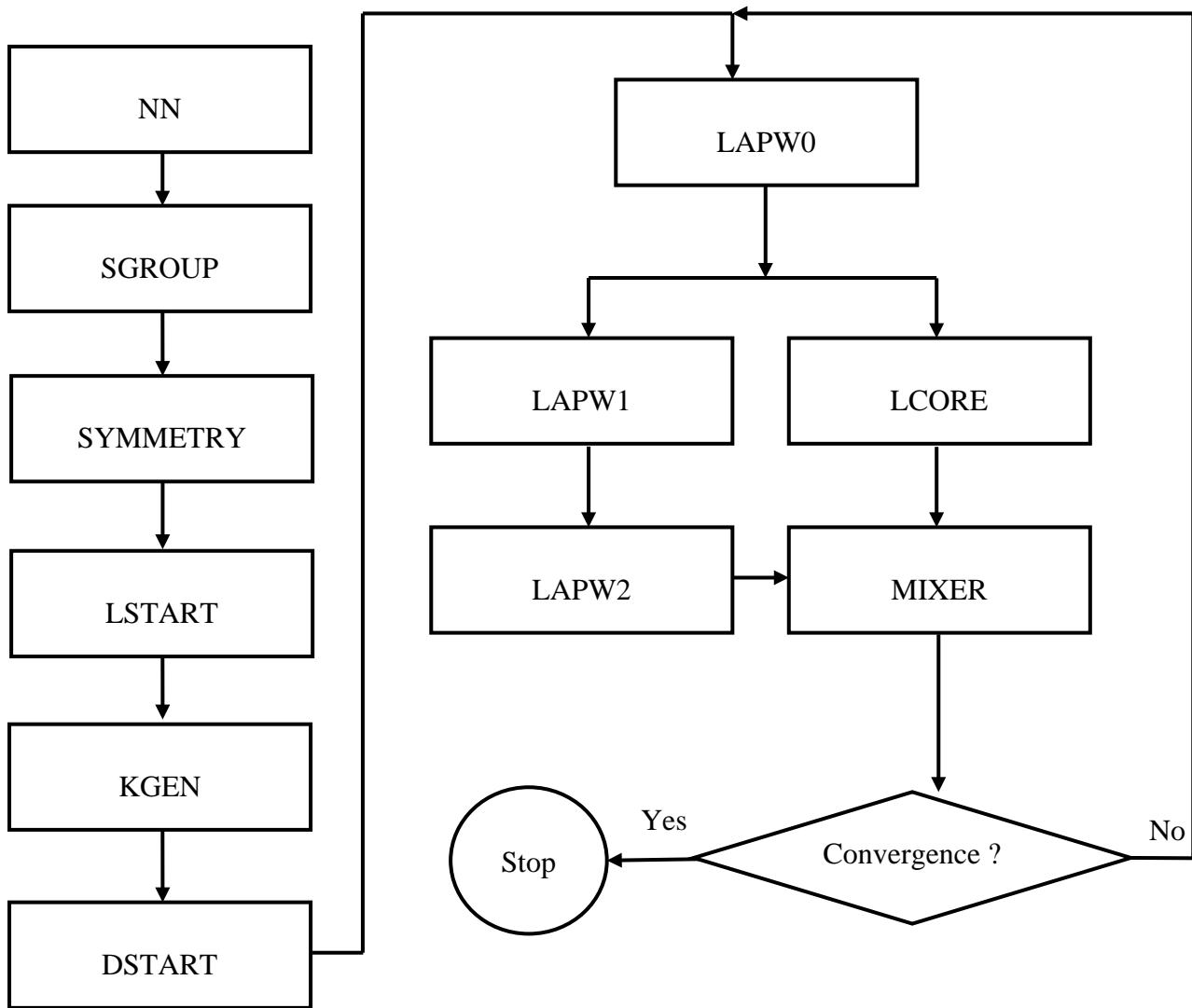


Figure 2.2: The structure of the program WIEN2k.

## 7.2 تفاصيل الحسابات

لقد تمت كل الحسابات المنجزة في إطار تحضير هذه الرسالة باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل [6-4] المؤسسة على نظرية دالية الكثافة (DFT) [7, 8] والمدمجة في البرنامج الحسابي WIEN2k [3]. تجدر الإشارة هنا أن دقة نتائج الحسابات باستعمال هذه الطريقة تتعلق بحسن اختيار عدد من معاملات و مدخلات الحسابات ذكر منها داليات معالجة كمون التبادل والارتباط الإلكتروني، أنصاف قطرات كرات ميفينتن (Muffin – tin shpere (MT))، عدد نقاط منطقة بريلوان، طاقة القطع التي تحدد عدد الأمواج المستوية المختارة لنشر دالة الموجة ... الخ.

1. لا توجد دالية محددة لكون التبادل والارتباط الإلكتروني لهذا يعالج هذا الكون باستعمال داليات تقريبية منها تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعتم (GGA). لقد تم استعمال التقريبات التالية لمعالجة كون التبادل والارتباط:

- تقريب كثافة الموضع (LDA) المدرج من طرف بارديو و ونغ [9] (Perdew and Wang).

- تقريب التدرج المعتم المدرج من طرف بارديو و بورك و أرنازارهوب (Perdew, Burke and Ernzerhop) ، الذي يرمز له عادة GGA-PBE وأحيانا GGA96 [10].

- تقريب EV-GGA: إن تقريري ال LDA و ال GGA تعطيان قيما لمعاملات الخواص البنوية تكون متوافقة إلى حد كبير مع القيم التجريبية، ولكنهما تعطيان قيما لموانع الطاقة تكون أصغر بكثير من القيم التجريبية، وهذا راجع لأنهما وضعنا أصلا لمعالجة الحالة الأساسية وليس الحالة المثارة. هناك العديد من المحاولات لمعالجة هذا القصور في تحديد قيمة موانع الطاقة، ذكر منها التحسين الذي أدخله كلا من أنجل و فوسكو (Engel and Vosko) [11] على ال GGA96 و المسمى EV-GGA ، و ذلك بغية التخفيف من قصور ال GGA96 في تقدير موانع الطاقة. تجدر الإشارة هنا أن ال EV-GGA تحسن قيم المعاملات الفيزيائية المتعلقة بدقة كون التبادل والترابط مثل موانع الطاقة لكن تعطي نتائج غير مرضية فيما يخص المعاملات المتعلقة بطاقة التبادل والترابط مثل معاملات البنية البلورية. لقد استعملت ال EV-GGA في العمل الحاضر لتحسين حسابات البنية الإلكترونية مقارنة مع النتائج المتحصل عليها باستعمال كلا من ال LDA و ال GGA.

2. اختار انصاف اقطار كرات ميفينتن  $R_{MT}$  بحيث تتحقق الشروط التالية:

(i) تكون كرات ميفينتن أكبر مما يمكن مع عدم تداخلها

(ii) تشمل كل الإلكترونات القلبية

3. من أجل الحساب الدقيق للخواص الفيزيائية للمادة يجب الأخذ بعين الاعتبار مساهمة كل حالة إلكترونية في الخاصية المعتبرة. تحدد الحالة الإلكترونية في المادة بمتوجه  $\vec{k}$  في منطقة بريلوان وبرقم شريط الطاقة. بما أنه لا يمكن عمليا إجراء الحسابات إذا أخذنا مساهمة كل الحالات الإلكترونية فإنه يتم أخذ عدد محدود من الحالات التي يمكنها تمثيل بقية الحالات وفق خوارزمية معينة أخذين بعين الاعتبار تناظر البنية البلورية للمادة. طبعا كلما ازداد عدد الحالات المختارة أكبر كلما كانت دقة الحسابات أكبر ولكن كانت مدة الحسابات أطول. لهذا يجب القيام باختبارات تسمح بتحديد أحسن عدد من النقاط (points) في منطقة بريلوان التي تعطي دقة كافية للحسابات ومدة زمنية معقولة لإتمام الحسابات. من جهة ثانية يتطلب نشر دالة موجية الكترونية نظريا عدد لا نهائي من الأمواج المستوية لكن عمليا قد نكتفي بعدد محدود من الأمواج المستوية للحصول على الدقة المقبولة. طبعا يتم اختيار هذا العدد من الأمواج المستوية بعد إجراء

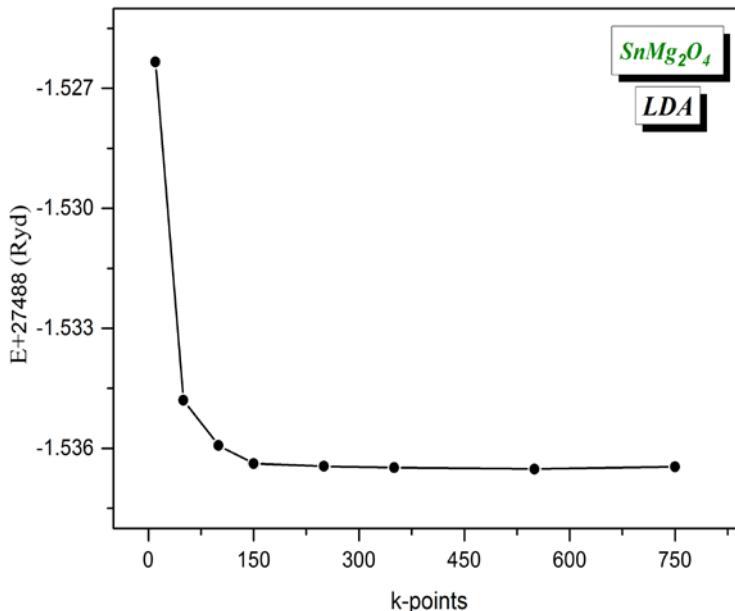
اختبار تقارب الطاقة الكلية. يحدد عدد الأمواج المستوية لنشر الدوال الموجية بالمعامل  $R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$  ، حيث يمثل  $R_{MT}^{\min}$  اصغر نصف قطر لكرات ميفينتن و  $K_{\max}$  يمثل أطول متوجه للأمواج المستوية في الشبكة المعاكسة .

## 8.2 اختبار التقارب

### 1.8.2 أحسن اختيار لعدد نقاط $K$

من أجل تحديد عدد النقاط في منطقة بريليوان ( $k$ -points) التي يجب اختيارها لضمان تقارب الطاقة الكلية وفقاً للدقة المحددة مع تخفيض زمن الحسابات ما أمكن قمنا بما يلي: ثبتت قيمة  $R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$  (المعامل الذي يحدد عدد الأمواج المستوية التي يجب أخذها لنشر الدوال الموجية) عند 6 ثم قمنا بتغيير عدد النقاط المختارة في منطقة بريليوان الأولى ( $k$ -points) من 10 إلى 500 و حسبنا قيمة الطاقة الكلية المقابلة لكل قيمة مختارة. يعطي الشكل 3.2 منحني تغير الطاقة الكلية بدالة قيم  $k$ -points . يبين الشكل 3.2 تقارب الطاقة الكلية للخلية الأولية تقارباً كافياً من أجل عدد  $k$ -points مساوياً 250 نقطة في منطقة بريليوان الأولى و التي توافق 16 نقطة خاصة في منطقة بريليوان الغير قابلة للاختزال (و التي توافق التقسيم  $6 \times 6 \times 6$  حسب تقسيم منطقة بريليوان الأولية( $IBZ$ )) .

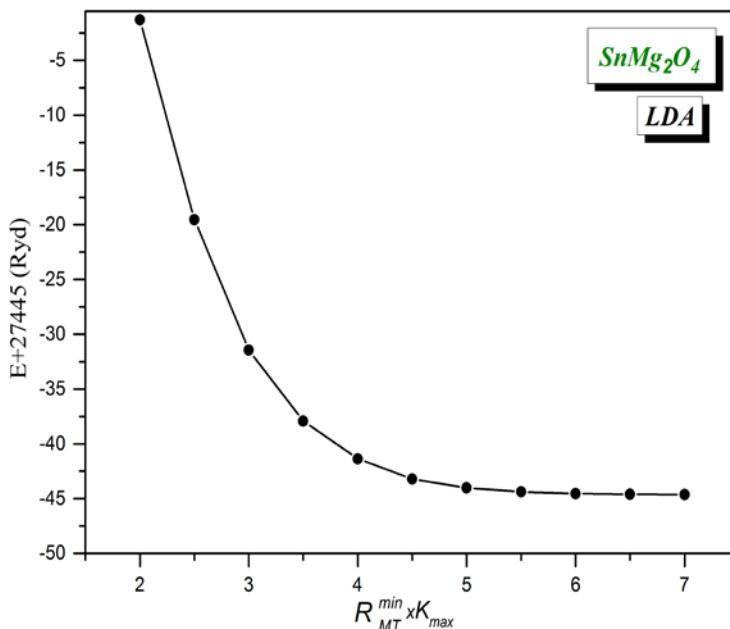
([12] Monkhort – Pack)



**Figure 2.3:** Convergence of the total energy of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  function of the number of k-points in the irreducible Brillouin zone using LDA.

### 2.8.2 أحسن اختيار للمعامل $R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$

قمنا بثبيت قيمة  $R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$  عند 250 نقطـة ثم حسبنا قيم الطاقة الكلية المقابلة لقيم  $k$ -points ، تقارب المتغيرـة من 2 إلى 7 . يـبين الشـكل 4.2 ، الذي يـمثل تـغير الطـاقة الكلـية بـدلالة قـيم الطـاقة الكلـية تـقارـبا كـافـيا من أجل  $R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$  مـساوـيا 6.



**Figure 2.4:** Convergence of the total energy of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  function of the number of cutoff parameter  $R_{MT}^{\min} \times K_{\max}$  using LDA.

نعطي فيما يلي قيم معاملات الحساب المستعملة في العمل الحالي:

- (يحدد عدد الدوال الهرمونية المستخدمة في نشر الدوال الموجية) كان مساويا 10
- $\vec{G}_{\max}$  متـجه المـوجـة المستـعملـ من أجل تـطـويـر المـوجـة المـسـتوـيـة في الكـثـافـة المشـحـونـة.
- أـنصـاف أـقـطـار كـرات مـيفـيـنـتـنـ كانت كـما يـلي:  $R_{MT}(Mg) = 1.6$  Bohr ،  $R_{MT}(Sn) = 2.2$  Bohr ،  $R_{MT}(O) = 1.2$  Bohr و  $R_{MT}(Cd) = 2.2$  Bohr ،  $R_{MT}(Zn) = 1.9$  Bohr

## المراجـع

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2 (2001).
- [4] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [5] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [6] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [10] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77 (1996) 3865.
- [11] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [12] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.

القسم الثاني

النتائج و المناقشة

***RESULTS AND DISCUSSION***

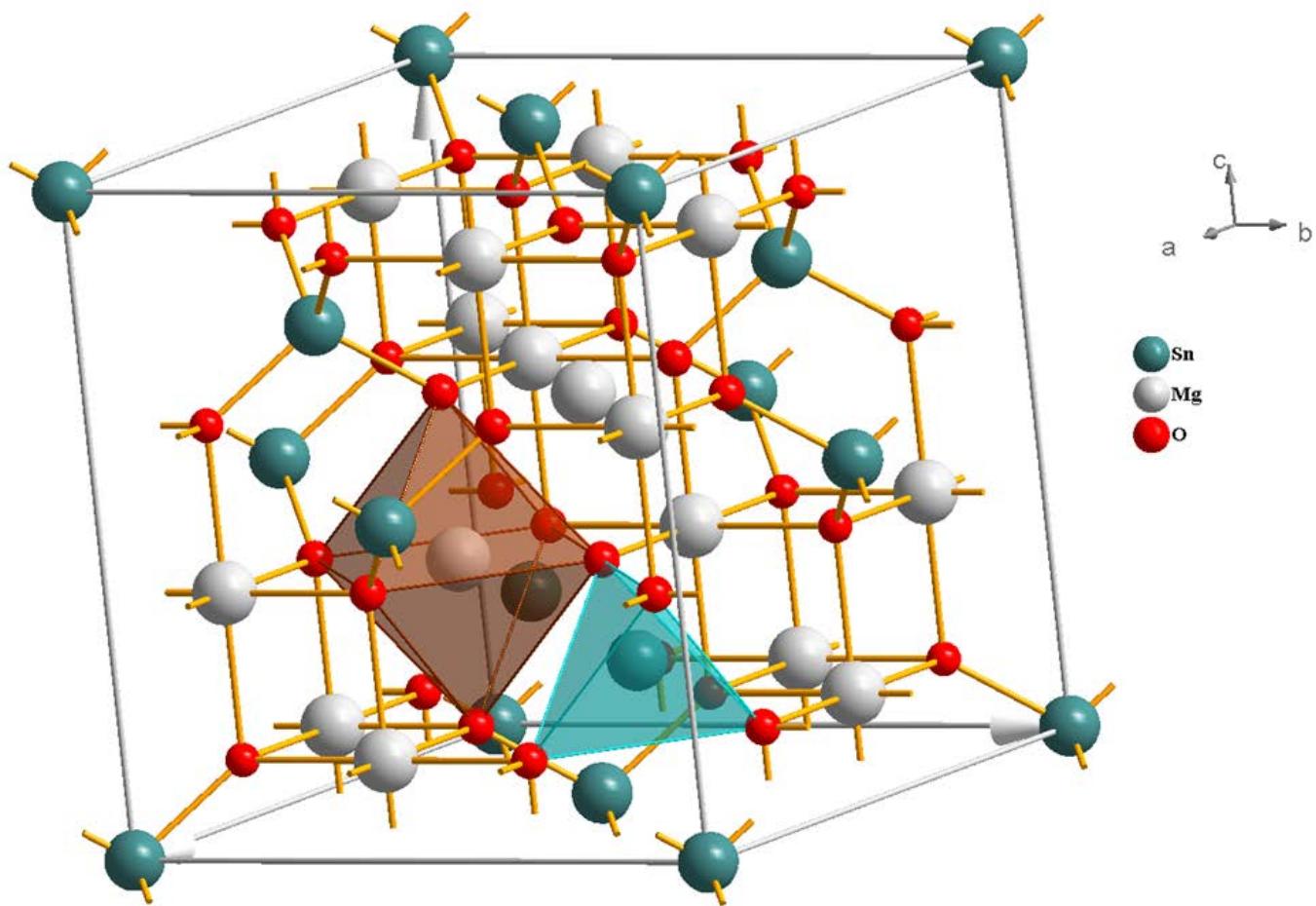
## **الفصل الثالث**

# **الخواص البنوية**

*Structural Properties*

### 1.3 الخواص البنوية لحالة الاساسية

تتبlier المركبات السبيئالية العادية المكعبية، ذات الصيغة الكيميائية  $AB_2O_4$  ، في بنية بلورية  $Fd\bar{3}m$  مكعبه مركزه الوجه (FCC: Face-centered cubic) ذات تعبئة متراصة، في الزمرة الفضائية رقم 227 في الجداول البلورية [1]. يمثل الشكل 1.3 البنية البلورية لخلية أولية للمركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  كنموذج للبنية البلورية للمواد السبيئالية العادية المكعبية. تحتوي الخلية الأولية للمواد السبيئالية المكعبية العادية على 8 جزيئات  $AB_2O_4$  ، أي 32 أنيون O و 8 كاتيونات A و 16 كاتيون B. توجد هناك 96 فجوة بين الأنيونات في المواد السبيئالية العادية المكعبية. تشغل الكاتيونات A ثمن (1/8) الـ 64 فجوة رباعية السطوح، في حين تشغل الكاتيونات B نصف (1/2) الـ 32 فجوة ثمانية السطوح [2]. تتعلق إحداثيات الذرات داخل البلورة الأولية للسبيئاليات المكعبية بالموقع المختار لمبدأ الخلية. هناك إمكانيتان لاختيار مبدأ الخلية الأولية وهما نقطتان متكافئتان، الأولى ذات تناظر نقطي  $\bar{4}3m$  و تكون في موقع الكاتيون A أما الثانية ذات تناظر نقطي  $\bar{3}m$  و تكون في موقع فجوة رباعية السطوح. في حالة اختيار مبدأ الخلية الأولية في النقطة ذات التناظر النقطي  $\bar{3}m$  ، تكون إحداثيات الذرات كما يلي: الكاتيونات A تشغل موقع فييكوف (Wyckoff position)  $(0.5, 0.5, 0.5)$  و الأنيونات O تتموضع في الموقع  $(0.125, 0.125, 0.125)$  ، حيث  $u$  يدعى الإحداثية الداخلية للأيون O و تكون قيمتها عادة محصورة بين 0.24 و 0.27 أما قيمتها المثالية ( $u_{ideal}$ ) تكون مساوية 0.25 [2]. عندما تتزايد قيمة  $u$  يقترب الأنيون O من الكاتيون A في الاتجاه [111] مما يؤدي إلى ازدياد حجم الفجوة رباعية السطوح A و نقصان حجم الفجوة ثمانية السطوح B. أما في حالة اختيار المبدأ ذو التناظر  $\bar{4}3m$  ، تكون الإحداثيات الذرية كما يلي: (A)  $(0, 0, 0)$  ، (B)  $(5/8, 5/8, 5/8)$  و (O)  $(u, u, u)$  ، و القيمة المثالية  $u_{ideal}$  تكون في هذه الحالة مساوية 0.375.



**Figure 3.1:** A schematic representation of the cubic spinel structure of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ . The oxygen atoms (red spheres) occupy the corners of the octahedral and tetrahedral; Sn and Mg are at the centres of the tetrahedral and octahedral, respectively. The origin of the unit-cell is chosen at the B (i.e., Sn) position

من أجل تحديد معاملات البنية البلورية في حالة التوازن статистيكي، و التي تشمل ثابت الشبكة البلورية  $a_0$  والمعامل الداخلي الایونی  $u$  ومعامل الانضغاط  $B_0$  و مشتقه بالنسبة للضغط  $B'$  ، اتبعنا الخطوات التالية:  
 حسبنا الطاقة الكلية للخلية الأساسية من أجل الحجم:  $0.96V_{\text{expt}}, 0.94V_{\text{expt}}, 0.92V_{\text{expt}}, 0.9V_{\text{expt}}, 0.98V_{\text{expt}}$  ،  $V_{\text{expt}}, 1.02V_{\text{expt}}, 1.04V_{\text{expt}}, 1.06V_{\text{expt}}, 1.08V_{\text{expt}}, 1.10V_{\text{expt}}$  ، حيث تترى ذرة الأكسجين من أجل كل حجم. بعد ذلك كيفت نتائج حسابات الطاقة الكلية كتابع لحجم الخلية الأساسية بمعادلة الحالة لمورنغان [3] (Murnaghan's equation of state (EOS))

$$E_{tot}(V) = E_0(0) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[ B \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (3.1)$$

لاستخراج قيم ثابت الشبكة البلورية  $a_0$  و إحداثيات ذرة الأكسجين ( $u, u, u$ ) و معامل الانضغاط  $B_0$  و مشتقه بالنسبة للضغط  $B'$  الموافقة للحالة الأساسية (حالة التوازن статики).  $V_0$ : حجم الخلية الأساسية في حالة التوازن статики و  $E_0$ : الطاقة الكلية للخلية الأساسية في حالة التوازن.

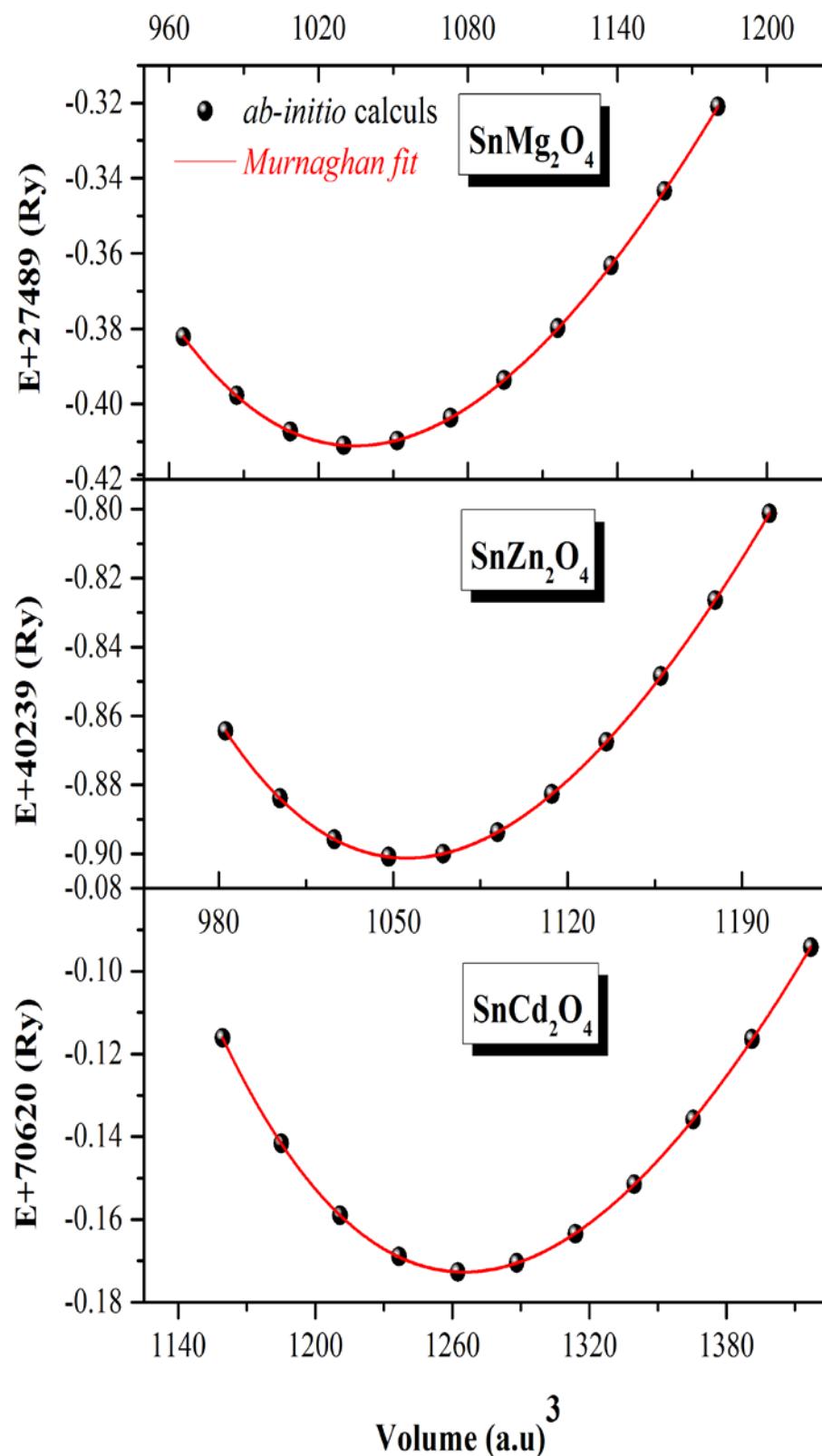
يعرف معامل الانضغاط  $B$  بالعلاقة:

$$B = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (3.2)$$

لقد تمت هذه الحسابات باستعمال كل من ال LDA و GGA. يبين الشكل 2.3 تغيرات الطاقة الكلية مع حجم الخلية الأساسية للمركبات موضوع الدراسة باستعمال تقريب ال LDA و ملائمتها بمعادلة مورنغان للحالة (الخط المستمر). يلخص الجدول 1.3 القيم المتحصل عليها للمعاملات البنوية (ثابت الشبكة البلورية  $a_0$ ، المعامل الداخلي الايوني  $u$ ، معامل الانضغاط  $B_0$  و مشتقه بالنسبة للضغط  $B'$ ) للحالة الأساسية للمواد السبيئالية:  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ، برفقة القيم التجريبية و النظرية السابقة الموجودة بالمنشورات العلمية قصد المقارنة. لقد تم حساب قيمة  $u$  للحالة الأساسية للمركبات المدروسة حسب الطريقة الآتية. رسمت تغيرات  $u$  مع حجم الخلية الأساسية  $V$  من أجل كل مركب و تم ملائمة تغيرات  $u$  مع  $V$  بكثير حدود من الدرجة الثانية من الشكل:

$$u = u_0 + \alpha(V - V_0) + \beta(V - V_0)^2 \quad (3.3)$$

حيث:  $V_0$  هي حجم الخلية الأساسية في حالة التوازن статики و  $u_0$  هي قيمة  $V$  الموافقة.



**Figure 3.2:** Total energy versus primitive cell volume for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  using the LDA.

**Table 3.1:** Calculated lattice constant ( $a_0$ , in Å) internal structure parameters ( $u$ ), bulk modulus ( $B_0$ , in GPa) and its pressure derivative ( $B'$ ) for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds, compared with available experimental data and previous theoretical calculations.

	$\text{SnMg}_2\text{O}_4$			$\text{SnZn}_2\text{O}_4$			$\text{SnCd}_2\text{O}_4$		
	Present	Expt.	Others	Present	Expt.	Others	Present	Expt.	Others
$a_0$	8.709 <sup>A</sup>	8.600 <sup>a</sup>	8.566 <sup>b</sup>	8.785 <sup>A</sup>	8.657 <sup>a</sup>	8.631 <sup>b</sup>	9.335 <sup>A</sup>	9.143 <sup>a</sup>	9.134 <sup>b</sup>
	8.557 <sup>B</sup>	8.639 <sup>c</sup>	8.777 <sup>d</sup>	8.569 <sup>B</sup>	8.650 <sup>e</sup>	8.550 <sup>f</sup>	9.112 <sup>B</sup>	9.151 <sup>g</sup>	9.120 <sup>f</sup>
		8.635 <sup>h</sup>	8.525 <sup>d</sup>		8.610 <sup>i</sup>	8.688 <sup>j</sup>		9.177 <sup>k</sup>	
$u$	0.2557 <sup>A</sup>	0.2500 <sup>a</sup>	0.2583 <sup>b</sup>	0.2555 <sup>A</sup>	0.265 <sup>a</sup>	0.258 <sup>b</sup>	0.250 <sup>A</sup>	0.267 <sup>a</sup>	0.251 <sup>b</sup>
	0.2575 <sup>B</sup>	0.2600 <sup>c</sup>	0.2582 <sup>d</sup>	0.2574 <sup>B</sup>	0.265 <sup>e</sup>	0.258 <sup>f</sup>	0.249 <sup>B</sup>	0.258 <sup>g</sup>	0.250 <sup>f</sup>
		0.260 <sup>h</sup>	0.256 <sup>d</sup>		0.265 <sup>i</sup>			0.255 <sup>k</sup>	0.255 <sup>k</sup>
$B_0$	151.48 <sup>A</sup>		135.49 <sup>d</sup>	150.95 <sup>A</sup>	168.9 <sup>k</sup>	193.4 <sup>j</sup>	124.19 <sup>A</sup>		
	182.92 <sup>B</sup>		162.66 <sup>d</sup>	191.78 <sup>B</sup>			161.87 <sup>B</sup>		
$B'$	4.881 <sup>A</sup>		4.31 <sup>d</sup>	4.700 <sup>A</sup>	4.0 <sup>k</sup>	4.0 <sup>j</sup>	4.551 <sup>A</sup>		
	4.893 <sup>B</sup>		4.43 <sup>d</sup>	4.948 <sup>B</sup>			4.998 <sup>B</sup>		

<sup>A</sup> Present work using GGA; <sup>B</sup> Present work using LDA; <sup>a</sup>Ref. [4]; <sup>b</sup>Ref. [5](FP-LAPW-LDA); <sup>c</sup> Ref. [6]; <sup>d</sup> Ref. [7]](PP-PW/LDA-GGA); <sup>e</sup> Ref. [8]; <sup>f</sup> Ref. [9] (FP-LAPW-LDA); <sup>g</sup> Ref. [10]; <sup>h</sup> Ref. [11]; <sup>i</sup> Ref. [12]; <sup>j</sup> Ref. [13] ](Crystal09-B3LYP); <sup>k</sup> Ref. [14].

يبين الجدول 1.3 التوافق الجيد بين نتائجنا و النتائج التجريبية. لا يتجاوز الاختلاف النسبي بين القيم المتحصل عليها في عملنا هذا و القيم التجريبية لثابت الشبكة البلورية  $a_0$  للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  في حدود 1.2% ، 1.4% و 2.0% ، على الترتيب، باستعمال تقرير ال GGA و في حدود -0.5% ، -0.4% و -1.1% ، على الترتيب، باستعمال تقرير ال LDA . كما نلاحظ التوافق المثالي بين نتائجنا و نتائج الحسابات السابقة في حالات استعمال نفس دالية كمون التبادل و الترابط ، حيث لا يتجاوز الاختلاف النسبي بين نتائجنا باستعمال ال LDA عن نتائج واي و زهان -0.3% و -0.8% ، على الترتيب، باستعمال تقرير ال LDA في حدود -0.2% ، -0.3% و -0.4% (Wei and Zhang) [5] مستعملين كذلك تقرير ال  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ، على الترتيب. تتزايد قيم ثابت الشبكة البلورية للمركبات المدروسة على النحو التالي:  $(\text{SnMg}_2\text{O}_4) < a_0(\text{SnZn}_2\text{O}_4) < a_0(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$  و هو ما يمكن إرجاعه لتزايد نصف قطر الذرة B في المركبات  $(\text{B} : \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd})$  ،  $\text{SnB}_2\text{O}_4$  ( $\text{R}^{\text{Mg}} = 1.30\text{\AA}$ )  $<$  ( $\text{R}^{\text{Zn}} = 1.31\text{\AA}$ )  $<$  ( $\text{R}^{\text{Cd}} = 1.48\text{\AA}$ ). اما المعامل الداخلي الايوني  $u$  فيتناقص على النحو التالي:  $u(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > u(\text{SnZn}_2\text{O}_4) > u(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$ . لا توجد قياسات تجريبية فيما يخص معامل الانضغاط B و مشتقه بالنسبة للضغط  $B'$  بالنسبة للمركيبين  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . ما عدا المركب  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . تتوافق حساباتنا توافقا معقولا مع النتائج التجريبية السابقة [14]. تتوفر نتائج حسابية لمعامل الانضغاط B و مشتقه بالنسبة للضغط  $B'$  بالنسبة للمركيبين  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  [7] ، [13]. تتوافق نتائج حساباتنا توافقا معقولا مع نتائج الحسابات السابقة للمركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  باستعمال طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (PP – PW) (*pseudopotential plane-wave*) (Reffas *et al.*) [7]. كما نلاحظ التوافق المثالي بين نتائجنا و النتائج النظرية السابقة، حيث لا يتجاوز الاختلاف النسبي بين نتائجنا باستعمال ال LDA عن نتائج قراسيا و مساعدوه (Gracia *et al.*) [13] باستعمال طريقة المبادئ الأولى (Crystal09-B3LYP) (0.636% للمركب  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ). تتناقص قيم معامل الانضغاط B للمركبات  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  على النحو التالي:  $B_0(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > B_0(\text{SnZn}_2\text{O}_4) > B_0(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$  و هي في توافق مع العلاقة المعروفة بين  $B_0$  و  $V_0^{-1}$  ( $B_0 \propto V_0^{-1}$ )

**2.3 دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على ثابت الشبكة البلورية والمعامل الايوني**

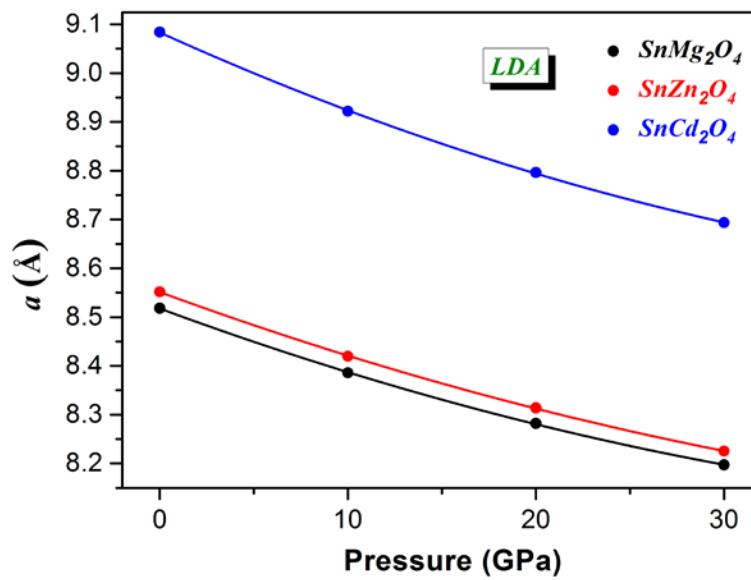
قمنا بحساب تغيرات ثابت الشبكة البلورية  $a$  و المعامل الداخلي الايوني  $u$  للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  مع الضغط الهيدروستاتيكي باستعمال تقرير الـ LDA و الممثلة في الاشكال 3.3 و 4.3، على الترتيب. يبين الشكل 3.3 تناقص ثابت الشبكة البلورية مع ارتفاع الضغط الهيدروستاتيكي و هذا يعني تناقص حجم الخلية الأولية مع ارتفاع الضغط للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . يبين الشكل 4.3 تزايد المعامل الداخلي الايوني مع زيادة الضغط الهيدروستاتيكي. عندما تزداد قيمة  $u$  يقترب الأنيون  $O$  من الكاتيون  $Sn$  في الاتجاه [111] مما يؤدي إلى ازدياد حجم فجوة رباعي السطوح  $Sn$  و نقصان حجم فجوة ثماني السطوح  $B$  ( $B = Mg, Zn, Cd$ ). تمت ملائمة تغيرات ثابت الشبكة البلورية  $a$  و المعامل الايوني  $u$  مع الضغط  $P$  بكثير حدود من الدرجة الثانية من الشكل:

$$\begin{cases} a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2 \\ u(P) = u_0 + qP + rP^2 \end{cases} \quad (3.4)$$

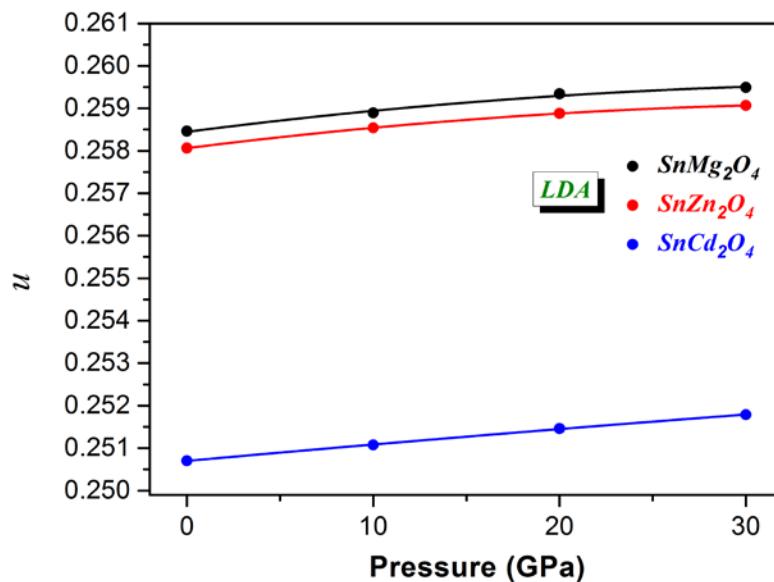
يعرض الجدول 2.3 قيم معاملات الضغط الخطى ( $q$  و  $\alpha$ ) و الرباعي ( $r$  و  $\beta$ ) لثابت الشبكة البلورية و المعامل الداخلي الايوني للمركبات الثلاثة.

**Table 3.2:** Calculated linear and quadratic pressure coefficients of the lattice constant  $a_0$  ( $a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$  and internal parameter  $u$   $u(P) = u_0 + qP + rP^2$ ) for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

	$\alpha(10^{-5} \text{ \AA/GPa})$	$\beta(10^{-5} (\text{\AA/Gpa})^2)$	$q (10^{-5} \text{ GPa}^{-1})$	$r (10^{-7} \text{ GPa}^{-2})$
$\text{SnMg}_2\text{O}_4$	-1423	11.858	5.6347	-6.9955
$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	-1411	10.860	5.5278	-7.2427
$\text{SnCd}_2\text{O}_4$	-17.44	14.902	3.9659	-1.086



**Figure 3.3:** Lattice constant-pressure relation ( $a - p$ ) ; the solid line is a quadratic least-squares fit:  $a(P) = a_0 + \alpha P + \beta P^2$  using the LDA for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .



**Figure 3.4:** Internal parameter-pressure relation ( $u - p$ ) ; the solid line is a quadratic least-squares fit:  $u(P) = u_0 + qP + rP^2$  using the LDA for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

**المراجـع**

- [1] H. Sawada, Materials Research Bulletin 30 (1995) 341.
- [2] S.M. Hosseini, Phys. Stat. Sol. B 245 (2008) 2800.
- [3] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.
- [4] R. J. Hill, G. R. Craig, G.V. Gibbs, Phys. Chem. Minerals 4 (1979) 317.
- [5] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [6] P. Poix, Ann. Phys. 9 (1964) 261.
- [7] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Binomran, Physica B 405(2010) 4079.
- [8] J. Choisnet, A. Deschanvres, B. Raveau, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Série C, Sciences Chimiques 266 (1968)543.
- [9] D. Segev, S.H. Wei, Phys. Rev. B 71 (2005) 12529.
- [10] C. Levy-Clément, I. Morgenstern Badarau, Y. Billiet, A. Michel, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Série C, Sciences Chimiques 270 (1970) 1860.
- [11] V.A. Bokov, G.V. Novikov, O.B. Proskuryakov, Y.G. Saksonov, V.A. Rukhtanov, S.Yushchuk, Fizika Tverdogo Tela (Solid State Phys.) 10 (1968) 1080.
- [12] T.F.W. Barth, E. Posnjak, Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie 82 (1932) 325.
- [13] L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, J. Phys. Chem. 115 (2011) 7740.
- [14] M.E. Bowden, C.M. Cardile, Powder Diffraction 5 (1990) 36.

## الفصل الرابع

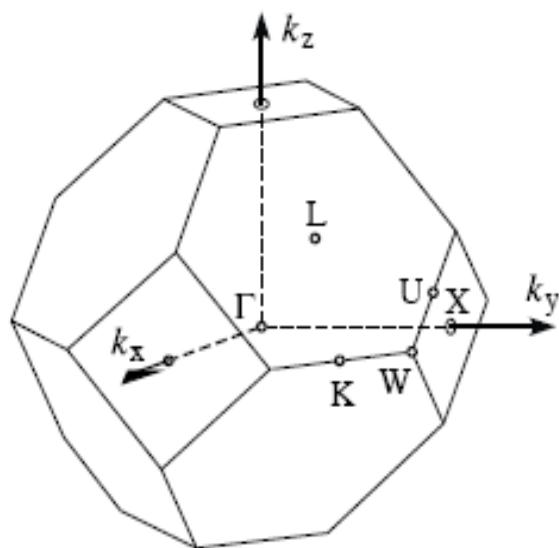
### الخواص الإلكترونية

*Electronic Properties*

يُعرف مانع الطاقة (فجوة الطاقة) بأنه الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الالكترونات من قمة شريط التكافؤ (*Valence band maximum (VBM)*) إلى أسفل شريط النقل (*Conduction band minimum (CBM)*)، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين شريطي التكافؤ والنقل، وقد سميت بالممنوعة لأنها مكان خالي من الحالات الالكترونية ولا تستقر فيها الالكترونات في أنصاف النوافل النقية. تسمح قيمة المانع الطاقوي من التمييز بين العوازل، أنصاف النوافل، أنصاف المعادن، المعادن والنوافل. تعد فجوة الطاقة واحدة من أهم الثوابت الضوئية في فيزياء أنصاف النوافل التي تحدد صلاحية أنصاف النوافل لتصنيع العديد من الأجهزة الالكترونية مثل الخلايا الشمسية والكواشف وال الثنائيات الضوئية وغيرها.

#### 1.4 شرائط الطاقة الالكترونية *Electronic band structure*

تحصلنا باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل على شرائط الطاقة وفق خطوط واقلة بين نقاط عالية التناول في منطقة بريليوان الأولى للمركبات  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . يبين الشكل 1.4 منطقة بريليوان الأولى للبنية المكعبية ممركبة الوجه (*FCC*) المعرفة في فضاء الشبكة المعكوسة و المميزة بنقاط عالية التناول:  $\Gamma(1/2, 1/2, 1/2)$  ،  $\text{W}(1/2, 1/4, 3/4)$  ،  $\text{X}(1/2, 0, 1/2)$  ،  $\text{K}(3/8, 3/8, 3/4)$  و  $\text{L}(0, 0, 0)$ .



**Figure 4.1:** First Brillouin zone of the FCC lattice, the high symmetry points are indicated.

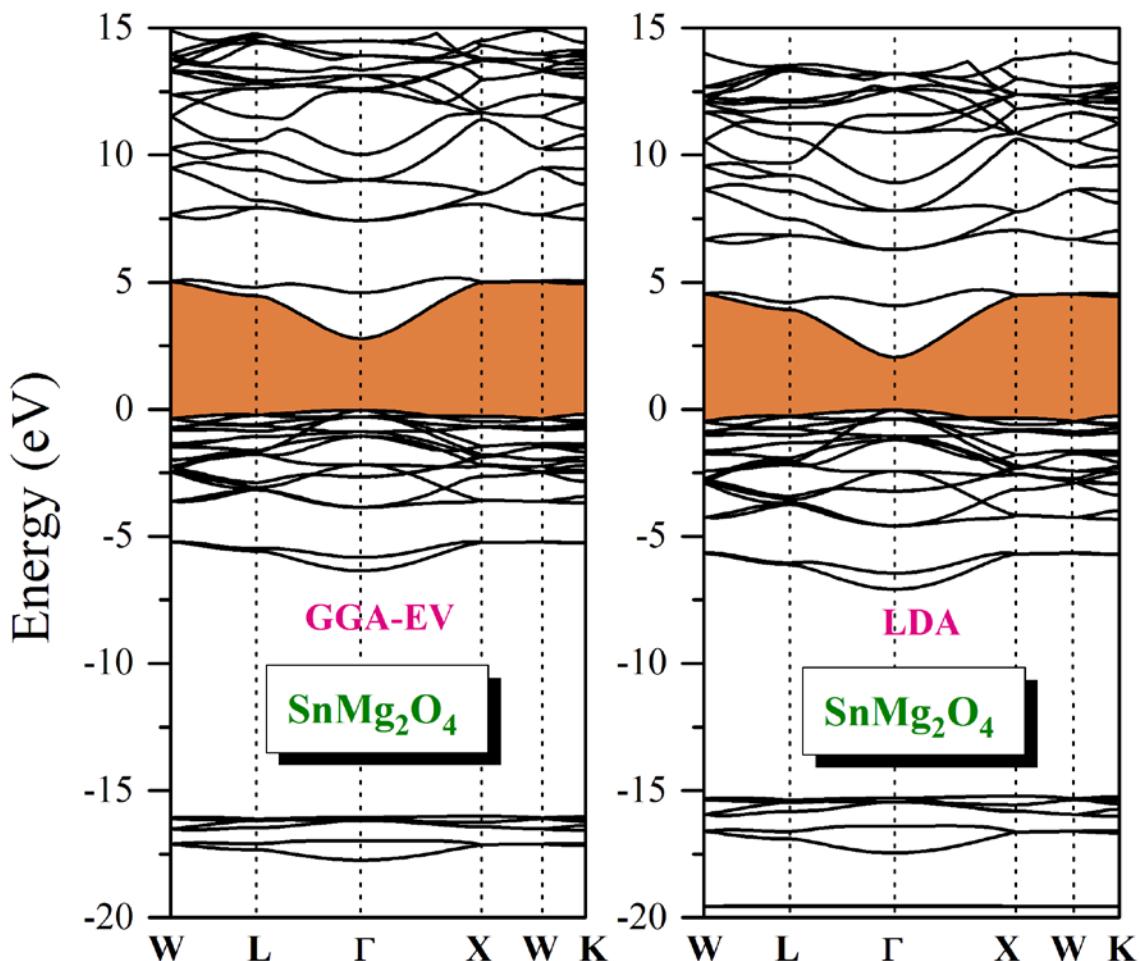
لقد حسبنا شرائط الطاقة لكل مركب سبيئالي من المركبات المدروسة باستعمال ثلاثة تقريريات لكمون تبادل-ترابط وهي تقريريات ال LDA ، ال GGA-PBE و ال EV-GGA . لا نلاحظ وجود فروقات في مظاهر شرائط الطاقة المتحصل عليها باستعمال التقريريات الثلاثة، ولكن هناك فروقات واضحة في قيم موانع الطاقة كما هو موضح بالأسكل 2.4 ، 3.4 و 4.4 ، التي تعطي شرائط الطاقة المتحصل عليها باستعمال تقريري ال LDA و ال GGA و الجدول 1.4 ، الذي يعطي قيم موانع الطاقة المتحصل عليها باستعمال التقريريات الثلاث سابقة الذكر. يحسن تقرير ال EV-GGA من قيم موانع الطاقة مقارنة بຕكريي ال LDA و ال GGA . يتموضع كلا من قمة شريط التكافؤ وقعر شريط النقل للمواد المدروسة بنفس النقطة  $\Gamma$  في منطقة بريلوان مما يدل على ان لهذه المواد موانع طاقة أساسية مباشرة  $\Gamma-\Gamma$  . يلخص الجدول 1.4 قيم موانع الطاقة المباشرة  $\Gamma-\Gamma$  و  $L-L$  و  $X-X$  و  $K-K$  و  $W-W$  و الغير مباشرة  $L-\Gamma$  و  $K-\Gamma$  و عرض أعلى شريط تكافؤ (*Upper Valence Band Width (UVBW)*) عند الضغط الهيدروستاتيكي المعدوم ( $P = 0 \text{ GPa}$ ) باستعمال تقريريات ال LDA ، ال GGA-PBE و ال GGA-EV للمواد السبيئالية  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  مقارنة مع النتائج النظرية [1] ، [2] المتوفرة في المنشورات العلمية. تجدر الإشارة إلى غياب القيم التجريبية لموانع الطاقة للمواد المدروسة. تتوافق قيمنا لموانع الطاقة المحسوبة باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل مع تقريري ال LDA و ال GGA-PBE توافقاً مقبولاً مع نتائج الحسابات السابقة المستعملة لنفس التقريريات [1] ، [2] . يظهر جلياً من الجدول 1.4 أن تقرير ال EV-GGA يحسن من قيم موانع الطاقة الأساسية المباشرة  $\Gamma-\Gamma$  مقارنة مع تقريري ال LDA و ال GGA-PBE . تتناقص قيم موانع الطاقة الأساسية الأساسي عند المرور من مركب إلى آخر حسب التسلسل التالي:

$$E_g(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > E_g(\text{SnZn}_2\text{O}_4) > E_g(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$$

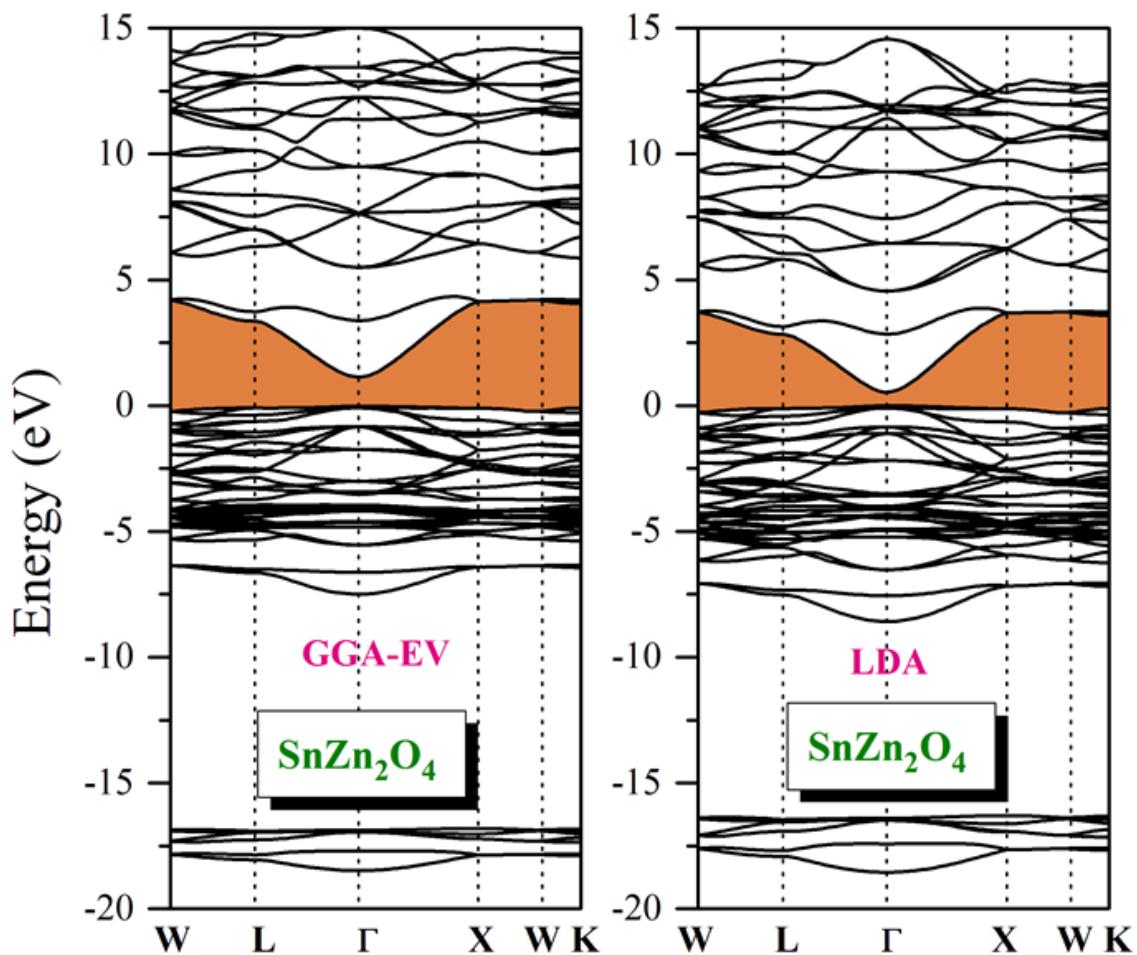
**Table 4.1:** Some direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ , L-L, X-X, K-K, W-W , in eV) and indirect (K- $\Gamma$ , L- $\Gamma$  , in eV) band gaps and UVBW (upper valence bandwidth, in eV) for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

	K - $\Gamma$	L - $\Gamma$	$\Gamma$ - $\Gamma$	L - L	X - X	K - K	W - W	UVBW
<b><math>\text{SnMg}_2\text{O}_4</math></b>								
Present								
$Eg$ (0) (LDA )	4.473	3.963	<b>2.086</b>	4.201	4.841	4.706	5.020	5.735
$Eg$ (0) (GGA)	4.468	3.927	<b>2.019</b>	4.132	4.775	4.643	4.940	5.553
$Eg$ (0) (GGA-EV)	4.986	4.499	<b>2.823</b>	4.691	5.284	5.151	5.418	5.257
Others			2.470 <sup>a</sup>		1.850 <sup>b</sup>			
<b><math>\text{SnZn}_2\text{O}_4</math></b>								
Present								
$Eg$ (0) (LDA )	3.592	2.844	<b>0.542</b>	2.953	3.822	3.709	4.008	7.066
$Eg$ (0) (GGA)	3.633	2.863	<b>0.439</b>	2.948	3.813	3.723	4.020	6.424
$Eg$ (0) (GGA-EV)	4.075	3.374	<b>1.155</b>	3.450	4.242	4.156	4.424	6.365
Others			0.500 <sup>c</sup>					
<b><math>\text{SnCd}_2\text{O}_4</math></b>								
Present								
$Eg$ (0) (LDA )	3.717	2.708	<b>0.230</b>	2.792	3.876	3.796	4.139	7.528
$Eg$ (0) (GGA)	3.284	2.380	<b>0.008</b>	2.465	3.492	3.387	3.654	7.174
$Eg$ (0) (GGA-EV)	3.713	2.909	<b>0.735</b>	2.984	3.903	3.805	4.038	7.224
Others			0.170 <sup>c</sup>					

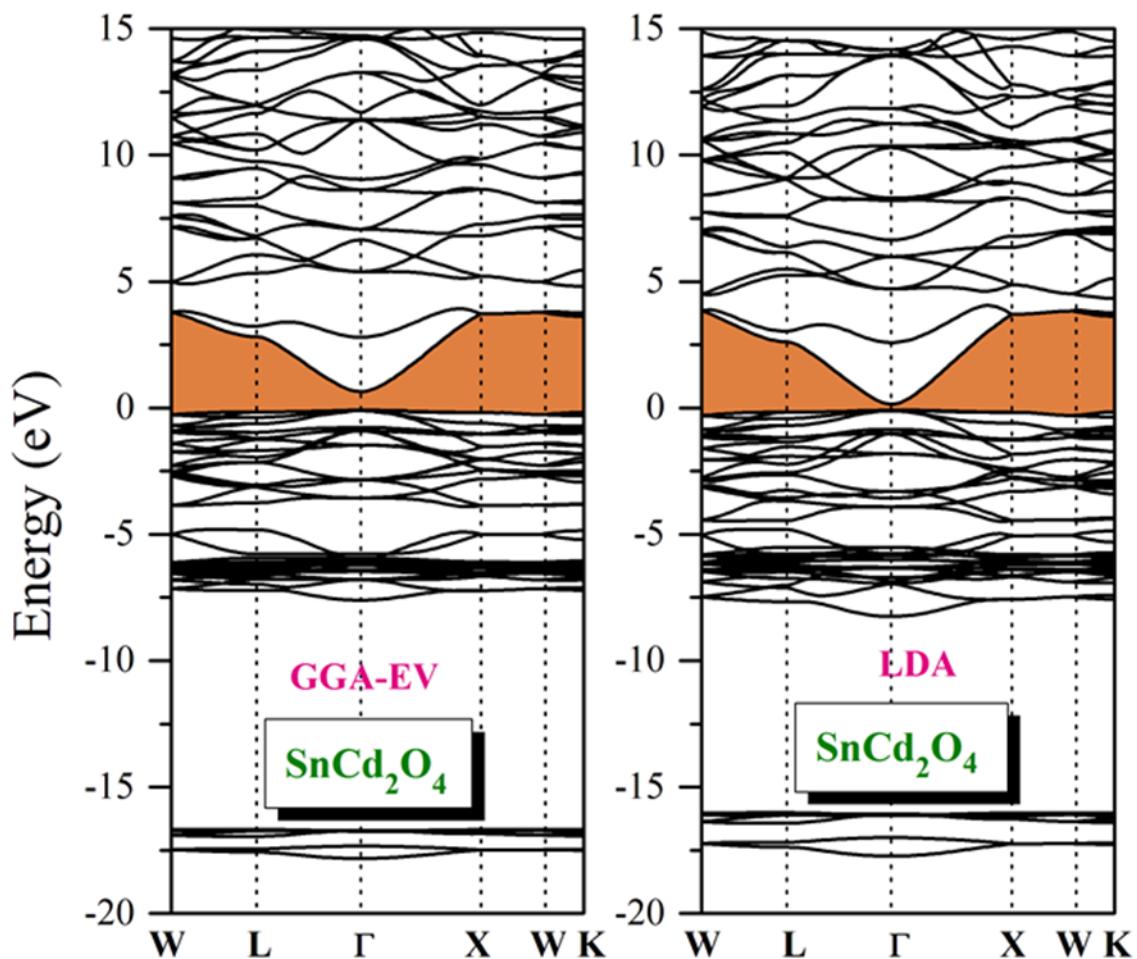
<sup>a</sup> Ref.[1] (PP-PW, LDA); <sup>b</sup> Ref. [1] (PP-PW, GGA); <sup>c</sup> Ref. [2] (FP-LAPW, LDA).



**Figure 4.2:** Electronic band structure of the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  along the high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated using the LDA and GGA-EV. The Fermi level is shifted to zero.



**Figure 4.3:** Electronic band structure of the cubic spinel  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  along the high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated using the LDA and GGA-EV. The Fermi level is shifted to zero.



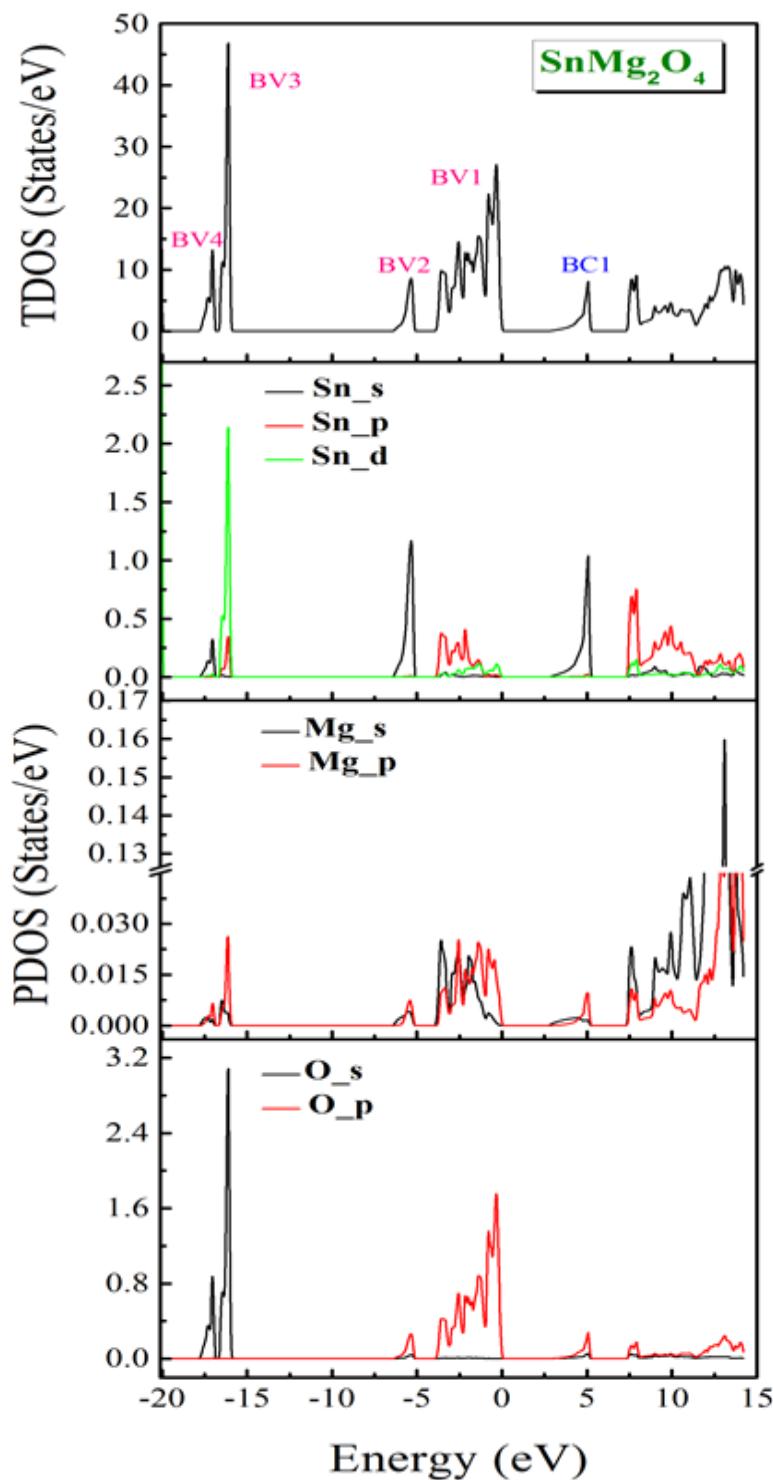
**Figure 4.4:** Electronic band structure of the cubic spinel  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  along the high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated using the LDA and GGA-EV. The Fermi level is shifted to zero.

## 2.4 كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية للمركبات

لتوضيح طبيعة شرائط الطاقة الإلكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية (PDOS: *Partial density of states*) و الجزئية (TDOS: *Total density of states*) للمركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  . تبين الاشكال 5.4، 6.4 و 7.4 كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمواد السبيئنالية  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  . GGA-EV الترتيب، باستعمال تقرير ال يمكن تقسيم شرائط التكافؤ إلى أربعة مناطق وهي  $\text{BV}_1$  ،  $\text{BV}_2$  ،  $\text{BV}_3$  و  $\text{BV}_4$  ، حيث هي المنطقة الأخفض طاقة. تميز البنيات الثلاث  $\text{BV}_2$  ،  $\text{BV}_3$  و  $\text{BV}_4$  بضيق عرضها مقارنة مع البنية  $\text{BV}_1$ . تتمرکز البنية  $\text{BV}_4$  عند  $-17.25 \text{ eV}$  ،  $-18.05 \text{ eV}$  و  $-17.53 \text{ eV}$  من أجل  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ، على الترتيب، وهي تتشكل من مساهمة الحالات الإلكترونية  $\text{Sn}-5s$  و  $\text{O}-2s$  للمركبات الثلاثة مع مشاركة ضعيفة للحالات  $\text{Zn}-3p$  في حالة المركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و الحالات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  في حالة المركب  $\text{Zn}-3d$  تتمرکز المنطقة  $\text{BV}_3$  عند  $-16.5 \text{ eV}$  ،  $-17.30 \text{ eV}$  و  $-16.85 \text{ eV}$  من أجل  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ، على الترتيب، وهي تتشكل من مساهمة الحالات الإلكترونية  $\text{Sn}-4d$  و  $\text{O}-2s$  للمركبات الثلاثة مع مشاركة ضعيفة للحالات  $\text{Mg}-2p$  و  $\text{Sn}-5p$  في حالة المركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و الحالات  $\text{Zn}-3d$  و  $\text{Sn}-5p$  في حالة المركب  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{Cd}-4d$  في حالة المركب  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  . يفصل بين المنطقة  $\text{BV}_3$  و المنطقة الثانية  $\text{BV}_2$  مانع طاقة مساويا تقريرا ل  $9.46 \text{ eV}$  و  $9.04 \text{ eV}$  و  $9.69 \text{ eV}$  الثانية  $\text{BV}_2$  عند  $-5.44 \text{ eV}$  ،  $-6.45 \text{ eV}$  و  $-6.01 \text{ eV}$  من أجل  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  على الترتيب. تتشكل المنطقة  $\text{BV}_2$  في حالة المركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  من الحالات الإلكترونية  $\text{Sn}-5s$  مع مشاركة ضعيفة للحالات  $\text{Mg}-2p$  أما في حالة المركبين  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  فتشكل من مساهمة الحالات  $\text{Zn}-3d$  و  $\text{Cd}-4d$  ، على الترتيب. يفصل بين المنطقة الثانية و المنطقة الأولى  $\text{BV}_1$  مانع طاقة مساويا تقريرا  $0.91 \text{ eV}$  ،  $1.37 \text{ eV}$  و  $0.69 \text{ eV}$  من أجل  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ، على الترتيب. تمتد المنطقة الأخيرة  $\text{BV}_1$  من  $-3.83 \text{ eV}$  ،  $-5.44 \text{ eV}$  و  $-4.06 \text{ eV}$  إلى مستوى فارمي في المركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  . أما في  $\text{O}-2p$  مع مشاركة ضعيفة للحالات  $\text{Mg}-3s+2p$  و  $\text{Sn}-5p$  في المركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  . فتشكل هذه المنطقة من الحالات الإلكترونات  $\text{Zn}-3d$  ( $\text{Cd}-4d$ )  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  مع مساهمة  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  )

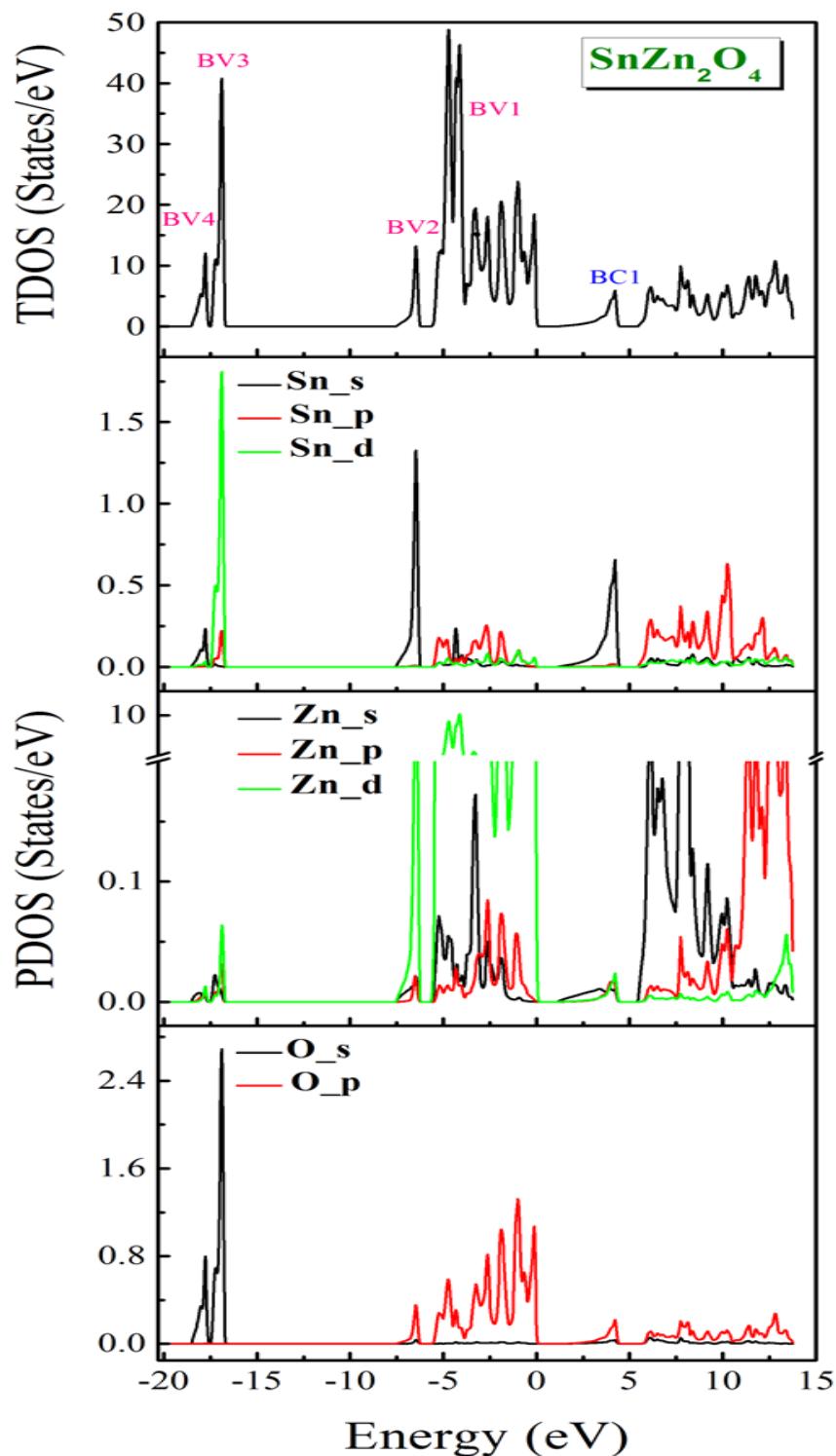
ضعيفة للحالات  $O-2p$  و  $Zn-2p$  و  $Cd-3p$  ( $Zn-2s$ ) و  $Sn-2p$ . تتشكل أخفض منطقة في شرائط النقل من الحالات الإلكترونية  $Sn-5s$  مع مشاركة ضعيفة للحالات  $Mg-2p$  في حالة المركب  $SnMg_2O_4$  و الحالات  $Cd-4d$  و الحالات  $SnZn_2O_4$  في حالة المركب  $.SnCd_2O_4$ .

يلاحظ تناقص قيمة مانع الطاقة عند تعويض الذرة  $Zn$  بالذرة  $Mg$  ثم تعويض الذرة  $Zn$  بالذرة  $Cd$  في سلسلة المركبات  $SnB_2O_4$  حيث ( $B = Mg, Zn, Cd$ ). لقد سبق وأن بين أن التهجين  $p-d$  عند النقطة  $\Gamma$  يدفع أعلى شريط التكافؤ نحو الأسفل دون التأثير على قعر شريط النقل. و عليه تختفي قيمة مانع الطاقة الأساسية المباشرة  $\Gamma-\Gamma$  [7-3]. إذن يرجع تناقص مانع الطاقة عند المرور من المركب  $SnMg_2O_4$  إلى المركب  $SnZn_2O_4$  ثم من المركب  $SnZn_2O_4$  إلى المركب  $.SnCd_2O_4$  لحضور الحالات  $3d$  و  $4d$  في الترتيب.

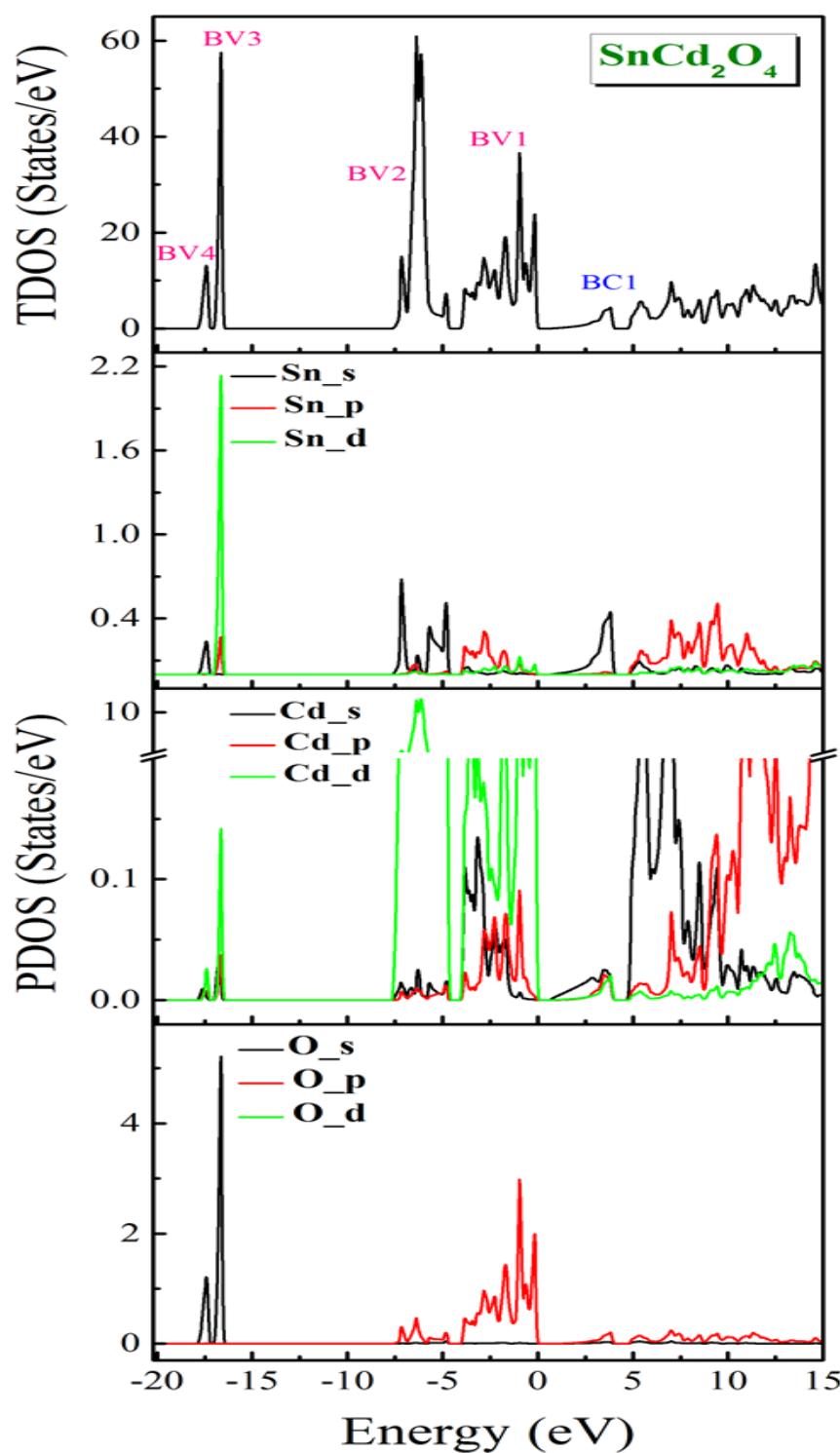


**Figure 4.5:** Site and angular momentum decomposed DOS for the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .

The Fermi level is set to zero.



**Figure 4.6:** Site and angular momentum decomposed DOS for the cubic spinel SnZn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The Fermi level is set to zero.



**Figure 4.7:** Site and angular momentum decomposed DOS for the cubic spinel  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The Fermi level is set to zero.

### 3.4 دراسة الكتلة الفعالة للإلكترونات والثقوب

تعرف الكتلة الفعالة بممتد من الدرجة الثانية حيث تحدد عناصره  $m_{ij}^*$  من المشتقة الثانية للطاقة  $E$

بالنسبة لشعاع الموجة  $\vec{k}$ :

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{i,j} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$$

حيث  $\hbar$  يمثل ثابت بلانك المختصر. من أجل الإلكترون الحر، تكون الكتلة الفعالة ثابتة و مساوية للكتلة الحقيقية للإلكترون  $m_0$ . بالقرب من أعلى نقطة في شريط التكافؤ وبالقرب من أدنى نقطة في شريط النقل

يمكن تمثيل تشتت الطاقة بعبارة من الدرجة الثانية من الشكل:  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$  و حيث تمثل الكتلة الفعالة و هي

في هذه الحالة مقدار سلمي. إذن يمكن حساب الكتلة الفعالة للإلكترونات ( $m_e^*$ ) و للثقوب ( $m_h^*$ ) من ملائمة

تشتت الطاقة في اسفل شريط النقل و قمة شريط التكافؤ بالعبارة  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ . كلما كان شريط الطاقة مستويا

كلما كانت الكتلة الفعالة كبيرة. يعرض الجدول 2.4 الكتلة الفعالة للإلكترونات و الثقوب في قمة شريط التكافؤ و أسفل شريط النقل عند النقطة  $\Gamma$  في اتجاهي  $X$  و  $L$  للمركبات الثلاثة  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و

$\text{SnCd}_2\text{O}_4$  باستعمال تقريب ال GGA-EV مقارنة مع نتائج الحسابات السابقة [2]. نلاحظ أن قيمة

الكتلة الفعالة للإلكترونات أكبر من تلك الموجودة في المرجع [2] يبين الجدول 2.4 أن الكتلة الفعالة للثقوب  $m_h^*$  جد كبيرة مقارنة مع الكتلة الفعالة للإلكترونات  $m_e^*$  و ذلك يعكس انتباخية قمة شريط التكافؤ.

مقارنة بأسفل شريط النقل. نستنتج من هذا أن مساهمة الإلكترونات في الناقلة الكهربائية ستكون أعلى بكثير من مساهمة الثقوب. و أن الكتلة الفعالة للإلكترونات في المركب  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  أصغر من تلك في

المركب  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و هي أصغر من تلك في المركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ، و عليه فإن حركة الإلكترونات في

$\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ستكون أسرع مقارنة بحركتها في  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . نلاحظ كذلك من الجدول 2.4

اختلاف قيم الكتلة الفعالة المحسوبة وفق الاتجاه  $X-\Gamma$  عن تلك المحسوبة وفق الاتجاه  $L-\Gamma$  مما يدل على

عدم تماثل المنافي بالنسبة لهذه الخاصية.

**Table 4.2:** Calculated effective masses of the electron ( $m_e^*$ ), the heavy hole ( $m_{hh}^*$ ) and the light hole ( $m_{lh}^*$ ) (in units of free electron mass  $m_0$ ) for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds, using the GGA-EV method, compared with previous results.

Mass effective	$\text{SnMg}_2\text{O}_4$		$\text{SnZn}_2\text{O}_4$		$\text{SnCd}_2\text{O}_4$	
	Present		Present	Others	Present	Others
$(m_e^*/m_0)_{\Gamma-X}$	0.35		0.23	0.188 <sup>a</sup>	0.20	0.141 <sup>a</sup>
$(m_e^*/m_0)_{\Gamma-L}$	0.37		0.25	-	0.22	-
$(m_{hh}^*/m_0)_{\Gamma-X}$	2.62		14.87	-	32.44	-
$(m_{hh}^*/m_0)_{\Gamma-L}$	6.83		2.82	-	2.40	-
$(m_{lh}^*/m_0)_{\Gamma-X}$	0.46		1.44	-	1.11	-
$(m_{lh}^*/m_0)_{\Gamma-L}$	0.39		1.24	-	0.68	-

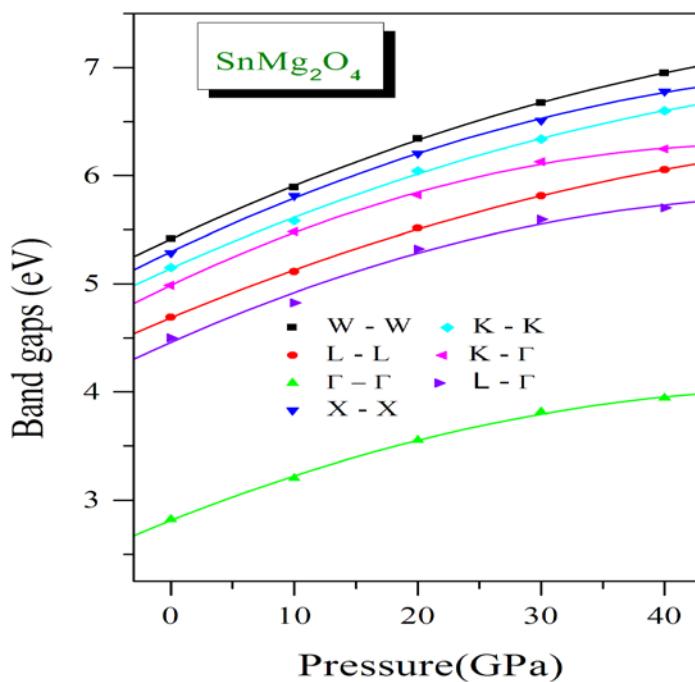
<sup>a</sup> Ref. [2] (FP-LAPW; LDA).

#### 4.4 دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على موانع الطاقة

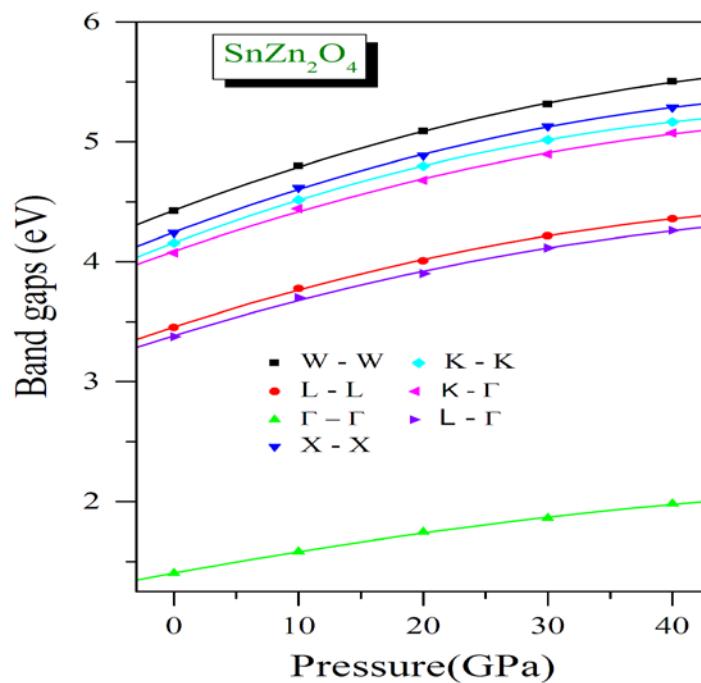
يؤدي تطبيق ضغط هيدروستاتيكي على مركب ما إلى تغيير المسافات الفاصلة بين الذرات. يؤدي تغيير المسافة الفاصلة بين الذرات إلى تغيير في توزيع الشحنات داخل الروابط الكيميائية، وينتج عن هذا تغيير قيم موانع الطاقة المباشرة وغير المباشرة وعرض أعلى شريط التكافؤ (UVBW). تبين الأشكال 4.4 و 10.4 تغير الطاقات الممنوعة المباشرة ( $\Gamma-\Gamma$ ,  $L-L$ ,  $X-X$ ,  $K-K$ ,  $W-W$ ) و الغير مباشرة ( $K-\Gamma$ ,  $L-\Gamma$ ) مع الضغط الهيدروستاتيكي للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  في مجال ضغط من 0 GPa إلى 30 GPa. لقد تمت ملائمة تغيرات شرائط الطاقة  $E_g$  مع الضغط الهيدروستاتيكي  $P$  بكثير حدود من الدرجة الثانية من الشكل:  $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2$  حيث  $E_g(0)$  الطاقة الممنوعة عند  $P=0$  و  $\alpha$  و  $\beta$  هي ثوابت تزداد مع تزايد الضغط.

**Table 4.3:** Calculated first- and second-order pressure derivatives for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds, using the GGA-EV method.  $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2$ ,  $E_g$  in eV,  $\alpha$  in  $10^{-2}$  eV (GPa) $^{-1}$ ,  $\beta$  in  $10^{-4}$  eV (GPa) $^{-2}$  and UVBW is the upper valence band width in eV

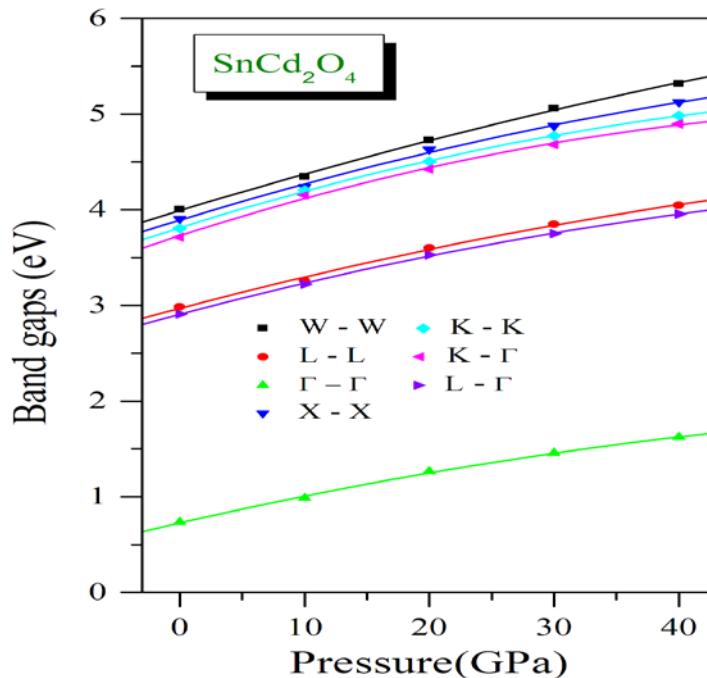
		K- $\Gamma$	L- $\Gamma$	$\Gamma$ - $\Gamma$	L-L	X-X	K-K	W-W	UVBW
$\text{SnMg}_2\text{O}_4$	$\alpha$	5.42	5.06	4.54	4.740	5.40	5.08	5.31	2.30
	$\beta$	-5.64	-4.72	-4.22	-3.30	-4.29	-3.58	-3.65	-2.96
$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	$\alpha$	3.59	3.17	1.900	3.36	3.89	3.90	3.92	1.78
	$\beta$	-2.86	-2.47	-1.170	-2.78	-3.23	-3.45	-3.15	-2.10
$\text{SnCd}_2\text{O}_4$	$\alpha$	4.22	3.47	2.97	3.44	3.99	4.09	3.97	1.54
	$\beta$	-3.32	-2.13	-1.82	-1.83	-2.27	-2.94	-1.56	-2.17



**Figure 4.8:** Pressure dependence of direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ , L-L, X-X, K-K, W-W) and indirect (K- $\Gamma$ , L- $\Gamma$ ) energy band gaps for the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ . The solid lines represent the quadratic fit function.



**Figure 4.9:** Pressure dependence of direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ , L-L, X-X, K-K, W-W) and indirect (K- $\Gamma$ , L- $\Gamma$ ) energy band gaps for the cubic spinel  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . The solid lines represent the quadratic fit function.



**Figure 4.10:** Pressure dependence of direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ , L-L, X-X, K-K, W-W) and indirect (K- $\Gamma$ , L- $\Gamma$ ) energy band gaps for the cubic spinel  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The solid lines represent the quadratic fit function.

**المراجـع**

- [1] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, Physica B 405 (2010) 4079.
- [2] D. Segev, S.H. Wei, Phys. Rev. B 71 (2005) 12529.
- [3] S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandy, J. Phys. Condens. Matter 11 (1999) 3635.
- [4] S.H. Wie, A. Zunger, Phys. Rev. B 37 (1988) 8958.
- [5] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [6] A. Bouhemadou, R. Khenata, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 15 (2007) 787.
- [7] A. Bouhemadou, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 16 (2008) 055007.

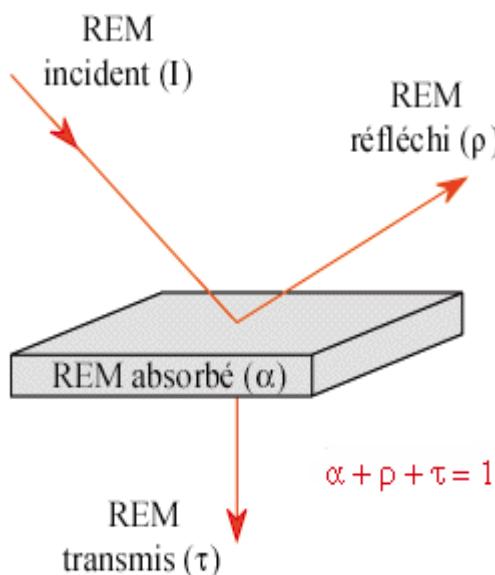
## الفصل الخامس

# الخواص الضوئية

Optical properties

## 1.5 تعاريف

عند سقوط حزمة من الاشعة الكهرومغناطيسية على جسم مادي، يمكن حدوث الظواهر الضوئية التالية المتمثلة في الامتصاص والانعكاس والانكسار والنفاذ (الشكل 1.5)، و يمكننا أن نستمد العديد من المعلومات عن خواص المادة المدرosaة من مانع طاقي وحركة الالكترونات بين شرائطها... بتحليل هذه الظواهر. عند مستويات الطاقة العليا تمتص الفوتونات نتيجة انتقال الالكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط النقل.



**Figure 5.1:**Interactions of electromagnetic radiation with matter-absorption, reflection, transmission.

يمكن معرفة الخواص الضوئية للمادة بمعرفة دالة السماحية  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  ، حيث الجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$  يميز امتصاص المادة للضوء أما الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  فهو يميز انتشار الضوء داخل المادة. يحسب الجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$  نظريا باستعمال العلاقة [1]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2\omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} \left| \langle kn | P | kn' \rangle \right|^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (5.1)$$

حيث  $\hbar$  هو ثابت بلانك،  $\omega$  تمثل تواتر الفوتون الساقط،  $\hbar\omega$  هي طاقة الفوتون الساقط،  $\langle kn | P | kn' \rangle$  تمثل عناصر المصفوفة لعزوم ثنائي القطب،  $kn$  و  $kn'$  هما الحالة الابتدائية و النهائية على التوالي،  $f(kn)$  هي دالة توزيع فارمي،  $E_{nk}$  هي الدالة الذاتية ذات القيمة الذاتية  $|kn\rangle$

$\left| \langle kn | P | kn' \rangle \right|^2 f(kn) (1 - f(kn'))$  يمثل احتمالية الانتقال من الحالات  $kn$  لشريط التكافؤ نحو الحالات

$kn'$  لشريط النقل و  $\delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega)$  هي دالة ديراك.

يحسب الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  من الجزء التخييلي  $\epsilon_2(\omega)$  باستعمال علاقة كرامر- كرونيغ

[3, 2] (Kramers – Kronig)

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5.2)$$

حيث  $P$  هي القيمة الأساسية لتكامل كوشي.

بمعرفة دالة السماحية  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  يمكن حساب بقية الثوابت الضوئية مثل ثابت الانعكاسية  $R(\omega)$ ، معامل الانكسار  $n(\omega)$ ، معامل الخمود  $k(\omega)$ ، دالة ضياع الطاقة الإلكترونية  $L(\omega)$  و معامل الامتصاص  $\alpha(\omega)$  باستعمال العلاقات التالية:

$$R(\omega) = \left| \frac{\epsilon(\omega)^{0.5} - 1}{\epsilon(\omega)^{0.5} + 1} \right|^2 \quad (5.3)$$

$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (5.4)$$

$$k(\omega) = \left[ -\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (5.5)$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \right| \quad (5.6)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega) \cdot \omega}{c \cdot n} \quad (5.7)$$

عند التواتر  $\omega = 0$  نتحصل على العلاقة التالية:

$$n(0) = \epsilon^{1/2}(0) \quad (5.8)$$

يتطلب حساب الخواص الضوئية ادخال عدد كبير من النقاط  $k$  في منطقة بريلوان. لقد تمت حسابات الخواص الضوئية باستعمال 3500 نقطة  $k$  في منطقة بريلوان الأولى، التي توافق 120 نقطة خاصة في منطقة بريلوان. لقد استعملنا معامل توسيع (brodening coefficient) مساوياً 0.02.

## 2.5 مناقشة النتائج

## 1.2.5 دالة السماحية

يعطي الشكل 2.5 أطيف الجزء التخيلي ( $\epsilon_2(\omega)$ ) لدالة السماحية للمركبات،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  طيف ( $\epsilon_2(\omega)$ ) أن عتبة الامتصاص الأساسي الناتجة عن الانتقال الضوئي المباشر بين أعلى نقطة في شريط التكافؤ و أدنى نقطة في شريط النقل ( $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$ ) تبدأ عند الطاقة 2.55 eV في المركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ، 0.90 eV في المركب  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و 0.85 eV في المركب  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . تتبع عتبة الامتصاص هذه النقطة بثلاث ذروات مركزة في 6.35 eV ، 8.47 eV و 9.83 eV من أجل  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ، 3.50 eV ، 4.52 eV و 8.76 eV من أجل  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و 4.05 eV ، 7.32 eV و 8.62 eV من أجل  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . و يكون الامتصاص أعظمي عند الذروات الرئيسية ذات الطاقة 9.83 eV ، 8.76 eV و 8.62 eV من أجل المواد  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ، على الترتيب.

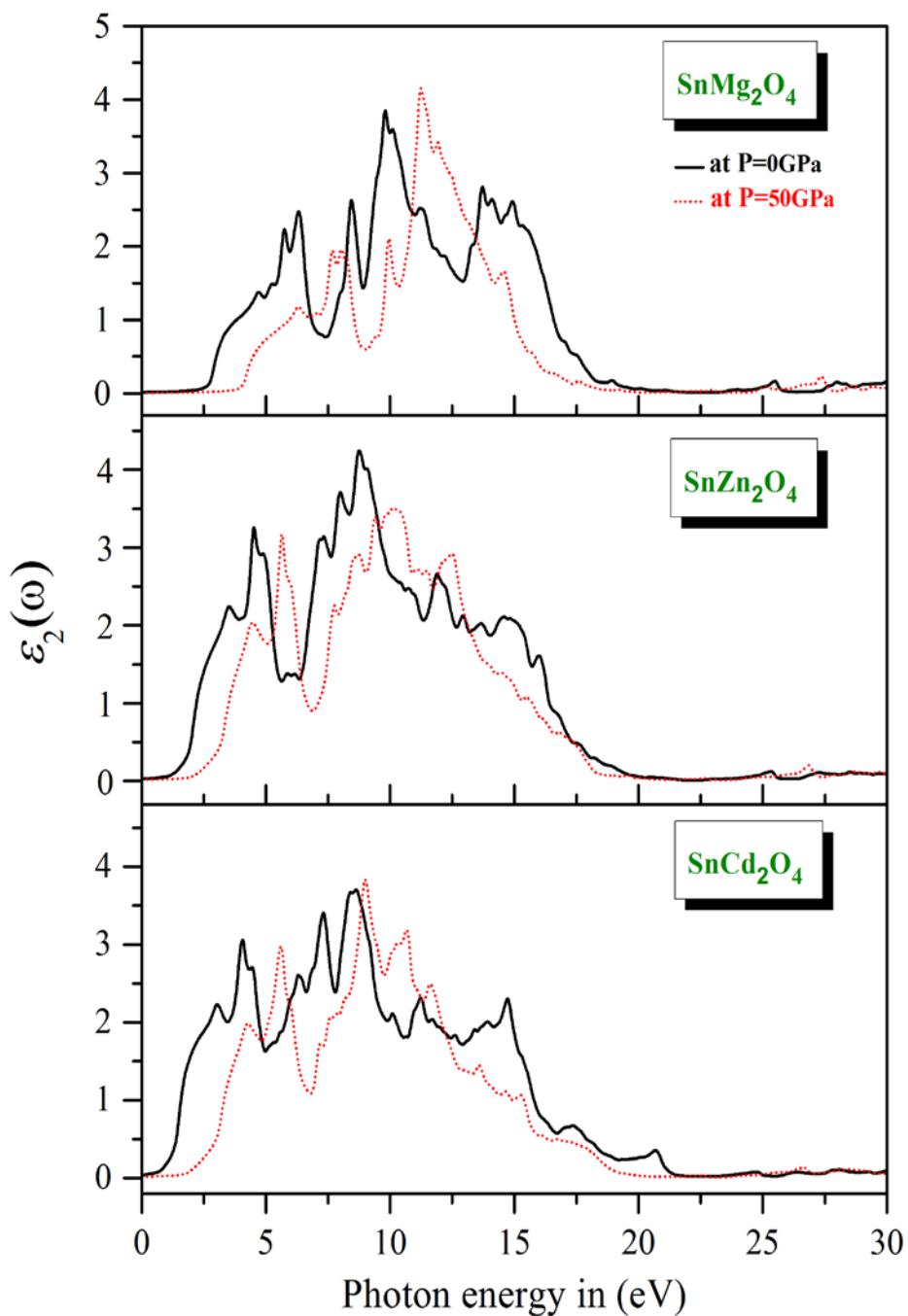
يعطي الشكل 3.5 أطيف الجزء الحقيقي (التشتت) ( $\epsilon_1(\omega)$ ) لدالة السماحية للمركبات،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . نلاحظ انعدام ( $\epsilon_1(\omega)$ ) عند الطاقة 14.85 eV في المركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ، 11.95 eV في المركب  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و 14.65 eV في المركب  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ، مما ينبيء بانعدام الانشار عند هذه الطاقات و ينتج عن ذلك امتصاص أعظمي. يعطي الجدول 1.5 قيم ثابت العزل الساكن ( $\epsilon_1(0)$ ) للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  التي تم الحصول عليها من طيف ( $\epsilon_1(\omega)$ ) عندما تؤول  $\omega$  إلى الصفر ( $\omega \rightarrow 0$ ). وجدنا أن قيم ( $\epsilon_1(0) = \epsilon_1(\omega \rightarrow 0)$ ) تزايده عند المرور من المركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  إلى المركب  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و منه إلى المركب  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ، أي أن ( $\epsilon_1(0)$ ) تزايده مع تناقص قيمة مانع الطاقة للمركب. يمكن تفسير اتجاه التغير هذا باستعمال نموذج بان (Penn) المعطى بالعلاقة [4]:

$$\epsilon_1(0) \text{ الذي يبين أن } (\epsilon_1(0)) \text{ متناسب عكسيًا مع مانع الطاقة } E_g : \epsilon_1(0) \approx 1 + \left( \frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2$$

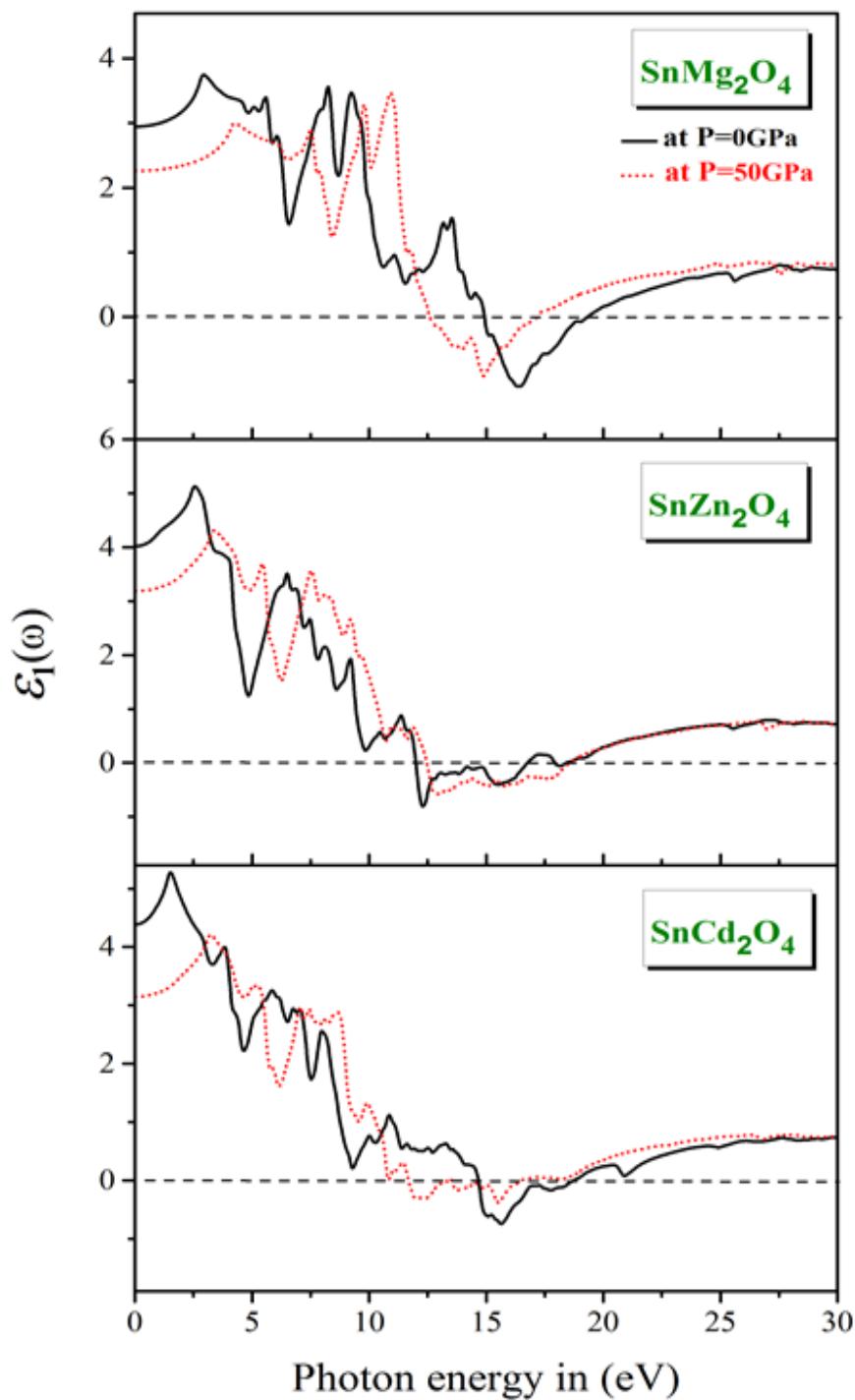
**Table 5.1:** Calculated static dielectric constant  $\epsilon_1(0)$ , static refractive index  $n(0)$ , first energy for which dispersion is null  $\{E(n = 1)\}$  and pressure coefficient of refractive index  $n(0)$  of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . Energy values are in eV,  $\epsilon_1(0)$  and  $n(0)$  are dimension less.

Systems	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$E(n = 1)$	$\frac{1}{n_0} \frac{dn}{dp} (10^{-5} (\text{GPa})^{-1})$
$\text{SnMg}_2\text{O}_4$	2.990	1.720	15.13	-3.889
$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	4.042	2.020	12.19	-4.170
$\text{SnCd}_2\text{O}_4$	4.382	2.090	14.77	-4.240

من أجل تحديد أصل منشأ مختلف ذروات (قمم) طيف الجزء التخيلي ( $\omega_2$ ) لدالة السماحية فمثا بتفكيك هذا الطيف إلى المساهمات الفردية لكل زوج؛ أي مساهمة كل إنتقال إلكتروني من شريط التكافؤ إلى شريط النقل ( $C_i \rightarrow V_j$ ) و رسم بنية شرائط الانتقال (من شريط التكافؤ إلى شريط النقل) أي طاقة الانتقال  $E(k) = E_{C_j}(k) - E_{V_i}(k)$  (الرسومات مبينة في الأشكال 4.5 - 6.5). تسمح هذه التقنية بتحديد الشرائط التي تساهم بشكل رئيسي في تشكيل الذروات وموقع الحالات الإلكترونية المشاركة في منطقة بريلوان (أنظر مرجع [5] و المراجع المذكورة داخله). تعطى موقع الذروات مع تحديد الانتقالات الإلكترونية ذات المساهمة الفعالة و مواقعها في منطقة بريلوان الأولى للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  في الجداول 2.5، 3.5 و 4.5، على الترتيب. إن الاختلاف في بنية الأطيف الضوئية للمركبات المدرستة راجع لاختلاف في بنية شرائط الطاقة. المساهمة الرئيسية في تشكيل الأطيف الضوئية ترجع إلى الانتقالات بين أعلى نقطة في شريط التكافؤ إلى أدنى نقطة في شريط النقل. تمثل النقطة الأولى  $E_0$  في طيف ( $\omega_2$ ) عتبة الامتصاص الضوئي ، الناتجة من الانتقالات بين أعلى نقطة في شريط التكافؤ  $V_i$  و أدنى نقطة في شريط النقل  $C_j$  (الانتقالات من  $V_1 \rightarrow C_1$  ،  $V_2 \rightarrow C_2$  و  $V_3 \rightarrow C_1$  للمركبات الثلاثة المدرستة. و هذه النقطة الحرجية متعددة بعدة بنيات  $E_i$  حيث تبين الجداول 2.5، 3.5 و 4.5 أصل منشأها).



**Figure 5.2:** Calculated imaginary part of the dielectric function for the cubic spinels:  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  at zero pressure and at 50 GPa.



**Figure 5.3:** Calculated real part of the dielectric function for the cubic spinel:  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  at zero pressure and at 50 GPa.

**Table 5.2:** Peak positions of the  $\varepsilon_2(\omega)$  together with the dominant interband transition contributions to every peak and their location in the Brillouin zone for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .

Optical structures		Dominant interband transition contributions		
Structure	Peak position	Transition	Region	Energy (eV)
$E_0$	2.82	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ - $\Gamma$	2.82
		(V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ - $\Gamma$	
		(V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ - $\Gamma$	
$E_1$	4.73	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> )	L- $\Gamma$ -X	4.69
		(V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ -X	4.78
		(V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> )	L- $\Gamma$ -X	4.66
$E_2$	5.28	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, W-K	5.40
		(V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	5.22
		(V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> )	$\Gamma$ -X, W-K	5.44
		(V <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X-W-K	5.32
$E_3$	5.78	(V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	5.52
		(V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> )	W, $\Gamma$ -X, W	5.43
$E_4$	6.35	(V <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	6.24
		(V <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, W-K	6.46
$E_5$	8.47	(V <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	L- $\Gamma$ -X	7.94
		(V <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X	7.86
		(V <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X, W-K	7.77
$E_6$	9.83	(V <sub>13</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X-W-K	9.51
		(V <sub>13</sub> -C <sub>5</sub> )	L- $\Gamma$ -X	9.36
		(V <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X-W-K	9.23, 9.36, 9.45

$E_7$	10.12	(V <sub>8</sub> -C <sub>2</sub> ) (V <sub>9</sub> -C <sub>2</sub> ) (V <sub>12</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>13</sub> -C <sub>5</sub> ) (V <sub>14</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X W-L- $\Gamma$ -X W-L, $\Gamma$ -X, W-K W-L, X-W-K W-L, X-W-K	10.44 10.35, 10.51 10.94 10.54, 10.63 10.38
$E_8$	11.20	(V <sub>10</sub> -C <sub>3</sub> ) (V <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>12</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>12</sub> -C <sub>5</sub> ) (V <sub>14</sub> -C <sub>6</sub> ) (V <sub>14</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X-W-K W-L- $\Gamma$ -X-W-K W-L, $\Gamma$ -X W-L- $\Gamma$ , X-W W-L- $\Gamma$ , W-K W-L- $\Gamma$ -X	11.03, 11.22 11.30, 11.57 11.00 11.43, 11.55 11.03, 11.08 10.90, 11.36
$E_9$	12.20	(V <sub>8</sub> -C <sub>3</sub> ) (V <sub>10</sub> -C <sub>5</sub> ) (V <sub>12</sub> -C <sub>5</sub> ) (V <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> )	W-L, X-W-K W-L, $\Gamma$ -X W-L, X-W-K W-L- $\Gamma$ -X, W-K	12.83 11.88, 12.11 11.90 12.12, 12.45
$E_{10}$	13.71	(V <sub>8</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> ) (V <sub>9</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>11</sub> -C <sub>8</sub> ) (V <sub>11</sub> -C <sub>9</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X W-L- $\Gamma$ -X-W W-L- $\Gamma$ -X-W-K W-L, $\Gamma$ -X-W-K W-L, $\Gamma$ -X-W-K	13.33, 13.48 13.25 13.27 13.98 13.89
$E_{11}$	14.60	(V <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> )	L- $\Gamma$ -X-W	14.61
$E_{12}$	14.90	(V <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> ) (V <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X W-L- $\Gamma$	14.96, 15, 15.06 14.89, 14.94

**Table 5.3:** Peak positions of the  $\varepsilon_2(\omega)$  together with the dominant interband transition contributions to every peak and their location in the Brillouin zone for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .

Optical structures		Dominant interband transition contributions		
Structure	Peak position	Transition	Region	Energy (eV)
$E_0$	1.20	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ - $\Gamma$	1.20
		(V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ - $\Gamma$	
		(V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ - $\Gamma$	
$E_1$	3.50	(V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	3.45
		(V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	3.48
$E_2$	4.52	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X-W	4.74
		(V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	4.36, 4.29
		(V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, W-K	4.47
		(V <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X-W-K	4.34
		(V <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	4.50, 4.59
$E_3$	4.87	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, X-W	4.74
		(V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, X-W-K	4.92
		(V <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, W-K	5.00
		(V <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	4.94, 5.03
$E_4$	5.86	(V <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	5.76
$E_5$	6.15	(V <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X	6.37
		(V <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X-W	6.50
		(V <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X-W-K	6.09, 6.15, 6.17
$E_6$	7.17	(V <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X-W-K	7.45
		(V <sub>13</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X	7.33
		(V <sub>13</sub> -C <sub>4</sub> )	L- $\Gamma$ -X	7.47

$E_7$	7.33	(V <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>12</sub> -C <sub>3</sub> ) (V <sub>13</sub> -C <sub>3</sub> ) (V <sub>13</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L-Γ-X-W-K W-L-Γ-X, W-K W-L-Γ-X W-L-Γ-X-W-K	7.45, 7.60 7.58 7.33 7.62, 7.74, 7.83
$E_8$	7.99	(V <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>10</sub> -C <sub>5</sub> ) (V <sub>12</sub> -C <sub>3</sub> ) (V <sub>12</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>13</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L-Γ L-Γ-X L-Γ-X-W W-L-Γ-X-W-K W-L-Γ-X-W-K	8.18 8.18 7.87 8.14, 8.23, 8.34 8.09
$E_9$	8.76	(V <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> ) (V <sub>10</sub> -C <sub>5</sub> ) (V <sub>10</sub> -C <sub>7</sub> )	L-Γ-X W-L, X-W-K W-L-Γ-X	8.69 8.93 8.56, 8.60, 8.66
$E_{10}$	9.06	(V <sub>8</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> ) (V <sub>9</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>10</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L-Γ-X, W-K W-L-Γ-X-W W-L-Γ-X-W-K W-L, Γ-X-W-K	9.37, 9.42 9.20, 9.89 8.86, 9.09, 9.12 9.07, 9.14
$E_{11}$	10.75	(V <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>9</sub> -C <sub>7</sub> ) (V <sub>9</sub> -C <sub>8</sub> ) (V <sub>9</sub> -C <sub>9</sub> ) (V <sub>11</sub> -C <sub>11</sub> ) (V <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L-Γ-X-W-K W-L-Γ-X-W W-L-Γ-X-W W-L-Γ-X L-Γ-X W-L, Γ-X-W-K	10.24, 10.72, 11 10.24, 10.35 10.35, 10.60 10.94 10.46, 10.76 10.90, 11.05
$E_{12}$	11.88	(V <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> ) (V <sub>9</sub> -C <sub>9</sub> ) (V <sub>11</sub> -C <sub>13</sub> ) (V <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L-Γ W-L, Γ-X-W-K W-L-Γ-X-W-K W-L-Γ-X	11.05, 11.64 11.26, 11.44 11.45, 12.25 12.00, 12.06
$E_{13}$	12.95	(V <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	12.36, 12.58

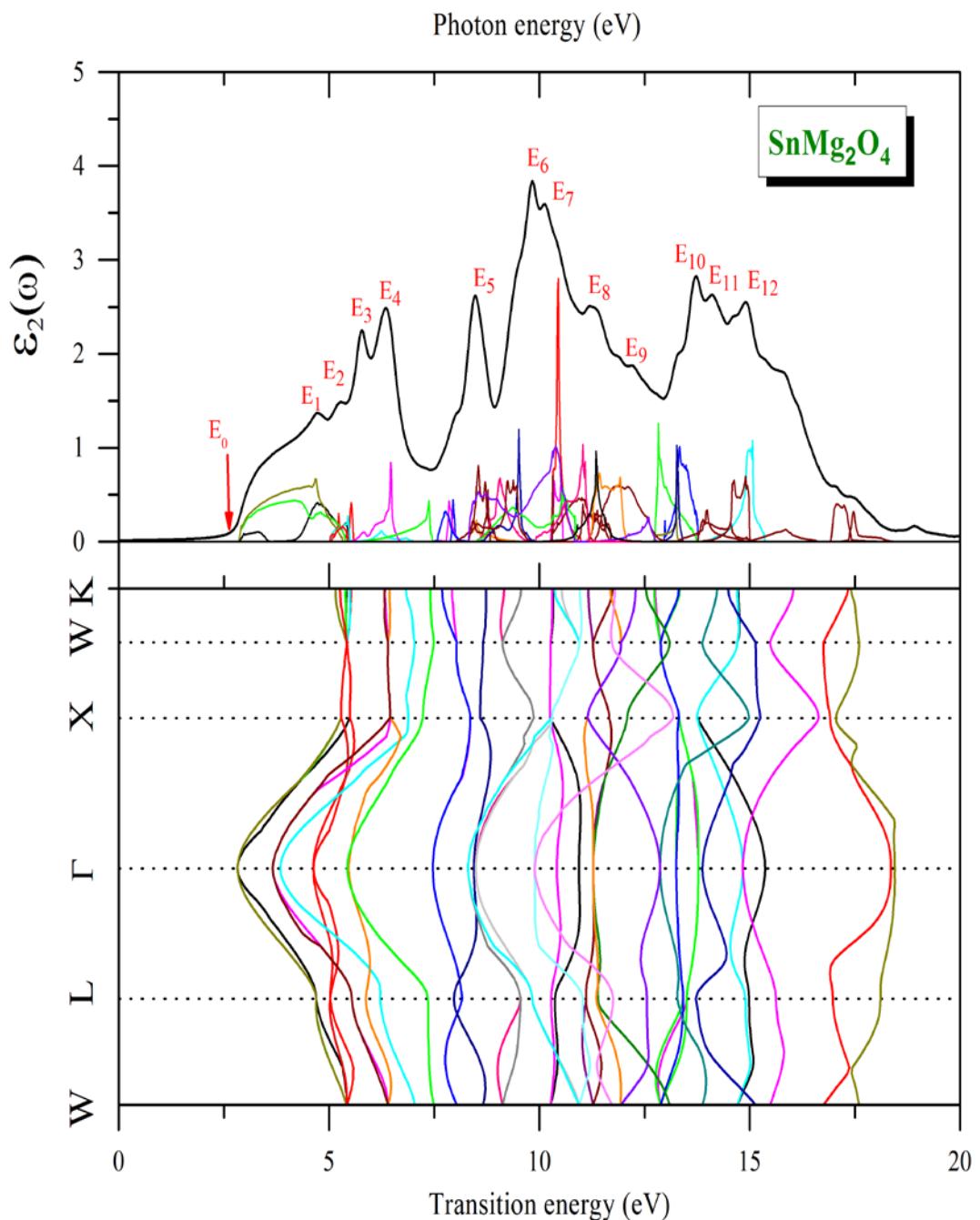
		(V <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	12.30, 12.41
		(V <sub>6</sub> -C <sub>9</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	12.99, 13.07
		(V <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	12.80, 12.93
		(V <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	12.37
		(V <sub>11</sub> -C <sub>15</sub> )	W-L-Γ-X, W-K	12.49
E <sub>14</sub>	13.65	(V <sub>6</sub> -C <sub>9</sub> )	Γ-X-W-K	13.22, 13.50
		(V <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> )	W-L, Γ-X	13.81, 13.99
		(V <sub>9</sub> -C <sub>13</sub> )	L-Γ-X	13.27
E <sub>15</sub>	14.58	(V <sub>6</sub> -C <sub>11</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	14.27, 14.52
E <sub>16</sub>	14.80	(V <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	14.66, 14.80
		(V <sub>6</sub> -C <sub>13</sub> )	L-Γ	15.23
		(V <sub>7</sub> -C <sub>13</sub> )	W-L, X-W-K	14.60
E <sub>17</sub>	16.00	(V <sub>6</sub> -C <sub>13</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	15.70, 16
		(V <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L-Γ-X-W	15.94
		(V <sub>6</sub> -C <sub>15</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	16.22, 16.44
		(V <sub>6</sub> -C <sub>16</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	16.43, 16.72
		(V <sub>6</sub> -C <sub>17</sub> )	W-L, X-W	16.60, 16.70
		(V <sub>7</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L-Γ-X-W	15.26, 15.43

**Table 5.4:** Peak positions of the  $\varepsilon_2(\omega)$  together with the dominant interband transition contributions to every peak and their location in the Brillouin zone for  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

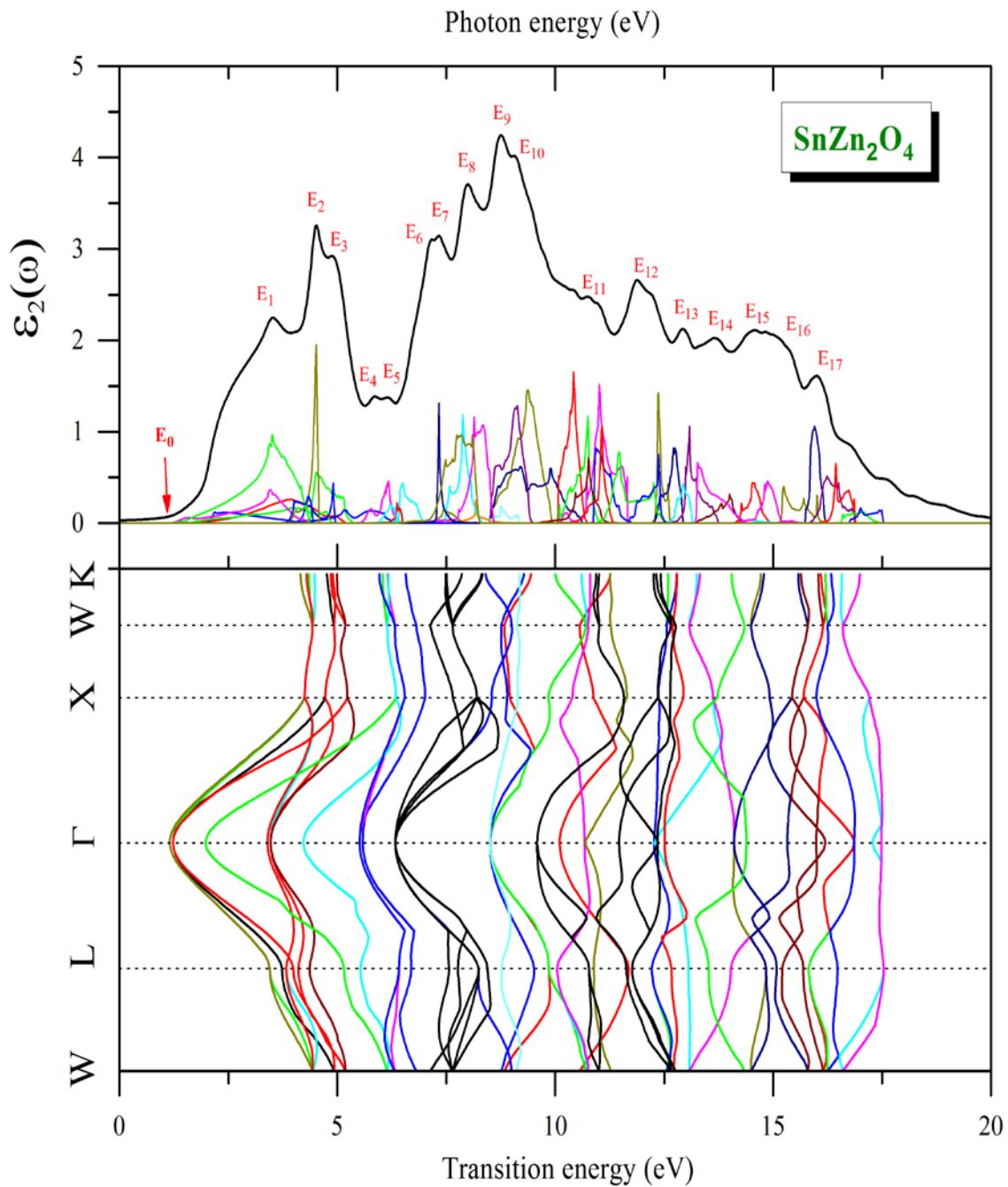
Optical structures		Dominant interband transition contributions		
Structure	Peak position	Transition	Region	Energy (eV)
$E_0$	0.70	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.70
		(V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ - $\Gamma$	
		(V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ - $\Gamma$	
$E_1$	3.04	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	3.44
		(V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	3.004
		(V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X	2.97, 3.04
$E_2$	4.05	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	4.30
		(V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	3.80
		(V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, W-K	4.09
		(V <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X-W-K	3.98
$E_3$	4.45	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	4.30
		(V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	$\Gamma$ -X-W-K	4.50
		(V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	4.11
		(V <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X	4.54
		(V <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	4.56, 4.70
$E_4$	5.55	(V <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X, W-K	5.53, 5.72
$E_5$	6.30	(V <sub>8</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X	5.99
		(V <sub>8</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X	6.77, 6.81
$E_6$	7.31	(V <sub>8</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, W-K	7.40
		(V <sub>8</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X-W-K	7.60
		(V <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, W-K	7.28, 7.36
		(V <sub>9</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X-W-K	7.60, 7.78

$E_7$	8.40	(V <sub>8</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	8.56, 8.71, 8.98
		(V <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> )	L-Γ-X	8.13
		(V <sub>9</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L-Γ-X, W-K	7.91, 8.30
		(V <sub>9</sub> -C <sub>5</sub> )	L-Γ-X	8.42
		(V <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> )	L-Γ	8.55
$E_8$	8.62	(V <sub>8</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	9.05, 9.18
		(V <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> )	L-Γ-X	8.21
		(V <sub>9</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L-Γ-X	8.77, 8.94
		(V <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> )	W-L-Γ-X	8.65, 8.83
$E_9$	10.09	(V <sub>7</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, Γ-X, W-K	10.66, 10.74
		(V <sub>7</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, Γ-X-W-K	10.85, 10.94
		(V <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L, Γ-X	10.05
		(V <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> )	W-L-Γ-X	10.06
		(V <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L-Γ-X	10.46, 10.08
		(V <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	L-Γ-X	10.97
$E_{10}$	11.22	(V <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> )	W-L, X-W	10.95
		(V <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, Γ-X	11.10
		(V <sub>8</sub> -C <sub>8</sub> )	W-L,Γ-X-W	10.94, 11.08
		(V <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	W-L-Γ-X	10.97, 11.11
$E_{11}$	11.67	(V <sub>8</sub> -C <sub>8</sub> )	W-L, X-W	11.35
		(V <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	W-L, Γ-X	11.34, 11.50
$E_{12}$	12.62	(V <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> )	L-Γ-X	12.45, 12.52
		(V <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L-Γ-X	12.80, 12.99
		(V <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> )	L-Γ-X	12.91
		(V <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> )	Γ-X-W	12.30
$E_{13}$	13.41	(V <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L-Γ-X	13.35, 13.57

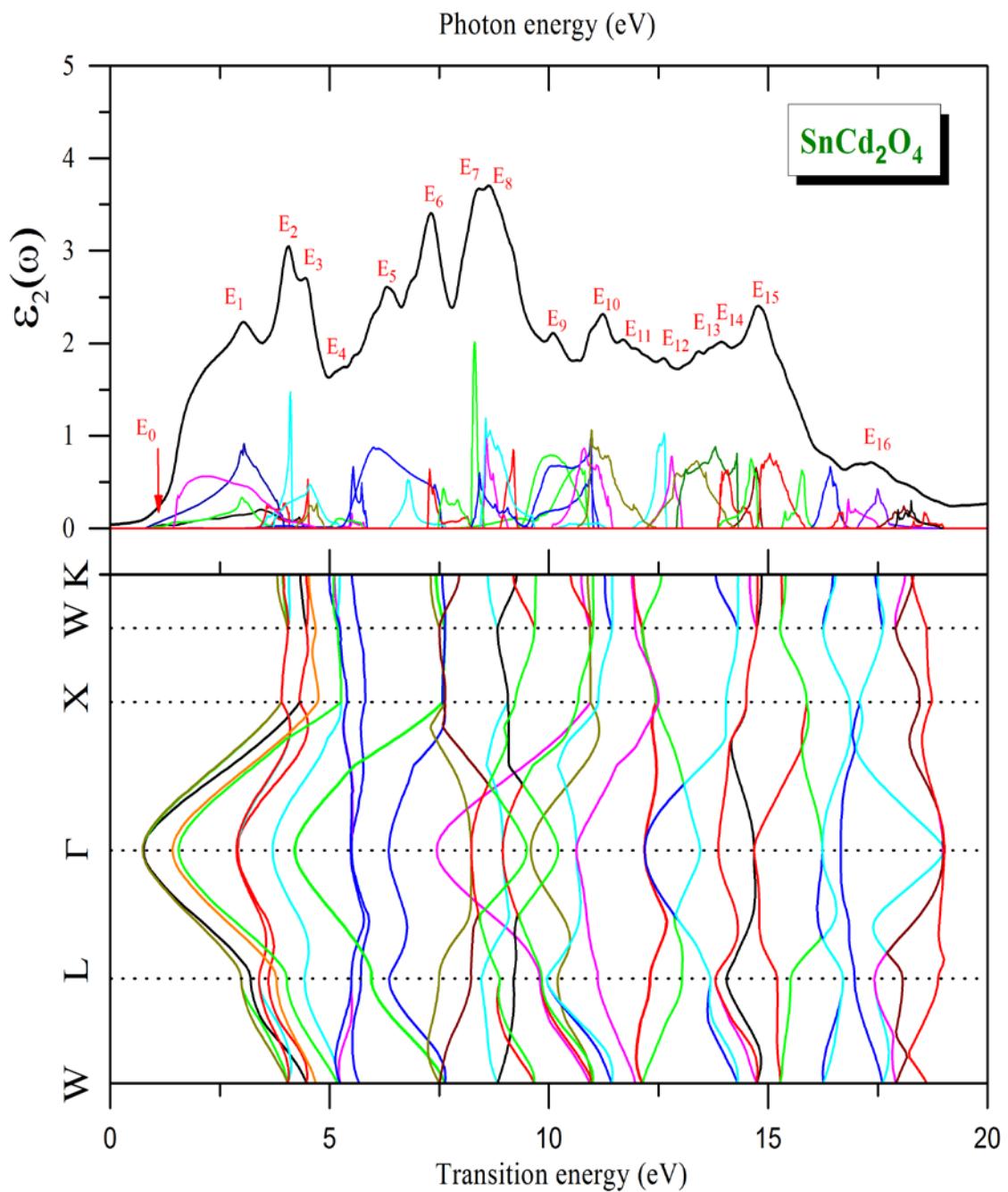
		(V <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> )	L-Γ-X	13.12
<i>E</i> <sub>I4</sub>	13.94	(V <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> )	W-L, Γ-X	13.80
		(V <sub>7</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L-Γ-X	13.86, 13.90
<i>E</i> <sub>I5</sub>	14.76	(V <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	W-L-Γ, X-W-K	14.71, 14.74
		(V <sub>6</sub> -C <sub>9</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	14.93, 15.18
		(V <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	15.38, 15.54
		(V <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> )	W-L, X-W	14.25, 14.29
		(V <sub>7</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, X-W-K	14.47, 14.53
<i>E</i> <sub>I6</sub>	17.34	(V <sub>6</sub> -C <sub>11</sub> )	W-L-Γ-X-W	16.61
		(V <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L-Γ-X-W	16.62, 16.68
		(V <sub>6</sub> -C <sub>13</sub> )	W-L-Γ-X	16.80, 16.98
		(V <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	17.49
		(V <sub>6</sub> -C <sub>15</sub> )	W-L-Γ, X-W-K	17.89, 18.09
		(V <sub>6</sub> -C <sub>16</sub> )	W-L-Γ-X-W-K	17.95, 18.26
		(V <sub>6</sub> -C <sub>17</sub> )	W-L, W-K	18.31



**Figure 5.4:** The decomposition of the imaginary part of the dielectric function into band-to-band contributions (top panel) and the transition energy band structure (down panel) for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .



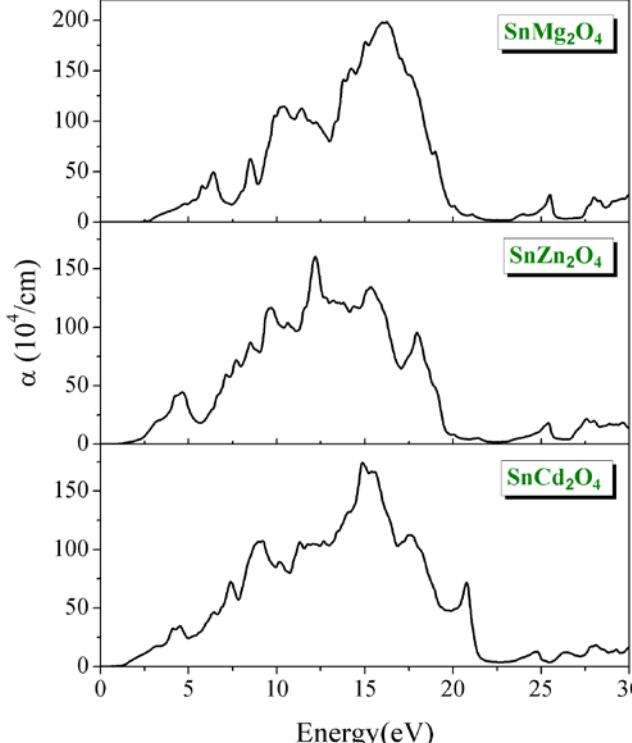
**Figure 5.5:** The decomposition of the imaginary part of the dielectric function into band-to-band contributions (top panel) and the transition energy band structure (down panel) for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .



**Figure 5.6:** The decomposition of the imaginary part of the dielectric function into band-to-band contributions (top panel) and the transition energy band structure (down panel) for  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

2.2.5 معامل الامتصاص *Absorption coefficient*

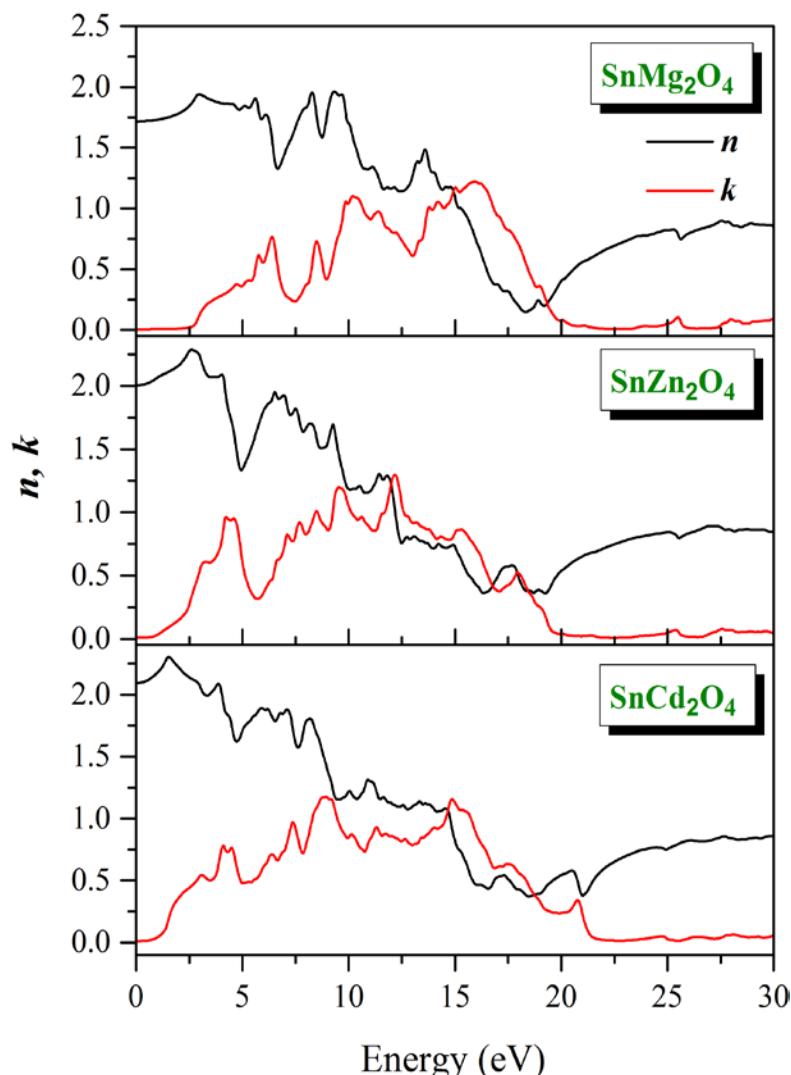
يمثل الشكل 7.5 أطیاف الامتصاص للمواد المدروسة. توافق عتبة الامتصاص التي تبدأ عند 1.40 eV، 1.68 eV، 2.80 eV من أجل  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  على الترتيب، وهي تقابل موانع الطاقة المباشرة  $\Gamma_c - \Gamma_v$ . عتبة الامتصاص سببها الانتقالات الالكترونية المباشرة من الحالات المشغولة  $p - O$  في أعلى شريط التكافؤ نحو الحالات الفارغة  $s - s$  الاكثر مساهمة في أسفل شريط النقل. تحدث الذروة الاولى في طيف الامتصاص عند 5.79 eV في  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ، 4.67 eV في  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و 4.50 eV في  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . تتبع عتبة الامتصاص هذه بثلاث ذروات مركزة في 8.52 eV، 7.41 eV و 10.35 eV في  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و 9.68 eV، 8.50 eV و 7.67 eV في  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و 11.43 eV في  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . تكون هذه المواد شفافة في المنطقة المرئية وممتصة في المنطقة فوق البنفسجية.



**Figure 5.7:** Absorption spectra of the spinel oxides  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  as calculated using the EV-GGA functional.

### 3.2.5 قرينة الانكسار ومعامل الخمود *Refractive index and Extinction coefficient*

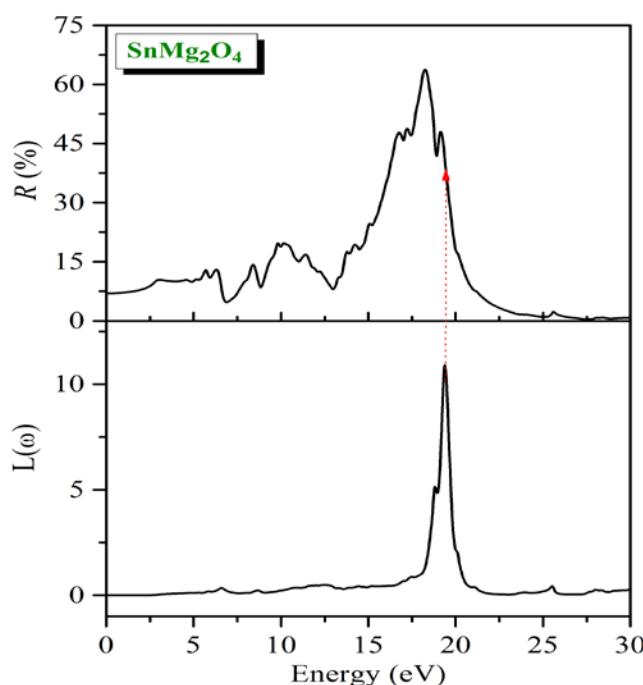
يبين الشكل 8.5 أطيف معامل الانكسار ( $n(\omega)$ ) و معامل الخمود (معامل الانكسار التخيلي) ( $K(\omega)$ ) للمواد المدروسة. تكون قيم معامل الانكسار الساكن ( $n(0)$ ) للمركيبات  $n(\omega)$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  بالجدول 1.5. يتزايد معامل الانكسار ( $n(\omega)$ ) مع تزايد طاقة الفوتونات لتبلغ القيمة 1.96 عند الطاقة 9.30 eV في المركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ، 2.28 عند الطاقة 2.30 eV في المركب  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و 2.64 عند الطاقة 1.53 eV في المركب  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .



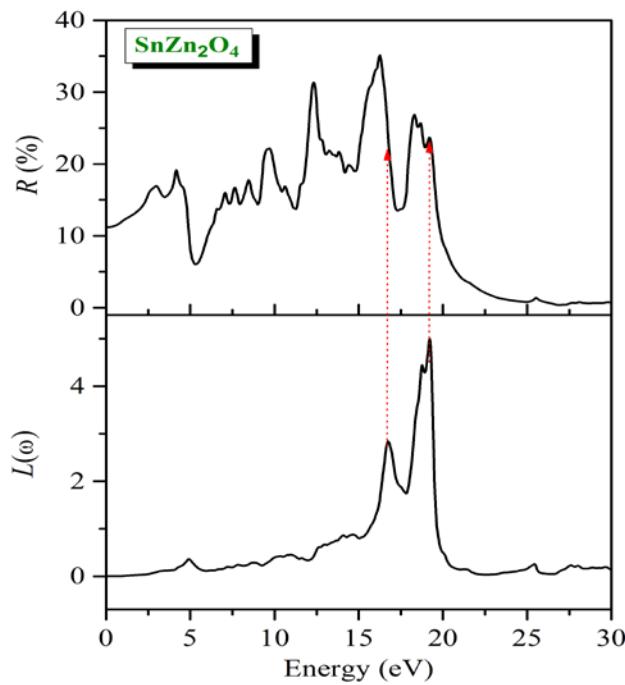
**Figure 5.8:** Refractive index  $n(\omega)$  and extinction coefficient  $K(\omega)$  spectra for the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

#### 4.2.5 طيف الانعكاس ودالة ضياع الطاقة الالكترونية Reflectivity and Energy loss function

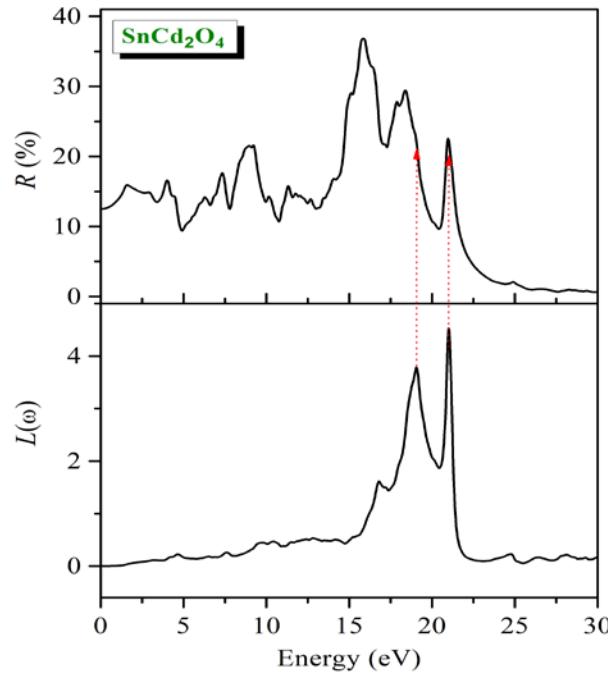
تبين الاشكال 9.5، 10.5 و 11.5 طيف الانعكاس  $R(\omega)$  و دالة ضياع الطاقة الالكترونية  $L(\omega)$  للمركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  على الترتيب. تزايد الانعكاسية (انطلاقاً من القيمة 0 في  $\omega = 0$ ) عند  $\omega = 16.26 \text{ eV}$  في  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $18.26 \text{ eV}$  في  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $19.38 \text{ eV}$  في  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ . حتى تصل إلى 63.68% في  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  عند الطاقة  $18.26 \text{ eV}$ ، 35.26% في  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  عند الطاقة  $16.26 \text{ eV}$  من أجل  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و 36.89% في  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  عند الطاقة  $15.83 \text{ eV}$ ، ثم تبدأ في التناقص بسرعة من أجل الطاقات العليا. وهذا يعني أن هذه المواد تتصرف تصرفاً أنصاف النواقل. دالة فقد الطاقة للإلكترون  $L(\omega)$  هي معامل مهم لوصف فقدان طاقة الإلكترون سريع يعبر المادة. الذروات التي تظهر في طيف دالة فقد الطاقة تمثل خاصية مرتبطة مع تجاوب البلازما (الحركة الاهتزازية الجماعية لـإلكترونات التكافؤ) و تواتر المرفق يسمى تواتر البلازما  $\omega_p$  [6]. تتوارد ذروات طيف  $L(\omega)$  للمواد الثلاثة  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  عند الطاقة  $16.75 \text{ eV}$ ،  $18.96 \text{ eV}$  و  $19.38 \text{ eV}$  على الترتيب، وهي توافق التناقص المفاجئ لطيف الانعكاس  $R(\omega)$ .



**Figure 5.9:** Optical reflectivity  $R(\omega)$  and electron energy-loss function  $L(\omega)$  spectra for the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .



**Figure 5.10:** Optical reflectivity  $R(\omega)$  and electron energy-loss function  $L(\omega)$  spectra for the cubic spinel  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .



**Figure 5.11:** Optical reflectivity  $R(\omega)$  and electron energy-loss function  $L(\omega)$  spectra for the cubic spinel  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

### 5.2.5 دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على ثابت العزل الساكن

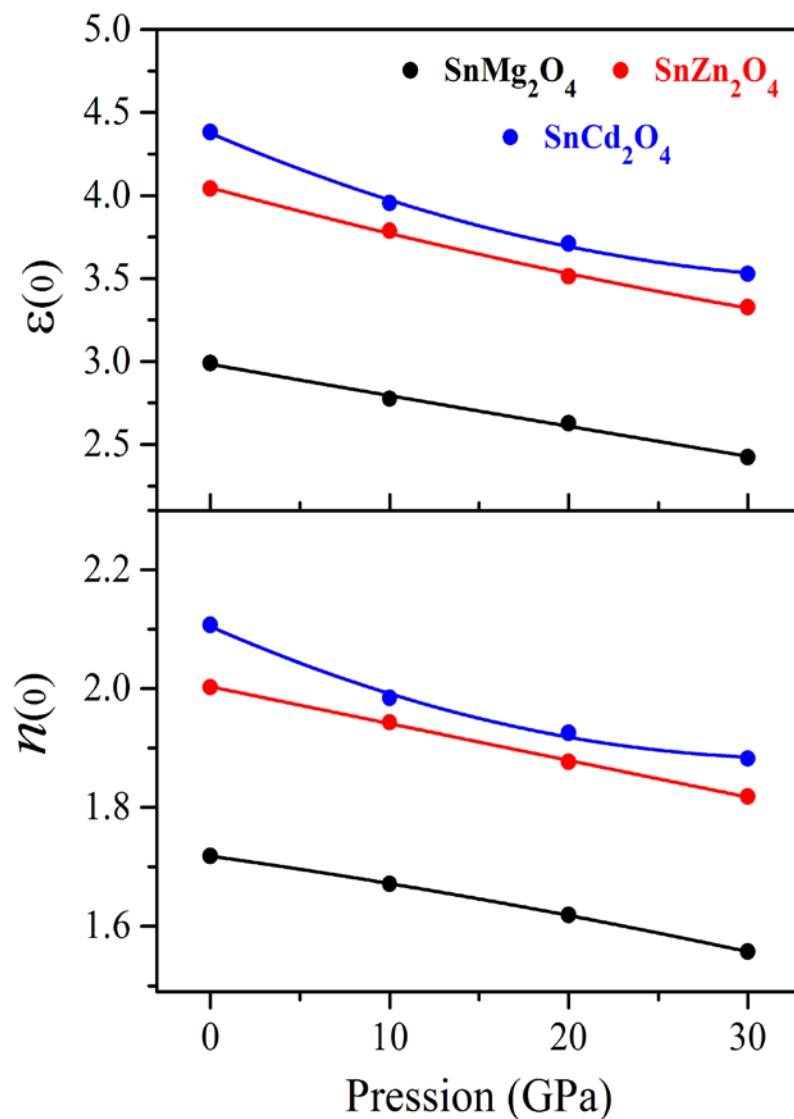
يبين الشكل 2.5 و 3.5 انزياح موقع جميع ذروات طيف الجزء الحقيقى والتخيلي لدالة السماحية نحو الطاقات الأعلى عندما تخضع المركبات المدروسة لضغط هيدروستاتيكي. يرجع سبب هذا الانزياح إلى زيادة عرض شريط الطاقة الممنوعة تحت تأثير الضغط. يلاحظ أنه على الرغم من انزياح موقع الذروات في الطيف تحت الضغط إلا أن شكله العام لا يتغير كثيرا. تجدر الاشارة، إلى أن موقع النقاط الحرجة تتزاح نحو الطاقات الأعلى و لكن ارتفاع ذرواتها يتناقص مع تزايد الضغط.

يمثل الشكل 12.5 تغيرات قيم ثابت العزل الساكن  $(\epsilon_1)$  و معامل الانكسار الساكن  $(n)$  مع تغيرات الضغط الهيدروستاتيكي للمواد السبيئنالية  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  في مجال  $0 \text{ GPa}$  إلى  $30 \text{ GPa}$ . يتناقص ثابت العزل الساكن  $(\epsilon_1)$  و معامل الانكسار الساكن  $(n)$  بشكل قطع مكافئ مع تزايد الضغط في المركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . تمت ملائمة تغيرات ثابت العزل  $(\epsilon_1)$  و معامل الانكسار الساكن  $(n)$  مع تغيرات الضغط الهيدروستاتيكي  $P$  بكثير حدود من الدرجة الثانية من الشكل:  $X(P) = X(0) + \alpha P + (\beta/2)P^2$  هي قيمة المقدار المقصود عند الضغط  $P$  و  $\alpha$  و  $\beta$  ثوابت تحدد قيمها بعد عملية الملائمة. يعطي عملية الملائمة النتائج التالية:

$$\text{SnMg}_2\text{O}_4 : \epsilon_1(0) = 2.99 - 0.02296P + 1.7214 \times 10^{-5} P^2$$

$$\text{SnZn}_2\text{O}_4 : \epsilon_1(0) = 4.05 - 0.03079P + 2.3160 \times 10^{-5} P^2$$

$$\text{SnCd}_2\text{O}_4 : \epsilon_1(0) = 4.35 - 0.0367P + 2.6251 \times 10^{-5} P^2$$



**Figure 5.12:** Pressure dependence of the static dielectric constants  $\epsilon(0)$  and static Refractive index constants  $n(0)$  for the cubic spinels  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

## المراجع

- [1] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [2] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North. Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [3] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [4] D.R. Penn, Phys. Rev. 128 (1960) 2093.
- [5] L. Kalarasse, B. Bennecer, F. Kalarasse, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 314.
- [6] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York, (1972).

## **الفصل السادس**

# **خواص المرونة**

*Elastic Properties*

المقصود بمرونة الوسط هي خاصيته على مقاومة أي تشوّه فيه وقابليةه على إعادة شكله أو حجمه أو وضعه بعد زوال القوة المؤثرة عليه والقانون الذي يتحكم في سلوك المواد المرن هو قانون هوك. تزودنا خواص المرونة للمواد الصلبة بمعلومات عن قساوة ولطافة هذه المواد، السعة الحرارية، درجة حرارة ذيابي، طبيعة الروابط بين المستويات المجاورة الذرية... الخ. تعتبر خاصية المرونة لأي جسم أو وسط مادي ذات أهمية جوهرية في حدوث وانتقال الحركات الاهتزازية والموجية.

### 1.6 دراسة تحليلية

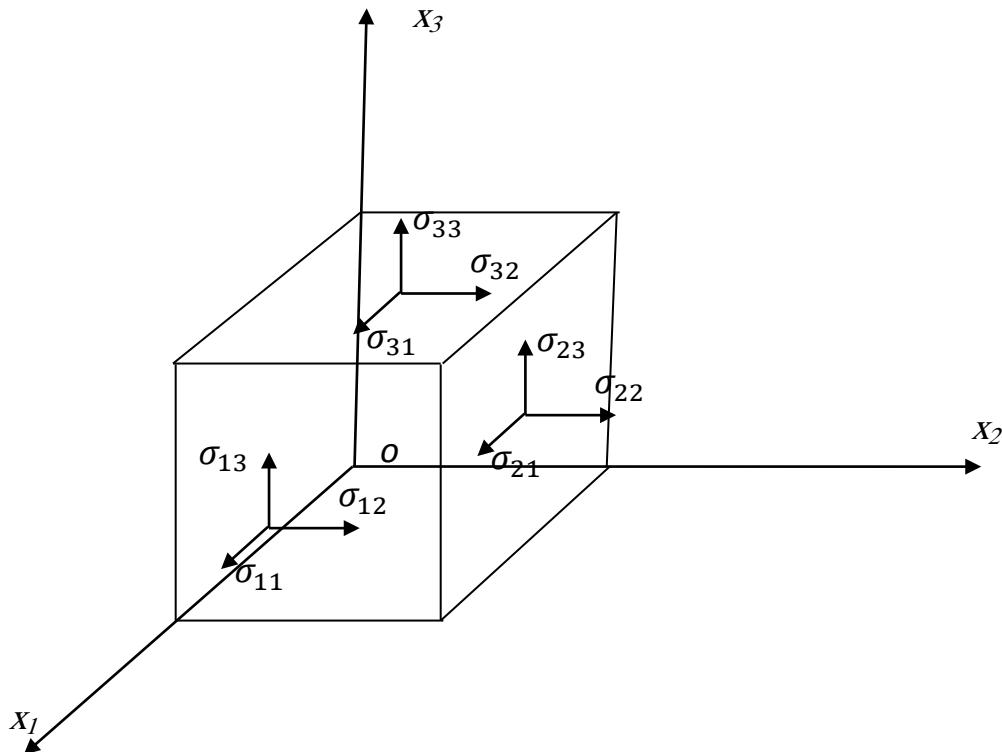
- عند التوازن الحراري تتنبّذ ذرات الجسم حول أوضاع التوازن.
- عند التأثير بقوة خارجية ببدأ الجسم بالتشوه حيث تتغير الفاصلة الذرية ويخرج الجسم عن التوازن، إلا أن القوة الداخلية تحاول إرجاع الجسم إلى حالة التوازن.
- يحدث تشوّه موضعي ينتقل إلى جميع عناصر الجسم بحكم ترابط الانتقال يتم على شكل موجات مرونة.
- النموذج المقترن للدراسة كما يلي:
  1. البلورة وسط مستمر متجانس وغير متماثل المناخي.
  2. ينتقل التأثير الميكانيكي لاتجاه البلورة لموجات المرونة طولها  $\lambda$ ، و من نتائج هذا التقرير يصح لموجات المرونة الطويلة  $\lambda > 100 \text{ \AA}$  و التردد  $f < 10^{12} \text{ Hz}$ .

### 1.1.6 ممتد الإجهاد *Tensor of stress*

القوى المؤثرة على دقائق الجسم الصلب تنتقل إليها عن طريق السطح الخارجي. وهذه القوى تكون على علاقة مع المساحة من سطح الجسم الصلب الذي تؤثر عليه، وهي تفاس بالنسبة إلى وحدة المساحات وتسمى عندئذ بالإجهاد. والإجهاد يكون منتظمًا إذا كانت القوى المؤثرة على عناصر السطح لها هيئة وتوجه معين لا يعتمد على موقع عنصر سطح الجسم [1].

ندرس الحالة التي يكون فيها الإجهاد منتظمًا في كل الجسم، حيث تقع كل عناصر الجسم بوضع التوازن الميكانيكي. وندرس من هذا الجسم مكعباً أحدياً (طول ضلعه وحدة وحدة) وحروفه هي المركبات الكارتيزية كما في الشكل 1.6. خلال كل سطح من سطوح المكعب تنتقل إلى النقاط الداخلية قوة متناسبة من الأجزاء الخارجية للجسم. وحيث أن القوة تتحلل إلى ثلاثة مركبات، وأن العمود على أي سطح له ثلاثة مركبات كارتيزية أيضًا؛ لذلك نرمز بالرمز  $(j \neq i)_{ij} \sigma$  للإجهادات.  $(j \neq i)_{ij} \sigma$  هو مركبة الإجهاد التي تصنّعها القوة في الاتجاه  $ox_i$  و ذلك بتأثيرها على وحدة المساحات العمودية على  $ox_j$ . فمثلاً  $\sigma_{23}$  هي مركبة الإجهاد الناتجة عن تأثير مركبة القوة باتجاه  $ox_2$  و التي تؤثر على وحدة المساحات العمودية على

. يبين الشكل 1.6 مركبات الإجهاد ( $\sigma_{ij}$ ) الموجبة اصطلاحياً (الموجة هي المركبات الساحبة) لثلاثة وجوه للمكعب.



**Figure 6.1:** Force exerted on the faces of a cube of an unit volume, in a body subject to homogeneous constraints.

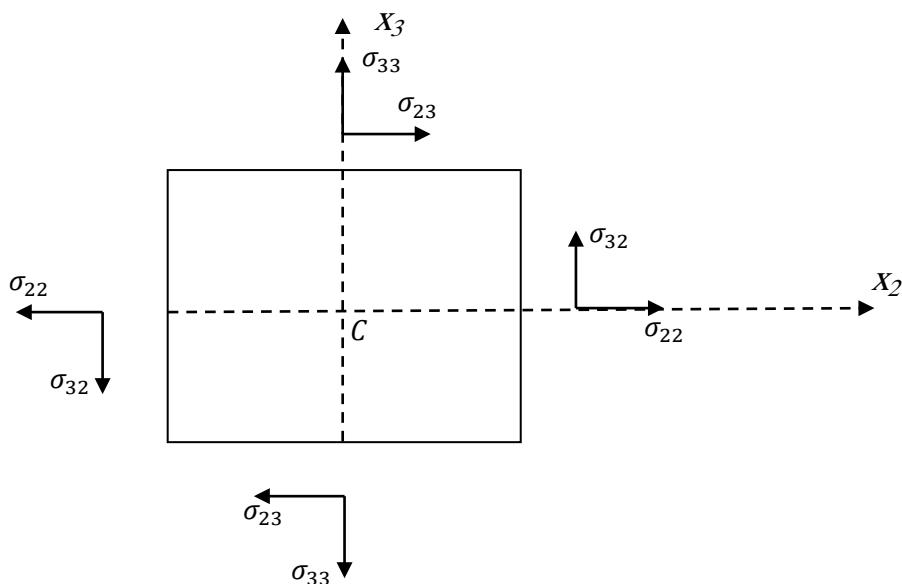
يتبيّن أن حالة الإجهاد توصّف بتسعة مركبات  $\sigma_{ij}$  ( $i, j = 1, 2 \text{ and } 3$ )

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

نأخذ مستوى مارا من منتصف المكعب  $C$  موازي للمستوي ( $x_2-x_3$ )، ونحدد مركبات الإجهاد المؤثرة عليه كما في الشكل 2.6. وشروط التوازن статيكي للمركبات الانزياحية تحقق العلاقة

$\sigma_{23} = \sigma_{32}$ ، وبصورة عامة يكون لدينا:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (i, j = 1, 2 \text{ and } 3) \quad (6.2)$$



**Figure 6.2:** Stress compounds in the plane passing through the middle of the cube and parallel to the C level ( $X_2$ - $X_3$ ).

و من هذا يتبيّن أن حالة الإجهاد توصّف كاملاً بستة مركبات مستقلة: ثلاثة عمودية  $\sigma_{11}$ ،  $\sigma_{22}$  و  $\sigma_{33}$  و ثلاثة انبساطية  $\sigma_{12}$ ،  $\sigma_{13}$  و  $\sigma_{23}$ . و المعادلة (2.6) تكون صحيحة حتى إذا كان الإجهاد غير منتظم، عندئذ لا يقع الجسم في حالة التوازن статически.

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

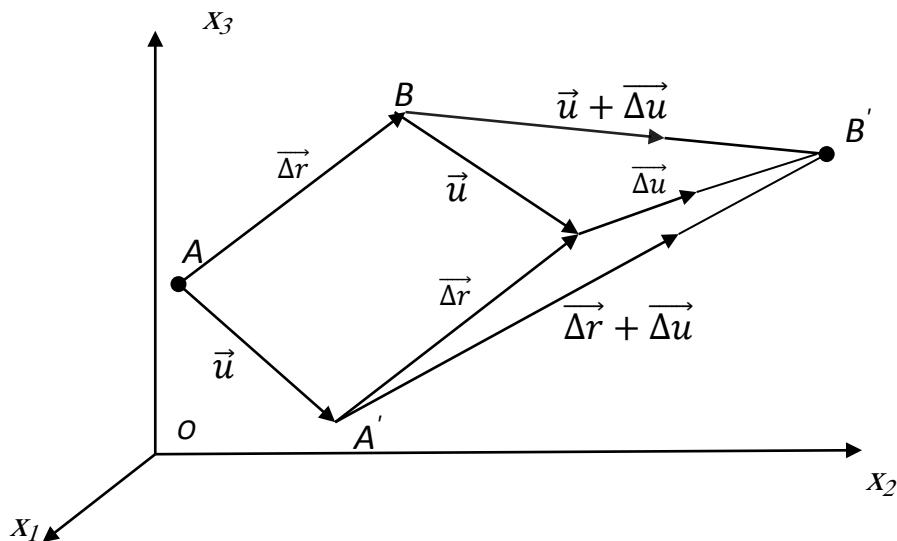
بعد وصفنا لحالة الإجهاد نبين الآن أن مركبات الإجهاد تشكّل ممتد (Tensor)، أو أن الإجهاد هو كمية فيزيائية ممتدّة.

#### 2.1.6 ممتد التشوه Tensor of deformation

تحت تأثير القوى الخارجية على جسم ما فإن ذراته ستتحرّف عن مواقعها الأصلية (وهذه القوى تنتقل عبر السطح إلى كل الداخل بسبب الرابطة بين الذرات). ويحدث التشوه في الجسم عند حصول الانحراف النسبي لذراته بنسبيّة لبعضها [1].

عندما يكون التأثير الخارجي (الإجهاد) قليلاً فإن التشوه سيكون قليلاً وعكوساً أي أنه بإزالة التأثير الخارجي تعود ذرات الجسم إلى وضعها الأصلي قبل التشوه. مثل هذا التشوه يسمى مرناً. ولكنه عندما يكون الإجهاد الخارجي كبيراً فإن التشوه سيكون كبيراً ويتجاوز حدود مرونة الجسم وبالتالي يكون غير عكوسياً: أي لا تعود ذرات الجسم إلى مواقعها الأصلية قبل التشوه عند إزالة الإجهاد الخارجي. مثل هذا التشوه يدعى لدائني (بلاستيكي) [1].

تتناول الدراسة الحالية التشوه المرن الصغير الذي يحصل تحت تأثير قوى خارجية غير كبيرة نسبياً. ولوصف تشوه الجسم نربط معه إحداثيات كارتيزية مفترضين عدم تشوهها عند تشوه الجسم، أي ندرس انزياحات نقاط الجسم المشوه بالنسبة للإحداثيات الكارتيزية المرتبطة مع الحالة الغير مشوهة للجسم. و الشكل 3.6 يصور نقطتا الجسم A و B اللتان ستحتلان المواقع  $\bar{A}$  و  $\bar{B}$  عند التشوه. متوجه الموضع النسبي قبل التشوه  $\vec{\Delta r}$  يصبح  $\vec{\Delta r} + \vec{\Delta u}$  بعد التشوه:



**Figure 6.3:** Illustrates tow points of the body A and B, which occupy sites under deformations.

- فإذا كان  $\vec{\Delta u} \neq 0$  لكل نقاط الجسم لا يحدث تشوه و الجسم منتقلا. و شرط التشوه  $\vec{\Delta u} \neq 0$  أي أن الانزياح دالة الإحداثيات:  $\vec{u} = \vec{u}(x_1, x_2, x_3)$  أي نقطة من نقاط الجسم.

و التشوه المنتظم يعرف على أنه حالة التشوه التي فيها تناسب مركبات شعاع الانزياح  $\vec{u}$  لأية نقطة من نقاط الجسم خطياً مع إحداثيات تلك النقطة، أي أن :

$$\begin{cases} u_1 = e_{11}x_1 + e_{12}x_2 + e_{13}x_3 \\ u_2 = e_{21}x_1 + e_{22}x_2 + e_{23}x_3 \\ u_3 = e_{31}x_1 + e_{32}x_2 + e_{33}x_3 \end{cases} \quad (6.4)$$

أو:

$$u_i = \sum_{j=1}^3 e_{ij}x_j \quad (i = 1, 2 \text{ and } 3) \quad (6.5)$$

معنى هذا أن ثوابت النسب  $e_{ij}$  تربط مركبات شعاعين، لذلك فهي تشكل ممتد:

$$(e_{ij}) = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

يسمى ممتد الانزياحات الصغيرة. ولمعرفة عناصر ممتد الانزياحات الصغيرة ندرس نمو مركبات شعاع الانزياح - فحيث أن:

$u_1(x_1, x_2, x_3)$  ،  $u_2(x_1, x_2, x_3)$  ،  $u_3(x_1, x_2, x_3)$  داخل الجسم المشوه  
تشوهها منتظمًا يساوي:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} \right) = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \quad (\text{تشوه على المحور } x_1) \quad (6.7)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta u_2}{\Delta x_2} \right) = \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \quad (\text{تشوه على المحور } x_2) \quad (6.8)$$

$$\lim_{x_3 \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta u_3}{\Delta x_3} \right) = \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \quad (\text{تشوه على المحور } x_3) \quad (6.9)$$

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \Delta x_3 \quad (6.10)$$

$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \Delta x_3 \quad (6.11)$$

$$\Delta u_3 = \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \Delta x_3 \quad (6.12)$$

و الكميّات:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2 \text{ and } 3) \quad (6.13)$$

و منه :

$$[e] = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

$$[e] = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(e_{12} - e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} - e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} - e_{12}) & 0 & \frac{1}{2}(e_{23} - e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} - e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} - e_{23}) & 0 \end{pmatrix} \quad (6.15)$$

$$(e_{ij}) = (e_{ij} + e_{ji}) + (e_{ij} - e_{ji}) \quad (6.16)$$

مع :

$$(\varepsilon_{ij}) = (e_{ij} + e_{ji}) \quad (6.17)$$

$$(\omega_{ij}) = (e_{ij} - e_{ji}) \quad (6.18)$$

الممتد المتناظر هو:  $(\varepsilon_{ij})$

الممتد ضد المتناظر هو:  $(\omega_{ij})$  حيث ( $i \neq j$ )

$$\left| \varepsilon_{ij} \right| = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (6.19)$$

## 2.6 قانون هوك العام

ذكرنا بأن تشوه الجسم يكون عكوساً إذا لم يبلغ الإجهاد المسلط حداً معيناً يسمى حد المرونة، بعد حد المرونة يكون التشوه غير عكسي. وهذا الحد يعتمد على نوع المادة و يعرف تجريبياً.

و عند التشوهات الصغيرة ( ضمن حدود المرونة ) لوحظ عملياً بان التشوه متناسب مع الإجهاد المسبب له بعلاقة خطية. و لأغلب المواد الصلبة يستعمل قانون هوك المعمم لوصف علاقة التشوه بالإجهاد: مركبات ممتد التشوه  $\varepsilon_{ij}$  في نقطة من نقاط الجسم تكون متناسبة خطياً مع مركبات ممتد الإجهاد ( و العكس صحيح ) ، أي:

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{قانون هوك المعكوس}) \quad (6.20)$$

و هذه تمثل تسعة معادلات، كل واحدة تحتوي على تسعة حدود، عدد المعاملات  $S_{ijkl}$  يساوي 81 و تشكل مصفوفة. و المعاملات  $S_{ijkl}$  ( $i, j, k$  and  $l$  variable 1, 2 and 3) تسمى معاملات المرونة المطاوعة ( أو ثوابت المرونة ). و من قانون هوك المعكوس نجد:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{قانون هوك}) \quad (6.21)$$

على سبيل المثال:

$$\sigma_{11} = c_{1111} \varepsilon_{11} + c_{1112} \varepsilon_{12} + c_{1113} \varepsilon_{13} + c_{1121} \varepsilon_{13} + c_{1122} \varepsilon_{22} + c_{1123} \varepsilon_{23} + c_{1131} \varepsilon_{31} \quad (6.22)$$

و المصفوفة  $(i, j, k \text{ and } l \text{ variable 1, 2 and 3}) C_{ijkl}$  تسمى مصفوفة معاملات مرونة الصلابة التي يبلغ عددها 81.

ولكن ليست كل معاملات المرونة مستقلة و تختلف عن الصفر. فتتطلب ممتدة التشوہ و الإجهاد يجعل مصفوفة معاملات المرونة  $S$  و  $C$  متباينتين أيضاً:

$$\begin{aligned} S_{ijkl} &= S_{ilkj}, \quad C_{ijkl} = C_{ilkj}, \quad (j \leftrightarrow k) \\ S_{ijkl} &= S_{kjil}, \quad C_{ijkl} = C_{kjil}, \quad (i \leftrightarrow l) \end{aligned} \quad (6.23)$$

و هذه العلاقات تقلل عدد العناصر المستقلة لمصفوفة معاملات المرونة من 81  $(9 \times 9)$  إلى  $(6 \times 6) 36$

عنصر مستقل. أي أن كل قيمة  $S_{ijkl}$  تحدّد من ستة قيم لـ  $ik$  هي:

$$(11 = x_1 x_1, 22 = x_2 x_2, 33 = x_3 x_3, 23 = x_2 x_3, 31 = x_3 x_1, 12 = x_1 x_2)$$

مع ستة قيم لـ  $jl$  بنفس الصورة أعلاه، و سنرى أن معاملات المرونة لا تتغير عند استبدال  $(ij)$  و بذلك يهبط عددها من 36 إلى 21 معامل مستقل.

و بسبب تباين مصفوفات معاملات المرونة تستخدم الصيغة الثنائية التعليم  $S_{mn}$  و  $C_{mn}$  بدل من الصيغة الرابعة التعليم  $S_{ijkl}$  و  $C_{ijkl}$ . و طبقاً لأسلوب التعليم الثنائي يختصر كل رقمين  $(ij)$  أو  $(kl)$  برقم واحد  $m$  أو  $n$ :

Tensor $(ij, kl)$	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Matrix $(I, J)$	1	2	3	4	4	5	5	6	6

بحيث توصف مصفوفتي الإجهاد و التشوہ  $\sigma = [\sigma]$  و  $\varepsilon = [\varepsilon]$  على الشكل التالي:

$$[\sigma] = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\sigma) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (6.24)$$

$$[\varepsilon] = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow (\varepsilon) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (6.25)$$

تصبح المعاملات  $S_{ijkl}$  بالتعليم الثنائي الجديد (المسمى بالتعليم الممتد) كما يلي:

$$S_{ijkl} = S_{mn} \text{ Si } m \text{ and } n = 1, 2 \text{ or } 3 \quad (6.26)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{2} S_{mn} \text{ Si } m \text{ or } n = 1, 2 \text{ or } 3 \quad (6.27)$$

$$S_{ijkl} = \frac{1}{4} S_{mn} \text{ Si } m \text{ and } n = 4, 5 \text{ or } 6 \quad (6.28)$$

عندئذ تأخذ المعادلات (20.6) و (21.6) بالتعليم الثنائي الجديد (المسمى بالتعليم الممتد) الهيئة التالية :

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (i, j=1, 2, \dots, 6) \quad (6.29)$$

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j=1, 2, \dots, 6) \quad (6.30)$$

و هذه المعادلات تعطينا العلاقة بين الكميات:

$$(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, \varepsilon_{23}, \varepsilon_{31}, \varepsilon_{12}) \Leftarrow (\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{23}, \sigma_{31}, \sigma_{12}) \quad (6.31)$$

ولوصف معاملات المرونة  $C_{ij}$  نستخدم خصائص جداء المصفوفة.

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (6.32)$$

من أجل  $S_{ij}$  :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (6.33)$$

### 3.6 معاملات مرونة البلورة المكعبية

إن عدد ثوابت أو معاملات المرونة المستقلة يمكن أن يكون أقل من 21 اعتماداً على تناظر البلورة. و توجد ثلاثة معاملات مستقلة فقط تصف مرونة البلورات ذات الفئة المكعبية  $C_{44}, C_{12}, C_{11}$  أو  $S_{44}, S_{12}, S_{11}$ .

$$(S_{ij}) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (6.34)$$

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (6.35)$$

في حالة البلورة المتماثلة المناحي (الوسط المتماثل المناحي) يكون لدينا:

$$c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \quad (6.36)$$

$$s_{44} = 2(s_{11} - s_{12}) \quad (6.37)$$

#### 4.6 العلاقة بين معاملات المرونة المطاوعة و الصلابة

من أجل النظام المكعب نجد [2]:

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (6.38)$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (6.39)$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (6.40)$$

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (6.41)$$

$$S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (6.42)$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (6.43)$$

#### 5.6 الطريقة المستعملة لحساب ثوابت المرونة

لقد استعملنا في دراستنا هذه الطريقة المقترحة من طرف ماهل لحساب معاملات المرونة  $C_{ij}$  [3]. تحسب معاملات المرونة  $C_{ij}$  من تغيرات الطاقة الكلية بدلاله التشوهات. للبلورة المكعبية ثلاثة معاملات مرونة وهي  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , لهذا نحتاج لثلاث معادلات لتعيينها، أي نحتاج لإحداث ثلاثة تشوهات مختلفة في الخلية الأساسية.

1. من أجل حساب الفرق بين المعاملين  $C_{11} - C_{12}$  يحدث تشهه معنوي معطى بممتد من الشكل:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (6.44)$$

$\delta$ : التشهه المطبق.

بإحداث هذا التشهه تتغير الطاقة الكلية وفق العلاقة التالية:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (6.45)$$

E(0) : الطاقة الكلية للخلية الأساسية الغير مشوهة.

V : حجم الخلية الأساسية الغير مشوهة.

2. بالنسبة للبلورات المكعبة يعطى معامل الانضغاطية بالعلاقة [4]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (6.46)$$

لقد تم شرح كيفية حساب معامل الانضغاطية في الفصل الثالث

3. يحسب المعامل  $C_{44}$  بتطبيق اجهاد أحادي الميل:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (6.47)$$

والذي يمكن إعادة كتابته بالشكل التالي:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (6.48)$$

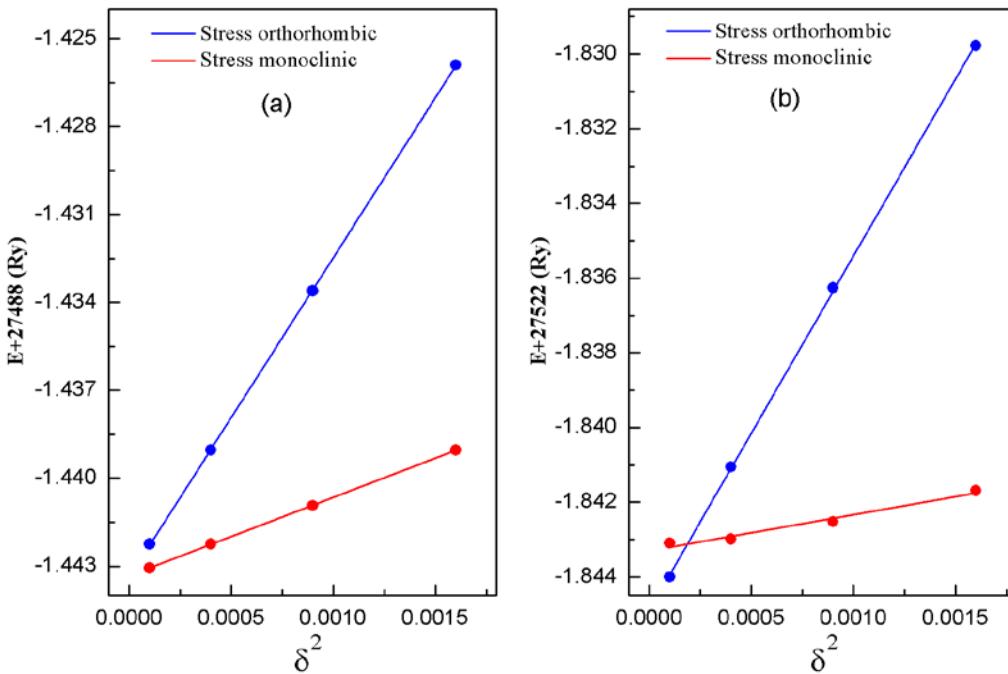
بتطبيق هذا الإجهاد، تتغير الطاقة الكلية وفق العلاقة التالية:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (6.49)$$

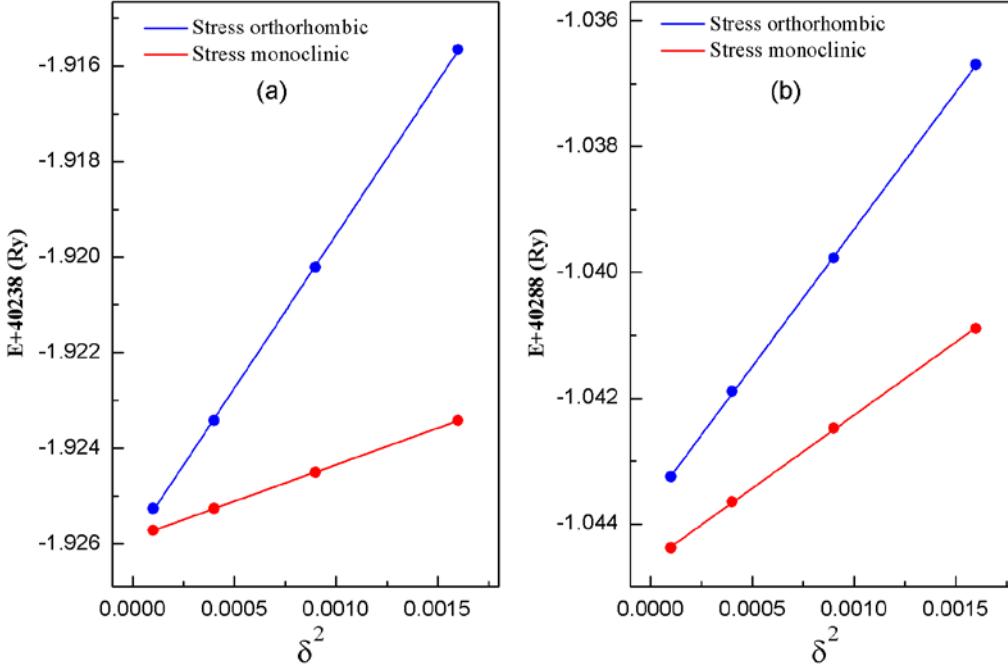
يمكن استخراج قيم معاملات المرونة من المعادلات 45.6، 46.6 و 49.6.

## 6.6 مناقشة النتائج

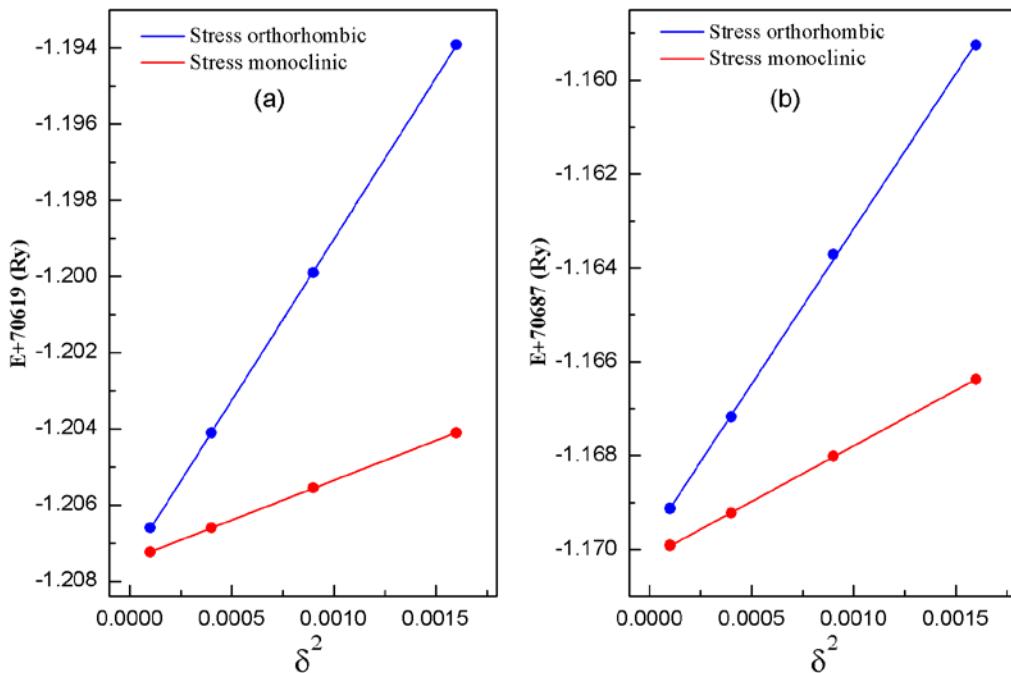
تبين الأشكال 4.6، 5.6 و 6.6 تغيرات الطاقة الكلية مع تغيرات الاجهاد المعيني و احدى الميل المطبق على المواد السبيئالية  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{Sn}$  ، على الترتيب.



**Figure 6.4:** The variation of total energy as a function of orthorhombic and monoclinic stress, applied for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  using the LDA (a) and the GGA (b).



**Figure 6.5:** The variation of total energy as a function of orthorhombic and monoclinic stress, applied for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  using the LDA (a) and the GGA (b).



**Figure 6.6:** The variation of total energy as a function of orthorhombic and monoclinic stress, applied for  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  using the LDA (a) and the GGA (b).

### 1.6.6 ثوابت المرونة و الخواص المتعلقة بها

يعطي الجدول 1.6 قيم معاملات المرونة  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  للبلورات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  التي تمت حسابها باستعمال طريقة ماهل و تقريري ال GGA و ال LDA . لا توجد قياسات تجريبية لمعاملات المرونة  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  لمقارنتها بنتائجنا. تتوفر نتائج حسابية لمعاملات المرونة للمركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  فقط [5]. تتوافق حساباتنا توافقاً مقبولاً مع نتائج الحسابات السابقة باستعمال طريقة الكمون الكاذب مع الأمواج المستوية (PP – PW) (pseudo - potential plane - wave) [5]. يميز الثابت  $C_{11}$  مقاومة البلورة لكل ضغط أحادي الاتجاه و فق الاتجاهات البلورية الأساسية أما معامل المرونة  $C_{44}$  فيميز المقاومة لتشوه القص. نلاحظ أن قيمة  $C_{11}$  أخفض بكثير من قيمة  $C_{44}$  مما يعني سهولة تشويه المواد المدروسة بالقص مقارنة بتشويهها بضغط احادي الاتجاه.

يرتبط معامل تباين المرونة باحتمالية حدوث تشوهات ميكروسโคبية في المواد [6]، و بذلك يصبح من المفيد معرفة قيمة هذا المعامل المعرف بالعلاقة التالية [7]:

$$A = \left( \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \right) \quad (6.50)$$

يأخذ معامل تباين المرونة قيمة مساوية للواحد في البلورات المتماثلة المنافي بالنسبة لخاصية المرونة ومقدار انحراف معامل تباين المرونة عن الواحدة يقيس درجة عدم التمايز المروني. تبين القيم المحسوبة

لمعامل ثبات المرونة  $A$  للمواد السبيئالية  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  المعروضة بالجدول 1.6؛ القريبة من الواحدة، أن لهذه المواد ثبات مروني خفيف.

**Table 6.1:** Elastic constants  $C_{ij}$  (in GPa), shear modulus  $G$  (in GPa), Young's modulus  $E$  (in GPa), Poisson's ratio  $\eta$ , Lame's coefficients  $\lambda$  and  $\mu (=G)$  (in GPa) and  $B/G$  ratio for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  materials at the equilibrium volume.

System	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G = \mu$	$E$	$\eta$	$\lambda$	$A$	$B/G$
$\text{SnMg}_2\text{O}_4$									
LDA	289.04	135.24	75.40	75.99	200.72	0.320	135.84	0.98	2.45
GGA	238.71	107.45	71.91	69.32	180.41	0.300	104.98	1.09	2.18
LDA [5]	228.00	132.00	102.0	75.40	196.10	0.301	113.70	2.13	2.17
GGA [5]	180.00	107.00	90.00	62.70	162.20	0.294	89.800	2.46	2.10
$\text{SnZn}_2\text{O}_4$									
LDA	250.75	161.36	42.74	43.51	121.33	0.39	162.15	0.95	4.39
GGA	186.66	133.59	57.52	42.16	115.74	0.37	123.16	2.16	3.58
$\text{SnCd}_2\text{O}_4$									
LDA	227.10	128.69	48.55	48.81	133.03	0.36	128.95	0.98	3.31
GGA	168.32	100.74	53.14	44.31	118.72	0.34	93.72	1.57	2.78

تحقق ثابت المرونة  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  شروط الاستقرار الميكانيكي في البلورة المكعبية لبورن وهونغ [9، 8] (Born and Huang)

$$C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (6.51)$$

و هذا يدل على الاستقرار الميكانيكي للمواد المدروسة انطلاقاً من ثابت المرونة  $C_{ij}$ ، يمكن حساب معامل الانضغاط ( $B$ ) الذي يقيس مقاومة المادة الصلبة للتغيير الحجم و معامل القص ( $G$ ) الذي يقيس مقاومة المادة الصلبة للحركة الماسية على الوجه الداخلي و الذي يصاحب تشوّه في الشكل دون تغير في الحجم، باستعمال تقريريات فوييت-روس-هيل [12-10]. يمكن حساب معامل القص للبلورة المكعبية باستعمال العلاقات التالية:

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{تقريب فوييت}) \quad (6.52)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \quad (\text{تقريب روس}) \quad (6.53)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{تقريب هيل}) \quad (6.54)$$

و انطلاقاً من معامل الانضغاط  $B$  و معامل القص  $G$ ، يمكن حساب معامل يونغ ( $E$ ) الذي يصف خواص مرونة الوسط في اتجاه معين، و يحدد نسبة الإجهاد بذلك الاتجاه على قيمة التشوه في نفس الاتجاه و معامل بواسون ( $\eta$ ) الذي يحدد نسبة التشوه الانكماشي العرضي على التشوه الطولي الناتج عن إجهاد خارجي، باستعمال العلاقات التاليتين:

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (6.55)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left[ \frac{(3B - 2G)}{(3B + G)} \right] \quad (6.56)$$

و انطلاقاً من معامل يونغ  $E$  و معامل بواسون  $\eta$ ، يمكن حساب معاملات لامي  $\mu$  و  $\lambda$  التي تحدد قساوة المادة.

$$\mu = \frac{E}{2(1+\eta)} \quad (6.57)$$

$$\lambda = \frac{\eta E}{(1+\eta)(1-2\eta)} \quad (6.58)$$

يعرض الجدول 1.6 القيم المحسوبة لثوابت المرونة السالفة الذكر برفقة النتائج النظرية المتوفرة للمركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  [5]. نلاحظ أن هناك توافق بين نتائجنا والنتائج النظرية السابقة المتوفرة.

اقترح بوغ (Pugh) [13] نموذج تجريبي يسمح بالتمييز بين المواد سريعة الانكسار (هشة) و المواد القابلة للسحب (لدائنية) و ذلك بمعرفة النسبة بين معامل الانضغاط على معامل القص  $B/G$ . إذا كانت النسبة أعلى من القيمة 1.75 يمكن تصنيف المادة ضمن المواد اللدنة أما إذا كانت أقل من 1.75 فتصنف ضمن المواد سريعة الانكسار. تبين نتائج الحسابات (الجدول 1.6) أنه يمكن تصنيف المواد المدروسة ضمن المواد اللدنة. تكون المواد اللدنة أقل حساسية للصدمات الحرارية حيث أن المعدن بإمكانه تفريغ الضغط الحراري بنجاعة من خلال تشوه مروني [6]. إذا المادة الصلبة اللدنة يمكن أن تحمل صدمات حرارية عالية.

إذا كانت قيمة معامل بواسون  $\eta = 0.10$  [14] تكون الروابط بين الذرات تساهمية أما في حالة الروابط الأيونية تكون قيمة معامل بواسون  $\eta = 0.25$  [15]، ونتائج حساباتنا للمركبات الثلاثة كانت مقاربة لـ  $\eta = 0.3$  دلالة على أن نوع الرابطة بين الذرات أيونية.

### 2.6.6 درجة حرارة ديبي

قمنا بحساب درجة حرارة ديبي  $\theta_D$  للمواد  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  انطلاقاً من السرعة المتوسطة للأمواج الصوتية  $V_m$  باستعمال العلاقة [16]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} V_m \quad (6.59)$$

حيث:  $h$  ثابت بلانك،  $k_B$  ثابت بولتزمان،  $V_a$  الحجم الذري،  $n$  عدد الذرات في وحدة الحجم و السرعة المتوسطة للأمواج الصوتية و تحسب من العلاقة [17]:

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (6.60)$$

سرعة الموجة العرضية و  $V_t$  سرعة الموجة الطولية [4]:

$$V_t = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (6.61)$$

$$V_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (6.62)$$

حيث:  $\rho$  هي الكثافة الحجمية.

تعطى النتائج المتحصل عليها فيما يخص السرعة المتوسطة والسرعة العرضية والسرعة الطولية للأمواج الصوتية وكذلك درجة حرارة ديبي في الجدول 2.6. تتناقص درجة حرارة ديبي  $\theta_D$  من مركب إلى آخر وفق العلاقة التالية:  $\theta_D(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > \theta_D(\text{SnZn}_2\text{O}_4) > \theta_D(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$  و هو يوافق ميل تغيرات صلادة المركبات المدروسة.

**Table 6.2:** Calculated mass density  $\rho$  (in  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), longitudinal, transversal and average sound velocity ( $V_l, V_t, V_m$ , respectively, in  $\text{m}/\text{s}$ ) and Debye temperatures ( $\theta_D$ , in K) for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

System	$\rho (\text{g}/\text{cm}^3)$	$V_l (\text{m}/\text{s})$	$V_t (\text{m}/\text{s})$	$V_m (\text{m}/\text{s})$	$\theta_D (\text{K})$
<b><math>\text{SnMg}_2\text{O}_4</math></b>					
LDA	4.958	7619	3915	4384	586
GGA	4.542	7323	3906	4364	566
LDA [5]	4.960	7303	3897	4355	582
GGA [5]	4.540	6881	3714	4145	538
<b><math>\text{SnZn}_2\text{O}_4</math></b>					
LDA	6.731	6084	2542	2875	384
GGA	6.090	5836	2631	2967	383
<b><math>\text{SnCd}_2\text{O}_4</math></b>					
LDA	7.192	5612	2604	2933	367
GGA	6.520	5288	2607	2927	355

### 3.6.6 سرعة الأمواج المرونة

يمكن الحصول على سرعات الأمواج الصوتية في الاتجاهات البلورية المختلفة لأحادي البلورة من خلال حل معادلة كريستوفال (Christoffel) [18]:

$$(C_{ijkl} \cdot n_j \cdot n_k - \rho V^2 \delta_{il}) u_l = 0 \quad (6.63)$$

: مركبات ممتد ثوابت المرونة لأحادي البلورة  $C_{ijkl}$

$\vec{n}$  : اتجاه انتشار الموجة

$\vec{u}$  : اتجاه استقطاب الموجة

$V$  : سرعة الموجة الصوتية.

تكون الموجة الصوتية طولية ( $V_l$ ) إذا كان اتجاه استقطابها موازيا لاتجاه انتشارها و عرضية ( $V_t$ ) إذا كان اتجاه استقطابها عموديا على اتجاه انتشارها  $\vec{n}$ . تعطى الموجات الصوتية العرضية و الطولية وفق الاتجاهات [100] و [110] و [111] في البلورة المكعبة بالعلاقات التالية:

$$(i) \quad [100]: V_l^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho} \text{ and } V_t^{100} = \sqrt{C_{44}/\rho} .$$

$$(ii) [110]: V_l^{110} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/(2\rho)}, V_{t_1}^{110} = \sqrt{C_{44}/\rho} \text{ and } V_{t_2}^{110} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}.$$

$$(iii) [111]: V_l^{111} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/(3\rho)} \text{ and } V_t^{111} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/(3\rho)}$$

يلخص الجدول 3.6 نتائج حساباتنا لسرعة الأمواج المرنة للمركبات  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  وفق الاتجاهات البلورية [100] و [110] و [111] باستعمال تقريري ال GGA و ال LDA. لا توجد قياسات تجريبية لسرعات الأمواج الطولية والعرضية لمقارنتها بنتائجنا. تتوفر نتائج حسابية لسرعات الأمواج الصوتية من أجل المركب  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  فقط [5]. تتوافق حساباتنا توافقاً مقبولاً مع نتائج الحسابات السابقة باستعمال طريقة ال PW-PP [5]. نلاحظ أن الأمواج الطولية تكون أسرع وفق الاتجاه [100] والأمواج العرضية تكون أبطأ وفق الاتجاه [110] للمواد السبيئالية  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

**Table 6.3:** Calculated sound velocities (in  $\text{ms}^{-1}$ ) at zero pressure along the [100], [110] and [111] directions, calculated from the elastic constants, for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

System	$V_L^{100}$	$V_T^{100}$	$V_L^{110}$	$V_{T1}^{110}$	$V_{T2}^{110}$	$V_L^{111}$	$V_T^{111}$
<b><math>\text{SnMg}_2\text{O}_4</math></b>							
<b>LDA</b>	7635	3899	7615	3899	3938	7608	3925
<b>GGA</b>	7248	3978	7343	3978	3800	7374	3861
<b>LDA[5]</b>	6781	4536	7541	3111	4536	7778	3648
<b>GGA[5]</b>	6294	4457	7176	2828	4457	7446	3457
<b><math>\text{SnZn}_2\text{O}_4</math></b>							
<b>LDA</b>	6103	2519	6079	2519	2576	6071	2558
<b>GGA</b>	5535	3073	5977	3073	2087	6117	2460
<b><math>\text{SnCd}_2\text{O}_4</math></b>							
<b>LDA</b>	5619	2597	5610	2597	2615	5608	2609
<b>GGA</b>	5080	2854	5364	2854	2276	5456	2484

#### 4.6.6 دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على ثوابت المرونة $C_{ij}$ و معامل الانضغاط $B$

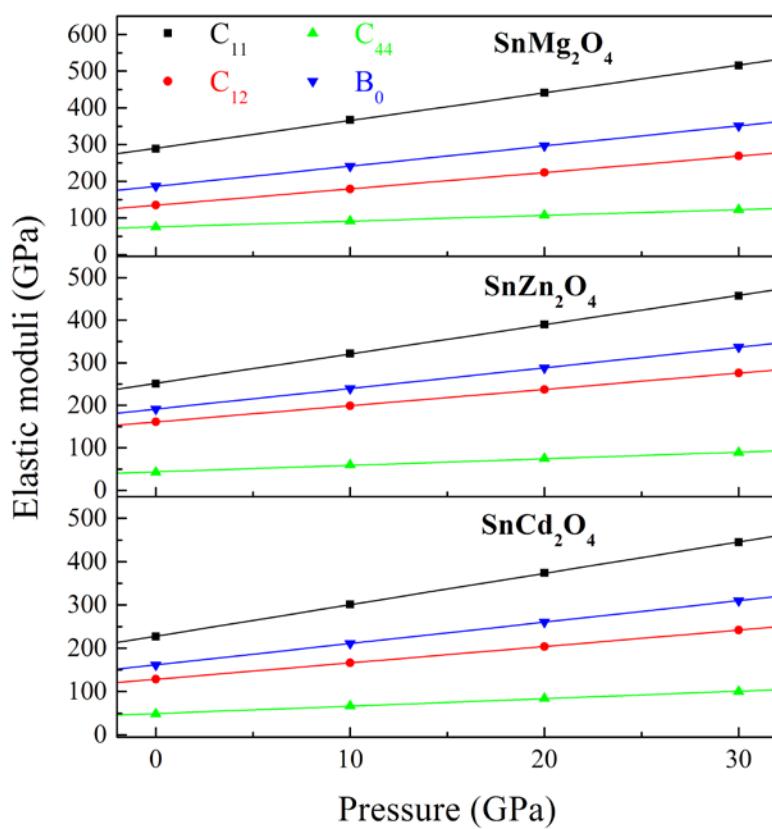
قمنا بدراسة تغيرات ثوابت المرونة  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  و معامل الانضغاط  $B$  مع تغيرات الضغط الهيدروستاتيكي في المجال من 0 إلى 30 GPa بخطوة 10 GPa. يبين الشكل 7.6 التزايد الخطى لثوابت المرونة ومعامل الانضغاط مع تزايد الضغط الهيدروستاتيكي:

$$\begin{cases} C_{ij}(P) = C_{ij} + \alpha P \quad (\alpha = \frac{\partial C_{ij}}{\partial P}) \\ B_0(P) = B_0 + \beta P \quad (\beta = \frac{\partial B_0}{\partial P}) \end{cases}$$

يعطي الجدول 4.6 معاملات الضغط الخطية ( $\alpha$  و  $\beta$ ) المتحصل عليها. نلاحظ أن معامل المرونة  $C_{11}$  أكثر حساسية باتجاه تغير الضغط مقارنة بثوابت المرونة الأخرى.

**Table 6.4:** Calculated linear pressure coefficients of the pressure derivatives of the elastic constants for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

	$\text{SnMg}_2\text{O}_4$	$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	$\text{SnCd}_2\text{O}_4$
$\frac{\partial B_0}{\partial P}$	5.4910	4.8456	4.9428
$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	7.5459	6.8886	7.2600
$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	4.4635	3.8240	3.7842
$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	1.5744	1.5424	1.7261



**Figure 6.7:** Single-crystal elastic constants and the bulk modulus (in GPa) as functions of pressure for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds.

## المراجع

- [1] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب، الجزء الأول، القسم الثاني، الدكتور. عقيل عزيز داخل.
- [2] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon: Oxford (1957).
- [3] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1933) 2493.
- [4] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, <<Elastic Constants and their Measurement >>. McGraw-Hill, New York, (1973).
- [5] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, Physica B 405 (2010) 4079.
- [6] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, Phys. Rev. B 79 (2009) 125122.
- [7] C. Zener, *Elasticity and anelasticity of metals*, Chicago, University of Chicago Press (1948).
- [8] M. Born, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 36 (1940) 160.
- [9] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [10] W. Voigt. Lehrbuch der Kristall Physik. Leipzig: Teubner; (1928).
- [11] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [12] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [13] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
- [14] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Ann. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.
- [15] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. Phys. Rev. B 79 (2009) 125122.
- [16] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, Physica. B. 293 (2001) 199.
- [17] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids. 24 (1963) 909.
- [18] D. Royer, E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids*, Masson, Paris, (1996) (in French).

## الفصل السابع

# الذواص термодинамикية

*Thermodynamic Properties*

في الفصول السابقة درسنا الخواص الفيزيائية للمواد المدروسة عند درجة حرارة صفر مطلق (0K) أي بدون أخذ أي تأثير حراري بعين الاعتبار. و في هذا الفصل قمنا بدراسة تأثير الحرارة والضغط على العديد من المعاملات الفيزيائية المايكروسโคبية المهمة مثل ثابت الشبكة البلورية ( $a$ )، معامل الانضغاط ( $B$ )، معامل التمدد الحراري ( $\alpha$ )، السعة الحرارية بثبوت الحجم ( $C_V$ ) و بثبوت الضغط ( $C_P$ ) و درجة حرارة ديباي ( $\theta_D$ ) للمركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . من أجل حساب الخواص الترموديناميكية للمواد السبيئالية في هذه الرسالة استخدمنا النموذج الشبه الهرموني لديباي (Quasi-harmonic Debye model) المدمج في برنامج جيبس (Gibbs) [5-1].

### 1.7 النموذج الشبه الهرموني لديباي The quasi-harmonic Debye model

يمكن إضافة التأثيرات الحرارية في الحسابات عن طريق طاقة الاهتزاز الحرة لهيلمولتز

$$G^*(V;P,T) \quad \text{(Helmholtz energy)}$$

$$G^*(V;P,T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V;T) \quad (7.1)$$

تتعلق الطاقة  $G^*(V;P,T)$  بالحجم و الضغط و درجة الحرارة فقط. تعطى طاقة الاهتزازات  $A_{\text{vib}}(V;T)$  في تقرير شبه هرموني بدلالة كثافة حالات الفونونات (كثافة الحالات الاهتزازية)  $g(\omega)$

$$A_{\text{vib}}(V;T) = \int_0^\infty \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (7.2)$$

تطلب المرحلة الموالية استعمال نموذج ديباي من أجل كثافة حالات الفونونات للمساهمة في الاهتزازات  $A_{\text{vib}}$ :

$$A_{\text{vib}}(\theta;T) = nk_B T \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (7.3)$$

حيث  $D(\theta/T)$  تكامل ديباي معرف بـ:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (7.4)$$

$\theta$  درجة حرارة ديباي،  $n$  عدد الذرات في وحدة الحجم.

ترتبط درجة حرارة ديباي  $\theta$  المميزة للمادة الصلبة في المعادلة (3.7)، بسرعة الصوت المتوسطة، و التي تعتبر كأمواج مرنة في نظرية ديباي لاهتزاز المادة الصلبة. نفرض أن المادة صلبة موحدة الخواص

(متساوي الخواص في جميع الاتجاهات)، مع معامل بواسون  $\eta$ ، يمكن أن تحسب درجة حرارة ديباي  $\theta$

انطلاقاً من العلاقة [1]:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (7.5)$$

حيث  $M$  الكتلة المولية،  $B_s$  معامل الانضغاط الكظوم (كاظم للحرارة)،  $f(\eta)$  معرف كما يلي:

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (7.6)$$

معامل الانضغاط الكظومي  $B_s$  معرف كما يلي:

$$B_s = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (7.7)$$

الآن نبحث عن حالة التوازن  $(T, P)$  من أجل إيجاد الحد الأدنى لطاقة جيبس  $G^*(V; P, T)$  بالنسبة لـ  $V$ :

$$\left( \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (7.8)$$

بهذه الطريقة، يعطي الحجم  $V_{opt}(P, T)$  الحد الأدنى لـ  $G^*$  في معادلة الحالة الترموديناميكية

$V(P, T) = G^*(V_{opt}(P, T); P, T) - \mu(P, T)$ . و في الأخير معامل

الانضغاط بثبوت درجة الحرارة (isotherme) معرف كما يلي:

$$B_T(P, T) = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (7.9)$$

أي أن  $V$  حجم التوازن، يمكن كتابته كالتالي:

$$B_T(P, T) = \left[ V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \right]_{V_{opt}(P, T)} \quad (7.10)$$

من أجل تبسيط آلية الحد الأدنى والاشتقاق المفروض في المعادلات (8.7) و (10.7) من الضروري

مطابقة القيم العددية  $G^*(V; P, T)$  و  $E(V)$  باستعمال دالة تحليلية مناسبة (مشروع بالتفصيل في

المراجعين [1, 2]). عند حصولنا على حالة التوازن من أجل ضغط ودرجة حرارة معطاة  $(P, T)$ ، هناك

خواص ترموديناميكية أخرى يمكن حسابها باستعمال حجم التوازن الموافق في العبارة الترموديناميكية

المناسبة. مثلاً طاقة الاهتزاز الداخلية ( $U_{vib}$ ) و السعة الحرارية ( $C_{V,vib}$ ) في حجم ثابت و الأنتروليبي ( $S_{vib}$ ) في النموذج الشبه هرموني لدبياي المعرف كما يلي:

$$U_{vib} = nk_B T \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right] \quad (7.11)$$

$$C_{V,vib} = 3nk_B \left[ 4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (7.12)$$

و معامل كرنسين (Grüneisen) معرف كما يلي:

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (7.13)$$

و في الأخير، نتحصل على معادلات معامل التمدد الحراري ( $\alpha$ ), السعة الحرارية بثبوت الضغط ( $C_{P,vib}$ ) و معامل الانضغاط الكظومي.

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,vib}}{B_T V} \quad (7.14)$$

$$C_{P,vib} = C_{V,vib} (1 + \alpha \gamma T) \quad (7.15)$$

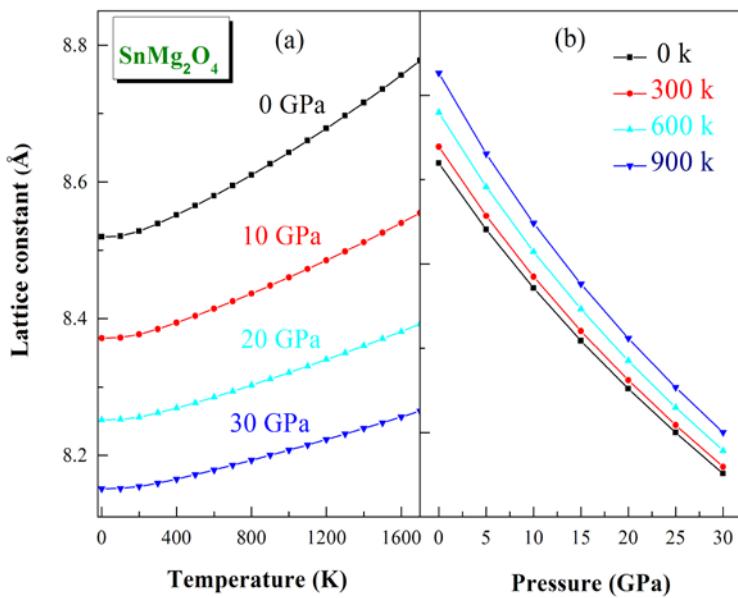
$$B_s = B_T (1 + \alpha \gamma T) \quad (7.16)$$

للمزيد من الشرح يمكن الاستعانة بالمرجعين [1, 2].

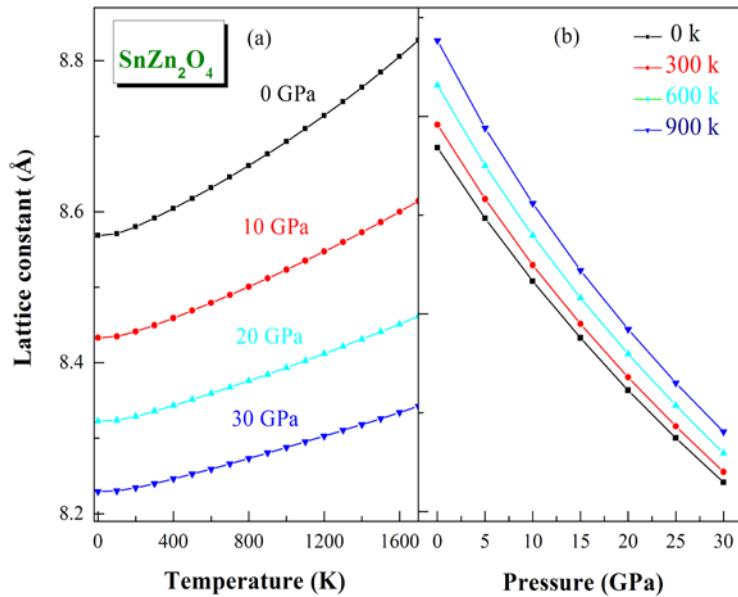
## 2.7 دراسة الخواص الترموديناميكية

### 1.2.7 تغيرات ثابت الشبكة البلورية مع درجة الحرارة والضغط

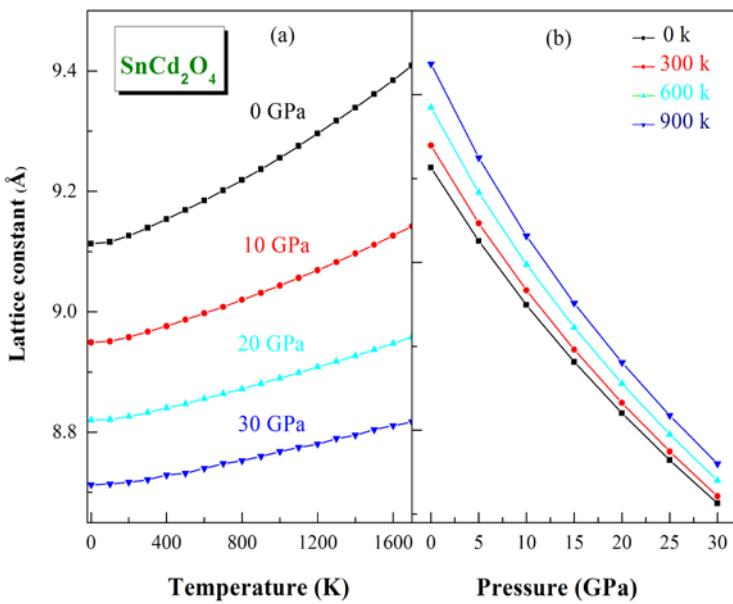
تبين الاشكال 1.7 (a)، 2.7 (a) و 3.7 (a) تغيرات ثابت الشبكة البلورية  $a$  مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة مختلفة (0, 10, 20, 30 GPa) للمركبات  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ، على الترتيب. توضح هذه الاشكال أنه من أجل ضغط ثابت معطى يزداد ثابت الشبكة البلورية مع تزايد درجة الحرارة. تبين كذلك الاشكال 1.7 (b)، 2.7 (b) و 3.7 (b) العلاقة بين ثابت الشبكة البلورية والضغط في درجات حرارة ثابتة مختلفة (0, 300, 600, 900 K) للمركبات المذكورة آنفا. توضح هذه الاشكال أنه من أجل درجة حرارة ثابتة معطاة، يتناقص ثابت الشبكة البلورية مع تزايد الضغط. تكون قيم ثابت الشبكة البلورية للمركبات  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ، عند درجة حرارة الغرفة و الضغط المعدوم مساوية  $8.5389 \text{ \AA}$ ،  $8.5916 \text{ \AA}$  و  $9.1395 \text{ \AA}$  على الترتيب.



**Figure 7.1:** Lattice constant versus temperature at different pressures (a). Lattice constant versus pressure at different temperatures (b) for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .



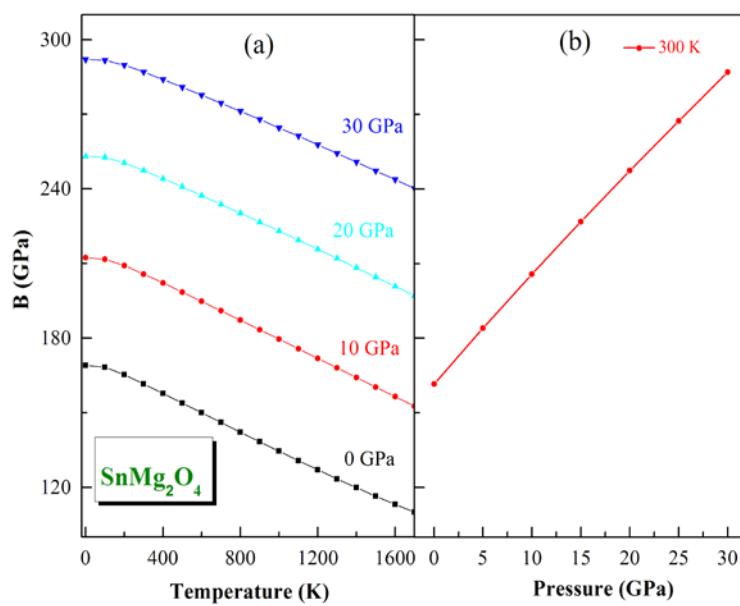
**Figure 7.2:** Lattice constant versus temperature at different pressures (a). Lattice constant versus pressure at different temperatures (b) for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .



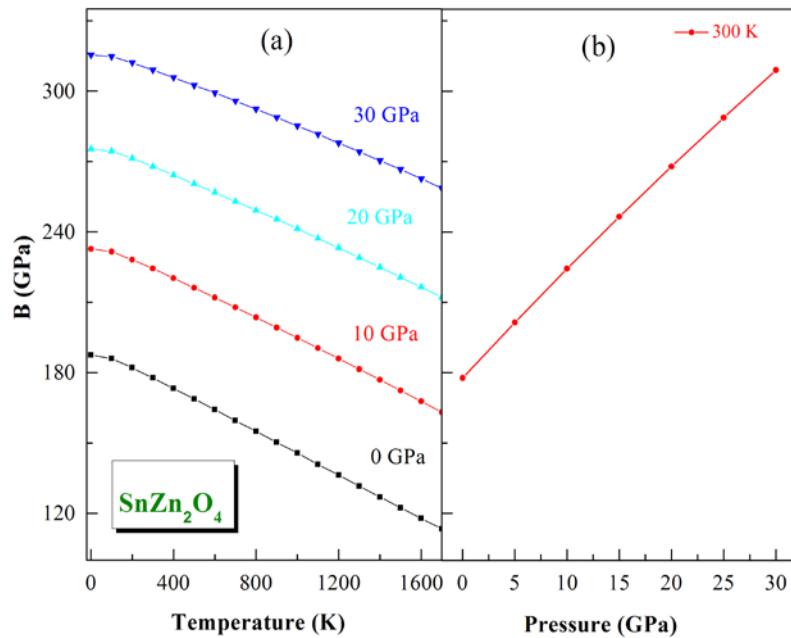
**Figure 7.3:** Lattice constant versus temperature at different pressures (a). Lattice constant versus pressure at different temperatures (b) for  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

**2.2.7 معامل الانضغاط The bulk modulus**

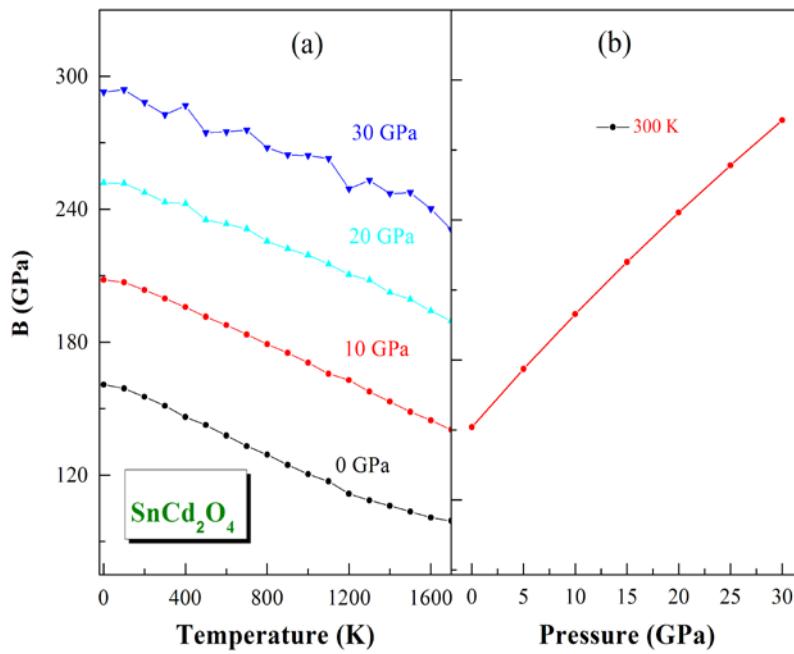
تبين الاشكال 4.7 (a)، 5.7 (a) و 6.7 (b) تغيرات معامل الانضغاط  $B$  (يتميز مقاومة الجسم للتغير حجمه عندما يضغط) مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة مختلفة ( $0, 10, 20, 30 \text{ GPa}$ ) للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ، على الترتيب. يكون معامل الانضغاط ( $B$ ) ثابتا في درجات الحرارة المنخفضة ثم يتناقص خطيا مع تزايد درجة الحرارة  $T$  من أجل  $200 \geq T \text{ K}$  للمركبات المدروسة. وهذا ما يفسر زيادة حجم المادة المدروسة بزيادة درجة الحرارة. هناك تناسب عكسي بين  $B$  و  $V$  ( $B \propto V^{-1}$ ) و تناسب عكسي كذلك بين  $B$  و  $T$  ( $B \propto T^{-1}$ ). أما الانضغاطية  $\beta = 1/B$  فترتداد مع تزايد درجة الحرارة تحت ضغط ثابت معيدي وتتناقص مع تزايد الضغط في درجة حرارة ثابتة مقطعا. تبين الاشكال 4.7 (b)، 5.7 (b) و 6.7 (b) تغيرات معامل الانضغاط مع تغيرات الضغط عند درجة الحرارة  $T = 300 \text{ K}$  للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ، على الترتيب. نلاحظ أن معامل الانضغاط يزداد خطيا مع تزايد الضغط. تكون قيم معامل الانضغاط للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  متساوية إلى  $161 \text{ GPa}$  عند درجة الحرارة  $T = 300 \text{ K}$  و الضغط المعدوم ( $0 \text{ GPa}$ ) و  $177 \text{ GPa}$  و  $151 \text{ GPa}$  على الترتيب.



**Figure 7.4:** The bulk modulus as function of temperature at different pressures (a). The bulk modulus as function of pressure at  $T = 300 \text{ K}$  (b) for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .



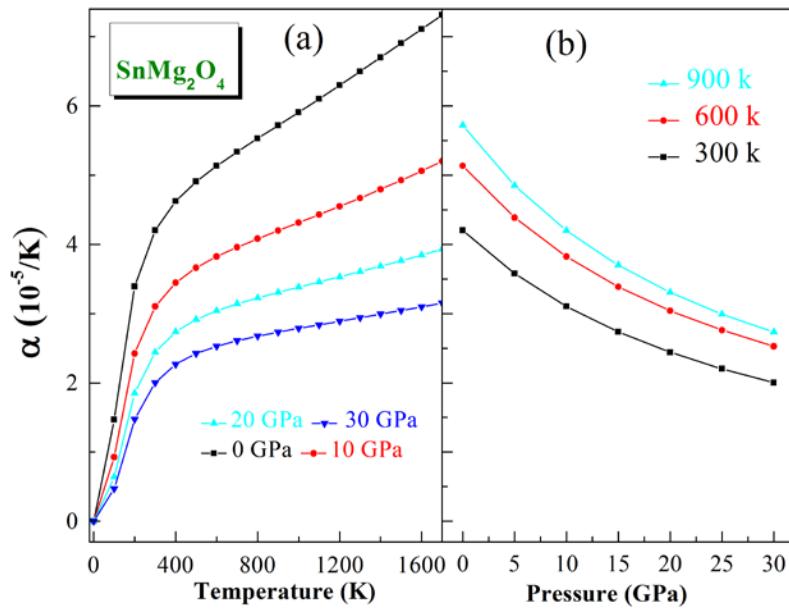
**Figure 7.5:** The bulk modulus as function of temperature at different pressures (a). The bulk modulus as function of pressure at  $T = 300 \text{ K}$  (b) for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .



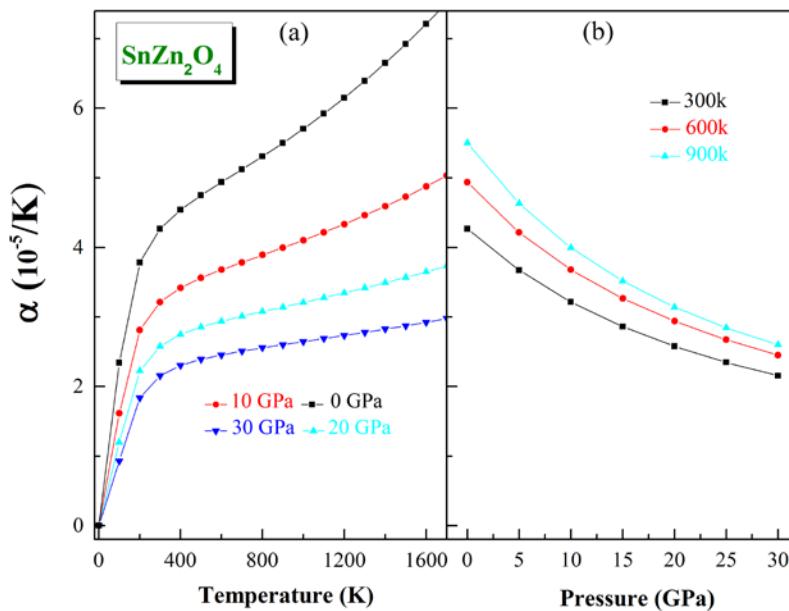
**Figure 7.6:** The bulk modulus as function of temperature at different pressures (a). The bulk modulus as function of pressure at  $T = 300$  K (b) for  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

### 3.2.7 معامل التمدد الحراري *Thermal expansion coefficient*

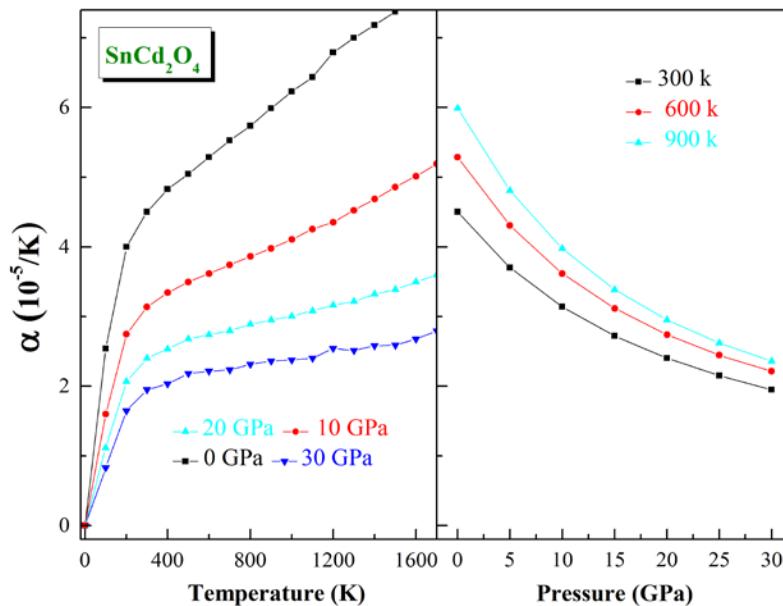
تبين الاشكال 7.7 (a)، 8.7 (a) و 9.7 (a) تغيرات معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$  (ناتج عن زيادة معدل المسافة بين ذرات المادة الصلبة عند تسخينها [6]) مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغط ثابتة (0, 10, 20, 30 GPa) للمركبات  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  على الترتيب. يزداد معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$  بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة إلى غاية  $K = 300$ ، ثم بعد ذلك تخف سرعته و يقترب تدريجياً من الازدياد الخطى للمركبات المدروسة. وهذا يعني أن تعاق  $\alpha$  بدرجة الحرارة يكون ضعيفاً عند درجات الحرارة المرتفعة. تبين الاشكال 7.7 (b)، 8.7 (b) و 9.7 (b) تغيرات معامل التمدد الحراري مع تغيرات الضغط تحت درجات حرارة ثابتة (300, 600, 900 K) للمركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  على الترتيب. يتلاقص معامل التمدد الحراري الحجمي مع تزايد الضغط. تكون قيم معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$  للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  متساوية إلى  $4.26 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  عند درجة الحرارة  $300K$  و الضغط المعدوم (0 GPa) متساوية إلى  $4.20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  و  $4.50 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  على الترتيب. تتزايد قيمة معامل التمدد الحراري الحجمي عند المرور من مركب إلى آخر على النحو التالي:  $\text{SnMg}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{SnZn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{SnCd}_2\text{O}_4$ ؛  $\alpha$  متناسب مع الحجم.



**Figure 7.7:** Variation of the volume expansion coefficient with temperature (a) and with pressure (b) for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .



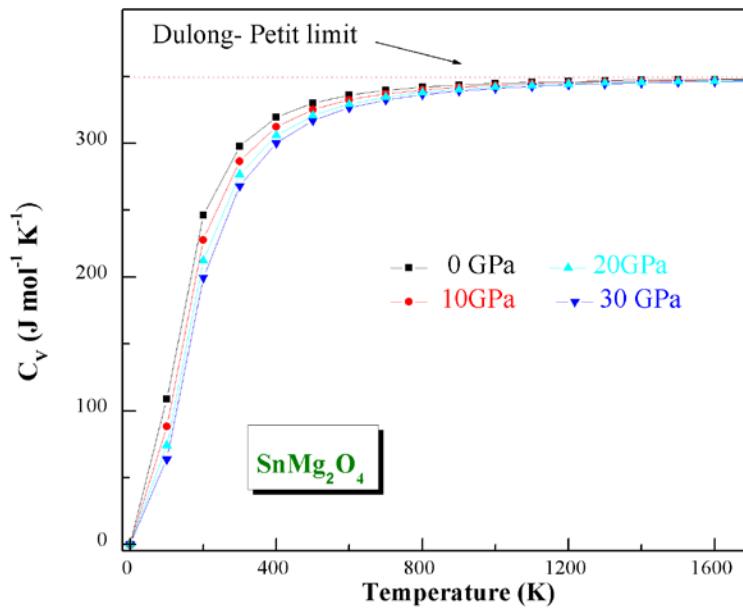
**Figure 7.8:** Variation of the volume expansion coefficient with temperature (a) and with pressure (b) for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .



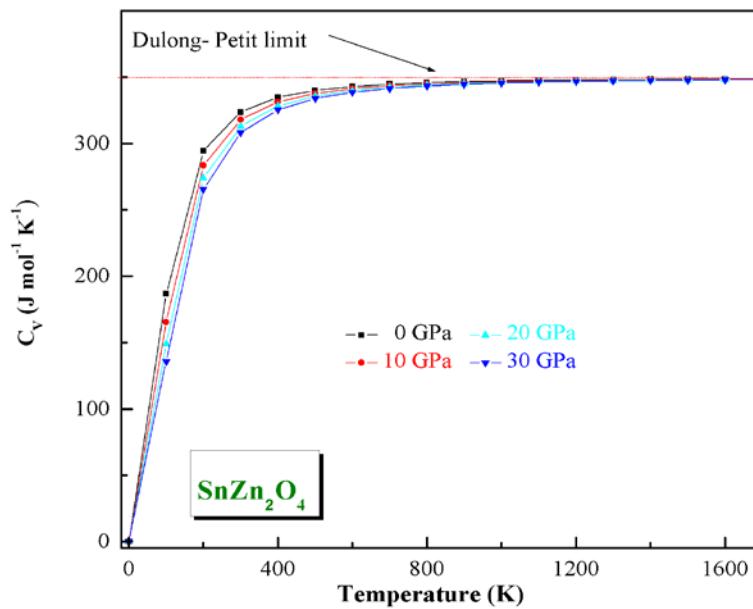
**Figure 7.9:** Variation of the volume expansion coefficient with temperature (a) and with pressure (b) for  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

#### 4.2.7 تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم Isochoric specific heat capacity

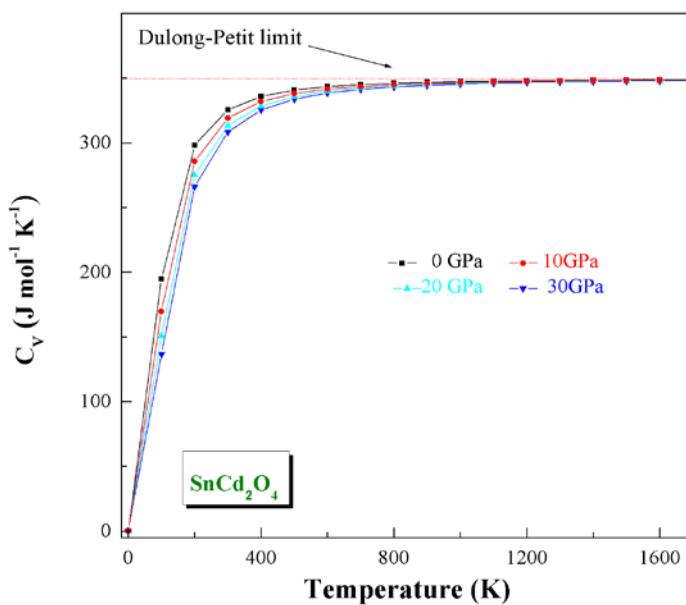
تبين الأشكال 10.7، 11.7 و 12.7 تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم ( $C_V$ ) مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة (0, 10, 20, 30 GPa) للمركبات  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  على الترتيب. تتزايد السعة الحرارية بثبوت الحجم ( $C_V$ ) بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة إلى غاية 400 K؛ تخضع للقانون  $\sim T^3$ ، المبرهن تجريبياً عند درجة الحرارة المنخفضة، ثم تباطأ سرعتها لتقرب تدريجياً من القيمة الحدية لديلينغ و بيتي (Dulong – Petit limit)، حيث  $n = 14$ ،  $N_A$  عدد أفوكادو و  $K_B$  ثابت بولتزمان) بالنسبة للمركبات الثلاثة [7]؛ و هذا السلوك شائع في جميع المواد الصلبة عند درجات الحرارة المرتفعة. من جهة أخرى، تتغير السعة الحرارية مع تغير الضغط، ويكون التغير سريعاً عندما يكون الضغط منخفضاً بالنسبة للمركبات الثلاثة. تكون قيم السعة الحرارية  $C_V$  للمركبات  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  متساوية عند درجة الحرارة 300 K و الضغط المعدوم (0 GPa) إلى  $297 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ،  $323 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  و  $325 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  على الترتيب. تتزايد قيمة  $C_V$  عند المرور من مركب إلى آخر على النحو التالي:  $\text{SnMg}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{SnZn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{SnCd}_2\text{O}_4$ ؛  $C_V$  متتناسبة مع الحجم.



**Figure 7.10:** Heat capacity  $C_V$  as function of temperature at pressure of 0, 10, 20 and 30 GPa for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .



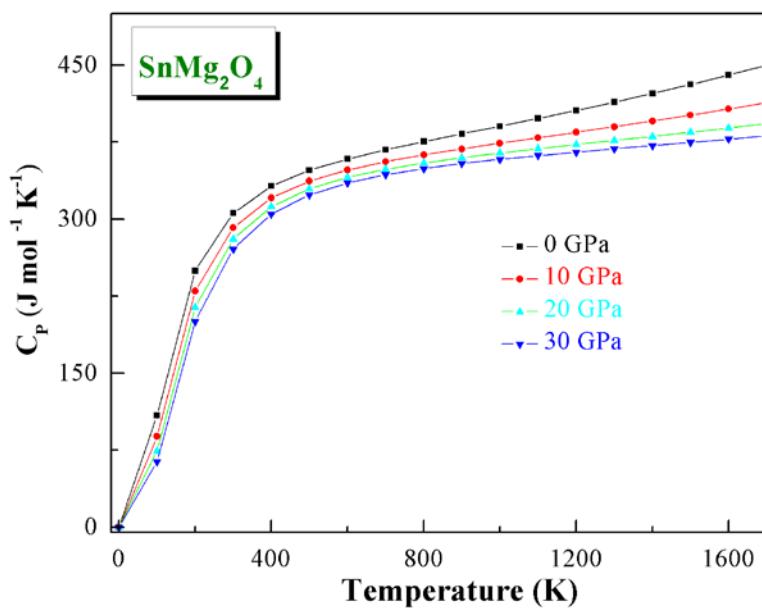
**Figure 7.11:** Heat capacity  $C_V$  as function of temperature at pressure of 0, 10, 20 and 30 GPa for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .



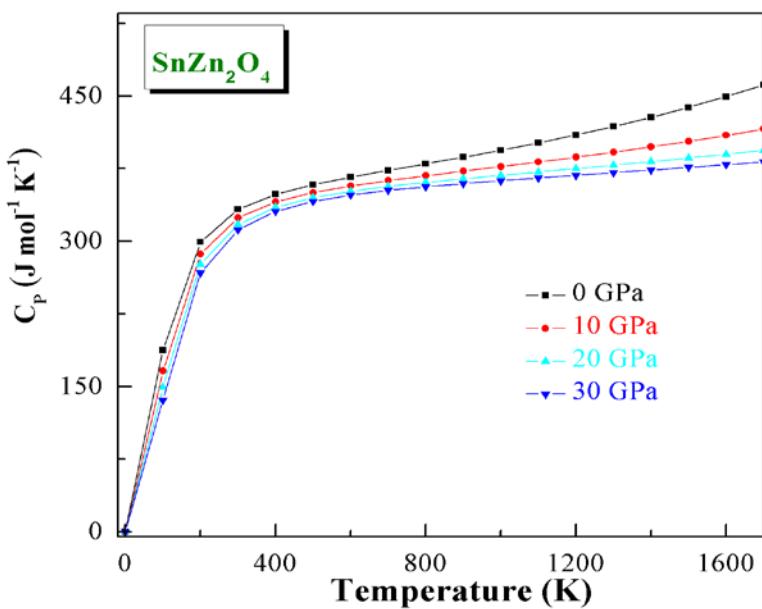
**Figure 7.12:** Heat capacity  $C_V$  as function of temperature at pressure of 0, 10, 20 and 30 GPa for  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

### 5.2.7 تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط Isobaric specific heat capacity

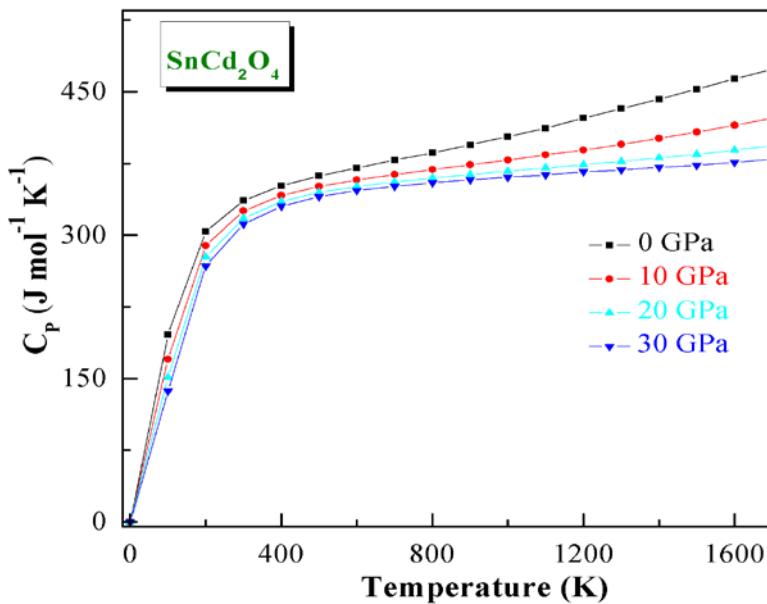
تبين الاشكال 13.7، 14.7 و 15.7 تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط ( $C_P$ ) مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة (0, 10, 20, 30 GPa) للمركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  على الترتيب. تتزايد السعة الحرارية بثبوت الضغط ( $C_P$ ) بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة إلى غاية  $400\text{ K}$  ، ثم تتزايد بسرعة أقل مع تزايد درجة الحرارة و لا تؤول إلى قيمة ثابتة كما هو الحال بالنسبة للسعة الحرارية بثبوت الحجم ( $C_V$ ). تتناقص السعة الحرارية  $C_P$  مع تزايد الضغط. تكون قيم السعة الحرارية  $C_P$  للمركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  عند درجة الحرارة  $300\text{ K}$  و الضغط المعادل (0 GPa) مساوية إلى  $305\text{ Jmol}^{-1}\text{ K}^{-1}$  ،  $332\text{ Jmol}^{-1}\text{ K}^{-1}$  و  $336\text{ Jmol}^{-1}\text{ K}^{-1}$  على الترتيب. تتزايد قيم  $C_P$  عند المرور من مركب إلى آخر على النحو التالي:  $\text{SnMg}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{SnZn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{SnCd}_2\text{O}_4$ .



**Figure 7.13:** Variation of the specific heat capacity  $C_p$  with temperature at different pressure for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .



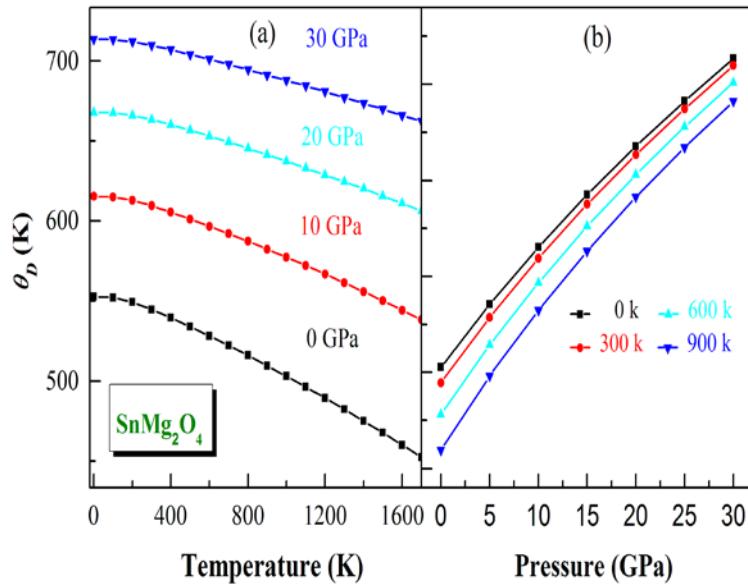
**Figure 7.14:** Variation of the specific heat capacity  $C_p$  with temperature at different pressure for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .



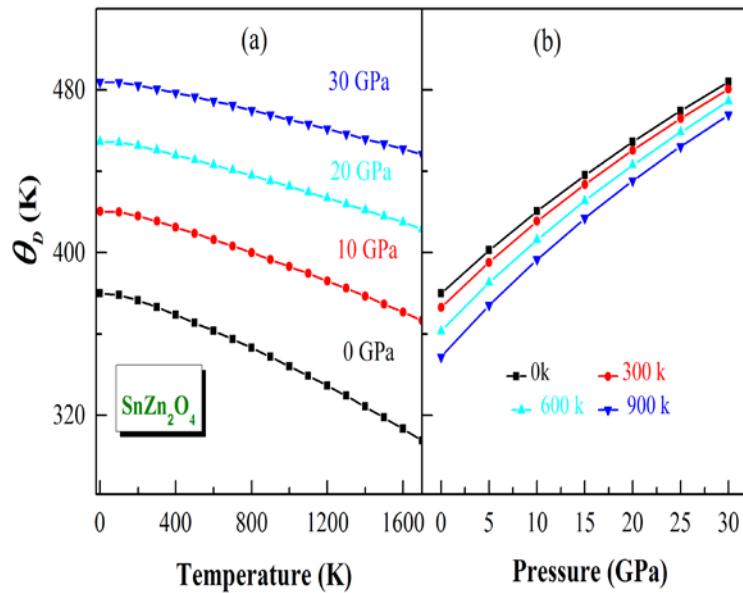
**Figure 7.15:** Variation of the specific heat capacity  $C_p$  with temperature at different pressure for  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

#### 6.2.7 تغيرات درجة حرارة ديباي Debye temperature

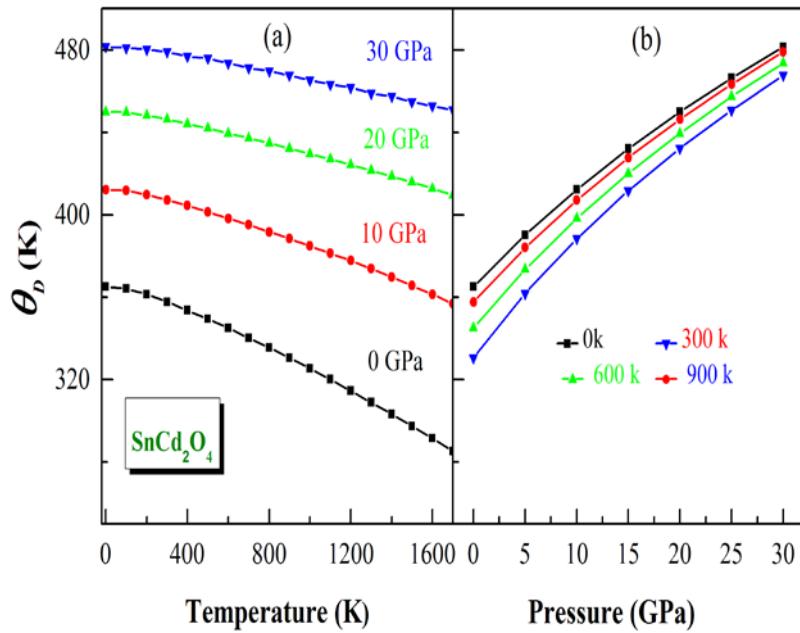
تبين الاشكال 16.7 (a)، 17.7 (a) و 18.7 (a) تغيرات درجة حرارة ديباي  $\theta_D$  مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة (0, 10, 20, 30 GPa) للمركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ، على الترتيب. تكون درجة حرارة ديباي تقريباً ثابتة من 0 إلى 100 K، ثم تتناقص خطياً مع تزايد درجة الحرارة. تكون قيم درجة حرارة ديباي  $\theta_D$  للمركبات  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ، عند درجة الحرارة 300 K و الضغط المعدوم (0 GPa) مساوية إلى 544 K، 373 K و 357 K، على الترتيب. نلاحظ هناك توافق جيد بين قيم درجة حرارة ديباي  $\theta_D$  المتحصل عليها باستعمال النموذج الشبه هرموني لديباي و تلك المحسوبة من ثوابت المرونة (الجدول 2.6)؛ الاختلاف النسبي بينهما لا يزيد على أكثر تقدير عن 6.15%، 1.31% و 0.5% للمركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ، على الترتيب، مما يعطي مصداقية للنتائج المتحصل عليها.



**Figure 7.16:** Variation of the Debye temperature with temperature (a) and with pressure (b) for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .



**Figure 7.17:** Variation of the Debye temperature with temperature (a) and with pressure (b) for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .



**Figure 7.18:** Variation of the Debye temperature with temperature (a) and with pressure (b) for  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

**المراجع**

- [1] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [2] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem. 368 (1996) 245.
- [3] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [4] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, J. Phys. Chem. 102 (1998) 595.
- [5] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B. 63 (2001) 94107.
- [6] H.D. Goidsmid, *The Thermal Properties of solids*, Dover Publications, Ing. New York (1965).
- [7] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.

## **خلاصة عامة**

***GENERAL CONCLUSIONS***

لقد قمنا في هذه الرسالة بدراسة الخواص البنوية، الالكترونية، الضوئية، المرونة و الترموديناميكية للمواد السبيئالية  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ،  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل (FP – LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT)، المدمجة في برنامج WIEN2k. لقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج (GGA-PBE) لمعالجة كمون تبادل-ارتباط (XC) من أجل حساب الخواص البنوية، المرونة و الترموديناميكية. أما الخواص الالكترونية والضوئية فقد تمت دراستها بالتفصيل مستعملين طريقة الـ GGA-EV إضافة إلى الـ LDA و الـ GGA-PBE. لقد تم حساب الخواص الترموديناميكية للمواد المدروسة باستخدام النموذج الشبه الهرموني لدباي (Quasi-harmonic Debye model) المدمج في برنامج جيبس (Gibbs).

يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها فيما يلي:

## 1. الخواص البنوية

- هناك توافق جيد بين نتائج حسابات المعاملات البنوية (ثابت الشبكة البلورية  $a$  ، المعامل الداخلي الايوني  $\alpha$  ، معامل الانضغاط  $B$  و مشتق معامل الانضغاط  $B'$ ) للحالة الأساسية مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة في المنشورات العلمية.
- قيم ثابت الشبكة البلورية المتحصل عليها باستعمال تقريب الـ GGA أعلى قليلاً من القيم التجريبية و عكس ذلك باستعمال تقريب الـ LDA ، في حين قيم معامل الانضغاط المتحصل عليها باستعمال تقريب الـ GGA أقل قليلاً من القيم التجريبية و عكس ذلك باستعمال تقريب الـ LDA .

## 2. الخواص الالكترونية

- بينت نتائج الحسابات أن المواد المدروسة تنتمي لعائلة أنصاف النوافل بموانع طاقة أساسية مباشرة  $\Gamma-\Gamma$ .
- تتوافق القيم المحسوبة لموانع الطاقة لهذه المركبات باستعمال الـ LDA و الـ GGA-PBE مع النتائج النظرية السابقة المستعملة لنفس الطرق الحسابية.
- أدخل استعمال الـ GGA-EV تحسناً معتبراً في قيم موانع الطاقة مقارنة مع تلك المتحصل عليها باستعمال الـ LDA و الـ GGA-PBE.
- تتزايد قيم موانع الطاقة مع زيادة الضغط.

- بين تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية TDOS و الجزئية PDOS أن تناقص قيم موائع الطاقة عند المرور من  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  إلى  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ثم إلى  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  يمكن ارجاعه إلى التفاعل في المركبات  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .
- بينت نتائج حسابات الكتل الفعالة لحوامل الشحنة أن الالكترونات أكثر مساهمة في الناقلة لصغر كتلتها الفعالة مقارنة بالكتلة الفعالة للثقوب.

### 3. الخواص الضوئية

- تم حساب الجزء التخيلي  $(\omega_2)$  و الجزء الحقيقي  $(\omega_1)$  لدالة السماحية  $(\omega)$  ، الانعكاسية قرينة الانكسار  $(\omega_R)$  ، معامل الخmod  $(K)$  ، دالة ضياع الطاقة الالكترونية  $(L(\omega))$  و معامل الامتصاص  $(\alpha(\omega))$  في مجال طيفي من 0 إلى 30 eV .
- تم تحديد الحالات الالكترونية المساهمة في الاطيف الضوئية و ذلك بتحليل طيف الجزء التخيلي لدالة السماحية إلى المساهمات الفردية لكل انتقال الكتروني من شريط التكافؤ إلى شريط النقل و رسم شرائط طاقة الانتقال.
- بينت نتائج الحسابات تزايد ثابت العزل الساكن  $(0_1)$  مع تناقص موائع الطاقة للمركبات المدروسة وهو ما يمكن تفسيره باستعمال نموذج بان (Penn) .
- تتناقص قيمة قرينة الانكسار الساكن  $(0_1)$  مع تزايد الضغط الهيدروستاتيكي.

### 4. خواص المرونة

- قيم معاملات المرونة  $C_{44}$  و  $C_{12}$  أخفض بكثير من قيمة معامل المرونة  $C_{11}$  ، مما يعني سهولة تسوية المواد المدروسة بالقص مقارنة بتشوييهها بضغط احادي الاتجاه.
- تبين قيمة معامل تباين المرونة A للمواد السبيئالية المدروسة ( $A = 0.98$ ) ،  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ( $A = 0.98$ ) و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ( $A = 0.95$ ) القريبة من الواحدة أن هذه المواد ليست متميزة بتباين مروني عميق.
- تحقق معاملات المرونة الثلاثة  $C_{11}$  ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  شروط الاستقرار لبورن و هونغ (Born and Huang) . مما يدل على الاستقرار الميكانيكي للمركبات المدروسة.
- يمكن تصنيف المواد المدروسة ضمن المواد اللدائنية حسب معيار بيج.
- تزداد قيم معاملات المرونة مع تزايد الضغط الهيدروستاتيكي.

- تم حساب معاملات المرونة للطور المتعدد البلورات (معامل يونغ ( $E$ )، معامل القص ( $G$ )، معامل بواسون ( $\nu$ ) و درجة حرارة ديباي ( $\theta_D$ ) من معاملات الطور البلوري باستخدام تقريرات فويت-روس-هيل (Voigt – Reuss – Hill).
- تم حساب سرعة الامواج الصوتية في الاتجاهات البلورية [100]، [110] و [111] من ثوابت المرونة  $C_{ij}$ .

## 5. الخواص термодинамическая

- يتزايد ثابت الشبكة البلورية ( $a$ ) مع تزايد درجة الحرارة.
- يكون معامل الانضغاط ( $B$ ) ثابت في درجات الحرارة المنخفضة ثم يتناقص خطيا مع درجة الحرارة من أجل  $T \geq 200 \text{ K}$ .
- تتزايى السعة الحرارية بثبوت الحجم ( $C_V$ ) بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة إلى غاية  $400 \text{ K}$ ، ثم تتباين سرعتها لتقرب تدريجيا من القيمة الحدية لدلينج و بيتي (Dulong – Petit limit).
- تتزايى السعة الحرارية بثبوت الضغط ( $C_P$ ) بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة إلى غاية  $400 \text{ K}$ ، ثم تتنزايى بسرعة أقل مع تزايد درجة الحرارة.
- يزداد معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$  بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة إلى غاية  $300 \text{ K}$ ، ثم بعد ذلك تخف سرعته و يقترب تدريجيا من الازدياد الخطى.
- تكون درجة حرارة ديباي ثابتة من  $0$  إلى  $100 \text{ K}$ ، ثم تتناقص خطيا مع تزايد درجة الحرارة.
- هناك توافق جيد بين قيم درجة حرارة ديباي  $\theta_D$  المتحصل عليها باستعمال النموذج الشبه هرموني لدبياي و تلك المحسوبة من ثوابت المرونة مما يعطي مصداقية للنتائج المتحصل عليها.

تمت دراسة الخواص البنوية، الالكترونية، الضوئية، المرونة و الترموديناميكية للمواد السبينالية  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  ،  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزدادة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة. استعملت الـ LDA والـ GGA لمعالجة كمون التبادل و الترابط (XC) لحساب الخواص البنوية و الميكانيكية و الترموديناميكية. استعملت الـ LDA إضافة إلى الـ GGA في دراسة الخواص الإلكترونية و الضوئية. تتوافق قيم معاملات البنية البلورية (ثابت الشبكة البلورية، الإحداثيات الذرية و معامل الانضغاط) المحسوبة للحالة الأساسية مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. بينت نتائج الحسابات أن المواد المدروسة تتسمى لعائلة أنصاف النواقل بممانع طاقة أساسية مباشرة  $\Gamma-\Gamma$ . كما أظهرت نتائج شرائط الطاقة الإلكترونية المتحصل عليها باستعمال الـ GGA-EV تحسناً معتبراً مقارنة بالتقديرات الأخرى وهي أقرب إلى النتائج التجريبية. تزايد كل ممانع الطاقة المحسوبة بتزايد الضغط الهيدروستاتيكي. بين تحليلاً كثافة الحالات الإلكترونية أن تناقص قيم ممانع الطاقة عند المرور من  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  إلى  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  ثم إلى  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  يمكن ارجاعه إلى التفاعل  $p-d$  في المركبات  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  و  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . تم حساب الثوابت الضوئية في مجال طاقوي من 0 إلى  $30\text{ eV}$ . بينت نتائج الحسابات تزايد ثابت العزل الساكن ( $C_{ij}$ ) مع تناقص ممانع الطاقة للمركبات المدروسة. تناقص قيم قرينة الانكسار الساكن ( $n$ ) و السماحية الساكنة ( $(0)$ ) مع تزايد الضغط الهيدروستاتيكي. تم تحديد الحالات الإلكترونية المساهمة في الاطيف الضوئي وذلك بتحليل طيف الجزء التخيلي لدالة السماحية إلى المساهمات الفردية لكل انتقال الكتروني. تتوافق قيم معاملات المرونة و الخواص المرتبطة بها (ثوابت المرونة ( $C_{ij}$ )، معامل يونغ ( $E$ )، معامل القص ( $G$ )، معامل بواسون ( $\eta$ ) و درجة حرارة ديباي ( $\theta_D$ )) لأحادي البلورة و متعدد البلورات تحت الضغط المعادوم مع النتائج النظرية المتوفرة. تغير معاملات المرونة ( $C_{ij}$ ) بشكل خطى مع الضغط الهيدروستاتيكي  $P$  في مجال من 0 إلى  $30\text{ GPa}$ . تمت دراسة تأثير الحرارة و الضغط على العديد من المعاملات الفيزيائية المايكروسكوبية المهمة (ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم و بثبوت الضغط و درجة حرارة ديباي) باستعمال النموذج الشبه الهرموني لديباي.

## Abstract

The structural, electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of three principal representatives of spinel oxides  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  have been investigated using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave method (FP-LAPW) within density functional theory. The structural parameters, including the lattice constant ( $a$ ), the free internal parameter ( $u$ ) of the oxygen atom, the bulk modulus (B) and its pressure derivative ( $B'$ ) of the considered compounds, calculated using both the local density (LDA) and generalized gradient approximations (GGA) to the exchange-correlation potential, are consistent with the available literature data. The electronic properties, including the band structure, density of states and charge-carrier effective masses, of the studied materials are explored in detail using, in addition to the LDA and GGA-PBE, a new form of the GGA proposed by Engel-Vosko; named the GGA-EV, which is known by its improvement of the bands gaps. The results obtained for the band structure using GGA-EV show a significant improvement over other theoretical works and are closer to the experimental data. Optical functions, including the dielectric function ( $\varepsilon$ ), the refractive index ( $n$ ), the extinction coefficient ( $k$ ), the reflectivity ( $R$ ), the linear absorption spectrum ( $\alpha$ ) and the electron energy-loss ( $L$ ) are calculated for the energy range 0–30 eV. The origins of the peaks and structures in the optical spectra are determined in terms of the calculated energy band structures. For a good description of the mechanical behavior of the studied compounds, we have first calculated their single-elastic constants ( $C_{ij}$ ). The obtained numerical values of  $C_{ij}$  have been then used to estimate the elastic anisotropy, verify the mechanical stability of the spinel structure, and also to calculate the sound waves velocities along the principles crystallographic directions. Based on the Voigt-Reuss-Hill method values, we have investigated the elastic properties of the polycrystalline phase of the considered compounds, including the bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young modulus  $E$  and Poisson's ratio  $\eta$ . The elastic properties have been completed by calculating the isotropic acoustic wave velocities and Debye temperature. Thermal and pressure effects on some macroscopic properties of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  are predicted using the quasi-harmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account. We have computed the variations of the lattice constant ( $a$ ), bulk modulus ( $B$ ), volume expansion coefficient ( $\alpha$ ), heat capacities ( $C_V$  and  $C_P$ ) and Debye temperature ( $\theta_D$ ) versus pressure and temperature in the ranges of 0–30 GPa and 0–1600 K. The results of the present study are compared with the available experimental and theoretical data in the scientific literature to test the reliability of our results.



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Computational Materials Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/commatsci](http://www.elsevier.com/locate/commatsci)

# Theoretical prediction of the structural, electronic and optical properties of $\text{SnB}_2\text{O}_4$ ( $\text{B} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ )

D. Allali<sup>a</sup>, A. Bouhemadou<sup>a,b,\*</sup>, S. Bin-Omran<sup>b</sup><sup>a</sup>Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria<sup>b</sup>Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 6 June 2011

Received in revised form 13 July 2011

Accepted 24 July 2011

## Keywords:

- A. Spinels
- B. Ab initio calculations
- D. Structural properties
- D. Electronic structures
- D. Optical properties
- D. Pressure effect

## ABSTRACT

The structural, electronic and optical properties of the cubic spinels  $\text{SnB}_2\text{O}_4$ , with  $\text{B} = \text{Mg}, \text{Zn}$  and  $\text{Cd}$ , were studied by means of the full-potential (linear) augmented plane wave plus local orbitals method within the local density and generalized gradient approximations for the exchange-correlation potential. The Engel-Vosko form of the generalized gradient approximation (EV-GGA), which better optimizes the potential for the band structures, was also used. The results of bulk properties, including lattice constants, internal parameters, bulk moduli and their pressure derivatives are in good agreement with the literature data. The band structures show a direct band gap ( $\Gamma-\Gamma$ ) for the three compounds. The computed band gaps using the EV-GGA show a significant improvement over the more common GGA. All the calculated band gaps increase with increasing pressure and fit well to a quadratic function. Analysis of the density of states revealed that the lowering of the direct gap ( $\Gamma-\Gamma$ ) from  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  to  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  to  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  can be attributed to the  $p-d$  mixing in the upper valence band of  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . We present calculations of the frequency-dependent complex dielectric function  $\epsilon(\omega)$ . We find that the values of zero-frequency limit  $\epsilon_1(0)$  increase with decreasing the energy band gap. The origin of the peaks and structures in the optical spectra is determined in terms of the calculated energy band structures.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The spinels are crystalline solids well known to mineralogists, chemists and solid-state physicists. The most abundant spinel groups, of stoichiometry  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , are those formed by some metals in oxidation states II–III (II = Cd, Mg, Mn, Zn; III = Al, Ga, In) and II–IV (IV = Si, Ge, Sn). X usually stands for oxygen or one chalcogen [1]. Many of these compounds are semiconductors. In the last few decades, there has been an increasing interest in understanding of the physical and chemical properties of the cubic-spinel family, in particular, since  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  became a technologically important compound [2,3]. Spinel compounds have been subject of many experimental and theoretical works, focusing on the structural [4–6], electronic [7–9], mechanical [5,6,10–13] and optical properties [14–17]. They are characterized by a several desirable properties, e.g. a high melting point, high reflectivity, high strength, chemical resistively at elevated temperatures and low electrical loss [17,18] which make them candidate materials for numerous

applications in geophysics, magnetism, catalysis and environment [19–23].

The recent growing demand for high-performance and low-cost transparent conducting oxides (TCO) in optoelectronic devices such as flat-panel displays, windshield defrosters and solar cells [24,25] has led to an extensive search for new TCO materials with higher transparency and conductivity [26]. Among many binary and ternary oxides, the oxide spinels:  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  have emerged as promising TCO's. These materials have been the subject of numerous experimental and theoretical investigations [4,26–33]. Experimentally, these three compounds have been synthesized using many elaboration methods, such as thermal evaporation, high temperature calcinations, sol–gel synthesis, ball-milling and rf magnetron sputtering [34,31]. These materials usually exist in either cubic spinel structure or orthorhombic structure, according to the growth conditions [31,32,26]. Theoretically, Segev and Wei [26], studying the cation distribution in spinel oxides including  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ , proved that  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  is stable in the cubic inverse spinel structure and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  is stable in the orthorhombic structure. More recently, Garcia and co-workers [33], performed a theoretical study on the pressure-induced phase transitions in  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . They proved that this compound is stable in the cubic inverse spinel structure.

First-principles calculations offer one of the most powerful tools for carrying out theoretical studies of an important number of

\* Corresponding author at: Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria. Tel.: +21 336925128; fax: +21 336925101.

E-mail addresses: [a\\_bouhemadou@yahoo.fr](mailto:a_bouhemadou@yahoo.fr), [abouhemadou.v@ksu.edu.sa](mailto:abouhemadou.v@ksu.edu.sa) (A. Bouhemadou).

physical and chemical properties of the condensed matter. It is now possible to explain and predict properties of solids which were previously inaccessible to experiments. We therefore think that it is worthwhile to perform a systematic first-principles study on the trends of the structural, band structure, total density of states, charge carrier effective mass, dielectric function, reflectivity, refractive index and loss function for the family of the cubic normal spinel oxides  $\text{SnB}_2\text{O}_4$  depending on the type of B element (B are Mg, Zn and Cd) using the full-potential (linear) augmented plane wave plus local orbitals (FP-APW + lo) method in order to provide reference data for the experimentalists and to complete existing theoretical work on this fascinating class of materials.

The paper is divided in three parts. In Section 2, we briefly describe the computational techniques used in this study. The most relevant results obtained for the structural, electronic and optical properties for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds are presented and discussed in Section 3. Finally, in Section 4 we summarize the main conclusions of our work.

## 2. Computational method

The first-principles calculations are performed by employing full-potential (linear) augmented plane wave plus local orbitals (FP-(L)APW + lo) approach [34–36] based on the density functional theory (DFT) [37,38] and implemented in the Wien2k package [39]. The exchange-correlation potential for structural properties was calculated using the generalized gradient approximation based on Perdew et al. (PBE-GGA) [40], while for electronic properties in addition to that, the Engel–Vosko scheme (EV-GGA) [41] was applied. In the FP-(L)APW + lo method, the unit cell is divided into non-overlapping spheres centered at atomic sites (muffin-tin spheres) of radius  $R_{MT}$  and an interstitial region. In the muffin-tin spheres, the Kohn–Sham wave functions are expanded in a linear combination of radial functions time spherical harmonics, and in the remaining space of the unit cell a plane wave basis set is chosen. The basis set inside each muffin-tin sphere is split into core and valence subsets. The core states are treated within the spherical part of the potential only and are assumed to have a spherically symmetric charge density totally confined inside the muffin-tin spheres. The valence part is treated within a potential expanded into spherical harmonics. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to  $l_{\max} = 10$ . The Sn ( $4p^64d^{10}5s^25p^2$ ), Mg ( $2p^63s^2$ ), Zn ( $3p^63d^{10}4s^2$ ), Cd ( $4p^64d^{10}5s^2$ ) and O ( $2s^22p^6$ ) states are treated as valence electrons. The  $R_{MT}$  values are taken to be 2.2, 1.6, 1.9, 2.2 and 1.2 atomic units (a.u.) for Sn, Mg, Zn, Cd and O, respectively. A plane wave cut-off  $K_{\max} = 4(a.u.)^{-1}$  is chosen for the expansion of the wave functions in the interstitial region. The  $k$  integrations over the Brillouin zone (BZ) are performed up to  $6 \times 6 \times 6$  Monkhorst-Pack (16  $k$ -points in the irreducible Brillouin zone (IBZ)) [42]. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within in  $10^{-5}$  Ry.

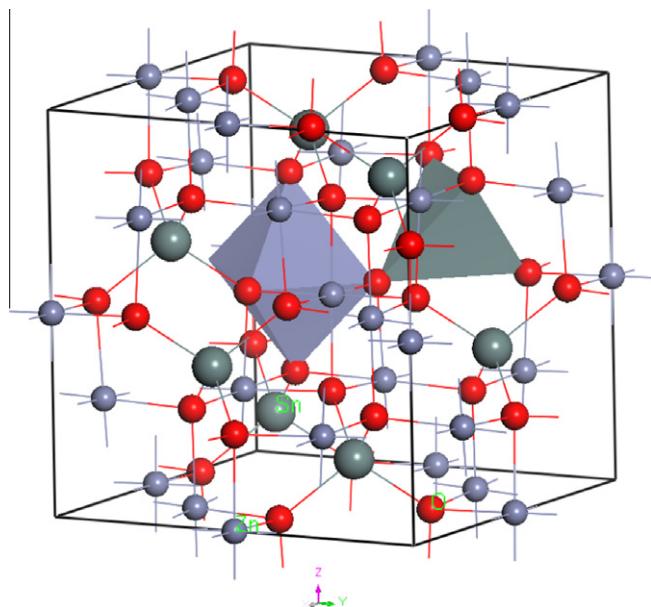
## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

Cubic normal spinels with chemical formula  $\text{AB}_2\text{X}_4$  have a closed-packed face-centred-cubic structure, with space group  $Fd-3m$  (#227), and its unit cell contains eight  $\text{AB}_2\text{X}_4$  unit formulas ( $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{X}_{32}$ ). The 32 anions ( $\text{X}^{-2}$  anions) occupy the 32e site. The cations occupy either the tetrahedral 8a site ( $\text{A}^{+4}$  cations) or the octahedral 16d ( $\text{B}^{+2}$  cations). There is only one internal parameter  $u$ , which specifies the deviation of the anions in the  $\langle 1 1 1 \rangle$  direction. The description of the atomic positions in spinels dependent on

the choice of setting for the origin in the  $Fd-3m$  space group. Two different equipoints with point symmetries  $-43m$  and  $-3m$  are possible choices for the unit cell origin. In the ideal spinel with no anion deviation,  $u_{\text{ideal}} = 0.25$  or  $0.375$  for origins at  $-3m$  or  $-43m$  symmetry, respectively [43]. The thirty two X atoms are positioned at the  $(u, u, u)$  positions, the eight A atoms at  $(0.125, 0.125, 0.125)$  and the sixteen B atoms at  $(0.5, 0.5, 0.5)$ . Then its crystal structure is characterized by two free parameters: the lattice constant  $a$  and the internal anion parameter  $u$ . In most spinels,  $u$  lies between 0.24 and 0.275, if the origin of the unit cell is taken at  $-3m$  point symmetry. The unit cell of the cubic spinel  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  is depicted in Fig. 1 as a prototype for the cubic normal spinel family.

We have performed a full optimization of all the free parameters of the space group, the unit cell volume and the coordinate of the oxygen atom ( $u$ ). More specifically, we first searched for a minimum of the total energy with respect to the volume. Keeping the latter constant, we then searched for a minimum of the total energy by varying  $u$ . The whole process was then iterated until the total energy was minimized with respect to the two parameters simultaneously. The total energies versus lattice parameters are fitted to the Murnaghan's equation of state (EOS) [44] to determine the ground state properties such as the equilibrium lattice constant  $a_0$ , the bulk modulus  $B_0$  and the bulk modulus pressure derivative  $B'$ . The calculated structural parameters ( $a_0$ ,  $B_0$  and  $B'$ ) of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  at zero pressure are summarized in Table 1. A detailed comparison is made with the available experimental data and the previous calculations. There is good agreement between our results and the available theoretical and experimental data; the predicted values of  $a_0$  differ from the experimental ones by not more than 1.7%. As it can be seen from the data, the  $a_0$  values of the series  $\text{SnB}_2\text{O}_4$  phases increase in the following sequence:  $a_0(\text{SnMg}_2\text{O}_4) < a_0(\text{SnZn}_2\text{O}_4) < a_0(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$ , meanwhile the  $B_0$  values decreases in the following sequence:  $B_0(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > B_0(\text{SnZn}_2\text{O}_4) > B_0(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$ , i.e. in inverse sequence to  $a_0$  – in agreement with the well-known relationship between  $B_0$  and the lattice constants:  $B_0 \propto V_0^{-1}$ , where  $V_0$  is the unit cell volume. The internal parameter  $u$  decreases in going from  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  to  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  to  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .



**Fig. 1.** A schematic representation of the cubic spinel structure of  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . Oxygen atoms (red spheres) occupy the corners of the octahedral and tetrahedral; Sn and Zn are at the centres of the tetrahedral and octahedral, respectively. (For color interpretation mentioned in this figure legend the reader is referred to see the web version of this article.)

**Table 1**

Calculated lattice constant  $a_0$ , internal structure parameters  $u$ , bulk modulus  $B_0$  and its pressure derivative  $B'$  for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds, compared with experimental data and previous theoretical calculations.

$\text{SnMg}_2\text{O}_4$			$\text{SnZn}_2\text{O}_4$			$\text{SnCd}_2\text{O}_4$			
	Present	Exp	Others	Present	Exp	Others	Present	Exp	Others
$a_0$	8.709 <sup>A</sup> 8.557 <sup>B</sup> 8.635 <sup>G</sup>	8.600 <sup>a</sup> 8.639 <sup>b</sup> 8.525 <sup>c</sup>	8.566 <sup>a</sup> 8.777 <sup>c</sup>	8.785 <sup>A</sup> 8.569 <sup>B</sup>	8.6574 <sup>a</sup> 8.650 <sup>d</sup> 8.610 <sup>h</sup>	8.5500 <sup>e</sup> 8.688 <sup>i</sup>	8.6310 <sup>a</sup> 9.112 <sup>B</sup>	9.335 <sup>A</sup> 9.151 <sup>f</sup> 9.177 <sup>k</sup> 9.174 <sup>k</sup>	9.143 <sup>a</sup> 9.120 <sup>e</sup>
$u$	0.2557 <sup>A</sup> 0.2569 <sup>B</sup> 0.2600 <sup>g</sup>	0.2500 <sup>a</sup> 0.2600 <sup>b</sup> 0.2569 <sup>c</sup>	0.2583 <sup>a</sup> 0.2582 <sup>c</sup>	0.2555 <sup>A</sup> 0.2574 <sup>B</sup>	0.2650 <sup>a</sup> 0.2650 <sup>d</sup> 0.2650 <sup>h</sup>	0.2580 <sup>a</sup> 0.2580 <sup>e</sup>	0.2502 <sup>A</sup> 0.2491 <sup>B</sup>	0.2670 <sup>a</sup> 0.2580 <sup>f</sup> 0.2556 <sup>k</sup> 0.2559 <sup>k</sup>	0.2510 <sup>a</sup> 0.2500 <sup>e</sup>
$B_0$	151.48 <sup>A</sup> 182.92 <sup>B</sup>		135.49 <sup>c</sup>	150.95 <sup>A</sup> 191.78 <sup>B</sup>	168.9 <sup>j</sup>	193.4 <sup>i</sup>	124.19 <sup>A</sup> 161.87 <sup>B</sup>		
$B'$	4.881 <sup>A</sup> 4.893 <sup>B</sup>		4.31 <sup>c</sup>	4.700 <sup>A</sup> 4.948 <sup>B</sup>	4.0 <sup>j</sup>	4.0 <sup>i</sup>	4.551 <sup>A</sup> 4.998 <sup>B</sup>		

<sup>A</sup> GGA.

<sup>B</sup> LDA.

<sup>a</sup> Ref. [4].

<sup>b</sup> Ref. [46].

<sup>c</sup> Ref. [47].

<sup>d</sup> Ref. [48].

<sup>e</sup> Ref. [26].

<sup>f</sup> Ref. [49].

<sup>g</sup> Ref. [50].

<sup>h</sup> Ref. [51].

<sup>i</sup> Ref. [33].

<sup>j</sup> Ref. [33] (cubic inverse spinel structure).

<sup>k</sup> Ref. [52].

### 3.2. Electronic properties

Now we discuss our results pertaining to the electronic properties of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  via the energy bands, density of states and effective mass. It is well known that the LDA and the GGA usually underestimate the energy gap [53,54]. This is mainly due to the fact that they have simple forms that are not sufficiently flexible for accurately reproducing both exchange-correlation energy and its charge derivative. Engel and Vosko, by considering this shortcoming, constructed a new functional form of the GGA which has been designed to give better exchange correlation potential at the expense of less agreement as regards exchange energy. This approach, which is called the EV-GGA [42], yields a better band splitting and some other properties which mainly depend on the accuracy of the exchange-correlation potential. On the other hand, in this method, the quantities which

depend on an accurate description of the exchange energy such as the equilibrium volumes and bulk modulus are in poor agreement with experiment. The calculated band structure profiles using the PBE-GGA and the EV-GGA for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  were similar except for the value of their band gaps which are higher within EV-GGA. The energy bands of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  along the high symmetry directions in BZ at the equilibrium lattice parameters within the EV-GGA are given in Fig. 2. Both the top of the valence band (VBM) and the bottom of the conduction band (CBM) are located at  $\Gamma$  point for the three studied compounds, making the three compounds to be a direct gap material. The calculated values of band gaps for the three compounds studied herein are given in Table 2, along with other theoretical results available in the literature. Our calculated direct energy band gap ( $\Gamma-\Gamma$ ) using the PBE-GGA compare favorably with those obtained earlier using the same functional [26,44]. However, it is

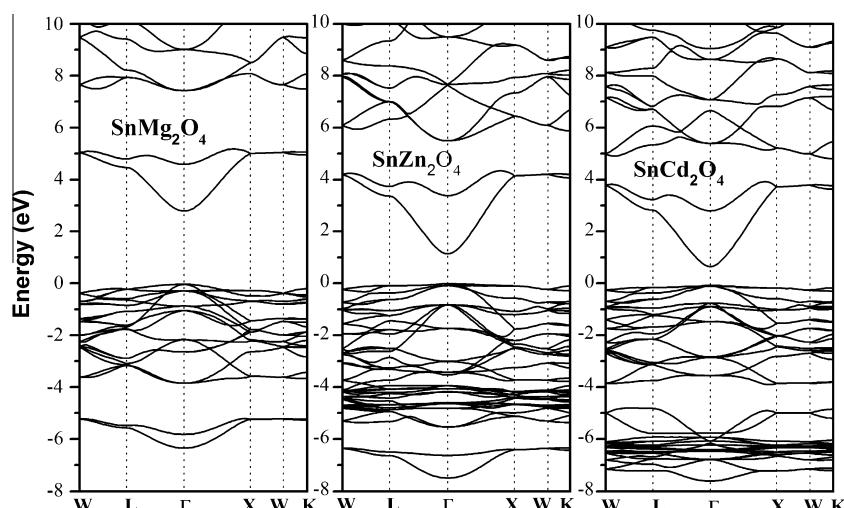


Fig. 2. Electronic band structure for the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The Fermi level is set to zero.

**Table 2**

Calculated first- and second-order pressure derivatives of some indirect ( $K-\Gamma$ ,  $L-\Gamma$ ) and direct ( $\Gamma-\Gamma$ ,  $L-L$ ,  $X-X$ ,  $K-K$ ,  $W-W$ ) band gaps for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .  $E_g(p) = E_g(0) + \alpha p + (\beta/2)p^2$ ,  $E_g(0)$ , the gap at zero pressure, is in eV,  $\alpha$  is in  $10^{-2}$  eV (GPa) $^{-1}$ ,  $\beta$  is in  $10^{-4}$  eV (GPa) $^{-2}$ .

	$K-\Gamma$	$L-\Gamma$	$\Gamma-\Gamma$	$L-L$	$X-X$	$K-K$	$W-W$
$\text{SnMg}_2\text{O}_4$							
Present							
$E_g(0)$ (LDA)	4.473	3.963	2.086	4.201	4.841	4.706	5.020
$E_g(0)$ (GGA)	4.468	3.927	2.019	4.132	4.775	4.643	4.940
$E_g(0)$ (GGA-EV)	4.986	4.499	2.823	4.691	5.284	5.151	5.418
Others[49]			2.470 <sup>a</sup> 1.850 <sup>a</sup>				
$\alpha$	5.42	5.06	4.54	4.740	5.40	5.08	5.31
$\beta$	-5.64	-4.72	-4.22	-3.30	-4.29	3.58	-3.65
$\text{SnZn}_2\text{O}_4$							
Present							
$E_g(0)$ (LDA)	3.592	2.844	0.542	2.953	3.822	3.709	4.008
$E_g(0)$ (GGA)	3.633	2.863	0.439	2.948	3.813	3.723	4.020
$E_g(0)$ (GGA-EV)	4.075	3.374	1.155	3.450	4.242	4.156	4.424
Others [31]			0.500 <sup>b</sup>				
$\alpha$	3.59	3.17	1.90	3.36	3.89	3.90	3.92
$\beta$	-2.86	-2.47	-1.17	-2.78	-3.23	-3.45	-3.15
$\text{SnCd}_2\text{O}_4$							
Present							
$E_g(0)$ (LDA)	3.717	2.708	0.230	2.792	3.876	3.796	4.139
$E_g(0)$ (GGA)	3.284	2.380	0.008	2.465	3.492	3.387	3.654
$E_g(0)$ (GGA-EV)	3.713	2.909	0.735	2.984	3.903	3.805	4.038
Others [31]			0.170 <sup>b</sup>				
$\alpha$	4.22	3.47	2.97	3.44	3.99	4.09	3.97
$\beta$	-3.32	-2.13	-1.82	-1.83	-2.27	-2.94	-1.56

<sup>a</sup> Ref. [50].

<sup>b</sup> Ref. [26].

clear from Table 2 that our calculated band gap values using the EV-GGA show a significant improvement over the other exchange-correlation functional. No experimental data on these oxides are available for comparison with the predicted values.

To further elucidate the nature of the electronic band structure, we have calculated the total and atomic site projected densities of states (TDOS and PDOS, respectively) of these compounds. The origin of energy is at the Fermi level. The main bands, in the energy range between -8 and 6 eV, of interest for the interpretation of optical spectra are shown in Fig. 3. In  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , the upper valence bands (between -4.8 and 0 eV) are composed mostly of O-2p states with small contributions from Mg-3s + 2p and Sn-5p. The replacement of Mg with Zn (then with Cd) in  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ( $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ) brings the contributions from Zn-3d (Cd-4d) electrons to the upper valence band

in  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ( $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ). Instead of the O-2p-dominated band in the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , the zinc 3d band and the cadmium 4d appear inside the upper valence band of  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ , respectively, which hybridize strongly with the oxygen p states. Due to the difference in the electronegativity between the comprising elements, some ionic character can be expected. The bonding character may be described as a mixture of covalent-ionic. A new structure originating from Zn-3d and Cd-4d appears in the DOS spectre of  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  (between -7.4 and -6.2 eV) and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  (between -7.7 and -4.6 eV), respectively. It is therefore expected that changes in the electronic properties of  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  ( $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ ) as compared to those of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  would solely be due to the mixing of the Zn-3d (Cd-4d) and O-2p orbitals. In the three compounds, the bottom of the conduction band is predominantly composed of Sn-p states.

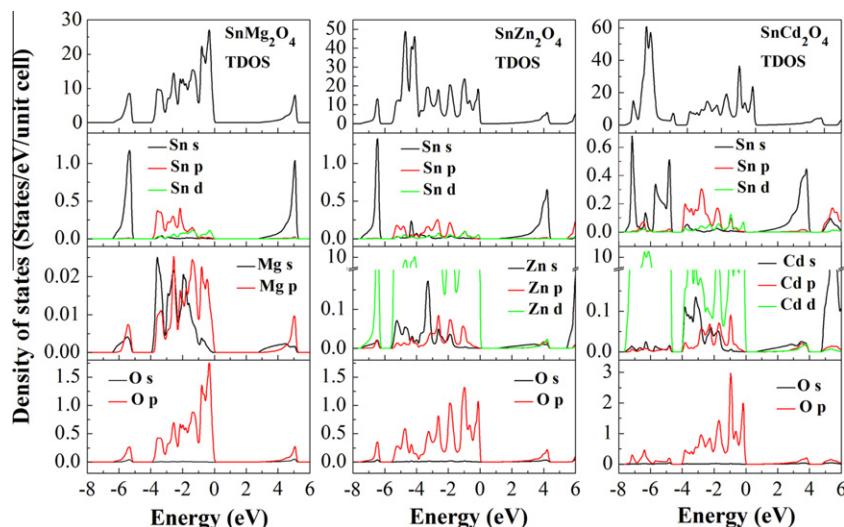
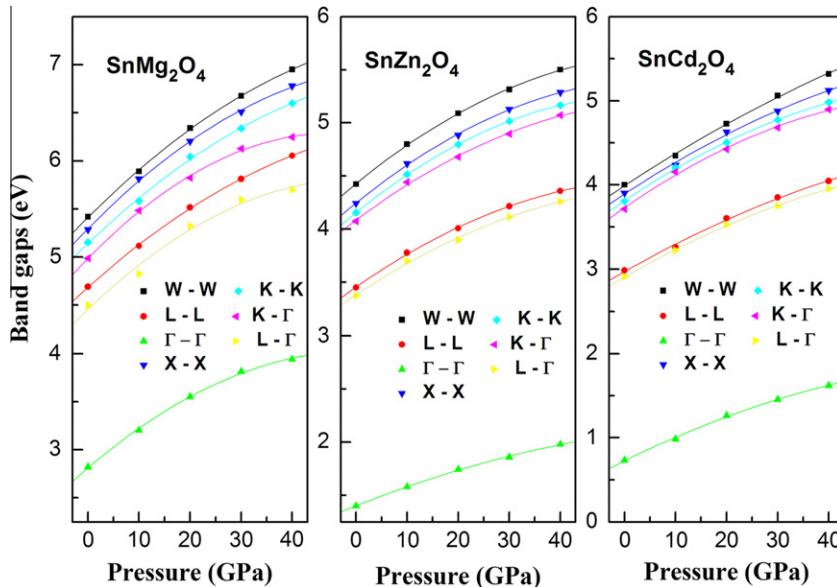


Fig. 3. Site and angular momentum decomposed DOS for the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The Fermi level is set to zero.



**Fig. 4.** Pressure dependence of direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ , L-L, X-X, W-W) and indirect (K- $\Gamma$ , L- $\Gamma$ ) energy band gaps for the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The solid lines represent the quadratic fit function.

**Table 3**

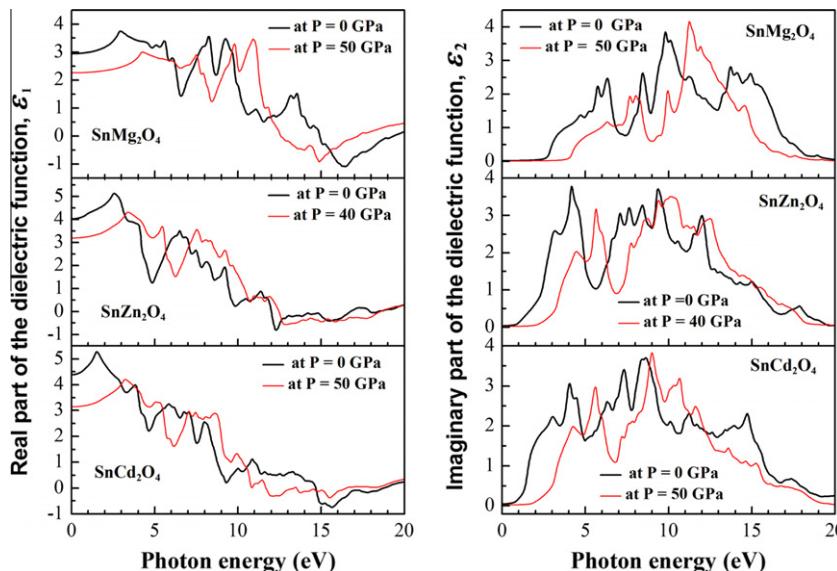
Calculated effective masses of the electron ( $m_e^*$ ), the heavy hole ( $m_{hh}^*$ ) and the light hole ( $m_{lh}^*$ ) (in units of free electron mass  $m_0$ ) for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds, using GGA-EV method, compared with previous results.

	$\text{SnMg}_2\text{O}_4$	$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	$\text{SnCd}_2\text{O}_4$	
	Present	Other [26]	Present	Other [26]
$m_e^*/m_0$ ( $\Gamma$ -X)	0.35	0.23	0.188 <sup>a</sup>	0.20
$m_e^*/m_0$ ( $\Gamma$ -L)	0.37	0.25	0.22	–
$m_{hh}^*/m_0$ ( $\Gamma$ -X)	2.62	14.87	32.44	–
$m_{hh}^*/m_0$ ( $\Gamma$ -L)	6.83	2.82	2.40	–
$m_{lh}^*/m_0$ ( $\Gamma$ -X)	0.46	1.44	1.11	–
$m_{lh}^*/m_0$ ( $\Gamma$ -L)	0.39	1.24	0.68	–

Generally, lowering of the band gap is expected with the substitution of the heavier cations (e.g. Zn for Mg and Cd for Zn) in a series of compounds which are structurally isomorphous [55]. The

calculated results in fact show a lowering of the calculated results show a lowering of the gap in the following sequence:  $E_g(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > E_g(\text{SnZn}_2\text{O}_4) > E_g(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$  (Table 2). The role of  $d$  states in defining the electronic properties of the II-VI semiconductors [56], zinc aluminate [4], zinc aluminate, zinc galate [55] and cubic spinels  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , where A = Si and Ge, and B = Mg, Zn and Cd [57,58] has been discussed. It has been reported that the  $p$ - $d$  hybridization at  $\Gamma$  repels the valence band maximum upwards without affecting the conduction band minimum. Hence the lowering of the calculated direct gap  $\Gamma$ - $\Gamma$  from 2.823 eV in  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  (EV-GGA result) to 1.155 eV in  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and to 0.735 eV in  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  can be attributed to the presence of the  $3d$  and  $4d$  states in  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ , respectively.

In order to investigate the effects of the pressure on the size of the energy gaps of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ , the band energies at selected symmetry points are studied as a function of



**Fig. 5.** Calculated real and imaginary parts of the dielectric function for the spinel cubic  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  at zero pressure and at 50 GPa.

**Table 4**

Calculated static dielectric constant  $\epsilon_1(0)$ , static refractive index  $n(0)$ , first energy for which dispersion is null  $\{E(n=1)\}$  and pressure coefficient of refractive index  $n(0)$  of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . Energy values are in eV,  $\epsilon_1(0)$  and  $n(0)$  are dimensionless.

Systems	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$E(n=1)$	$\frac{1}{n_0} \frac{dn}{dp} (10^{-5} (\text{GPa})^{-1})$
$\text{SnMg}_2\text{O}_4$	2.990	1.720	15.13	-3.889
$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	4.042	2.020	12.19	-4.170
$\text{SnCd}_2\text{O}_4$	4.382	2.090	14.77	-4.240

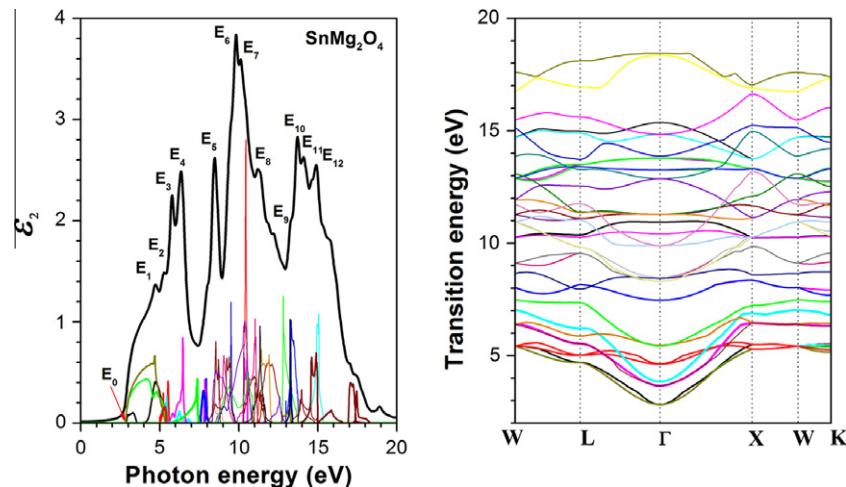
pressure. Fig. 4 shows the plots of the variation with pressure of the direct gaps ( $\Gamma-\Gamma$ ,  $L-L$ ,  $X-X$ ,  $K-K$ ,  $W-W$ ) and indirect gaps ( $K-\Gamma$ ,  $L-\Gamma$ ) for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . All the calculated band gaps are well fitted to a quadratic function:  $E_g(p) = E_g(0) + \alpha p + (\beta/2)p^2$ , where  $E_g$  is the band gap energy,  $p$  is the pressure,  $\alpha$  and  $\beta$  are the first- and second-order pressure dependences, respectively. The calculated values of  $\alpha$  and  $\beta$  of the mentioned gaps are given in Table 2. All the gaps increase when the pressure is enhanced.

The effective charge-carrier mass  $m^*$  have been evaluated by fitting the valence band (conduction band) to a parabola according to  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ , where  $m^*$  denotes the charge-carrier effective mass, in a very small range close to the VBM and CBM in order to guarantee parabolicity. The evaluated effective charge-carrier masses at the

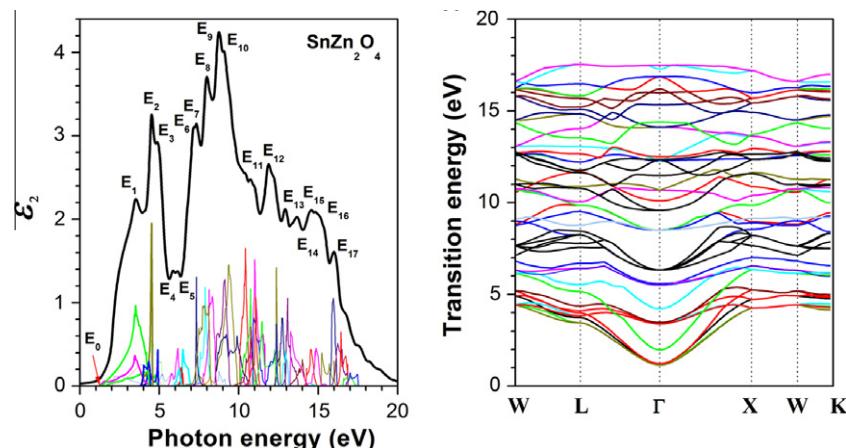
$\Gamma$  point from the band dispersions of the VBM and CBM towards X and L directions in the Brillouin zone are summarized in Table 3 for the three studied materials. The effective electron mass is indicated by the under script “e” ( $m_e^*$ ) and the hole mass by “h” ( $m_h^*$ ). In the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  cubic spinels, the valence-band maximum is flat, representing the rather large effective mass for the holes. On the other hand, calculation show that the electron effective mass is smaller in  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  than that  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and is much smaller than that  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  (Table 3). Thus our calculations predict a higher mobility of electrons in  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  relative to both  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . The effective mass values in the  $\Gamma \rightarrow X$  and  $\Gamma \rightarrow L$  directions in the BZ are different, indicating its anisotropy. Note that our calculated electron effective mass values are slightly larger than those reported by Ref. [26].

### 3.3. Optical properties

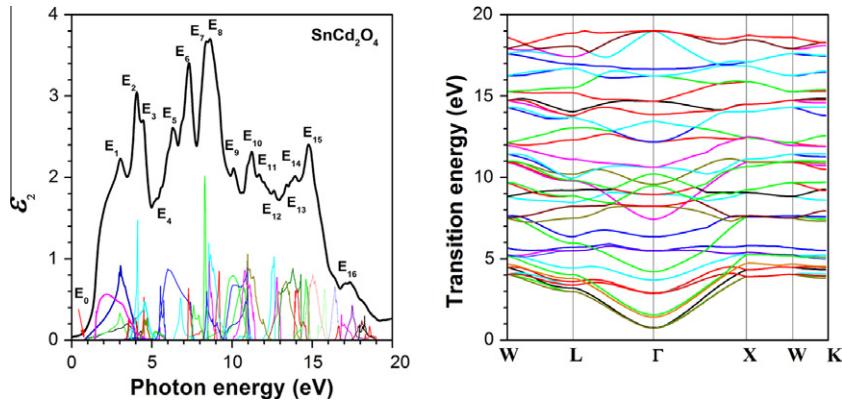
The dielectric function of an anisotropic material is a complex symmetric tensor. In the limit of the linear optics, in the case of non-spin polarization, and within the independent particle approximation, random phase approximation, the imaginary part of the dielectric tensor can be computed from knowledge of the electronic band structure of a solid from the well-known relation [44,59]:



**Fig. 6.** The decomposition of the imaginary part of the dielectric function into band-to-band contributions (left panel) and the transition energy band structure (right panel) for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ .



**Fig. 7.** As Fig. 6, but for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ .

Fig. 8. As Fig. 6, but for  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

**Table 5**  
Optical transitions in  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ . The energies are in eV.

Structure	Peak position	Transitions	Energy
$E_0$	2.82	$(V_1-C_1) \Gamma-\Gamma$ $(V_2-C_1) \Gamma-\Gamma$ $(V_3-C_1) \Gamma-\Gamma$	2.82
$E_1$	4.73	$(V_1-C_1) L-\Gamma-X$ $(V_2-C_1) \Gamma-X$ $(V_3-C_1) L-\Gamma-X$	4.69 4.78 4.66
$E_2$	5.28	$(V_1-C_1) W-L, \Gamma-X, W-K$ $(V_1-C_2) W-L, \Gamma-X$ $(V_2-C_2) \Gamma-X, W-K$ $(V_3-C_2) W-L, \Gamma-X-W-K$	5.40 5.22 5.44 5.32
$E_3$	5.78	$(V_1-C_2) W-L, \Gamma-X$ $(V_2-C_2) W, \Gamma-X, W$	5.52 5.43
$E_4$	6.35	$(V_5-C_1) W-L, \Gamma-X$ $(V_6-C_1) W-L, \Gamma-X, W-K$	6.24 6.46
$E_5$	8.47	$(V_1-C_3) L-\Gamma-X$ $(V_2-C_3) W-L-\Gamma-X$ $(V_3-C_3) W-L-\Gamma-X, W-K$	7.94 7.86 7.77
$E_6$	9.83	$(V_{13}-C_4) W-L-\Gamma-X-W-K$ $(V_{13}-C_5) L-\Gamma-X$ $(V_{14}-C_4) W-L-\Gamma-X-W-K$	9.51 9.36 9.23, 9.36, 9.45
$E_7$	10.12	$(V_8-C_2) W-L-\Gamma-X$ $(V_9-C_2) W-L-\Gamma-X$ $(V_{12}-C_4) W-L, \Gamma-X, W-K$ $(V_{13}-C_5) W-L, X-W-K$ $(V_{14}-C_5) W-L, X-W-K$	10.44 10.35, 10.51 10.94 10.54, 10.63 10.38
$E_8$	11.20	$(V_{10}-C_3) W-L-\Gamma-X-W-K$ $(V_{10}-C_4) W-L-\Gamma-X-W-K$ $(V_{12}-C_4) W-L, \Gamma-X$ $(V_{12}-C_5) W-L-\Gamma, X-W$ $(V_{14}-C_6) W-L-\Gamma, W-K$ $(V_{14}-C_7) W-L-\Gamma-X$	11.03, 11.22, 11.31 11.30, 11.43, 11.57 11.00 11.43, 11.55 11.03, 11.08 10.90, 11.36
$E_9$	12.20	$(V_8-C_3) W-L, X-W-K$ $(V_{10}-C_5) W-L, \Gamma-X$ $(V_{12}-C_5) W-L, X-W-K$ $(V_{12}-C_6) W-L-\Gamma-X, W-K$	12.83 11.88, 12.11 11.90 12.12, 12.45, 12.60
$E_{10}$	13.71	$(V_8-C_4) W-L-\Gamma-X$ $(V_9-C_3) W-L-\Gamma-X-W$ $(V_9-C_4) W-L-\Gamma-X-W-K$ $(V_{11}-C_8) W-L, \Gamma-X-W-K$ $(V_{11}-C_9) W-L, \Gamma-X-W-K$	13.33, 13.48, 13.50 13.25 13.27 13.98 13.89
$E_{11}$	14.60	$(V_9-C_6) L-\Gamma-X-W$	14.61
$E_{12}$	14.90	$(V_8-C_6) W-L-\Gamma-X$ $(V_9-C_6) W-L-\Gamma$	14.96, 15, 15.06 14.89, 14.94

**Table 6**  
Optical transitions in SnZn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Energies are in eV.

Structure	Peak position	Transitions	Energy
E <sub>0</sub>	1.20	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> ) $\Gamma$ - $\Gamma$ (V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> ) $\Gamma$ - $\Gamma$ (V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> ) $\Gamma$ - $\Gamma$	1.20
E <sub>1</sub>	3.50	(V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X	3.45 3.48
E <sub>2</sub>	4.52	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W (V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, W-K (V <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X	4.74 4.36, 4.29 4.47 4.34 4.50, 4.59
E <sub>3</sub>	4.87	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, X-W (V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, X-W-K (V <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X, W-K (V <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X	4.74 4.92 5.00 5.03
E <sub>4</sub>	5.86	(V <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X	5.76
E <sub>5</sub>	6.15	(V <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W (V <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W-K	6.37 6.50 6.09, 6.15, 6.17
E <sub>6</sub>	7.17	(V <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>13</sub> -C <sub>3</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>13</sub> -C <sub>4</sub> ) L- $\Gamma$ -X	7.45 7.33 7.47
E <sub>7</sub>	7.33	(V <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>12</sub> -C <sub>3</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X, W-K (V <sub>12</sub> -C <sub>3</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>13</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K	7.45, 7.60 7.58 7.33 7.62, 7.74, 7.83
E <sub>8</sub>	7.99	(V <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ (V <sub>10</sub> -C <sub>5</sub> ) L- $\Gamma$ -X (V <sub>12</sub> -C <sub>3</sub> ) L- $\Gamma$ -X-W (V <sub>12</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>13</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K	8.18 8.18 7.87 8.14, 8.23, 8.34 8.09
E <sub>9</sub>	8.76	(V <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> ) L- $\Gamma$ -X (V <sub>10</sub> -C <sub>5</sub> ) W-L, X-W-K (V <sub>10</sub> -C <sub>7</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X	8.69 8.93 8.56, 8.60, 8.66, 8.75
E <sub>10</sub>	9.06	(V <sub>8</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X, W-K (V <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W (V <sub>9</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>10</sub> -C <sub>7</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W-K	9.37, 9.42 9.20, 9.89 8.86, 9.09, 9.12 9.07, 9.14
E <sub>11</sub>	10.75	(V <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>9</sub> -C <sub>7</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W (V <sub>9</sub> -C <sub>8</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W (V <sub>9</sub> -C <sub>9</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>11</sub> -C <sub>11</sub> ) L- $\Gamma$ -X 10.46, (V <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W-K	10.24, 10.72, 11 10.24, 10.35, 10.42 10.09, 10.35, 10.60, 10.74 10.94 10.76 10.90, 11.05
E <sub>12</sub>	11.88	(V <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ (V <sub>9</sub> -C <sub>9</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>11</sub> -C <sub>13</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X	11.05, 11.64 11.26, 11.44 11.45, 12.25 12.00, 12.06
E <sub>13</sub>	12.95	(V <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>9</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>11</sub> -C <sub>15</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X, W-K	12.36, 12.58 12.30, 12.41, 12.70 12.99, 13.07 12.80, 12.93 12.37 12.49
E <sub>14</sub>	13.65	(V <sub>6</sub> -C <sub>9</sub> ) $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>9</sub> -C <sub>13</sub> ) L- $\Gamma$ -X	13.22, 13.50 13.81, 13.99 13.27
E <sub>15</sub>	14.58	(V <sub>6</sub> -C <sub>11</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K	14.27, 14.52
E <sub>16</sub>	14.80	(V <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>13</sub> ) L- $\Gamma$ (V <sub>7</sub> -C <sub>13</sub> ) W-L, X-W-K	14.66, 14.80, 14.87 15.23 14.60
E <sub>17</sub>	16.00	(V <sub>6</sub> -C <sub>13</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W (V <sub>6</sub> -C <sub>15</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>16</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>17</sub> ) W-L, X-W (V <sub>7</sub> -C <sub>14</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W	15.70, 16 15.94 16.22, 16.44, 16.50 16.43, 16.72 16.60, 16.70 15.26, 15.43

**Table 7**  
Optical transitions in SnCd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Energies are in eV.

Structure	Peak position	Transitions	Energy (eV)
E <sub>0</sub>	0.77	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> ) $\Gamma$ - $\Gamma$ (V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> ) $\Gamma$ - $\Gamma$ (V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> ) $\Gamma$ - $\Gamma$	0.77
E <sub>1</sub>	3.04	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X	3.44 3.004 2.97, 3.04
E <sub>2</sub>	4.05	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X, W-K (V <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W-K	4.30 3.80 4.09 3.98
E <sub>3</sub>	4.45	(V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ) $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X	4.30 4.50 4.11 4.54 4.56, 4.70
E <sub>4</sub>	5.55	(V <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X, W-K	5.53, 5.72
E <sub>5</sub>	6.30	(V <sub>8</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>8</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X	5.99 6.77, 6.81
E <sub>6</sub>	7.31	(V <sub>8</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X, W-K (V <sub>8</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X, W-K (V <sub>9</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W-K	7.40 7.60 7.28, 7.36 7.60, 7.78
E <sub>7</sub>	8.40	(V <sub>8</sub> -C <sub>3</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> ) L- $\Gamma$ -X (V <sub>9</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X, W-K 7.91, (V <sub>9</sub> -C <sub>5</sub> ) L- $\Gamma$ -X (V <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> ) L- $\Gamma$	8.56, 8.71, 8.98 8.13 8.30 8.42 8.55
E <sub>8</sub>	8.62	(V <sub>8</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> ) L- $\Gamma$ -X (V <sub>9</sub> -C <sub>5</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X	9.05, 9.18 8.21 8.77, 8.94 8.65, 8.83
E <sub>9</sub>	10.09	(V <sub>7</sub> -C <sub>1</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X, W-K (V <sub>7</sub> -C <sub>2</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> ) L- $\Gamma$ -X	10.66, 10.74, 10.81 10.85, 10.94 10.05 10.06 10.46, 10.08 10.97
E <sub>10</sub>	11.22	(V <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> ) W-L, X-W (V <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>8</sub> -C <sub>8</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X-W 10.80, 10.94, 11.08, 11.18 (V <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X	10.95 11.10 10.97, 11.11
E <sub>11</sub>	11.67	(V <sub>8</sub> -C <sub>8</sub> ) W-L, X-W (V <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X	11.35 11.34, 11.50
E <sub>12</sub>	12.62	(V <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> ) L- $\Gamma$ -X (V <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> ) L- $\Gamma$ -X (V <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> ) $\Gamma$ -X-W	12.45, 12.52, 12.62 12.80, 12.99 12.91 12.30
E <sub>13</sub>	13.41	(V <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> ) L- $\Gamma$ -X	13.35, 13.57 13.12
E <sub>14</sub>	13.94	(V <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> ) W-L, $\Gamma$ -X (V <sub>7</sub> -C <sub>7</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X	13.80 13.86, 13.90, 13.94
E <sub>15</sub>	14.76	(V <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> ) W-L- $\Gamma$ , X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>9</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> ) W-L, X-W (V <sub>7</sub> -C <sub>7</sub> ) W-L, X-W-K	14.71, 14.74 14.86, 14.93, 15.18, 15.27 15.38, 15.54, 15.77 14.25, 14.29 14.47, 14.53, 14.58
E <sub>16</sub>	17.34	(V <sub>6</sub> -C <sub>11</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W (V <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W (V <sub>6</sub> -C <sub>13</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X (V <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>15</sub> ) W-L- $\Gamma$ , X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>16</sub> ) W-L- $\Gamma$ -X-W-K (V <sub>6</sub> -C <sub>17</sub> ) W-L, W-K	16.61 16.62, 16.68 16.80, 16.98 17.49 17.89, 18.09 17.95, 18.26 18.31

$$\text{Im}\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2\omega^2} \times \sum_{if} \int \langle f|p_x|i\rangle \langle i|p_\beta|f\rangle W_i(1 - W_f)(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k.$$

In this expression,  $\langle f|p_x|i\rangle$  and  $\langle i|p_\beta|f\rangle$  are the dipole matrix elements corresponding to the  $\alpha$  and  $\beta$  directions of the crystal ( $x, y$  or  $z$ ), and  $f, i$  are the final and initial states, respectively.  $W_n$  is the Fermi distribution function for the  $n$ th state, and  $E_n$  is the electron energy in the  $n$ th state. The real part of the frequency-dependent dielectric function expression  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$  is computed from  $\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$  using the Kramers–Kronig relations in the form

$$\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega',$$

where  $P$  is the Cauchy principal value of the integral. Optical constants, such as the refractive index  $n(\omega)$ , the extinction coefficient  $k(\omega)$ , the reflectivity  $R(\omega)$ , the coefficient of absorption  $\alpha(\omega)$  and the loss function  $L(\omega)$ , can be calculated from the dielectric function  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  using the well known relations. For the cubic structure, the optical properties are isotropic, i.e. there is only one independent component ( $\varepsilon_{xx}$ ).

Calculation of the optical properties requires a dense mesh of energy eigenvalues and the corresponding eigenvectors, so one needs to use a dense mesh of uniformly distributed  $k$ -points to calculate the optical constants. Since  $\varepsilon_2$  is usually calculated first, we chose it as a reference for the assessment of convergence. The 16  $k$ -points calculation did not converge, while the 120 and 165  $k$ -points in the irreducible part of the BZ calculations coincide. Thus, we assumed convergence at 120  $k$ -points and this is the number of  $k$ -points we used for the calculation of the optical properties. The imaginary part of the dielectric function  $\varepsilon_2$ , and the coefficient extinction  $k$  and reflectivity  $R$ , represent different ways to assess how the electromagnetic energy is taken when interacting with a material medium. Two closely related optical parameters indicate how electromagnetic energy is dispersed when it penetrates in a medium: the real part of the complex dielectric function  $\varepsilon_1$  and the real part of the complex refraction index  $n$ . In order to perform comprehensive study of this important aspect of the optical properties of the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds, we have computed and studied these optical parameters.

The real and imaginary parts of the frequency-dependent dielectric function for the dielectric function for the cubic spinels  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  are shown in Fig. 5. The static dielectric constant  $\varepsilon_1(0)$  is given by the low energy limit of  $\varepsilon_1(\omega)$ . Note that we do not include phonon contributions to the dielectric screening, and  $\varepsilon_1(0)$  corresponds to the static optical dielectric constant  $\varepsilon_\infty$ . The calculated static dielectric constants  $\varepsilon_1(0)$  for the studied materials are listed in Table 4. We find that  $\varepsilon$  values of  $\varepsilon_1(0)$  increases with decreasing energy gap. This could be explained on the basis of the Penn model [60,61]. Penn model is based on the expression  $\varepsilon_1(0) \approx 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2$ . It is clear that  $\varepsilon_1(0)$  is inversely proportional with  $E_g$ . Hence smaller  $E_g$  yields larger  $\varepsilon_1(0)$ . We can determine  $E_g$  from his expression by using the value of  $\varepsilon_1(0)$  and the plasma energy  $\hbar\omega_p$ .

It would be useful to identify the transitions that are responsible for the spectral structures in the optical spectra. The determination of the origins of the different peaks and features of the optical spectra are performed on the basis of decomposing each spectrum to its individual pair contribution, i.e., contribution from each pair of valence  $v_i$  and conduction  $c_j$  bands ( $v_i - c_j$ ), and plotting the transition (from valence to conduction) band structures, i.e., transition energy  $E(k) = E_{cj}(k) - E_{vi}(k)$  (right panels in Figs. 6–8). These techniques allow the knowledge of the bands which

contribute more to the peaks and their locations in the Brillouin zone [see Ref. [62] and references cited therein]. The main contributions to the optical spectra originate from the top valence bands to the lower conduction bands.  $E_0$  is the edge of optical absorption. This point is the  $\Gamma_v - \Gamma_c$  splitting which gives the threshold for direct optical transition between the highest valence band and the lowest conduction band. This is known as the fundamental absorption edge. This critical point is followed by some structures centered at  $E_i$  points. The positions of the main  $E_i$  peaks and the corresponding interband transition and their locations in the Brillouin zone are reported in Tables 5–7. When these materials are compressed, the positions of all critical points cited above are shifted with an enhanced energy comparative to that at zero pressure. The reason lies on the enhancement of direct gaps under pressure effect. Although their positions are shifted under pressure, these points still have the same type as that at zero pressure. Fig. 9 shows the calculated results for the pressure dependence of the static dielectric constant  $\varepsilon_1(0)$  for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . As it can be seen from Fig. 9, the decrease of the dielectric constants with pressure is parabolic in both compounds.

The refractive index and the extinction coefficient are displayed in Fig. 10. The static refractive index  $n(0)$  values for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  and energy for which dispersion is null

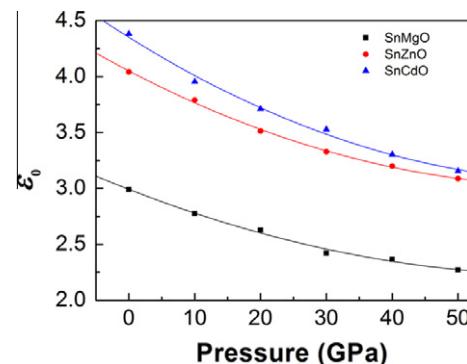


Fig. 9. Pressure dependence of the static dielectric constants  $\varepsilon_1(0)$  for the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

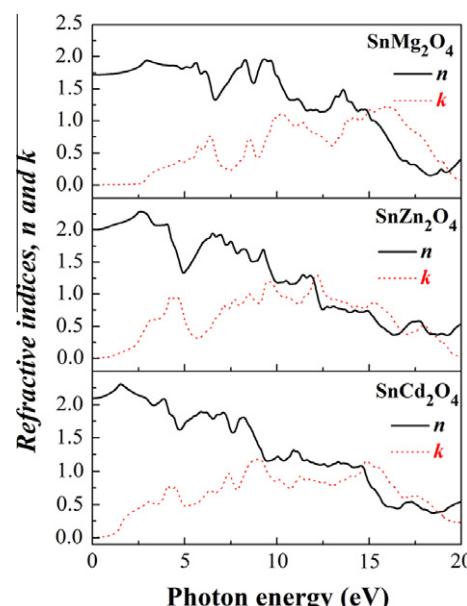
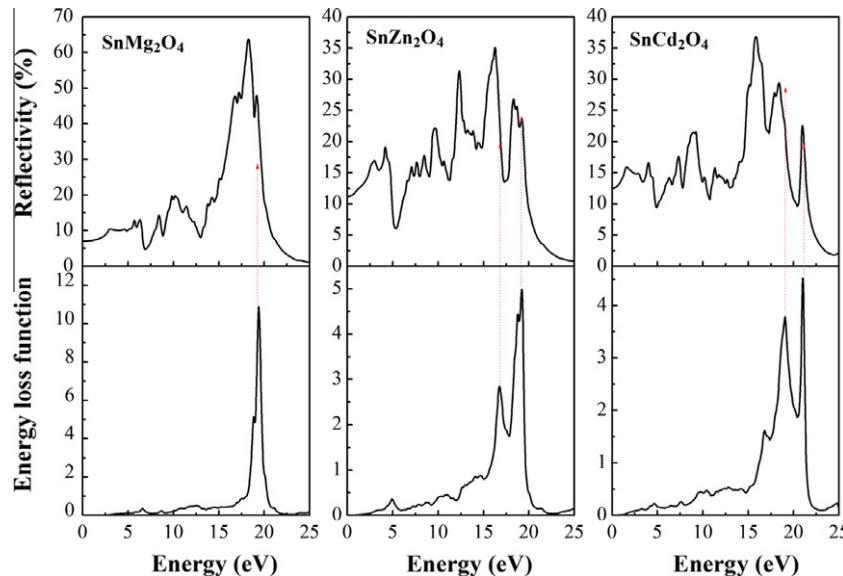


Fig. 10. Refractive index  $n(\omega)$  and extinction coefficient  $k(\omega)$  spectra for the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .



**Fig. 11.** Optical reflectivity  $R(\omega)$  and electron energy-loss function  $L(\omega)$  spectra for the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

$E(n=1)$  are extracted in Table 4. The origin of the structures in the imaginary part of the dielectric function also explains the structures in the refractive index. The pressure derivative of the static refractive index  $n(0)$  of these compounds is determined by a linear fit and the results are listed in Table 4. From this table, we can notice that the increase of pressure leads to the decrease of the refractive index.

In Fig. 11, we show the reflectivity spectrum  $R(\omega)$  for the three compounds. The  $R(\omega)$  values for the three compounds are not approach to the unity towards zero energy, which means that these compounds behave like semiconductors. Fig. 11 presents also the electron energy loss function  $L(\omega)$ .  $L(\omega)$  is an important factor describing the energy loss of a fast electron traversing in a material. The peaks in  $L(\omega)$  spectra represent the characteristic associated with the plasma resonance and the corresponding frequency is the so called plasma frequency  $\omega_p$ . The peaks of  $L(\omega)$  correspond to the trailing edges in the reflection spectra, for instance, the peak of  $L(\omega)$  for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  is at about 19.34 eV corresponding to the abrupt reduction of  $R(\omega)$ .

#### 4. Conclusions

We have used an ab initio FP-(L)APW + lo method to determine the structural, electronic and optical properties of the cubic spinel  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The computed structural parameters are in good agreement with the experimental findings; validating the herein used method. The energy band structure calculations showed that the valence band maximum and conduction band minimum are located at  $\Gamma$  point in the Brillouin zone, resulting in a direct energy band gap in the three studied compounds. Results obtained for energy band gaps using EV-GGA are larger than that within PBE-GGA. The all calculated band gaps increase with increasing pressure and well fit to a quadratic function. The effective charge-carrier masses are estimated from the band structure. Analysis of the DOS revealed that the lowering of the direct gap  $\Gamma-\Gamma$  from  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  to  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  to  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  can be attributed to the  $p-d$  mixing in the upper valence band of  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The decomposition of the dielectric functions into individual band-to-band contributions and the plotting of the transition band structures allowed identifying the microscopic origin of the features in the optical spectra and the contributions of the

different regions in the Brillouin zone. We find that the values of  $\epsilon_1(0)$  increases with decreasing the energy gap. This could be explained on the basis of the Penn model. Refractive index, extinction coefficient, reflectivity and loss function spectra are predicted.

#### Acknowledgements

The authors extend their appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding the work through the research group project No. RGP-VPP-088.

#### References

- [1] P. Garcia Casado, I. Rasines, J. Solid State Chem. 52 (1984) 187.
- [2] L. Garcia, A. Beltrán, J. Andrés, R. Franco, J.M. Recio, Phys. Rev. B 66 (2002) 224114.
- [3] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, F.J. Manjón, D. Martínez-García, A. Segura, V.V. Ursaki, I.M. Tigrinyanu, J. App. Phys. 103 (2008).
- [4] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [5] A. Bouhemadou, R. Khenata, Phys. Lett. A 360 (2006) 339.
- [6] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, Comput. Mat. Sci. 39 (2007) 709.
- [7] Mo. Shang-D, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 54 (1996) 16555.
- [8] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M.Réat, Ali.H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, Phys. Lett. A 344 (2005) 271.
- [9] Y.N. Xu, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 43 (1991) 4461.
- [10] A. Wanner, Mater. Sci. Eng. A 248 (1998) 35.
- [11] A. Martín Pandás, A. Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio, V. Luña, Phys. Rev. B. 62 (2000) 13970.
- [12] C. Aksel, B. Rand, F.L. Riley, P.D. Warren, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 745.
- [13] P. Thibaudeau, F. Gervais, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 3543.
- [14] A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner, J. Nucl. Mater. 233 (1996) 1336.
- [15] I.V. A-Charkin, D.W. Cooke, V.T. Gritsyna, M. Ishimaru, K.E. Sickafus, Vacuum 58 (2000) 2.
- [16] T. Suzuki, G.S. Murugan, Y. Ohishi, J. Lumin. 113 (2005) 265.
- [17] J.M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J.P. Petit, A.S. Pereira, J.A.H. Jordana, Nature 383 (1996) 401.
- [18] W. Jones, L.J. Miles, Proc. Br. Ceram. Soc. 19 (1971) 161.
- [19] A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, C.N.R. Rao, J. Mater. Res. 14 (1999) 2567.
- [20] G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, G. Mattogno, J. Am. Ceram. Soc. 6 (1993) 743.
- [21] N.J. Van der Laag, Environmental effects on the fracture of oxide ceramics, Doctorat Thesis, Technical University-Eindhoven, 2002.
- [22] T. Irfune, K. Fujino, E. Ohtani, Nature 349 (1991) 409.
- [23] R.J. Hill, J.R. Graig, G.V. Gibbs, Phys. Chem. Miner. 4 (1979) 317.
- [24] K. Nomura, H. Ohta, T. Ueda, M. Hirano, H. Hosono, Science 300 (2003) 1269.
- [25] B.G. Lewis, D.C. Paine, MRS Bull. 25 (2000) 22.
- [26] D. Segev, S.H. Wei, Phys. Rev. B 71 (2005) 12529.
- [27] T.J. Couts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 2646.

- [28] X. Wu, T.J. Couts, W.P. Mulligan, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1057.
- [29] B. Li, L. Zeng, F. Zhang, *Phys. Status Solidi. A* 201 (2004) 960.
- [30] D.R. Kammiller, T.O. Mason, D.L. Young, T.J. Couts, D. Ko, Poeppelmeier, D.L. Williamson, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5979.
- [31] M.V. Nikolić, T. Ivetić, D.L. Young, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zobra, V. Blagojević, P.M. Nikolić, D. Vasiljević-Radović, M.M. Ristić, *Mater. Sci. Eng. B* 138 (2007) 7.
- [32] X. Shen, J. Shen, S.J. You, L.X. Yang, L.Y. Tang, Y.C. Li, J. Liu, J. Liu, H. Yang, K. Zhu, Y.L. Liu, W.Y. Zhou, C.Q. Jin, R.C. Yu, S.S. Xie, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 113523.
- [33] L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 7740.
- [34] J.W. Zhao, Li.R. Qin, LD. Zhang, *Solid State Commun.* 141 (2007) 663.
- [35] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [36] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15.
- [37] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [38] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 86.
- [39] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [40] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [41] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [42] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [43] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [44] S.M. Hosseini, *Phys. Stat. Sol. (b)* 245 (2008) 2800.
- [46] P. Poix, *Ann. Phys.* 9 (1964) 261.
- [47] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Binomran, *Physica B* 405 (2010) 4079.
- [48] J. Choisnet, A. Deschanvres, B. Raveau, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Série C, Sciences Chimiques* 266 (1968) 543.
- [49] C. Levy-Clément, I. Morgenstern Badarau, Y. Billiet, A. Michel, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Série C, Sciences Chimiques* 270 (1970) 1860.
- [50] V.A. Bokov, G.V. Novikov, O.B. Proskuryakov, Y.G. Saksonov, V.A. Rukhtanov, S. Yushchuk, *Fizika Tverdogo Tela (Solid State Phys.)* 10 (1968) 1080.
- [51] T.F.W. Barth, E. Posnjak, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallechemie* 82 (1932) 325.
- [52] M.E. Bowden, C.M. Cardile, *Powder Diffraction* 5 (1990) 36.
- [53] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz K, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279.
- [54] G.B. Bachelet, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 879.
- [55] S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 3635.
- [56] S.H. Wie, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 8958.
- [57] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Model., Simul. Mater. Sci. Eng.* 15 (2007) 787.
- [58] A. Bouhemadou, *Model., Simul. Mater. Sci. Eng.* 16 (2008) 055007.
- [59] A. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [60] D.R. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1960) 2093.
- [61] A.H. Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz, *Eur. Phys. J. B* 60 (2007) 463.
- [62] L. Kalarasse, B. Bennecer, F. Kalarasse, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 314.



## Prediction study of the elastic and thermodynamic properties of the $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ and $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ spinel oxides

D. Allali<sup>a</sup>, A. Bouhemadou<sup>a,\*</sup>, F. Zerarga<sup>a</sup>, M.A. Ghebouli<sup>b</sup>, S. Bin-Omran<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, Setif 19000, Algeria

<sup>b</sup> Department of Physics, University Center of Bordj Bou-Arreridj 34000, Algeria

<sup>c</sup> Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, PO Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 January 2012

Received in revised form 17 March 2012

Accepted 24 March 2012

#### Keywords:

- A. Spinel oxides
- B. Ab initio calculations
- C. Elastic constants
- D. Thermodynamic properties

### ABSTRACT

We have carried out a first-principles density functional study of the structural, elastic and thermodynamic properties for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  cubic normal spinel structures. We have calculated the equilibrium structural parameters: the lattice constant and internal structural parameter. These results agree very well with experimental data. We have investigated the zero-pressure single-crystal and polycrystalline elastic constants and their related properties, confirming prior theoretical results for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  and predicting values for  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The pressure dependence of the elastic constants  $C_{ij}$  can be fit by a straight line over the range 0–30 GPa. Thermal and pressure effects on some macroscopic properties of  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  are predicted using the quasi-harmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

A large group of compounds with spinel structure are generally described by the  $AB_2X_4$  formula, where  $A$  and  $B$  are metals in oxidation states II–III or II–IV (II = Cd, Mg, Mn, Zn; III = Al, Ga, In and IV = Si, Ge, Sn), and  $X$  is a divalent anion. Compounds from this family usually have wide band gaps, which can be attractive for various optical applications [1,2]. Some spinels are known to have normal distribution of cations and some others are known to have inverse distribution of cations. In the normal spinel, the  $A$  atoms occupy the center of tetrahedral sites and  $B$  atoms occupy the center of octahedral sites. In the inverse spinel, the tetrahedral sites are occupied by  $B$  species and the octahedral ones are occupied by  $B$  and  $A$  species randomly [3].

The  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds, belonging to the spinel oxide family, have attracted many scientists due to their interesting optical and electronic properties [2–15]. They are characterized by their high electron mobility, high electrical conductivity and low visible absorption; these properties allow this functional material to have a wide range of potential applications as photovoltaic devices and sensors for detections of humidity and various combustible gases [2]. These materials have been the subject of numerous experimental and theoretical investigations [2–15]. Experimentally, these compounds have been synthesized using many elaboration methods, such as thermal evaporation,

high temperature calcinations, sol–gel synthesis, ball-milling and rf magnetron sputtering [2,7,10]. They usually exist in either cubic spinel structure and orthorhombic structure, according to the growth conditions [7,8]. Theoretically, Segev and Wei [3], studying the cation distribution in spinel oxides including  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ , proved that  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  is stable in the cubic inverse spinel structure and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  is stable in the orthorhombic structure. More recently, Garcia and co-workers [11], performed a theoretical study on the pressure-induced phase transitions in  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$ . They proved that this compound is stable in the cubic inverse spinel structure. Though the many investigations devoted to these materials a number of their basic properties are still not completely known such as the elastic and thermodynamic properties which are the main subject of the present study.

The elastic constants  $C_{ij}$  contain some of the more important information which can be obtained from ground state total energy [16]. The single-crystal elastic constants  $C_{ij}$  and the polycrystalline elastic constants, such as the bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio, determine the response of the crystal to external forces and so play an important role in determining the strength of the material. The single-crystal elastic constants  $C_{ij}$  of the  $\text{SnB}_2\text{O}_4$  compounds have not yet been measured. The  $C_{ij}$  have been calculated only for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  [14], which is one of the herein studied materials. For the  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds, to our best knowledge, the single-crystal elastic constants  $C_{ij}$  have not yet been calculated, so this is one of the main objectives of the present work.

It is worthy to note that the previous theoretical calculations [3,4,11,14,15] gave material properties at zero temperature only,

\* Corresponding author.

E-mail address: [a\\_bouhemadou@yahoo.fr](mailto:a_bouhemadou@yahoo.fr) (A. Bouhemadou).

without any thermal effects included. Therefore, it is necessary to examine the thermal influences on some macroscopic properties of these compounds, which is a second objective of the present work. Study of thermodynamic properties of materials is of great importance in order to extend our knowledge about their specific behaviors when they are put under severe constraints such as high pressure and high temperature environment. To address this interest, in this work, we investigate the structural and thermodynamic properties at high pressures and temperatures for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  spinel oxides in the cubic normal spinel structure, by using ab initio calculations combined with the quasi-harmonic Debye model.

For the remaining parts of this paper, we briefly describe the used computational method in Section 2. Results for the structural, elastic and thermodynamic properties will be presented in Section 3. Some concluding remarks summarize our results in Section 4.

## 2. Computational methods

The zero temperature total energy calculations are performed using the scalar relativistic full-potential (linearized) augmented plane wave plus local orbitals approach (FP-L/APW+lo) implemented in the most recent version of the WIEN2 K software package [17]. The local density approximation of Perdew and Wang [18] is used for the exchange–correlation potential. In the FP-L/APW+lo method, the unit cell is divided into non-overlapping spheres centered at atomic sites (muffin-tin spheres) of radius  $R_{MT}$  and an interstitial region. In the muffin-tin spheres, the Kohn–Sham wave functions are expanded in a linear combination of radial functions times spherical harmonics, and in the remaining space of the unit cell a plane wave basis set is chosen. The basis set inside each muffin-tin sphere is split into core and valence subsets. The core states are treated within the spherical part of the potential only and are assumed to have a spherically symmetric charge density totally confined inside the muffin-tin spheres. The valence part is treated within a potential expanded into spherical harmonics. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to  $l_{\max} = 10$ . The Sn:  $4p^64d^{10}5s^25p^2$ , Mg:  $2p^63s^2$ , Zn:  $3p^63d^{10}4s^2$ , Cd:  $4p^64d^{10}5s^2$  and O:  $2s^22p^6$  states are treated as valence electrons. The atomic sphere radii (in atomic units: *a.u.*) are taken as: Sn = 2.2, Mg, Zn = 1.8, Cd = 2.0 and O = 1.3. A plane-wave cutoff  $K_{\max} = 4 \text{ a.u.}^{-1}$  is chosen for the expansion of the wave functions in the interstitial region. The  $k$  integrations over the Brillouin zone (BZ) are performed up to  $6 \times 6 \times 6$  Monkhorst–Pack mesh [19]. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within  $10^{-5} \text{ Ry}$ . Both the plane-wave cutoff and the number of  $k$ -points are varied to ensure total energy convergence.

Elastic constants of a solid are important because they are closely related to various fundamental solid-state phenomena such as interatomic bonding, equations of state, phonon spectra, specific heat, thermal expansion, Debye temperature, Grüneisen parameter, load deflection, thermo-elastic stress, internal strain, sound velocities and fracture toughness. The elastic constants  $C_{ij}$  determine the response of the crystal to external forces. Ab initio calculation of the elastic constants requires precise methods. For obtaining the elastic constants of the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  cubic spinel structures a popular approach [20–22], which is based on the analysis of the changes in calculated total energy values resulting from changes in the strain, is used.

The study of thermal effects was done within the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs program [23]. For a solid described by an energy–volume ( $E$ – $V$ ) relationship in the static approximations, the Gibbs program allows us to evaluate the Debye temperature, to obtain the Gibbs free energy  $G(V; P, T)$

and to minimize  $G$  for deriving the thermal equation of state (EOS)  $V(P, T)$ . Other macroscopic properties related to  $P$  and  $T$  can be also derived by using standard thermodynamic relations. Detailed description of the quasi-harmonic Debye model can be found in Ref. [23] and references therein.

The lattice dynamical calculations were performed in a plane-wave pseudo-potential representation through the CASTEP program [24]. The presence of tightly-bound core electrons was represented by norm-conserving pseudo-potentials. The electronic wave functions were expanded in basis set of plane waves up to a kinetic energy cut-off of 920 eV. The BZ integration has been performed over the MP mesh of  $6 \times 6 \times 6$   $k$ -points. This choice allows the total energy to converge to  $5 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$ . Phonon frequencies were calculated on  $6 \times 6 \times 6$   $q$ -grid. These calculation parameters are sufficient to guarantee a convergence within  $1 \text{ cm}^{-1}$  for the calculated phonon frequencies.

## 3. Results and discussion

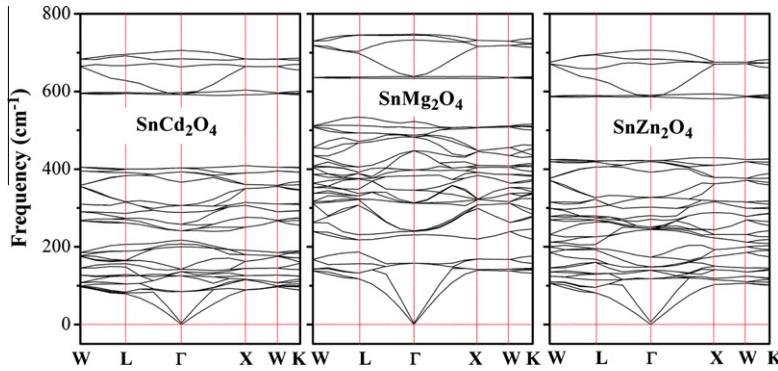
### 3.1. Structural properties

The considered  $\text{SnB}_2\text{O}_4$  ( $B = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) materials are assumed to have ideal cubic normal spinel-type structure (#227). Details of the cubic normal spinel crystal structure can be found elsewhere [15]. To ensure the stability of  $\text{SnB}_2\text{O}_4$  in the cubic normal spinel-type, we calculated their phonon dispersion curves. We do not find any imaginary phonon frequency in the whole Brillouin zone for the three compounds (Fig. 1). This supports the dynamical stability of these compounds. The calculated equilibrium lattice parameters, including the lattice constant  $a_0$ , internal structural parameter  $u$ , bulk modulus  $B_0$  and bulk modulus pressure derivative  $B'$  for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  spinel structures as determined from geometry at zero pressure and zero temperature, are summarized and compared with available theoretical and experimental data in Table 1. There is a good agreement between our results and the previously reported experimental findings [3,25–29] and theoretical data [3,4,11,14]. We can note that the lattice parameter  $a_0$  increases and the internal parameter  $u$  decreases in going from  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  to  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  to  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The same behavior was also found for other cubic spinel oxides [30,31] and is due essentially to the size differences between the divalent cation  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  and  $\text{Mg}^{+2}$ .

### 3.2. Elastic constants and related properties

The computed single-crystal elastic constants ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ ) for the  $\text{SnB}_2\text{O}_4$  ( $B = \text{Mg}, \text{Zn}$  and  $\text{Cd}$ ) are listed in Table 2. There are no available experimental data to be compared with our results.  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  is the only one of the spinels considered herein for which previous theoretical results for the single-crystal elastic constants are available [14]. Our obtained results for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ , using FP-L/APW+lo method, is in reasonable agreement with that previously reported results, using the PP–PW method. The  $C_{44}$ , which reflects the resistance to shear deformation, is about 80% lower than  $C_{11}$ , which is related to the unidirectional compression along the principal crystallographic directions, which means that the cubic unit cell is more easily deformed by a shear in comparison to the unidirectional compression.

The elastic anisotropy is an important factor, as it is highly correlated with possibility of inducing micro-cracks in the materials [32]. For completely isotropic systems, the anisotropy factor  $A = (2C_{44}/(C_{11} - C_{12}))$  takes the value of the unity and the deviation from unity measures the degree of elastic anisotropy. The calculated values of the anisotropic factor  $A$  are found to be equal to 0.98, 0.95 and



**Fig. 1.** Calculated phonon dispersion curves for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds along several lines of high symmetry in the Brillouin zone.

**Table 1**

Zero-pressure lattice constant  $a_0$  (in Å), oxygen internal parameter  $u$ , bulk modulus  $B_0$  (in GPa) and bulk modulus derivative  $B'$  for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ , compared with available experimental measurements data and previous theoretical calculations.

$\text{SnMg}_2\text{O}_4$			$\text{SnZn}_2\text{O}_4$			$\text{SnCd}_2\text{O}_4$			
	Present	Expt.	Others	Present	Expt.	Others	Present	Expt.	Others
$a_0$	8.5181	8.600 <sup>a</sup>	8.566 <sup>a</sup>	8.5517	8.6574 <sup>a</sup>	8.6310 <sup>a</sup>	9.0841	9.143 <sup>a</sup>	9.134 <sup>a</sup>
		8.639 <sup>b</sup>	8.777 <sup>c</sup>		8.650 <sup>d</sup>	8.5500 <sup>e</sup>	9.151 <sup>f</sup>	9.120 <sup>e</sup>	
		8.635 <sup>g</sup>	8.525 <sup>c</sup>		8.610 <sup>h</sup>	8.688 <sup>j</sup>		9.177 <sup>i</sup>	9.174 <sup>i</sup>
$u$	0.2584	0.2500 <sup>a</sup>	0.2583 <sup>a</sup>	0.2580	0.2650 <sup>a</sup>	0.2580 <sup>a</sup>	0.2507	0.2670 <sup>a</sup> ,	0.2510 <sup>a</sup>
		0.2600 <sup>b</sup>	0.2582 <sup>c</sup>		0.2650 <sup>d</sup>	0.2580 <sup>e</sup>		0.2580 <sup>f</sup> ,	0.2500 <sup>e</sup>
		0.2600 <sup>g</sup>	0.2569 <sup>c</sup>		0.2650 <sup>h</sup>			0.2556 <sup>i</sup>	
$B_0$	186.51			135.49 <sup>c</sup> 162.66 <sup>c</sup>	191.16		193.4 <sup>j</sup>	161.50	
$B'$	5.50			4.31 <sup>c</sup> 4.43 <sup>c</sup>	4.85		4.0 <sup>l</sup>	4.94	

<sup>a</sup> Ref. [3].

<sup>b</sup> Ref. [13].

<sup>c</sup> Ref. [14].

<sup>d</sup> Ref. [25].

<sup>e</sup> Ref. [4].

<sup>f</sup> Ref. [26].

<sup>g</sup> Ref. [27].

<sup>h</sup> Ref. [28].

<sup>i</sup> Ref. [29].

<sup>j</sup> Ref. [11].

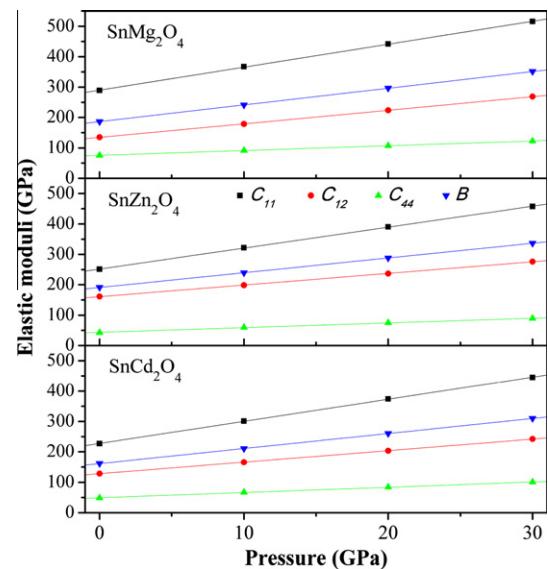
**Table 2**

Elastic constants  $C_{ij}$  (in GPa), shear modulus  $G$  (in GPa), Young's modulus  $E$  (in GPa), Poisson's ratios  $\sigma$ , Lame's coefficients  $\lambda$  and  $\mu (=G)$  (in GPa) and  $B/G$  ratio for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  materials at the equilibrium volume.

System	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G = \mu$	$E$	$\sigma$	$\lambda$	$B/G$
$\text{SnMg}_2\text{O}_4$	289.04	135.24	75.40	75.99	200.72	0.32	135.84	2.45
Ref. [14]	228	132	102	75.4	196.1	0.301	113.7	2.17
$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	250.75	161.36	42.74	43.51	121.33	0.39	162.15	4.39
$\text{SnCd}_2\text{O}_4$	227.10	128.69	48.55	48.81	133.03	0.36	28.95	3.31

0.98 for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ , respectively, indicating that these materials are not characterized by a profound anisotropy.

The hydrostatic pressure dependence of the single-crystal elastic constants and the bulk modulus up to 30 GPa has been calculated. Fig. 2 illustrates  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  and  $B$  as function of pressure. As one can see from Fig. 2, the pressure dependence of the mentioned elastic moduli can be fit by a straight line. The lines shown in the figures are determined by a least squares fit to the computed elastic moduli. The slopes of these lines which correspond to the first-order pressure derivative of the elastic constants ( $\partial C_{11}/\partial P$ ,  $\partial C_{12}/\partial P$  and  $\partial C_{44}/\partial P$ ) are summarized in Table 3.  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  and  $B$  increase as the pressure increases.  $C_{11}$  is more sensitive to the change of pressure compared to the other elastic constants.



**Fig. 2.** Single-crystal elastic constants and the bulk modulus (in GPa) as functions of pressure for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds.

**Table 3**

Calculated linear and quadratic pressure coefficients of the internal parameter:  $u(P) = u(0) + QP + RP^2$  and the pressure derivatives of the elastic constants for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

	$\text{SnMg}_2\text{O}_4$	$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	$\text{SnCd}_2\text{O}_4$
$Q (10^{-5} \text{ GPa}^{-1})$	5.6347	5.5278	3.9659
$R (10^{-7} \text{ GPa}^{-2})$	-6.9955	-7.2427	-1.0865
$\frac{\partial B}{\partial P}$	5.4910	4.8456	4.9428
$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	7.5459	6.8886	7.2600
$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	4.4635	3.8240	3.7842
$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	1.5744	1.5424	1.7261

**Table 4**

Calculated mass density  $\rho$  (in  $\text{g/cm}^3$ ) and sound velocities (in  $\text{ms}^{-1}$ ) at zero pressure along the [100], [110] and [111] directions, calculated from the elastic constants, for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ .

System	$\rho$	$v_L^{100}$	$v_T^{100}$	$v_L^{110}$	$v_T^{110}$	$v_L^{111}$	$v_T^{111}$
$\text{SnMg}_2\text{O}_4$	4.96	7635	3899	7615	3899	3938	7608
$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	6.73	6103	2519	6079	2519	2576	6071
$\text{SnCd}_2\text{O}_4$	7.19	5619	2597	5610	2597	2615	5608

**Table 5**

Calculated longitudinal, transversal and average sound velocity ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$ , respectively, in  $\text{ms}^{-1}$ ) and Debye temperatures ( $\theta_D$ , in K).

System	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$
$\text{SnMg}_2\text{O}_4$	7619	3915	4384	586
Ref. [14]				582
$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	6084	2542	2875	384
$\text{SnCd}_2\text{O}_4$	5612	2604	2933	367

The requirement of mechanical stability under pressure effect in a cubic crystal leads to the following restrictions on the elastic constants [33]:  $(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0$ ;  $(C_{44} - P) > 0$ ;  $(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0$ . It can be seen that these three conditions are satisfied which revealing the mechanical stability of the herein investigated materials over the studied pressure range.

The acoustic vibrational modes for a single-crystal in the long-wavelength limit can be obtained by the resolution of the Christoffel equation [34,35]:

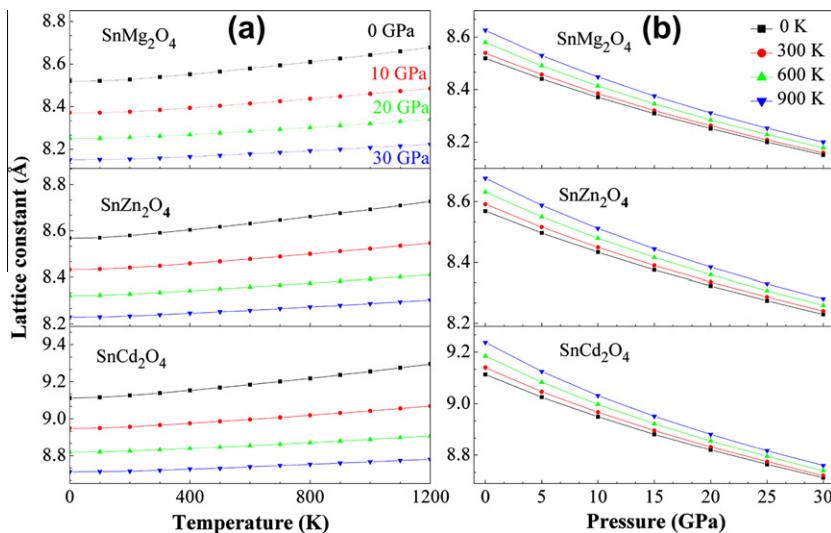
$$(C_{ijkl} \cdot n_j n_k - \rho v^2 \delta_{ij}) u_l = 0 \quad (1)$$

$C_{ijkl}$  are the single-crystal elastic constant tensor components,  $n$  is the wave propagation direction,  $\rho$  is the mass density of material,  $u$  is the wave polarization and  $v$  is the wave velocity. The solutions of this equation are of two types: a longitudinal wave ( $v_l$ ) with polarization parallel with the direction of propagation and two shear waves ( $v_{T1}$  and  $v_{T2}$ ) with polarization perpendicular to  $n$ . The calculated acoustic velocities along the [100], [110] and [111] directions, and the mass density for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds at zero pressure are summarized in Table 4. The mass density was obtained from the ab initio calculated geometry and the molecular mass of the crystal.  $C_{11}$  are higher than  $C_{44}$  so the longitudinal sound velocities are significantly higher than the transversal sound velocities. At zero pressure, longitudinal waves are fastest along [100] and shear waves are slowest along [110] for  $\text{SnB}_2\text{O}_4$  compounds.

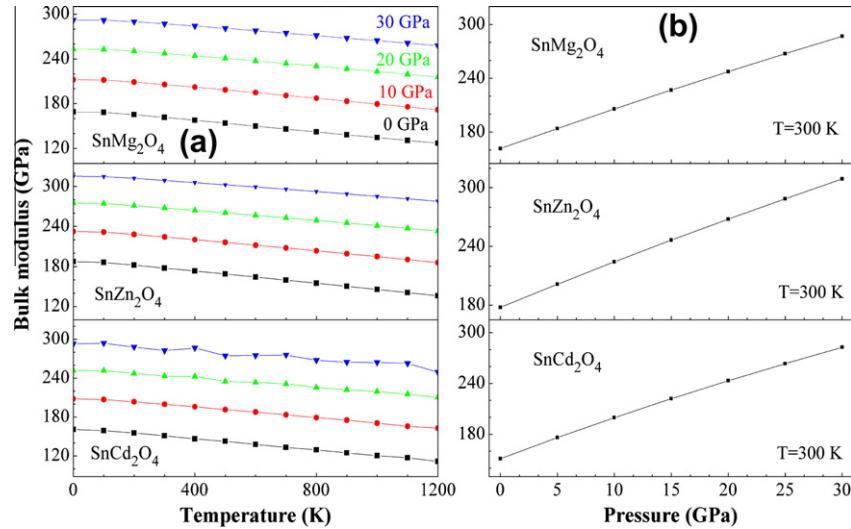
The shear modulus  $G$ , Young's modulus  $E$ , Poisson's ratio  $\sigma$  and Lamé's coefficients ( $\mu$  and  $\lambda$ ) can be derived from the elastic constants [36]. The calculated values for these mentioned polycrystalline elastic moduli are given in Table 2 together with the available theoretical results for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$  [14]. Our present calculated values for these constants are in agreement with these available theoretical results.

The calculated ratios of bulk modulus  $B$  to shear modulus  $G$  are 2.45, 4.39 and 3.31 for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ , respectively. Pugh [37] proposed that the  $B/G$  represents a measure for machinable behavior. A high  $B/G$  ratio is associated with ductility, whereas a low value corresponds to a more brittle nature. The critical value which separates ductile and brittle materials is around 1.75; i.e., if  $B/G > 1.75$ , the material behaves in a ductile manner; otherwise the material behaves in a brittle manner. Based on Pugh's empirical relation [37], the calculated  $B/G$  ratios indicate the ductility of these compounds. The consequence of ductility is the less sensitivity for thermal shocks, as the material can efficiently dissipate thermal stress via plastic deformations [32]. Thus, a ductile solid can support large thermal shocks.

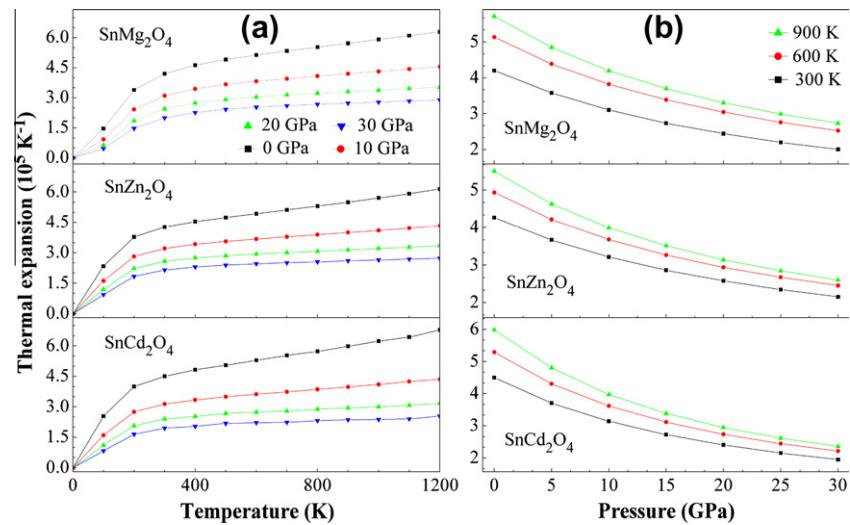
The Debye temperature,  $\theta_D$ , is an important fundamental parameter closely related to many physical properties such as elastic constants, specific heat and melting temperature [16]. At low temperatures the vibrational excitations arise solely from acoustic vibrations. Hence, at low temperature  $\theta_D$  calculated from elastic constants is the same as that determined from specific



**Fig. 3.** Lattice constant versus temperature at different pressures (Fig. 2a). Lattice constant versus pressure at different temperatures (Fig. 2b) for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds.



**Fig. 4.** The bulk modulus as function of temperature at different pressures (Fig. 4a). The bulk modulus as function of pressure at  $T = 300 \text{ K}$  (Fig. 4b) for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds.



**Fig. 5.** Variation of the volume expansion coefficient with temperature (Fig. 5a) and with pressure (Fig. 5b) for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds.

measurements. One of the standard methods to calculate  $\theta_D$  is from elastic constants data, since  $\theta_D$  may be estimated from the average sound velocity  $v_m$  [16,38,39]. The calculated values of average sound velocity  $v_m$  and Debye temperature  $\theta_D$  as well as the mass density  $\rho$  for  $\text{SnB}_2\text{O}_4$  are given in Table 5. The Debye temperature  $\theta_D$  decreases in the following sequence:  $\theta_D(\text{SnMg}_2\text{O}_4) > \theta_D(\text{SnZn}_2\text{O}_4) > \theta_D(\text{SnCd}_2\text{O}_4)$ .

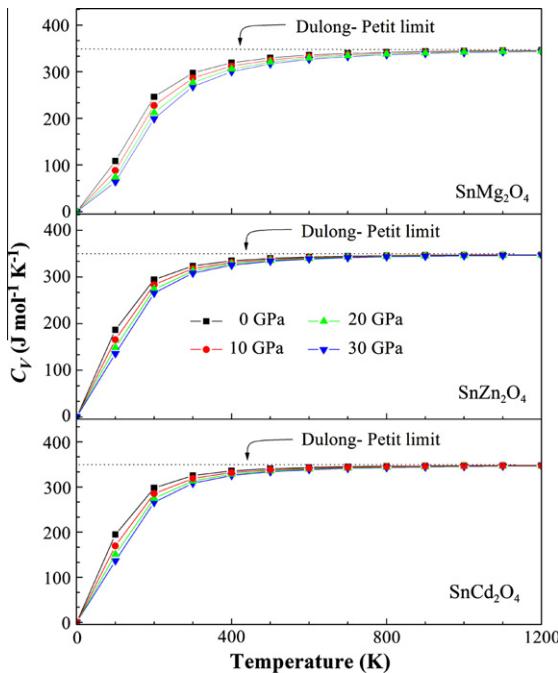
### 3.3. Thermodynamic properties

Fig. 3a presents the lattice constant-temperature diagram at several pressures and Fig. 3b shows the relationship between the lattice constant and pressure at different temperatures for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ . The lattice constant increases with increasing temperature at a given pressure. On the other side, as the pressure  $P$  increases the lattice constant decreases at a given temperature. The calculated lattice constants values for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  at room temperature and zero pressure are 8.5389 Å, 8.5916 Å and 9.1395 Å, respectively.

Fig. 4 shows the evolution of the bulk modulus with temperature  $T$  at different pressures and its variation versus pressure at

300 K temperature. From the regular spacing of the curves depicted in Fig. 4, one can notice that the bulk modulus, a property of a material which defines its resistance to volume change when compressed, varies nearly linearly with pressure at various temperatures ranging from 0 to 1200 K. The compressibility ( $1/B$ ) increases with increasing temperature at a given pressure and decreases with pressure at a given temperature. At 300 K and zero pressure, the bulk modulus for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  are 161 GPa, 177 GPa and 151 GPa, respectively.

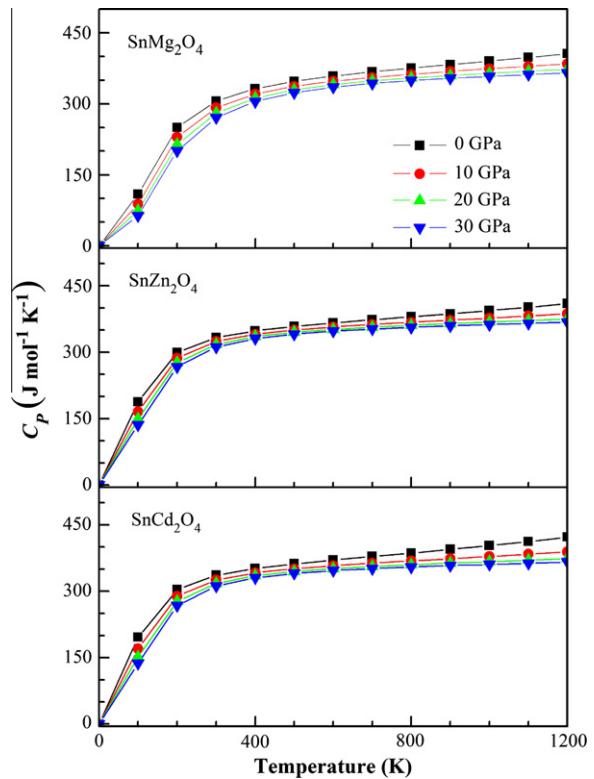
The thermal expansion coefficient  $\alpha$  reflects the temperature dependence of volume at constant pressure:  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ . The dependence of the thermal expansion coefficient  $\alpha$  with temperature  $T$  and pressure  $P$  is plotted in Fig. 5. It can be seen that  $\alpha$  increases sharply at lower temperature (up to 300 K). When  $T > 300 \text{ K}$ ,  $\alpha$  gradually approaches a linear increase with enhanced temperature and the propensity of increment becomes moderate, which means that the temperature dependence of  $\alpha$  is very small at high temperature. At high temperatures and high pressures, the thermal expansion coefficient  $\alpha$  would converge to a constant value. At 300 K and zero pressure, the thermal expansion coefficient  $\alpha$  for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  are  $4.20 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ ,



**Fig. 6.** Heat capacity  $C_V$  as function of temperature at pressure of 0–30 GPa for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds.

$4.26 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$  and  $4.50 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ , respectively. Fig. 5 shows also that the three compounds have practically the same change in the thermal expansion coefficient with temperature and pressure.

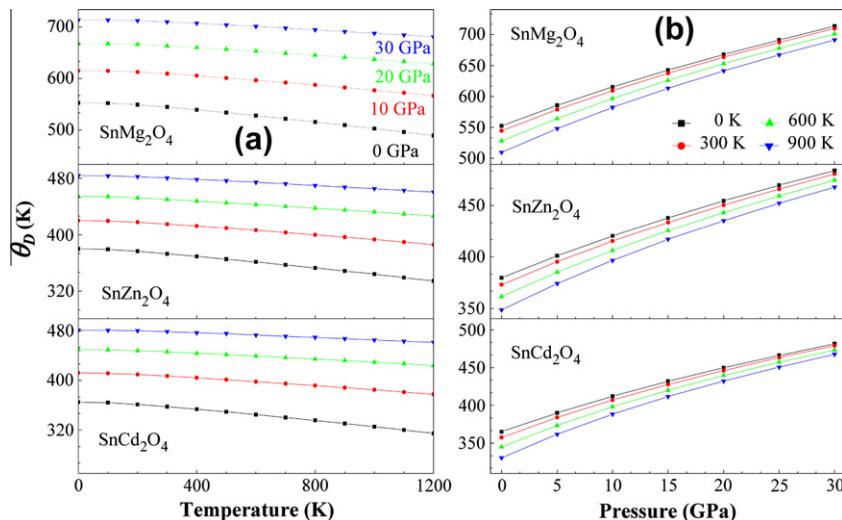
Knowledge of heat capacity is mandatory for many applications, so the variation of the heat capacity at constant volume  $C_V$  versus temperature at 0, 10, 20 and 30 GPa pressures is shown in Fig. 6. With increasing temperature,  $C_V$  values increase rapidly at a lower temperature, then increase slowly in the high temperature and tends to the Dulong–Petit limit, which is common to all solids at high temperature. It is found that when  $T < 400 \text{ K}$ ,  $C_V$  is sensitive to both the pressure  $P$  and temperature  $T$ . At high temperature  $C_V$  approaches approximately  $349 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in the three compounds. On the other side, the details of this change depend on the pressure. The initial increase in  $C_V$  with  $T$  under lower pressure is more rapid than under higher pressure. The variation of  $C_V$  for the three compounds exhibits similar features in a wide



**Fig. 7.** Variation of the specific heat capacity  $C_P$  with temperature at different pressure for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds.

temperature and pressure range. At zero pressure and ambient temperature, the obtained  $C_V$  values for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  are about  $297 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $323 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and  $325 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , respectively.

The variation of the heat capacity at constant pressure  $C_P$  versus temperature at 0, 10, 20 and 30 GPa pressures is depicted in Fig. 7. The variations of  $C_P$  for the studied compounds exhibit similar features. With increasing temperature, variation features of  $C_P$  values at lower temperature are similar to that of  $C_V$ . However, in the high-temperature range, the change tendency of  $C_P$  exhibits apparently different features under different pressures.  $C_P$  values decrease with increasing pressures and do not converge to a



**Fig. 8.** Debye temperature versus temperature and for the  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  compounds.

constant value. In particular, at zero pressure, the  $C_p$  increases rapidly at higher temperature. At room temperature and zero pressure, the obtained values of  $C_p$  for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  are about  $305 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $332 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and  $336 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , respectively.

**Fig. 8a** displays the Debye temperature  $\theta_D$  versus temperature curves at different pressures and **Fig. 8b** shows Debye temperature  $\theta_D$  versus pressure at several temperatures. It can be seen that  $\theta_D$  is nearly constant from 0 to 100 K and decreases linearly with increasing temperature from  $T > 200$  K. It is also shown that when the temperature is constant, the Debye temperature  $\theta_D$  increases almost linearly with applied pressure. At zero pressure and 300 K, the obtained Debye temperature values for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  are about 544 K, 373 K and 357 K, respectively. Our calculated values of  $\theta_D$  at zero pressure and zero temperature are 552 K, 379 K and 365 K for  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$ , respectively, which are in good agreement with the values computed accurately in terms of the elastic constants (see Table 5). This might be an indication that the quasi-harmonic Debye model is a very reasonable alternative to account for the thermal effects with no expensive task in terms of computational time.

#### 4. Conclusion

The structural, elastic and thermodynamic properties of three cubic spinel oxides:  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  have been investigated using FP-L/APW+lo method based on DFT in combination with a quasi-harmonic Debye model. The calculated lattice parameters are in good agreement with experimental data. As far as  $\text{SnMg}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnZn}_2\text{O}_4$  and  $\text{SnCd}_2\text{O}_4$  are concerned, our results for the elastic and thermodynamic properties are predictions, and we welcome experiments to prove them.

#### Acknowledgements

The authors extend their appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding the work through the research group Project No. RGP-VPP-088.

#### References

- [1] N. Ueda, T. Omata, N. Hikuma, K. Ueda, H. Hizozuchi, T. Hashimoto, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 1954.
- [2] J.W. Zhao, Li R. Qin, L.D. Zhang, *Solid State Commun.* 141 (2007) 663.
- [3] S.H. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045112.
- [4] D. Segev, S.H. Wei, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 12529.
- [5] T.J. Couts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 2646.
- [6] X. Wu, T.J. Couts, W.P. Mulligan, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1057.
- [7] B. Li, L. Zeng, F. Zhang, *Phys. Status Solidi. A* 201 (2004) 960.
- [8] D.R. Kammiller, T.O. Mason, D.L. Young, T.J. Couts, D. Ko, K.R. Poeppelmeier, D.L. Williamson, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5979.
- [9] M.V. Nikolić, T. Ivetić, D.L. Young, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zobra, V. Blagojević, P.M. Nikolić, D. Vasiljević-Radović, M.M. Ristić, *Mat. Sci. Eng. B* 138 (2007) 7.
- [10] X. Shen, J. Shen, S.J. You, L.X. Yang, L.Y. Tang, Y.C. Li, J. Liu, H. Yang, K. Zhu, Y.L. Liu, W.Y. Zhou, C.Q. Jin, R.C. Yu, S.S. Xie, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 113523.
- [11] L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 7740.
- [12] A.J. Nozik, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 453.
- [13] P. Poix, *Ann. Phys.* 9 (1964) 261.
- [14] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, *Physica B* 405 (2010) 4079–4085.
- [15] D. Allali, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, *Comput. Mat. Sci.* 51 (2011) 194.
- [16] V. Kanchana, G. Vaitheswaran, A. Svane, A. Delin, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 9615.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [19] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [20] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [21] R. Khenata, A. Bouhemadou, A.H. Reshak, R. Ahmed, B. Bouhafs, D. Rached, Y. Al Douri, M. Rérat, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 195131.
- [22] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A.H. Reshak, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006) 263.
- [23] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Llana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [24] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2717.
- [25] J. Choisnet, A. Deschanvres, B. Raveau, Série C, Sciences Chimiques 266 (1968) 543–545.
- [26] C. Levy-Clement, I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet, A. Michel, Série C, Sciences Chimiques 270 (1970) 1860–1862.
- [27] V.A. Bokov, G.V. Novikov, O.B. Proskuryakov, Y.G. Saksonov, V.A. Trukhtanov, S. Yushchuk, *Fizika Tverdogo Tela (Solid State Phys.)* 10 (1968) 1080.
- [28] T.F.W. Barth, E. Posnjak, *Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* 82 (1932) 325–341.
- [29] M.E. Bowden, C.M. Cardile, *Powder Diffr.* 5 (1990) 36–40.
- [30] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, *Comp. Mater. Sci.* 39 (2007) 709–712.
- [31] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Phys. Lett. A* 360 (2006) 339.
- [32] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasñadi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 125122.
- [33] M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, London, 1995.
- [34] D. Royer, E. Dieulestat, *Elastic Waves in Solids*, Masson, Paris, 1996 (in French).
- [35] K. Sarasamak, S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 035201.
- [36] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [37] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [38] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, *Physica B* 293 (2001) 199.
- [39] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.