

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



ميدان: علوم المادة  
فرع: الفيزياء  
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم.  
قسم: الفيزياء  
رقم: PH/MAT/21/2025

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي  
إعداد الطالب(ة): لبصير محمد

تحت عنوان

مساهمة في دراسة الخواص الالكترونية والضوئية  
للمواد  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$   
باستعمال المبادئ الأولى للحساب

تمت المناقشة يوم 2025/06/19 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر-أ-	بن رزقة الحاج
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر-أ-	عماري الربيع
مشرف مساعد	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ التعليم العالي	علاي جمال
مناقشا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر-أ-	خريفي جلال

السنة الجامعية: 2025/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم اللهم صلي وسلم على سيدنا محمد خير البشرية وخاتم الأنبياء  
والمرسلين وعلى آله وصحبه ومن اتبعه

إلى يوم الدين تسليماً كثيراً.

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، وبفضله تحقق الغايات  
يسرنى في هذا المقام أن أتقدم بخالص الشكر وعظيم الامتنان

لكل من كان له دور في إنجاز هذا المشروع

أتوجه بالشكر الجزيل إلى الاستاذين السيد الدكتور **عماري الربيع** والسيد الدكتور **علاي جمال**  
لتفضلهما بالإشراف على

هذا العمل وعلى توجيهاتهما السديدة، وصبرهما الكريم، ودعمهما المتواصل منذ بداية

هذا المشروع وحتى نهايته متمنيا لهما دوام الصحة والعافية والتوفيق

كما أعبر عن امتناني لأعضاء لجنة المناقشة الدكتورين **بن رزقة الحاج** كرئيساً

و**خريفي جلال** كمناقشاً فلكم جميعاً كل الحب والاحترام والتقدير

## اهداء

إلى من فرست في نفسي القيم، وغمرتني بحبها وعطائها،  
...إلى من سهرت الليالي لأجل راحتي، وكانت دوماً الداعم الأول في حياتي

**أمي الحبيبة** رحمة الله عليها ، رمز الحنان والتضحية

...إلى من علمني معنى القوة والصبر، وكان قدوتي ومصدر إلهامي

**أبي الغالي** اطال الله في عمره، الداعم والسند في كل مراحل حياتي

إلى من كانت ولا تزال النصف الجميل في حياتي،

إلى رفيقة دربي وسندي وصاحبة القلب الكبير **زوجتي الغالية**، التي وقفت بجانبني في كل

لحظة، لك كل التقدير والامتنان. صبرت وتحملت، وكنت دائماً الداعم الأول في طريق النجاح

وإلى بناتي العزيزات **فرح وعائشة وجوري**

أنتم نوري الذي أراه في عيوني، وبهجة أيامي، وأملتي الذي لا ينضب

أهديكن هذا المشروع، ليكون بداية لما سأقدمه لكن في المستقبل،

. فأنتم الحلم الذي يكبر معي يوماً بعد يوم

إلى إخوتي وأخواتي، منبع المحبة والفرح، شركاء الرحلة والدرب

إلى أصدقائي وزملائي، من شاركوني لحظات التعب والنجاح

إلى كل من زرع في طريقي حرقاً، أو قدّم لي يد العون ولو بكلمة

أهدي ثمرة جهدي هذا، عرفاناً وتقديراً ومحبة خالصة

الفهرس

## الفهرس

الصفحة	العنوان
	شكر وتقدير
	الاهداء
	الفهرس
1	مقدمة عامة
<b>الفصل الأول اشباه الموصلات ومواد البيروفسكايت</b>	
5	I-1- مقدمة
5	I-2. تعريف أشباه الموصلات
6	I-3- أنواع أشباه الموصلات
6	I-1.3- أشباه الموصلات الذاتية
7	I-2.3- أشباه الموصلات غير الذاتية
9	I-4. مواد البيروفسكايت
10	I-5. وصف بنية البيروفسكايت
11	I-6. عوامل استقرار بنية البيروفسكايت
11	I-6-1. أيونية الروابط الأيونية - الكاتيونية
12	I-6-2. عامل تحمل جولدشميت (t)
13	I-7. أنواع البيروفسكايت
13	I-7-1. بيروفسكايت رباعي الزوايا
13	I-7-2. بيروفسكايت معين السطوح
13	I-7-3. بيروفسكايت معين الشكل
13	I-7-4. بيروفسكايت أحادي الميل وثلاثي الميل
14	I-7-5. متعدد الأشكال
14	I-8. خصائص أكاسيد البيروفسكايت وتطبيقاتها
14	I-8-1. الخصائص الكهربائية

14	8-I-2. الخصائص التحفيزية
14	8-I-3. الخصائص التحفيزية الضوئية
15	المراجع
الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة (DFT) وطريقة الأمواج المستوية وشبه الكمون	
الجزء الأول: نظرية دالية الكثافة <i>Density Functional Theory</i>	
17	II-1. مقدمة
18	II-2. المستوى الأول: تقريب بورن-ابنهايمر <i>Born – Oppenheimer Approximation</i>
19	II-3. المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة <i>Density Functional Theory</i>
19	II-3-1 نظريتي هوهنبارغ و كوهن <i>Theorems of Hohenberg and Kohn</i>
20	II-3-2 معادلات كوهن-شام <i>Kohn – Sham equations</i>
23	II-4. المستوى الثالث: حلول معادلات كوهن-شام <i>Solving Kohn – Sham equations</i>
23	II-5. دالية تبادل-ارتباط <i>Exchange – Correlation Functional</i>
23	II-5-1 تقريب كثافة الموضع <i>Local Density Approximation</i>
24	II-5-2 تقريب التدرج المعمم <i>Generalized Gradient Approximation</i>
25	المراجع
الجزء الثاني: طريقة الأمواج المستوية وشبه الكمون	
26	II.1. مقدمة
27	II.2. نظرية بلوخ والموجات المستوية
28	II.3. طريقة الكمون الكاذب
29	II.1.3. الكمونات الكاذبة مع المعايير المحفوظة
29	II.4. توليد كمون كاذب ذري
31	II.5. تفاصيل الحساب
32	المراجع

## الفصل الثالث مناقشة النتائج

33	2-III. طريقة الحسابية
33	3-III. الخصائص البنيوية للمركبات
37	4-III. الخصائص الالكترونية
37	1-4-III. بنية العصابات الطاقوية
40	2-4-III. كثافة الحالات الالكترونية ( $DOS$ )
42	5-III. الخصائص الضوئية
42	1-5-III. دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$
43	2.5-III. قرينة الانكسار
44	3.5-III. معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$
46	المراجع
47	خلاصة عامة
	ملخص

## قائمة الاشكال

### الفصل الأول اشباه الموصلات ومواد البيروفسكايت

- الشكل I. 1 :: (a)** يتصرف شبه الموصل الذاتي عند درجة حرارة تساوي  $T=0K$  كعازل. (b) عند درجة حرارة  $T>0K$  يتحول الي موصل
- الشكل I. 2 :** ذرة مانحة خماسية التكافؤ (مثل: As, Sb, P) تستخدم لإشابة السيليكون أو الجرمانيوم رباعي التكافؤ، مما يؤدي الى تكوين شبه موصل من النوع n .
- الشكل I. 3 :** ذرة شائبة ثلاثية التكافؤ (مثل: In, Al, B) تضاف الى شبكة السيليكون أو الجرمانيوم رباعي التكافؤ، مما يؤدي الى تكوين شبه موصل من النوع p
- الشكل I. 4 :** العناصر الكيميائية التي يمكن أن تشغل المواقع A و B في بنية البيروفسكايت  $ABO_3$
- الشكل I. 5 :** لتمثيل البلوري لأكسيد البيروفسكايت  $ABO_3$ ؛ (أ) الكاتيون A في مركز الخلية؛ (ب) الكاتيون B في مركز الخلية

### الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة (DFT) وطريقة الأمواج المستوية وشبه الكمون

**الشكل II. 1 :** رسم تخطيطي للحل التكراري لمعادلات كوهن - شام.

**الشكل II. 2 :** طريقة توليد كمون كاذب

### الفصل الثالث مناقشة النتائج

- الشكل III. 1 :** (a) البنية البلورية للمركب  $AuCaCl_3$  و (b) البنية البلورية للمركب  $AuSrCl_3$
- الشكل III. 2 :** تغيرات الطاقة الكلية مع الحجم للمركبات  $AuCaCl_3$  و  $AuSrCl_3$
- الشكل III. 3 :** البنية الطاقوية للمركبات  $AuCaCl_3$  و  $AuSrCl_3$  بواسطة التدرج المعمم  $GGA - PBE$  و  $GGA - PW91$
- الشكل III. 4 :** كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبات  $AuCaCl_3$  و  $AuSrCl_3$
- الشكل III. 5 :** أطيايف الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  والجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$  بدلالة الطاقة لدالة العزل الكهربائي للمركبات  $AuCaCl_3$  و  $AuSrCl_3$
- الشكل III. 6 :** قرينة الانكسار  $n(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركبات  $AuCaCl_3$  و  $AuSrCl_3$
- الشكل III. 7 :** معامل الامتصاص بدلالة الطاقة للمركبات  $AuCaCl_3$  و  $AuSrCl_3$

مقدمة عامة

## مقدمة عامة

تلعب فيزياء المادة المكثفة وعلم المواد في وقتنا الحاضر دوراً مهماً وأساسياً في التطور التكنولوجي، لذا فهما يشكلان مجالاً واسعاً ومتجدداً حيث ينشط عدد كبير من الباحثين التجريبيين والنظريين. فقبل اختيار مادة ما لاستعمالها في تطبيق تكنولوجي، يجب أولاً التأكد من ملائمة خواصها الفيزيائية والكيميائية (الخواص البنوية والإلكترونية والكهروحرارية والضوئية... الخ) مع التطبيقات المرغوبة. ترتبط الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة ارتباطاً وثيقاً ببنيتها الإلكترونية، ولذلك فإن تحديد البنية الإلكترونية للمواد الصلبة هي هدف رئيسي لفيزياء وكيمياء المواد الصلبة. إن معرفة البنية الإلكترونية للمواد ضروري لفهم وتفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها وللتنبؤ بخواصها الفيزيائية والكيميائية التي لم يتم بعد تخصيصها تجريبياً. ويمكن الحصول نظرياً على البنية الإلكترونية للمواد بحل معادلة شرودينغر حسب نظرية ميكانيكا الكم.

تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة (*Density functional theory (DFT)*). تركز نظرية دالية الكثافة على نظرية هوهنبارغ وكوهن (Hohenberg and Kohn). وأساس هذه النظرية هو أن الطاقة الكلية لنظام ما تكون دالية للكثافة الإلكترونية. ولقد بُنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudopotential plane-wave (PP-PW)*).

حازت بيروفسكايت الهاليد غير العضوية على اهتمام كبير نظراً لخصائصها الفريدة وتنوع تطبيقاتها. لقد أدى دمج مواد بيروفسكايت الهاليد من النوع  $ABX_3$  مؤخراً كمتصات ضوئية إلى إحداث ثورة في خلايا الطاقة الشمسية الضوئية، حيث ارتفعت كفاءة تحويل الطاقة من نحو 3.8% في عام 2009 إلى ما يقارب 25% في عام 2019 [1-5]. ولا تقتصر تطبيقات هذه المواد على الخلايا الشمسية فقط، بل تشمل أيضاً أجهزة التحسس الضوئي، والبطاريات، وثنائيات الإضاءة الباعثة (LEDs) [6، 7]. وتكمن مرونة هذه المواد في إمكانية تعديل تركيبها الكيميائي، مما يسمح بتصميم مجموعة واسعة من البنى الجديدة التي تساهم في ظهور خصائص كيميائية وفيزيائية متنوّعة [8]، وهو ما يجعلها فئة مهمة جداً من المواد الوظيفية. وقد تم دراسة هذه المواد بشكل مكثف وتطبيقها في العديد من المجالات مثل الفيروكترونية [9-12]، والكهروإجهادية [9، 13]، وعلوم الخزفيات [14، 15]، والطاقة الشمسية [3، 16-19].

ومن بين أبرز فئات هذه المواد، بيروفسكايت الهاليد من الصيغة العامة  $ABX_3$ ، حيث يمثل  $X$  أحد الهاليدات مثل الفلور، أو الكلور، أو البروم، أو اليود. لقد جذبت هذه المركبات اهتماماً متزايداً في المجالات العلمية والتكنولوجية بفضل خصائصها الضوئية، والكهربائية، والمغناطيسية المتميزة، فضلاً عن سهولة

تصنيعها بتكاليف منخفضة [8-25، 16، 20]. ويجري توظيفها بشكل متزايد في الخلايا الشمسية، والألياف الضوئية، والمزلاقات الصلبة، والإلكترونيات الرقيقة، وأجهزة الليزر، والمواد الحرارية، وغيرها من التطبيقات التي تستفيد من خصائصها الكهرو اجهادية، والكهروضوئية، والضوئية الكيميائية [24، 26-33].

في دراسة حديثة، استخدم كل من غوميز بيرالتا وبوخيمي (*Gómez-Peralta and Bokhimi*) [34] الشبكات العصبية الاصطناعية (ANN) [35] لتوقع خصائص مجموعة من بيروفسكايت الهاليد، من بينها مركبات  $AuXCl_3$ ، حيث تمثل X كلاً من Ca و Sr وقد تبين أن هذه المركبات من المتوقع أن تتبلور ضمن البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت، ذات المجموعة الفضائية ال  $Pm\bar{3}m$  (رقم في الجداول البلورية 221). تحتوي الخلية الأولية على وحدة صيغة واحدة ( $Z=1$ )، مع توزيع الذرات في مواقع ويكوف (*Wyckoff*) كما يلي Ag:  $1a (0, 0, 0)$ ،  $X: 1b (1/2, 1/2, 1/2)$  و  $Cl: 3c (1/2, 1/2, 0)$ . القيم المتوقعة لثوابت الشبكة البلورية هي:  $5.298 \text{ \AA}$  لمركب  $AuCaCl_3$  و  $5.600 \text{ \AA}$  لمركب  $AuSrCl_3$ ، في حين تبلغ الفجوات الطاقوية  $0.283 \text{ eV}$  لكل من  $AuCaCl_3$  و  $0.23 \text{ eV}$  لكل من المركب  $AuSrCl_3$ ، حتى الآن، لم يتم تصنيع هذه المركبات أو دراستها تجريبياً.

يتضح مما سبق أن هناك عددا من الخواص الفيزيائية لهذه المركبات مثل الخواص الإلكترونية، لم تدرس بالتفصيل المطلوب كما أن هناك خواص فيزيائية أخرى، مثل الخواص الضوئية لم تدرس مطلقاً رغم أهمية معرفتها من أجل التطبيقات التكنولوجية.

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

✓ يقدم الفصل الأول مبادئ نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها؛ تقريب كثافة الموضع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA وطريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudopotential plane-wave (PP-PW)*)، التي تركز على DFT والمدمجة في برنامج *CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) code*.

✓ يدرس الفصل الثاني دراسة نظرية لأشباه الموصلات و مواد البروفيسكايت.

✓ يعرض الفصل الثالث النتائج الحسابية (المحسوبة باستعمال الطريقة المذكورة في الفصل الأول)، ومناقشتها مناقشة علمية، ومقارنتها مع الدراسات النظرية والتجريبية المتوفرة في المنشورات العلمية، ندرس الخواص البنية البلورية لهذه المركبات. ونناقش النتائج الحسابية للخواص الإلكترونية لهذه المركبات. وكذلك ندرس الخواص الضوئية دراسة مفصلة، وفي النهاية نختم بخلاصة عامة والتي تلخص أهم النتائج المتحصل عليها في هذا البحث.

## المراجع

- [1] U-G Jong, C-J Yu, Y-H Kye, Y-G Choe, W Hao, and S Li *Inorg. Chem.* **58** 4134 (2019).
- [2] J-H Lee, Z Deng, N C Bristowe, P D Bristowe, and A K Cheetham *J. Mater. Chem. C* **6** 12252 (2018).
- [3] A Kojima, K Teshima, Y Shirai, and T Miyasaka *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050 (2009).
- [4] H-S Kim, C-R Lee, J-H Im, K-B Lee, T Moehl, A Marchioro, S-J Moon, R Humphry-Baker, J-H Yum, and J E Moser *Sci. Rep.* **2** 591 (2012).
- [5] J Tong, Z Song, D H Kim, X Chen, C Chen, A F Palmstrom, P F Ndione, M O Reese, S P Dunfield, O G Reid, J Liu, F Zhang, S P Harvey, Z Li, S T Christensen, G Teeter, D Zhao, M M Al-Jassim, M F A M Van Hest, et al. *Science* **364** 475 (2019).
- [6] Md Z Rahaman and M A Islam *J. Supercond. Nov. Magn.* **34** 1133 (2021).
- [7] T Yi, W Chen, L Cheng, R D Bayliss, F Lin, M R Plews, D Nordlund, M M Doeff, K A Persson, and J Cabana *Chem. Mater.* **29** 1561 (2017).
- [8] N S Arul and V D Nithya (eds) *Revolution of Perovskite: Synthesis, Properties and Applications* (Singapore : Springer Singapore) (2020).
- [9] G H Haertling *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797 (1999).
- [10] N Setter and E L Colla (eds) *Ferroelectric Ceramics: Tutorial reviews, theory, processing, and applications* (Basel : Birkhäuser Basel) (1993).
- [11] A Bedjaoui, D Allali, M Radjai, A Bouhemadou, S S Essaoud, S Bin-Omran, R Khenata, and Y Al-Douri *Solid State Commun.* **387** 115532 (2024).
- [12] L E Cross and R E Newnham *Ceram. Civiliz.* **3** 289 (1987).
- [13] H Jaffe *J. Am. Ceram. Soc.* **41** 494 (1958).
- [14] F J Loureiro, N Nasani, G S Reddy, N R Munirathnam, and D P Fagg *J. Power Sources* **438** 226991 (2019).
- [15] A S Bhalla, R Guo, and R Roy *Mater. Res. Innov.* **4** 3 (2000).
- [16] P Gao, M Grätzel, and M K Nazeeruddin *Energy Environ. Sci.* **7** 2448 (2014).
- [17] M A Riza, M A Ibrahim, U C Ahamefula, M A M Teridi, N A Ludin, S Sepeai, and K Sopian *Sol. Energy* **137** 371 (2016).
- [18] M Liu, M B Johnston, and H J Snaith *Nature* **501** 395 (2013).
- [19] I Chung, B Lee, J He, R P Chang, and M G Kanatzidis *Nature* **485** 486 (2012).
- [20] G Natta *Rend Accad Naz Lincei* **5** 1003 (1927).

- [21] C P Brock *Acta Crystallogr. Sect. A* **64** C167 (2008).
- [22] Y Zhao and K Zhu *Chem. Soc. Rev.* **45** 655 (2016).
- [23] N Sarukura, H Murakami, E Estacio, S Ono, R El Ouenzerfi, M Cadatal, T Nishimatsu, N Terakubo, H Mizuseki, and Y Kawazoe *Opt. Mater.* **30** 15 (2007).
- [24] F Zhang, Y Mao, T-J Park, and S S Wong *Adv. Funct. Mater.* **18** 103 (2008).
- [25] D Babel *Structural chemistry of octahedral fluorocomplexes of the transition elements* (eds) C K Jørgensen, J B Neilands, R S Nyholm, D Reinen, and R J P Williams, (Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg) p 1 (1967).
- [26] J Lu, S-C Chen, and Q Zheng *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 5872 (2018).
- [27] S Cheng, Q Chang, Z Wang, L Xiao, E E M Chia, and H Sun *Adv. Opt. Mater.* **9** 2100564 (2021).
- [28] N L Allan, M J Dayer, D T Kulp, and W C Mackrodt *J. Mater. Chem.* **1** 1035 (1991).
- [29] P Hagenmuller *Inorganic solid fluorides: chemistry and physics* (Elsevier) (2012).
- [30] J W Fergus *Sens. Actuators B Chem.* **42** 119 (1997).
- [31] I J Videau and I Portier *Inorg. Solid Fluorides Chem. Phys.* **309** (1985).
- [32] S S Essaoud, S M Al Azar, A A Mousa, and R S Masharfe *Phys. Scr.* **98** 035820 (2023).
- [33] S G Motti, D Meggiolaro, S Martani, R Sorrentino, A J Barker, F De Angelis, and A Petrozza *Adv. Mater.* **31** 1901183 (2019).
- [34] J I Gómez-Peralta and X Bokhimi *Mater. Chem. Phys.* **267** 124710 (2021).
- [35] J I Gómez-Peralta and X Bokhimi *J. Solid State Chem.* **285** 121253 (2020).

# الفصل الاول

اشباه الموصلات ومواد

البيروفسكايت

## I-1. مقدمة

تعتمد معظم الأجهزة الإلكترونية الحديثة على مواد تتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية فريدة، تُعرف بالمواد شبه الموصلة. تمتاز هذه المواد بسلوكها العازل عند درجات الحرارة المنخفضة، في حين تكتسب قدرة على توصيل التيار الكهربائي مع ارتفاع درجة الحرارة إلى مستوى معين. وقد أدى الاهتمام المتزايد بهذه المواد إلى انطلاق بحوث موسعة لدراسة خصائصها البنيوية، والبصرية، والكهربائية، بهدف تعظيم الاستفادة منها في التطبيقات العملية. أسفرت هذه الجهود البحثية عن تطوير عدد من المكونات الأساسية للإلكترونيات، مثل تصنيع المقاومات في عام 1886، ومن ثم التوصل إلى الديود والترانزستور عام 1947 [1]، وتطوير الخلايا الشمسية والدارات المتكاملة التي تمثل الأساس الحديث لتقنية الترانزستور. ومن هنا برز مجال فيزياء أشباه الموصلات كأحد أهم فروع الفيزياء التطبيقية، الذي يشهد تطوراً سريعاً ومستمرًا ويمتد تأثيره إلى مختلف مجالات الحياة اليومية [2].

وفي الآونة الأخيرة، ازداد الاعتماد على أشباه الموصلات في تصنيع الخلايا الشمسية، إذ تم إنتاج أول خلية شمسية باستخدام السيليكون عام 1954 [3]، مما رسّخ مكانة هذه المواد كأساس في تصنيع الأجهزة الإلكترونية والإلكترو ضوئية. ولا تزال التوقعات تشير إلى توسع أكبر في استخدام أشباه الموصلات مستقبلاً. في هذا الفصل، سنستعرض أهم المفاهيم المتعلقة بأشباه الموصلات، بما في ذلك تعريفها، أنواعها، وخصائصها الأساسية.

## I-2. تعريف أشباه الموصلات

أشباه الموصلات هي مواد تتميز بخصائص كهربائية تقع بين خصائص المواد الموصلة والعازلة، حيث لا توصل الكهرباء بكفاءة في حالتها النقية عند درجات الحرارة المنخفضة، لكنها تكتسب قدرة على التوصيل مع ارتفاع درجة الحرارة أو عند إضافة شوائب معينة في عملية تُعرف بـ "التطعيم" أو "الإشابة". ومن أشهر أشباه الموصلات المستخدمة: السيليكون (Si) والجرمانيوم (Ge)، إضافة إلى مركبات مثل زرنيخيد الغاليوم ( $GaAs$ ). تمتلك أشباه الموصلات فجوة طاقة صغيرة نسبياً بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل، مما يسمح للإلكترونات بانتقال من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل تحت تأثير الحرارة أو الضوء. وتنقسم أشباه الموصلات إلى نوعين رئيسيين: أشباه موصلات ذاتية (نقية) وأشباه موصلات غير ذاتية (مطعمة). في النوع غير الذاتي، يتم إدخال ذرات من عناصر أخرى لزيادة عدد الإلكترونات الحرة أو الفجوات، ما يؤدي إلى نوعين من الإشابة: إشابة موجبة ( $p$ -type) حيث تكون حاملات الشحنة الأساسية هي الفجوات، وإشابة سالبة ( $n$ -type) حيث تكون الإلكترونات هي الحاملات الأساسية [3].

تلعب أشباه الموصلات دوراً محورياً في صناعة الأجهزة الإلكترونية مثل الترانزستورات والخلايا الشمسية، والدارات المتكاملة. ويُعزى التقدم الكبير في تقنيات الحوسبة والاتصالات إلى تطور هذا المجال.

كما تُستخدم خصائصها الحساسة للحرارة والضوء والمجالات الكهربائية والمغناطيسية في تطبيقات استشعارية دقيقة. ويمثل السيليكون حجر الأساس في هذه الصناعة نظراً لتوفره في الطبيعة وخصائصه المناسبة من حيث التكلفة والفعالية. باختصار، تُعد أشباه الموصلات المكون الأساسي للإلكترونيات الحديثة، ومجال دراستها يُعد من أهم فروع الفيزياء التطبيقية.

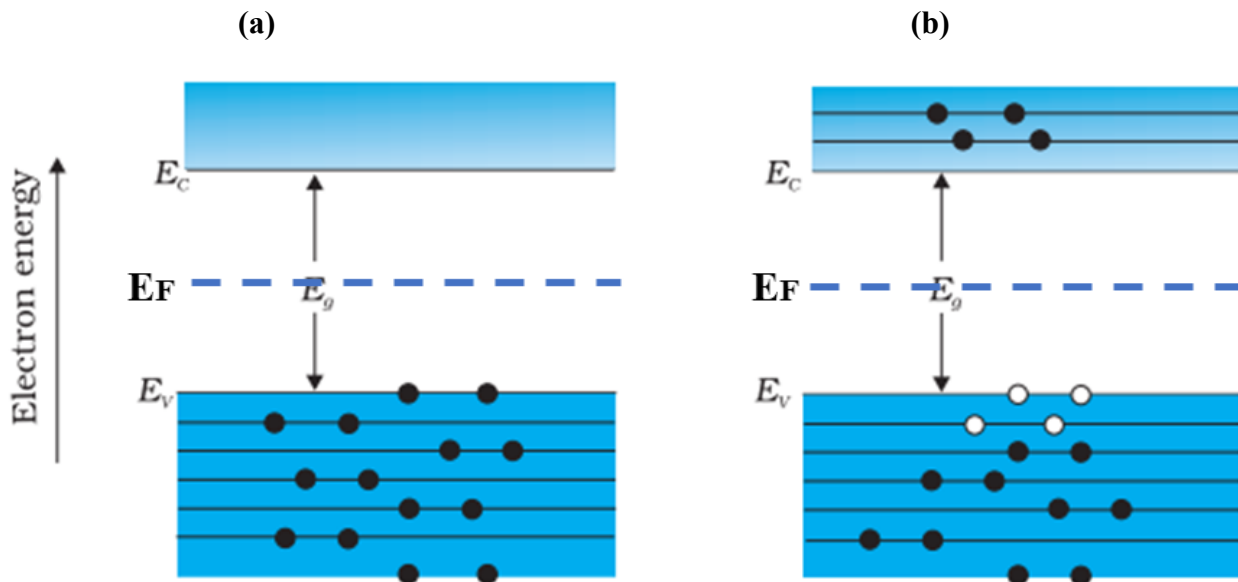
### 3-I. أنواع أشباه الموصلات

#### 1.3-I. أشباه الموصلات الذاتية

تنتمي أشباه الموصلات الذاتية إلى عناصر المجموعة الرابعة من الجدول الدوري، ويُعد السيليكون والجرمانيوم من أبرزها. تُعرف هذه المواد بأنها نقية وخالية من الشوائب والعيوب البلورية، ما يجعل خصائصها الإلكترونية واضحة ومحددة. عند درجة الحرارة الصفر المطلق، تكون عصابة التكافؤ ممتلئة تماماً بالإلكترونات، في حين تكون عصابة التوصيل فارغة بالكامل، مما يجعل المادة في هذه الحالة عازلة كهربائياً.

ومع ارتفاع درجة الحرارة، تكتسب بعض الإلكترونات طاقة كافية لتنتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل، متجاوزة فجوة الطاقة المحظورة، وتترك خلفها فجوات في حزمة التكافؤ. عدد هذه الفجوات يكون مساوياً لعدد الإلكترونات المنتقلة، مما يتيح إمكانية التوصيل الكهربائي من خلال حركة الإلكترونات والفجوات معاً.

ويقع مستوى فيرمي ( $E_F$ ) في أشباه الموصلات الذاتية عند درجة الصفر المطلق في منتصف فجوة الطاقة، مما يعكس التوازن بين عدد الإلكترونات والفجوات [4].



الشكل 1.1: (a) يتصرف شبه الموصل الذاتي عند درجة حرارة تساوي  $T = 0K$  كعازل (b) عند درجة حرارة  $T > 0K$  يتحول الي موصل [10].

## 2.3-I. أشباه الموصلات غير الذاتية

تعتمد الناقلية الكهربائية لأشباه الموصلات الذاتية على درجة حرارتها، إلا أنها تكون منخفضة جداً عند درجة حرارة الغرفة، وبالتالي لا يمكن تصنيع أجهزة إلكترونية مهمة باستخدام هذه المواد فقط. من هنا تنشأ الحاجة إلى تحسين ناقليتها، ويمكن تحقيق ذلك من خلال استخدام الشوائب. عندما يُضاف مقدار صغير جداً (مثل عدة أجزاء في المليون) من شائبة مناسبة إلى شبه الموصل الذاتي، فإن ناقلية تزداد بشكل كبير. وتُعرف هذه المواد باسم "أشباه الموصلات غير الذاتية" أو "أشباه الموصلات المطعمة". وتُسمى عملية الإضافة المتعمدة لشائبة مرغوبة بـ "الإشابة"، وتُعرف ذرات الشوائب باسم "المطعمات"، كما يُطلق على المادة الناتجة اسم "شبه الموصل المطعم". ويجب أن تكون ذرات الشائبة من النوع الذي لا يُشوّه الشبكة البلورية للمادة النقية الأصلية، حيث تشغل فقط عدداً قليلاً جداً من مواقع ذرات شبه الموصل في البلورة. ولتحقيق هذا الشرط، ينبغي أن تكون أحجام ذرات الشائبة وذرات شبه الموصل متقاربة جداً.

يوجد نوعان من المطعمات تستخدم في عملية إشابة السيليكون (Si) أو الجرمانيوم (Ge) رباعي التكافؤ:

1- مطعمات خماسية التكافؤ مثل: الزرنيخ (As) والفسفور (P)...

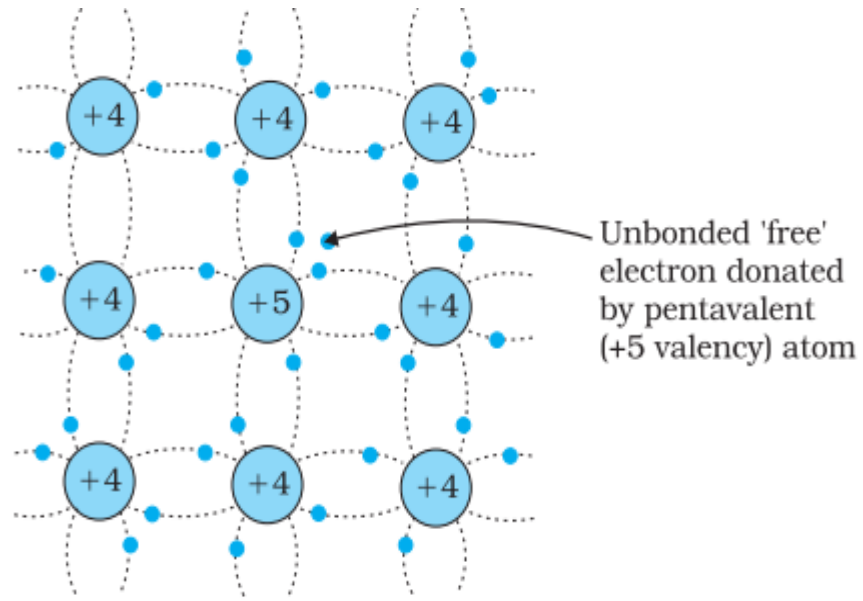
2- مطعمات ثلاثية التكافؤ مثل: الإنديوم (In) والألمنيوم (Al)...

ومن المثير للاهتمام أن استخدام مطعمات خماسية التكافؤ أو ثلاثية التكافؤ يؤدي إلى الحصول على نوعين مختلفين من أشباه الموصلات.

## أ- أشباه الموصلات نوع n

في أشباه الموصلات من النوع n، تُعتبر الإلكترونات هي حاملات الشحنة الغالبة، في حين تُعد الثقوب حاملات شحنة أقلية. ويتم الحصول على هذا النوع من أشباه الموصلات من خلال إشابة مادة شبه موصل ذاتي مثل السيليكون (Si) بشوائب خماسية التكافؤ، مثل الفسفور (P)، الزرنيخ (As)، أو الأنتيمون (Sb). تمتلك هذه الذرات إلكترونًا خامسًا لا يدخل في الروابط التساهمية مع ذرات السيليكون، ويبقى مرتببًا بشكل ضعيف بالذرة، ما يسهّل تحريره عند درجات حرارة منخفضة نسبيًا. عند إضافة هذه الشوائب، تتكون مستويات طاقة جديدة داخل فجوة الطاقة تُعرف باسم "المستويات المانحة"، وتكون قريبة من عصابة التوصيل. هذا القرب يُسهّل انتقال الإلكترونات من هذه المستويات إلى عصابة التوصيل، مما يزيد من عدد الإلكترونات الحرة وبالتالي من ناقلية المادة. وكنتيجة لهذا التغيير في توزيع الطاقة، يتحرك مستوى فيرمي باتجاه عصابة التوصيل ليقترّب من موقع المستويات المانحة.

يوضح الشكل (2.1) تمثيلًا لشبه موصل مطعم من النوع n، حيث تظهر بوضوح العلاقة بين مستوى فيرمي والمستويات المانحة، بالإضافة إلى كثافة الإلكترونات المرتفعة مقارنة بالثقوب.

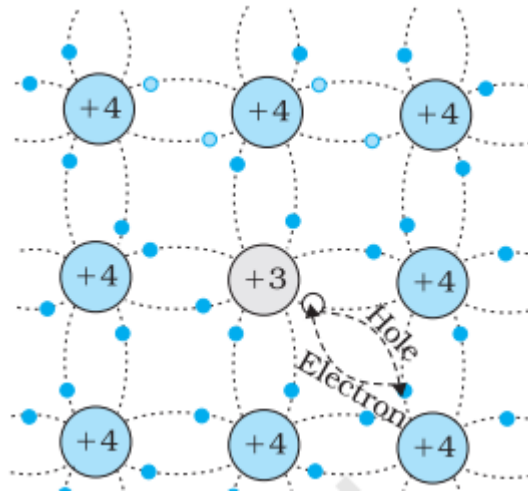


**الشكل 2:** ذرة مانحة خماسية التكافؤ (مثل: As, Sb, P) تستخدم لإشابة السيليكون أو الجرمانيوم رباعي التكافؤ، مما يؤدي إلى تكوين شبه موصل من النوع n .

### ب- أشباه الموصلات نوع p

عند إدخال ذرة شائبة ثلاثية التكافؤ مثل البورون، الألمنيوم أو الجاليوم إلى شبه موصل ذاتي، فإن هذه الذرة تمتلك ثلاث إلكترونات فقط في غلافها الخارجي، مما يمكنها من تشكيل ثلاث روابط تساهمية مع الذرات المجاورة في الشبكة البلورية. وبذلك تبقى رابطة واحدة غير مكتملة، مما يخلق ما يُعرف بثقب (hole)، وهو عبارة عن موقع إلكتروني فارغ يمكن للإلكترونات المجاورة أن تنتقل إليه. هذا النوع من الشوائب يُضيف مستويات طاقة جديدة تقع فوق عصابة التكافؤ مباشرة، وتُعرف باسم "مستويات القبول"، لأنها قادرة على استقبال إلكترونات من عصابة التكافؤ. وعندما تنتقل الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى هذه المستويات، تُترك ثقب خلفها يمكنها أن تتحرك بحرية وتساهم في التوصيل الكهربائي.

وبالتالي، تصبح الثقوب هي حوامل الشحنة الغالبة في هذا النوع من أشباه الموصلات، في حين تُعد الإلكترونات حوامل أقلية. تُعرف هذه المواد باسم أشباه الموصلات من النوع p. ويوضح الشكل (3. I) شبه موصل مطعم من النوع p.



**الشكل I.3:** ذرة شائبة ثلاثية التكافؤ (مثل: In, Al, B) تضاف الى شبكة السيليكون أو الجرمانيوم رباعي التكافؤ، مما يؤدي الى تكوين شبه موصل من النوع p .

#### I-4. مواد البيروفسكايت

يعود مصطلح البروفسكايت إلى عام 1830 من قبل عالم المعادن جوستاف روز من عينات من جبال الأورال أحضرها ليف أليكسييفيتش بيروفسكي حيث كان هذا المركب مرتبطاً في البداية بالمعدن  $\text{CaTiO}_3$ . وبعد ذلك، تم تعميم هذا المصطلح على عدد كبير للغاية من المركبات التي لها نفس البنية البلورية [5]. الشكل العام لبنية البروفسكايت هو  $\text{ABX}_3$  والذي يشبه بنية المعدن الأصلي حيث يمكن أن يكون الأنيون Cl، F، S<sup>2-</sup>، O<sup>2-</sup> و X- و Br- . إن تنوع الخصائص (الإلكترونية والمغناطيسية والبصرية والحفزية وما إلى ذلك) التي تميز أكاسيد مختلطة من نوع البروفسكايت يرجع إلى حقيقة أن غالبية العناصر في الجدول الدوري (حوالي 90%) يمكن أن تشارك في تكوين بنية بروفسكايت مستقرة [6]، حيث أن A هو كاتيون من عائلة المعادن القلوية الترابية أو المعادن الانتقالية و B هو كاتيون من عائلة المعادن الانتقالية 3d و 4d و 5d أو المعادن النبيلة، مما يوسع بشكل كبير عدد التركيبات الممكنة، كما هو موضح في الشكل (I. 2) [7،8]. إن مرونة البنية الخاصة لهذه المواد تسمح بتغيير خصائصها ضمن حدود واسعة للغاية.

1	IA	H	IIA															0	He
2		Li	Be									III B	IV B	V B	VI B	VII B			Ne
3		Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl			Ar
4		K	Ca	III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII	IB	II B	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
5		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6		Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7		Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
					Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

الشكل I.4: العناصر الكيميائية التي يمكن أن تشغل المواقع A و B في بنية البروفسكايت ABO<sub>3</sub> [7].

هناك نوعان من البروفسكايت اعتماداً على احتلال الموقعين A و B:

البروفسكايتات البسيطة التي يشغل موقعيها A و B نوع واحد من الكاتيونات: (LaFeO<sub>3</sub>, BaFeO<sub>3</sub>) ABO<sub>3</sub>

البروفسكايتات المعقدة التي يشغل فيها موقع واحد (أو كلا الموقعين A أو B) نوعان من الذرات: AA'BO<sub>3</sub>

[9,10] (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>), ABB'O<sub>3</sub> (SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>), AA'BB'O<sub>3</sub> (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)

### 5-I. وصف بنية البيروفسكايت

هناك العديد من الطرق لتمثيل البيروفسكايت؛ ومن بينها المثال الذي كان يعتبر الأكثر بساطة. تتكون شبكتها

من جزيء ABO<sub>3</sub> واحد حيث يمثل A كاتيون ذو نصف قطر كبير مع رقم تنسيق 12 (على سبيل المثال: Ba, Pb,

و B كاتيون ذو نصف قطر أصغر، وشحنة أكبر مع رقم تنسيق 6 (على سبيل المثال: Sr, K, Ti, Sn, Zr, Ta, ...)

و O وهو أيون الأكسجين. يتميز هيكل البيروفسكايت المثالي بخلية وحدة مكعبة من المجموعة الفراغية Pm3m حيث

تشغل ذرات A رؤوس الخلية الوحديّة، وتشغل ذرات B المركز، وتشغل ذرات الأكسجين مراكز الوجوه [11].

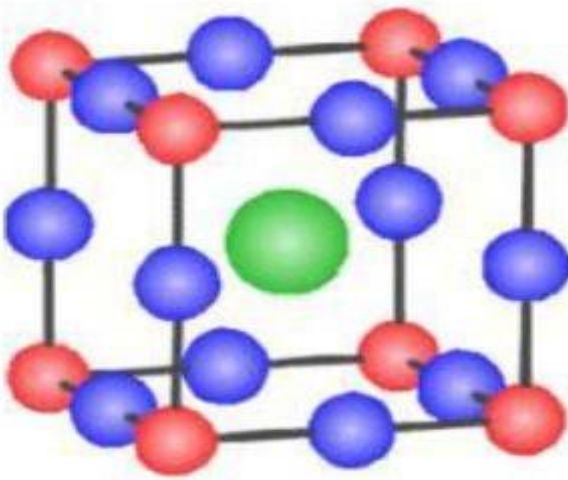
اعتماداً على اختيار المنشأ، تم استخدام طريقتين متكافئتين لتقديم بنية البيروفسكايت المثالية. الشكل I.2 (أ)

يمثل الطريقة الأولى حيث يكون A عند الأصل، في الموضع (0, 0, 0)، ويكون B في مركز المكعب، في الموضع

(1/2, 1/2, 1/2) والأكسجين في منتصف كل حافة، في الموضع (1/2, 0, 0). الشكل I.2 (ب) يوضح الطريقة الثانية، حيث

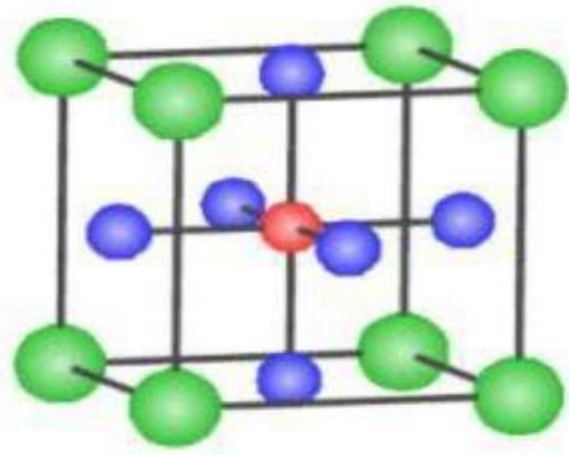
يتم تحريك الأصل بواسطة متجه (1/2, 1/2, 1/2)، مما يتسبب في احتلال A للموضع (1/2, 1/2, 1/2)،

و B للموضع (0, 0, 0) والأكسجين في منتصف كل وجه، في الموضع (1/2, 1/2, 0) [12].



(ب)

بيروفسكايت النوع ب



(أ)

بيروفسكايت من النوع أ

الشكل 5: التمثيل البلوري لأكسيد البيروفسكايت  $ABO_3$ ؛ (أ) الكاتيون A في مركز الخلية؛ (ب) الكاتيون B في مركز الخلية

#### 6-I. عوامل استقرار بنية البيروفسكايت

في بنية البيروفسكايت المثالية، تشكل ثماني السطوح  $BO_6$  شبكة ثلاثية الأبعاد غير مشوهة. يمكن أن ينخفض تناسق البنية البلورية أو يتشوه اعتمادًا على طبيعة الكاتيونات A و B. هناك عاملان يؤثران بشكل أساسي على استقرار بنية البيروفسكايت: أيونية الروابط الأيونية-الكاتيونية وعامل تحمل جولدشميت [14].

#### 1-6-I. أيونية الروابط الأيونية-الكاتيونية

يلعب الفرق في السالبية الكهربية بين الأيونات المختلفة دورًا رئيسيًا في استقرار بنية البيروفسكايت. يمكن تحديد الطابع الأيوني لهذا الهيكل من خلال الفرق في متوسط السالبية الكهربية، وفقًا لمقياس بولينج [15]:

$$\delta = x_{A-O} + x_{B-O} \quad 1 - I$$

حيث: يمثل  $\chi_{A-O}$  و  $\chi_{B-O}$  اختلافات الكهروسلبية بين A و O من ناحية، و B و O من ناحية أخرى

2-6-I. عامل تحمل جولدشميت (t)

يسمح عامل جولدشميت [14] بقياس وشرح الاكتناز والاستقرار ووجود التشوهات في بنية البيروفسكايت بالإضافة إلى استقرار البنية البلورية لقيم نسبية مختلفة لنصف القطر الأيوني بطريقة عالمية. يتم التعبير عن عامل التسامح (t) بالعلاقة التالية:

$$(R_A + R_O) = t\sqrt{2}(R_B + R_O) \quad 2 - I$$

يمثل  $R_O$  و  $R_B$ ، على التوالي، نصف القطر الأيوني للكاثيونات A و B وأيون الأكسجين. في العادة، في بنية البيروفسكايت المكعبة المثالية يكون t يساوي 1. وبالتالي، فإن أي انحراف عن هذه القيمة يعني تشوه الشبكة. اعتماداً على قيمة عامل التسامح، يمكن التمييز بين عدة مواقف، كما هو موضح بيانياً في الجدول التالي:

الجدول: التناظرات المختلفة التي يتبناها هيكل البيروفسكايت كدالة لعامل التسامح t [16].

مثال	التناظر الملحوظ	عامل التسامح t
BaTiO <sub>3</sub>	سداسي	1.06 > t > 1
LaMnO <sub>3</sub>	مكعب	1 > t > 0.95
KNbO <sub>3</sub>	الرباعي	0.95 > t > 0.90
GdFeO <sub>3</sub>	المعيني المستقيم	0.90 > t > 0.80

في الممارسة العملية، من النادر جداً العثور على مادة تتمتع ببنية البيروفسكايت المكعبة المثالية. يحدث هذا غالباً نتيجة للتشوه نحو تناسق جديد للشبكة البلورية (انحراف الكاثيون B عن مركزه، أو تغيير معلمة الشبكة، وما إلى ذلك) أو دوران ثماني السطوح BO<sub>6</sub> [17].

7-I. أنواع البيروفسكايت

7-I-1. بيروفسكايت رباعي الزوايا

ربما يكون المثال الأكثر شهرة للبيروفسكايت الرباعي هو شكل  $BaTiO_3$  الكهربي الحديدي في درجة حرارة الغرفة، مع  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ،  $c = 4.038 \text{ \AA}$ ، و  $Z = 1$ . في هذه الحالة، تكون ثماني السطوح  $TiO_6$  مشوهة قليلاً (رابطة Ti-O واحدة عند  $1.86 \text{ \AA}$ ، وأربع ذرات أكسجين عند  $2.00 \text{ \AA}$ ، وواحدة أطول عند  $2.17 \text{ \AA}$ ). يتم تنسيق الباريوم بواسطة أربع ذرات أكسجين عند  $2.80 \text{ \AA}$ ، وأربع ذرات عند  $2.83 \text{ \AA}$ ، وأربع ذرات أخرى عند  $2.88 \text{ \AA}$ . في النمط المتماثل  $PbTiO_3$ ، تكون متعددات السطوح  $TiO_6$  أكثر التواءً من  $BaTiO_3$ ، وقد يكون هذا مرتبطاً بقوة الاستقطاب الأكبر ونصف القطر الأيوني لـ Pb (II)، وقد تمت مناقشة هذا كثيراً في الأنظمة التي تحتوي على هذا الكاتيون [18].

7-I-2. بيروفسكايت معين السطوح

في العديد من المواد، قد تحتوي الشبكة المكعبة على تشوه صغير في التناظر المعيني. إذا لم يؤدي هذا التشوه إلى توسيع الخلية الوحديّة، فمن الممكن فهرسته إلى الخلية الوحديّة التي تحتوي على صيغة وحدة واحدة أو اثنتين على التوالي مع زوايا المعين السطوح  $90^\circ \sim \alpha$  درجة أو  $60^\circ \sim \alpha$  درجة. ومع ذلك، يتم عادةً إزاحة الأنيونات حسب متطلبات الخلية الوحديّة الأكبر بزوايا  $60^\circ \sim \alpha$ . ومن أمثلة البيروفسكايتات المعينية الشكل  $LaAlO_3$  و  $LaNiO_3$  و  $BiFeO_3$ .

7-I-3. بيروفسكايت معين الشكل

ربما يكون هيكل  $GdFeO_3$  هو الأكثر توضيحاً لجميع البيروفسكايتات المعينية الشكل المشوهة. مجموعتها الفضائية هي  $Pbnm$  ومعلمات الخلية الوحديّة هي:  $a = 5.346 \text{ \AA}$  و  $b = 5.616 \text{ \AA}$  و  $c = 7.666 \text{ \AA}$  مع  $Z = 4$ . ترتبط هذه المعلمات بخلية الوحدة شبه المكعبة  $a$  بواسطة:  $a \sim b \sim \sqrt{2}a$  و  $c \sim 2a$  [19]. في هذا الهيكل تكون ثماني السطوح  $FeO_6$  مشوهة ومائلة. علاوة على ذلك، فإن متعدد السطوح  $GdO_{12}$  مشوه بشدة، مما يدل على الإحداثيات. المواد الأخرى التي تتبنى هذا الهيكل المشوه المعيني هي  $LaYbO_3$ ،  $NaMgF_3$ ،  $NaUO_3$  وعدد كبير من مركبات اللانثانيد من نوع  $LnRhO_3$ ،  $LnMnO_3$ ،  $LnFeO_3$ ،  $LnGaO_3$ ،  $LnCrO_3$ ، ... إلخ.

7-I-4. بيروفسكايت أحادي الميل وثلاثي الميل

تم الإبلاغ عن الخلايا الوحديّة أحادية الميل ( $BiMnO_3$ ،  $BiScO_3$ ) أو ثلاثية الميل ( $AgCuF_3$ ،  $CsPbI_3$ ،  $PbSnO_3$ )،  $BiCrO_3$ ، إلخ) في العديد من الحالات. ومع ذلك، في كثير من الحالات، تبين أن هذه الشبكات هي عبارة عن شبكات وهمية لشبكة متعددة حقيقية. على سبيل المثال: غالباً ما يتم تصنيف مراحل نوع  $GdFeO_3$  على أساس شبكة أحادية الميل كاذبة مع  $a \sim b \sim a$  و  $\beta \sim 90^\circ$  [20].

### I-7-5. متعدد الأشكال

كما ذكرنا سابقاً، فإن عدداً كبيراً من المواد من نوع البيروفسكايت تظهر تعديلات متعددة الأشكال. بعضها مهم جداً للخصائص الفيزيائية وتطبيقاتها.

على سبيل المثال، في  $\text{BaTiO}_3$  و  $\text{KNbO}_3$ ، يتم ملاحظة التحولات التالية مع زيادة درجات الحرارة:

معين السطوح  $\leftrightarrow$  معين القائم  $\leftrightarrow$  رباعي السطوح  $\leftrightarrow$  مكعب

هذه التغييرات الطورية قابلة للعكس وكل هذه الأشكال المتعددة الأشكال لها خلية وحدة شبه مكعبة ذات  $a \sim 4$

Å وتجر الإشارة إلى أن الأشكال الثلاثة كلها كهربائية حديدية في درجات حرارة منخفضة [21].

### I-8-1. خصائص أكاسيد البيروفسكايت وتطبيقاتها

#### I-8-1-1. الخصائص الكهربائية

تلعب البيروفسكايت دوراً مهماً في الإلكترونيات الحديثة. يتم استخدامها في الذاكرة والمكثفات وأجهزة الميكروويف ومقاييس الضغط والإلكترونيات فائقة السرعة؛ (قطار الرفع المغناطيسي).

إنها موصلات فائقة في درجات الحرارة العالية نسبياً، وتحول الضغط الميكانيكي أو الحرارة إلى كهرباء (الكهرباء الضغطية)، وتسرع التفاعلات الكيميائية (الحفازات)، وتغير مقاومتها الكهربائية فجأة عند وضعها في مجال مغناطيسي (المقاوم المغناطيسي).

#### I-8-1-2. الخصائص التحفيزية

تمت دراسة البيروفسكايت على نطاق واسع في السنوات الأخيرة، حيث تسمح خصائصها التحفيزية أيضاً بمجموعة واسعة جداً من الاستخدام في التحفيز غير المتجانس [22]، ولا سيما كمحفزات كهربائية في خلايا الوقود [23]. تم إجراء العديد من الدراسات الكهروكيميائية المتعلقة بتطور واختزال الأكسجين على الأقطاب الكهربائية بناءً على هذه الأكاسيد في الوسائط المائية القلوية [24،25]. وقد كشفوا عن سلوك تحفيزي كهربائي مهم للغاية فيما يتعلق بإطلاق واختزال الأكسجين الجزيئي في درجة حرارة الغرفة. تجدر الإشارة إلى أن هذه الأعمال أفادت بأن النشاط التحفيزي للبيروفسكايت يرتبط بشكل أساسي بطريقة التركيب وتركيب مادة القطب والخصائص الكهربائية للمعدن الانتقالي في هذه الأكاسيد.

#### I-8-1-3. الخصائص التحفيزية الضوئية

تعد أكاسيد البيروفسكايت من بين العديد من المواد الضوئية المحفزة التي أثبتت أنها واعدة للغاية وفعالة كمحفزات ضوئية تحت إشعاع الضوء المرئي، وذلك بسبب بنيتها البلورية وخصائصها الإلكترونية. علاوة على ذلك، فإن تشوه الشبكة في مركبات البيروفسكايت يؤثر بقوة على فصل حاملات الشحنة المولدة ضوئياً. تم إجراء العديد من الأعمال البحثية على مواد البيروفسكايت مثل التيتانات [26،27]، والتانتالات [28،29]، والفاناديوم والنيوبيوم بيروفسكايت [30،31]، والفيرايت [32،33] وقد أظهرت نشاطاً ضوئياً ممتازاً تحت الأشعة فوق البنفسجية المرئية.

- [1] H. T. Grahn, "Introduction to semiconductor physics", World scientific publishing, London, P.1-10, (2001)
- [2] M. A. Omer, "Elementary of solid state physics", Addison Wesley publishing company, Boston, (1975)
- [3] A. N. Doral, "Semiconductor Physics and devices", Irwin, USA, (1992)
- [4] J. Tauc, "Amorphous and liquid Semiconductors", Plenum press, London, N. Y, (1974)
- [5] Marlec, F. Nouveaux matériaux pérovskites ferroélectriques: céramiques et couches minces issues de la solution solide  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ . Thèse de doctorat, université de Rennes1 (2018).
- [6] H.Zhu,P.Zhang,S.Dai,ACS Catalysis,5 (2015) 6370-6385.
- [7] T.Ishihara,Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Springer (2013).
- [8] E.Grabowska,Applied Catalysis B : Environmental, 186 (2016) 97-126
- [9] R.S .Amin,R.M.A. Hameed, K.M. El Khatib, Applied Catal. B, Environ. 148 (2015) 557-567.
- [10] Z.Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J.Tong, G. Xiong, Journal of Membrane science,172 (2000) 177-188.
- [11] O. Ben Mya. Synthèse et Caractérisation de la pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ .Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra(2015).
- [12] Perca, C. Structure cristalline et magnétique de pérovskites  $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$  (où  $d=0$  et  $0.5$ ).Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI(2005).
- [13] Viswanathan, B., Suryakumar, V.S., Venugopal, B., Roshna, S., & Hariprasad, N. Perovskite Materials-An introduction. National centre for Catalysis Research Department Of Chemistry Indian Institute of Technology Madras (2019).
- [14] V. M. Goldschmit, Geochem, Vert. Elem. pp.7, 8 (1927).
- [15] Pauling,The nature of chemical bonds. Cornell University Press, New- York, p. 267

- [16] M.Aissat Fares. Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite. Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene - Alger (2019).
- [17] J.B. Goodenough, J.L., Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds. Landolt-Bornstein Tabellen Serie III/4a, Springer-Verlag,, Berlin, (1970).
- [18] M.T. Tlili, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M.A. Valente, E.K. Hlil, Materials Characterization 6 2 (2011) 243.
- [19] J. Park, S. Lee and Park J-G Phys. Rev. B 62 (2000) 13848.
- [20] H M. Ibrahim, O A. Yassin, P F. de Chatel and S N. Bhatia) Solid State Commun 134 (2005) 695,
- [21] J. Deisenhofer, D. Braak, H-K A. rug von Nidda, J . Hemberger, RM .Eremina, V A. Ivanshin, AM. Balbashov, G. Jug, A .Loidl, Kimura T and Tokura Y. Phys. Rev. Lett. 95 (2005). 257202
- [22] Lioz Etgar, Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (2016).
- [23] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, J. Power Sources 241(2013) 225.
- [24] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, J. Catal. 344 (2016) 578.
- [25] R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, Adv. Nat. Appl. Sci. 6 (2012) 1030
- [26] L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie, Chem. Commun. 49 (2013) 10094.
- [27] X. Liu, J. Lv, S. Wang, X. Li, J. Lang, Y. Su, Z. Chai, and X. Wang, J. Alloys Compd. 622 (2015) 894 .
- [28] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, Int. J. Hydrog. Energy 32 (2007) 2269.
- [29] Y. Sang, L. Kuai, C. Chen, Z. Fang, and B. Geng, ACS Appl. Mater. Interfaces 6(2014) 5061.
- [30] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, Int. J. Hydrog. Energy 35(2010) 12161.
- [31] Y.-N. Feng, H.-C. Wang, Y.-D. Luo, Y. Shen, and Y.-H. Lin . Journal of Applied Physics 113(2013) 146101.
- [32] D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, Catal. Commun. 6 (2005) 253.
- [33] M. Misono, in Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier (2013) 97–15

نظرية دالية الكثافة (DFT)

وطريقة الأمواج المستوية

وشبه الكمون

الجزء الأول: نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory

II-1. مقدمة

تحتوي المواد الصلبة على عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة فيما بينها والمتمثلة في الإلكترونات، وهي جسيمات سالبة الشحنة، والأنوية 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 بحركية هذه الجسيمات الخفيفة. توصف حركية هذه الجملة من الجسيمات الخفيفة في ميكانيكا الكم بواسطة معادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن والتي تعطى بالعبارة التالية [1، 2]:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.II)$$

حيث  $|\Psi\rangle$  هي دالة الموجة للبلورة و  $E$  هي طاقة الحالة الأساسية للبلورة.

$\hat{H}$  هو الهاملتونيان الذي يصف التفاعل الكهروستاتيكي بين الجسيمات (الأنوية والإلكترونات) داخل البلورة:

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

حيث أن:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{الطاقة الحركية للإلكترونات}) \quad (3.II)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{الطاقة الحركية للأنوية}) \quad (4.II)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{التفاعل المتبادل إلكترون-إلكترون}) \quad (5.II)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-نواة}) \quad (6.II)$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-إلكترون}) \quad (7.II)$$

$m$ : كتلة الإلكترون الحر.

$e$ : الشحنة العنصرية.

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

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

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

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

تحتوي معادلة شرودينغر (1.1) على  $3(Z+1)N$  متغيرا؛  $N$  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 مساويا  $2 \times 10^{24}$  متغيرا [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 التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيط المعادلة (1.1) حتى تصبح قابلة للحل. عموما، يتم إدخال ثلاثة تقريبات على ثلاث مستويات مختلفة.

## II-2. المستوى الأول: تقريب بورن-ابنهايمر 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 كثيرا من حركة الأنوية. و عليه تقريب أولي يمكن اعتبار حركة الأنوية ثابتة عند دراسة حركة الإلكترونات [4]. و كنتيجة لهذا التقريب يمكن إهمال الطاقة الحركية للأنوية ( $T_N$ ) و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ( $V_{N-N}$ ) كثابت. وبالتالي تبسط المعادلة (2.1) إلى النحو التالي:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e + \hat{V}_{N-N} \quad (8. II)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (9. II)$$

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

$$H_e \varphi = E_e \varphi \quad (10. II)$$

بفضل تقريب بورن-ابنهايمر تم تبسيط المسألة من جملة  $(Z+1)N$  جسيما إلى مسألة  $ZN$  جسيما و لكن تبقى حل المعادلة (10.1) غير ممكن لا تحليليا و لا رقميا. لقد طورت العديد من الطرق من أجل حل معادلة شرودينغر متعددة الالكترونات نذكر منها طريقة هارترى (Hartree)، هاتري-فوك (Hartree-Fock) و نظرية دالية الكثافة. سنكتفي هنا بإعطاء المبادئ الأساسية لنظرية دالية الكثافة التي تم استعمالها في دراسة موضوع الرسالة

### II 3. المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory

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

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

### II 3. 1 نظريتي هوهنبارغ و كوهن Theorems of Hohenberg and Kohn

تم تأسيس نظرية دالية الكثافة على أساس نظري متين في نظريتين لهوهنبارغ و كوهن [7]. هاتين النظريتين لهوهنبارغ 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  $\rho(\vec{r})$  التي تعتمد على الإحداثيات الفضائية الثلاثة. و يتم بواسطة هذه النظرية تخفيض عدد الإحداثيات الفضائية من  $3N$  إلى 3 باستعمال دالية الكثافة الإلكترونية. تعطى قيمة كل مرصودة للحالة الأساسية  $\hat{O}$  كدالية وحيدة للكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (11. II)$$

#### ✓ 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:

$$H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho] \quad (12. II)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (13. II)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (14. II)$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (15. II)$$

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

هي دالية هوهنبارغ وكوهن في نظام متعدد الإلكترونات

للطاقة الكلية المقابلة لكثافة الحالة الأساسية أي الطاقة الكلية للحالة الأساسية.  $E_{V_{ext}}[\rho]$  هي الطاقة الكلية لـ  $N$  جسيمة متفاعلة في وجود الكمون الخارجي  $V_{ext}$  والتي 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 الإلكترونات. يمكن إيجاد قيمة الطاقة الكلية للحالة الأساسية باستعمال مبدأ التباين لـ Rayleigh–Ritz القيمة الصغرى للطاقة الكلية  $E_{V_{ext}}[\rho]$  توافق كثافة الحالة الأساسية في وجود الكمون الخارجي  $V_{ext}(\vec{r})$  [7].

### II 3. 2 معادلات كوهن-شام Kohn–Sham equations

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (16. II)$$

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

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = (\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (17. II)$$

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

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (18. II)$$

حيث:

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

$V_H$ : كمون هارتري (Hartree potential)

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

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

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

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

أدنى قيمة ذاتية:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (19. II)$$

يعتمد كل من مؤثر هارترى  $\hat{V}_H$  و مؤثر تبادل-ارتباط  $\hat{V}_{xc}$  على دالية الكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$ ، 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*). نحتاج لحل المعادلة (17.1) إلى طريقة الدورات التكرارية. نقوم أولاً بإدخال قيمة تخمينية للكثافة الابتدائية  $\rho^0$  و التي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان  $H_{KS}^1$ . بحل المعادلة (17.1) نحصل على  $\phi_i^1(r)$  و التي بواسطتها يمكن حساب الكثافة الإلكترونية  $\rho^1(\vec{r})$  و التي تكون في أغلب الحالات تختلف عن الكثافة الابتدائية  $\rho^0$ . ندخل الكثافة الجديدة  $\rho^1(\vec{r})$  و التي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان  $H_{KS}^2$ . تحسب الكثافة  $\rho^2(\vec{r})$  بعد حساب  $\phi_i^2(r)$ . وهكذا في كل مرة ندخل الكثافة الجديدة المتحصل عليها ونحسب دالة الموجة ونواصل العملية حتى الوصول إلى قيمة  $\rho^f(\vec{r})$  تحقق التقارب المحدد و التي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان  $H_{KS}^f$ . يبين الشكل 1.1 مخطط دورة لحساب التماسك الذاتي.

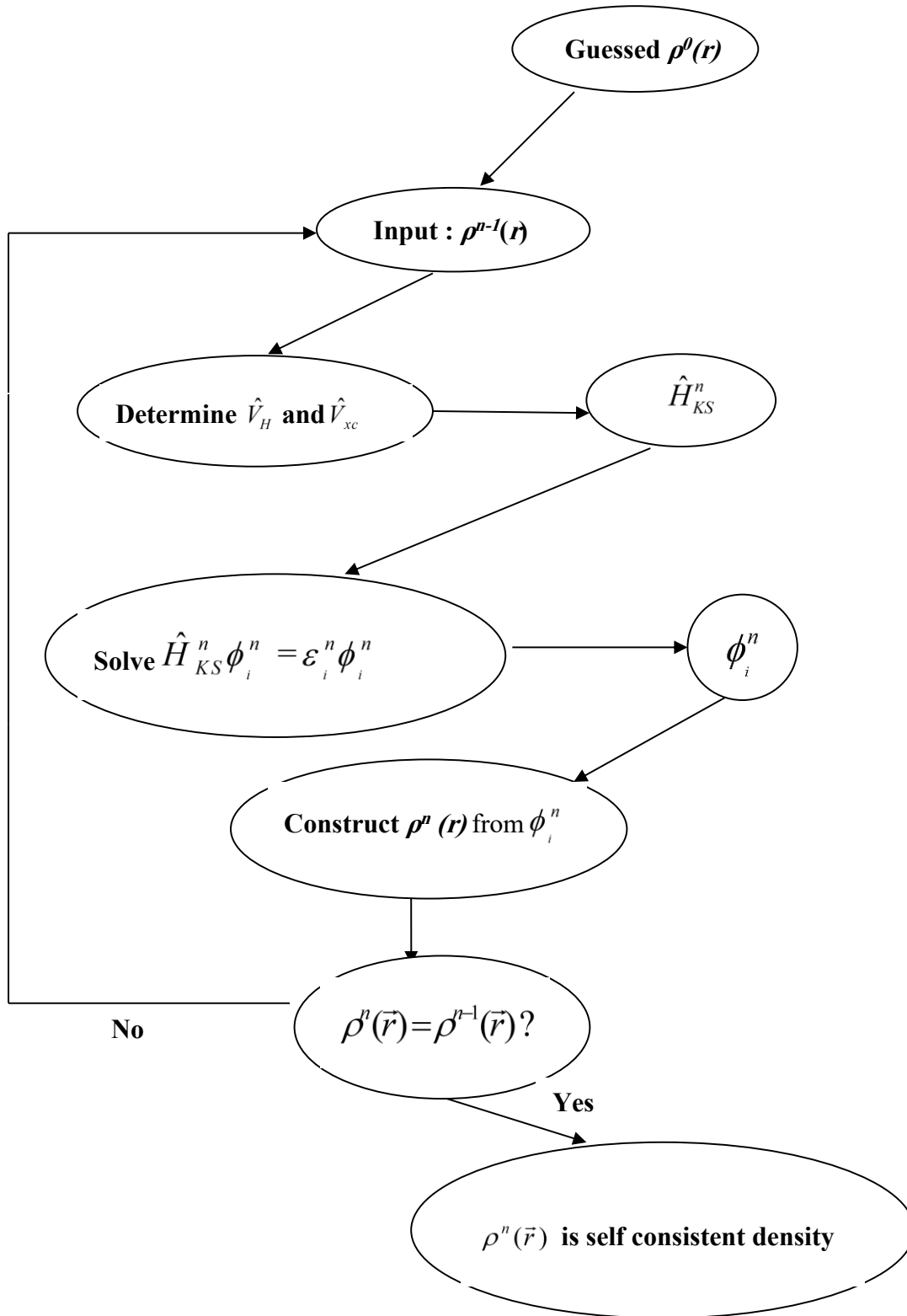


Figure II.1: Flow chart for iterative solution of the Kohn-Sham equations.

## II. 4 المستوى الثالث : حلول 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:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (20.II)$$

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

## II. 5 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.

### II. 5. 1 تقريب كثافة الموضع Local Density Approximation

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] dr^3 \quad (21. II)$$

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

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (22. II)$$

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (23.II)$$

II. 5. 2. تقريب التدرج المعمم *Generalized Gradient Approximation*

على الرغم من بساطة تقريب ال LDA إلا أنه أعطى نتائج متوافقة جيدا 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 ادخال التدرج في كثافة الالكترونات مما يقودنا إلى تقريب التدرج المعمم (*Generalized Gradient Approximations (GGA)*) أين الطاقة  $E_{xc}$  تكون بدلالة الكثافة الإلكترونية وتدرجها:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (24.II)$$

هناك عدد من النسخ لتقريب ال GGA نذكر منها تلك المقترحة من طرف بيك (Becke) و التي يرمز لها بـ B88 [10]، بارديو و ونغ (Perdew and Wang) و التي يرمز لها بـ GGA-PW أو GGA91 [11]، بارديو و بيرك و ارنزهوف (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 GGA-WC أو GGA06 [14] و بارديو و مساعدوه (Perdew et al.) و التي يرمز لها بـ GGA-PBEsol أو GGA08 [15]. بصفة عامة، تحسن ال GGA عددا من الخواص الفيزيائية مقارنة بال LDA ، مثل الطاقة الكلية وطاقة الارتباط. استعملنا في هذا العمل تقريب التدرج المعمم GGA-PBE ، المقترح من طرف بارديو و بيرك و ارنزهوف [12] والذي أعطى نتائج جد مرضية.

## المراجع

- [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.

الجزء الثاني: طريقة الأمواج المستوية وشبه الكمون (*Pseudo-Potential Plane-Wave (PP-PW)*)

## II. 1. مقدمة

لقد أدى البحث عن إيجاد طريقة فعالة لحل معادلة كوهن وشام للمواد الصلبة والجزيئات:

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

إلى تطوير العديد من الطرق الأكثر دقة وفعالية لحساب البنية الإلكترونية، مثل طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudo-Potential Plane-Wave (PP-PW)*) وطريقة 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 البنيوية والإلكترونية والميكانيكية والضوئية والمغناطيسية وغيرها. لقد أصبحت هذه الطرق الوسيلة المفضلة لتفسير وفهم النتائج التجريبية المتحصل عليها بل أنها حلت محل التجربة في كثير من الأحيان التي يصعب أو يستحيل فيها إجراء القياسات التجريبية. تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة. لقد بُنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudo-Potential Plane-Wave (PP-PW)*) والتي تم استعمالها في دراستنا الحالية.

في الجزء الأول، تم تحويل مسألة الجسيمات المتفاعلة فيما بينها والمتمثلة في الإلكترونات والأنوية الذرية، إلى مسألة جسيم مفرد يتحرك في جهد خارجي فعال مع أنوية ثابتة، وذلك بواسطة تقريب بورن-ابنهايمر ونظرية دالية الكثافة. ومع ذلك، هناك طرق أخرى للتعامل مع عدد لا حصر له من الإلكترونات غير المتفاعلة التي تتحرك في وجود جهد ساكن مع عدد من الأنوية ثابتة. في هذه الحالة يجب أولاً حساب دالة الموجة لكل عدد لا حصر له من الإلكترونات في النظام، وتمتد كل دالة موجة إلكترونية على المادة الصلبة بأكملها، فإن مجموعة الأساس المطلوبة هي توسيع كل دالة موجة إلكترونية لا نهائية [1]. هدفنا الآن هو تطوير مخطط رقمي عملي لحل معادلات كوهن وشام أحادية الجسيم الناتجة عن أنظمة ممتدة مثل المواد الصلبة أو السوائل البلورية.

وُجدت العديد من طرق المبادئ الأولى في الحساب *ab initio* [2] التي يستخدمها الفيزيائيون والكيميائيون منذ أكثر من بضعة عقود، حيث كان معظمهم قادراً فقط على نمذجة أنظمة من ذرات قليلة، ومن ثم كان قابليتها للتطبيق على أنظمة محدودة للغاية. تم تحسين جميع طرق المبادئ الأولى في الحساب بشكل مستمر خلال السنوات الأخيرة واستفادت جميعها من توفر أجهزة كمبيوتر قوية بشكل متزايد. يمكن لمعظم الطرق الآن نمذجة لدراسة الأنظمة الممتدة مثل المواد الصلبة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في وقت

الحالي والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudopotential plane-wave (PP-PW)*).

بسبب تواترها، سيكون الخيار الأكثر وضوحاً للبلورة هو توسيع دالية الموجة لكوهن وشام إلى موجات مستوية، لأن الموجات المستوية متعامدة، فهي قطرية في المساحة وتنفيذ الطرق القائمة على الموجة المستوية مباشرة بسبب بساطتها. ومع ذلك، لا تتقارب مجموعات أساس الموجة المستوية في وجود كمون بلوري واحد في النواة، حيث تتنوع دوال الموجات الإلكترونية بسرعة كبيرة بالقرب منها. في هذه الحالة، ستكون هناك حاجة إلى مجموعة الأساس الكبيرة لتمثيل دوال الموجة بدقة، يجعل مصفوفة الهاملتونيان قطرية، ونقول عن الموجات المستوية غير عملي إن لم يكن مستحيلاً. وبالتالي، لا يمكن استخدام مجموعات أساس الموجة المستوية إلا في سياق تقريب احتمالي زائف للكمونات الحقيقية حيث تم استبدال الكمونات  $(-1/r)$  بكمونات سلسلة مناسبة [3]. طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudopotential plane-wave (PP-PW)*) هي أحد الطرق الأكثر استخداماً لحساب خصائص الحالة الأساسية للأنظمة داخل إطار نظرية دالية الكثافة. تؤدي بساطة الموجات المستوية إلى مخططات رقمية فعالة للغاية لحل معادلات كوهن شام، ويضمن استخدام مؤهلات الكمون الكاذب توسيع دوال الموجة في مجموعة صغيرة نسبياً من الموجات المستوية.

يتم استبدال تجاذب الكولوم بين الإلكترونات والنواة بكمون كاذب لهدفين رئيسيين. أولاً، يتم إدخال إلكترونات التكافؤ فقط في معظم الحسابات، لأنها تشارك في كيمياء النظام بينما تكون كثافة شحنة الإلكترونات الأساسية شديدة الانحدار وتتطلب عدداً كبيراً جداً من الموجات المستوية لوصفها. يتمثل الدور الثاني للطاقات الكامنة الزائفة في استبدال مدارات التكافؤ بدوال سلسلة في المنطقة الأساسية، مع الحفاظ على تقريب جيد جداً لها خارج المنطقة الأساسية [4].

## 2.II. نظرية بلوخ والموجات المستوية

ناقش فيليكس بلوخ عام 1929، [5] عواقب تناظر الحالة الصلبة على حسابات دالة الموجة. تقول نظرية بلوخ أنه في المادة الصلبة الدورية، يمكن كتابة كل دالة موجية  $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$  على أنها حاصل ضرب موجة مستوية ودالة  $f_k(\vec{r})$  لها دورية شبكة برافي:

$$\phi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})f_k(\vec{r}) \quad (1. II)$$

$$\text{Où } f_k(\vec{r} + \vec{R}) = f_k(\vec{r}) \quad (2. II)$$

$\vec{k}$ : يسمى متجه بلوخ ويعمل كرقم كمي للنقل. يميز دالة موجة الإلكترون الواحد  $\phi_k$  والقيم الذاتية الموافقة  $\epsilon_k$ . المتجه  $\vec{k}$  هو متجه للشبكة العكسية المحصورة في منطقة بريلوان الأولى (ZB)، وهي أصغر وحدة في الشبكة العكسية تسمح بإعادة بناء النظام بالكامل عن طريق التناظر. يمكن بعد ذلك اختزال المشكلة إلى دراسة خلية أولية من البلورة اللانهائية. نستنتج أن:

$$\phi_k(\vec{r} + \vec{R}_L) = e^{i\vec{k}\vec{R}_L} \phi_k(\vec{r}) \quad (3. II)$$

في المعادلة أعلاه، يمثل  $\vec{R}_L$  متجه الشبكة المباشرة. المصطلح الأول هو الجزء المتموج، بينما المصطلح الثاني هو الجزء الدوري من دالة الموجة. يمكن التعبير عن المصطلح الأخير من خلال التمدد إلى عدد محدود من الموجات المستوية التي تكون نواقلها متجهات موجية للشبكة العكسية للبلورة. لذلك، تعطي نظرية بلوخ الشرط الحدودي للموجات المستوية من الجسيمات المفردة. تمثل المعادلة التالية الحل العام الذي يلبي شروط الحدود هذه، حيث يوجد  $\vec{G}$  متجه الشبكة العكسية.

$$\phi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}(\vec{k}) e^{i\vec{G}\vec{r}} = e^{i\vec{k}\vec{r}} \omega(\vec{k}, \vec{r}) \quad (4. II)$$

باستعمال نظرية بلوخ، تم إسقاط مسألة عدد لا حصر له من الإلكترونات على مسألة التعبير عن دالة الموجة من حيث عدد لا حصر له من متجهات الفضائية العكسية داخل منطقة بريلوان الأولى من الشبكة الدورية  $\vec{k}$ . تتم معالجة هذه المسألة بأخذ عينات من منطقة بريلوان لمجموعات خاصة من النقاط  $\vec{k}$ . يتم الآن التعبير عن دوال الموجة الإلكترونية في كل نقطة  $\vec{k}$  من خلال أساس موجة مستوية منفصلة. من حيث المبدأ، سلسلة فورييه هذه لانهائية. ومع ذلك، فإن لكل من معاملات الموجة المستوية  $C_{\vec{G}}(\vec{k})$  طاقة حركية معينة  $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}|^2$ . تلعب الموجات المستوية ذات الطاقة الحركية المنخفضة دورًا أكبر بشكل عام من الموجات ذات الطاقة الحركية العالية جدًا. وبالتالي، فإن إدخال "نصف قطر القطع" يجعل من الممكن تقليل القاعدة إلى بُعد محدود. يؤدي إدخال قطع الطاقة الحركية هذا إلى حدوث خطأ في تقدير إجمالي طاقة النظام. ستؤدي هذه الطاقة الحركية المقطوعة إلى خطأ في الطاقة الإجمالية للنظام، ولكن من حيث المبدأ، من الممكن جعل هذا الخطأ صغيرًا جدًا عن طريق زيادة حجم القاعدة المحددة مما يسمح بقطع طاقة أكبر. يعتمد الحد الفاصل المستخدم في الممارسة على الأنظمة المدروسة.

### 3.II. طريقة الكمون الكاذب

هناك نوعان من الإلكترونات، الإلكترونات القلبية والإلكترونات التكافؤ، وهذا الأخير هو الذي يحدد الخصائص الفيزيائية والكيميائية من الدرجة الأولى للمواد لأن الإلكترونات القلبية لا تشارك في الروابط الكيميائية، فهي غير حساسة للغاية لتعديل البنية الذرية ولذلك يمكن معاملتها على أنها مدارات مجمدة، أي لن يتم تعديلها أثناء التفاعلات الكيميائية.

لقد قام العالم فارمي سنة 1934 بإزالة الحالات القلبية واستبدال تأثيرها بالكمون الكاذب وذلك لتبسيط حساب

البنية الإلكترونية [6].

لم يعد النظام الذي نتعامل معه الآن هو النظام (الكترونات + أنوية) بل هو ((أنوية + الكترونات قلبية) +

الكترونات التكافؤ) يساوي (أنوية + الكترونات التكافؤ). لذلك نسعى لاستبدال كمون فعال حقيقي في معادلات

كوهن وشام بكمون كاذب أضعف، والذي يمثل الكمون الذي تشعر به إلكترونات التكافؤ، والذي يترجم فحص النواة بواسطة إلكترونات قلبية. تقلل هذه الطريقة بشكل كبير من حجم العمليات الحسابية التي يجب إجراؤها، خاصةً إذا كان النظام قيد الدراسة يحتوي على ذرات ثقيلة. يتم اختيار شكل الكمون الكاذب بحيث يكون لدوال الموجة الكاذبة ودوال موجة التكافؤ نفس الطاقة الذاتية [7].

تنقسم طرق الكمونات الكاذبة إلى قسمين وفقاً للأساس المستخدم لتطوير الدوال الكاذبة:

✓ طرق الحفظ المعيارية (المعيارية المحفوظة الكمونات الكاذبة التي أدخلها هامان ومساعدوه (Hamman *et al.*) [8]).

✓ (ii) طرق عدم الحفاظ على المعيارية (الكمونات الكاذبة فائقة النعومة التي قدمها فاندربيلت (Vanderbilt) [9]).

لقد اخترنا استعمال الكمونات الكاذبة المعيارية المحفوظة لبساطتها في المفهوم والتطبيق العددي.

### 1.3.II. الكمونات الكاذبة مع المعايير المحفوظة

يقال إن الجهد الكاذب قد حافظ على المعايير، إذا تم تعديله بطريقة تجعل كثافة الشحنة الكاذبة (كثافة الشحنة التي تم إنشاؤها من دوال الموجة الكاذبة) مساوية لكثافة التكافؤ. وبالتالي، يجب أن يكون الكمون الكاذب سلساً قدر الإمكان، مما يعني أنه يجب أن يسمح بتمثيل دالة الموجة باستخدام أصغر عدد ممكن من الموجات المستوية، ويجب أن تكون قابلة للتحويل قدر الإمكان، مما يعني أن الجهد الكاذب المتولد عن الذرة يجب أن يعيد التكوين إنتاج التكوينات الأخرى بالضبط.

يعد استخدام الكمون الكاذب المعياري المحفوظ مكملاً للغاية في حالة المعادن الانتقالية أو المواد الترابية النادرة. هذه الذرات لها مدارات موضعية وتتطلب عدداً كبيراً من الموجات المستوية (الطاقة الفاصلة أكبر). من الضروري بعد ذلك استخدام كمون كاذب لا يحافظ على القاعدة، وهذا هو كمون فاندربيلت (Vanderbilt) الكاذب الذي يُطلق عليه أيضاً "الكمون الكاذب".

### 4.II. توليد كمون كاذب ذري

تم توضيح طريقة توليد الكمون الكاذب الذري في الشكل 1.II. بدءاً من العنصر المختار (العدد الذري، التكوين الإلكتروني) ويعطى على شكل دالة التبادل والارتباط، يتم تنفيذ جميع حسابات الإلكترون من خلال إجراء متماسكا ذاتياً. ثم نحصل على القيم الذاتية لكل مدار ذري ويمكننا اختيار تلك التي سنعتبرها مدارات تكافؤ. تكون على شكل محدد من الكمون الكاذب الأيوني، على سبيل المثال نموذج ترولييه-مارتينز (Troullier-Martins) والحفاظ على نفس الشكل لدالة الارتباط التبادلي كما هو الحال في الحساب  $AE$ ، يتم تعديل مقادير (معاملات) الكمون الكاذب (بشكل أساسي نصف قطر القطع). في هذا المستوى، نتحقق من دقة ما يلي:

- ✓ دوال الموجة الكاذبة لحالات التكافؤ تساوي بالفعل الدوال الموجية لحالات التكافؤ التي تتجاوز نصف قطر القطع المختار،
- ✓ القيم الذاتية الكاذبة تساوي القيم الذاتية لحالات التكافؤ. تم التحقق من هذين الشرطين، نحصل على كمون كاذب للعنصر المختار. كل ما تبقى هو اختيار جزء محلي واختباره.

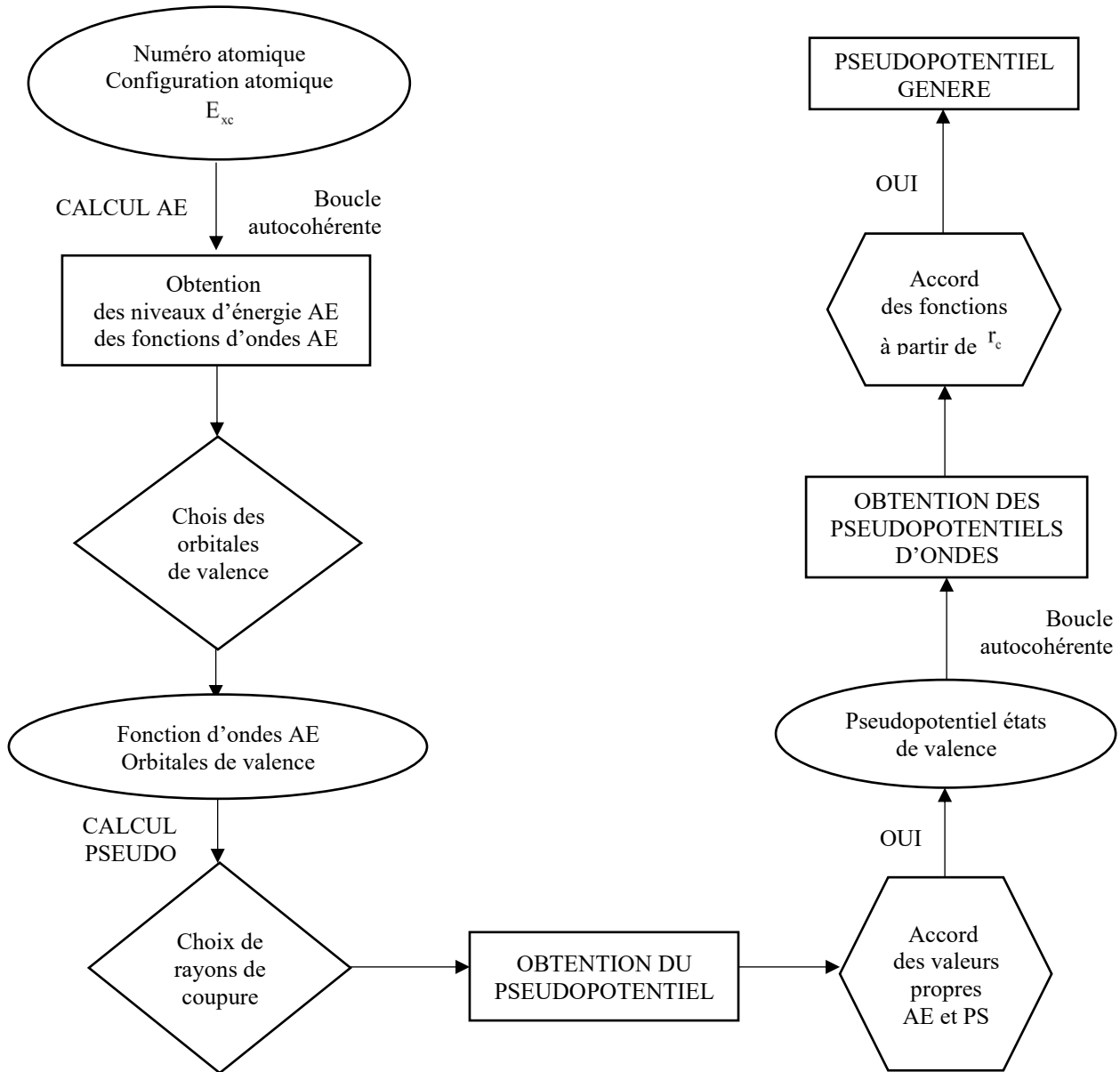


Figure II.1: Method for generating a pseudopotential

## 5.II. تفاصيل الحساب

## 1.5.II. وصف برنامج الحساب

لقد تمت كل الحسابات المنجزة في إطار تحضير هذه المذكرة باستعمال طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudo-Potential Plane-Wave (PP-PW)*) المؤسسة على نظرية دالية الكثافة (DFT) [10، 11] والمدمجة في البرنامج *CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)* [12]، لقد تم تطوير برنامج *CASTEP* من طرف باين و مساعدوه (*Payne et al*) [13-15]. تجدر الإشارة هنا أن دقة نتائج الحسابات باستعمال هذه الطريقة تتعلق بحسن اختيار عدد من معاملات ومدخلات الحسابات نذكر منها داليات معالجة كمون التبادل والارتباط الإلكتروني، عدد نقاط منطقة بريلوان، طاقة القطع التي تحدد عدد الأمواج المستوية المختارة لنشر دالة الموجة... الخ.

1. لا توجد دالية محددة لكمون التبادل والارتباط الإلكتروني لهذا يعالج هذا الكمون باستعمال داليات تقريبية نذكر منها تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA). لقد تم استعمال التقريبات التالية لمعالجة كمون التبادل والارتباط:

- تقريب كثافة الموضع (LDA) المدرج من طرف بارديو وونغ (*Perdew and Wang*) [16].

- تقريب التدرج المعمم المدرج من طرف بارديو وبورك وأرنازار هوب (*Perdew, Burke and Ernzerhop*)

، والذي يرمز له عادة *GGA-PBE* وأحيانا *GGA96* [17].

2. من أجل الحساب الدقيق للخواص الفيزيائية للمادة يجب الأخذ بعين الاعتبار مساهمة كل حالة إلكترونية في الخاصية المعتمدة. تحدد الحالة الإلكترونية في المادة بمتجه  $\vec{k}$  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. طبعاً 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 ( $k$ -points) في منطقة بريلوان التي تعطي دقة كافية للحسابات ومدة زمنية معقولة لإتمام الحسابات. من جهة ثانية يتطلب نشر دالة موجية إلكترونية نظريا عدد لا نهائي من الأمواج المستوية لكن عمليا قد نكتفي بعدد محدود من الأمواج المستوية للحصول على الدقة المقبولة.

## المراجع

- [1] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. 64, 1045-1097 (1992).
- [2] C. Pisani, R. Dovesi, *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*, Springer Verlag, 1986.
- [3] S. Blügel and G. Bihlmayer, *Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method*, edited by Johannes Grotendorst, Stefan Blügel and D. Marx, NIC Series Volume 31, 85-129 (2006).
- [4] A. Filippetti, D. Vanderbilt, W. Zhong, Y. Cai and G. B. Bachelet, *Chemical hardness, linear response, and pseudopotential transferability*. Phys. Rev. B 52, 11793-11804 (1995).
- [5] P. Kireev, *la physique des semiconducteurs*, 2ème édition Mooscou. (1975).
- [6] E. Fermi, Il Nuovo Cimento. 11 (1934) 157.
- [7] Y. Pouillon, *Propriétés structurales et électroniques d'agrégats  $CuO_n$  ( $n=1-6$ ) et du composé solide  $Cu_2(OH)_3(NO_3)$  : une étude par la fonctionnelle de densité*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I. 2002.
- [8] D.R. Hamman, M. Schuller, and C. Chiang. Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
- [9] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. 41 (1990) 7892.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [12] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, Zeitschrift fuer Kristallographie 220 (2005) 567-570.
- [13] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos , Reviews of Mod. Phy, 64 (4)1992
- [14] C.J. Stewart, M.D. Segall, C.J. Pickard , J.P. Hasnipm, M.J. Probert , K. Refson and M. C. Payne, Z. Kristallogr. 220 (2005) 567.
- [15] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M.C. Payne, J. Phys. Cond. Matter. 14 (2002) 2717.
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [17] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77 (1996) 3865.

# الفصل الثالث

## النتائج والمناقشة

### III-1. الطريقة الحسابية

تم إجراء حسابات المبادئ الأولية باستخدام تقريبات طريقة الموجة المستوية مع شبه الكمون (*pseudo – potentiels*) ، في عملية المحاكاة التي قمنا بها، تم حساب كمون تبادل- ارتباط ( $V_{XC}$ ) بواسطة التدرج المعمم  $GGA - PBE$  و  $GGA - PW91$  في إطار نظرية دالية الكثافة (*DFT*) والمدمجة في برنامج *CASTEP*. حددنا معامل طاقة القطع  $E_{cut-off} = 600eV$ . عملية الحساب تمت في شبكة متكونة من  $(9 \times 9 \times 9)$  نقطة من ( $k - points$ ) موزعة بانتظام في منطقة بريليون الأولى وذلك باستعمال الطريقة المعيارية *Monkhorst - Pack*، ونحدد شروط التقارب بالنسبة لتغيرات الطاقة، القوة، الضغط ولازاحة على التوالي كما يلي  $5 \times 10^{-6} eV/atom$ ،  $0.01 eV/\text{\AA}$ ،  $0.03 GPa$ ،  $5 \times 10^{-4} \text{\AA}$ ، بالإضافة الى عتبة التقارب *SCF* والتي تأخذ القيمة  $2 \times 10^{-6} eV/atom$ .

### III-2. دراسة الخواص البنيوية

المركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$  قيد الدراسة لها بنية البيروفسكايت ذات الصيغة الكيميائية  $ABX_3$  وهي بنية مكعبة زمرتها الفراغية  $Pm\bar{3}m$  (الرقم في الجداول البلورية 221) والموصوفة بثابت الشبكة  $a = b = c$  والزوايا  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ، الشكل 1.III يمثل البنية البلورية للمركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$ ، حيث تتموضع ذرات الذهب ( $Au$ ) في رؤوس المكعب وفق الاحداثيات  $(0; 0; 0)$  بينما ذرات الكالسيوم ( $Ca$ ) وسترونتيوم ( $Sr$ ) في المركز  $(0.5; 0.5; 0.5)$  أما ذرات الكلور  $Cl$  في انصاف اضلاع المكعب  $(0; 0.5; 0.5)$ .

التوزيع الإلكتروني للذرات المكونة للمركبات:

Cl : الكلور هو عنصر كيميائي الي مجموعة الهالوجينات توزيعه الإلكتروني:  $[Ne] 3s^2 3p^5$

Ca : الكالسيوم عبارة معدن قلوي ترابي توزيعه الإلكتروني:  $[Ar] 4s^2$

Sr : السترونتيوم عبارة معدن قلوي ترابي توزيعه الإلكتروني:  $[Kr] 5s^2$

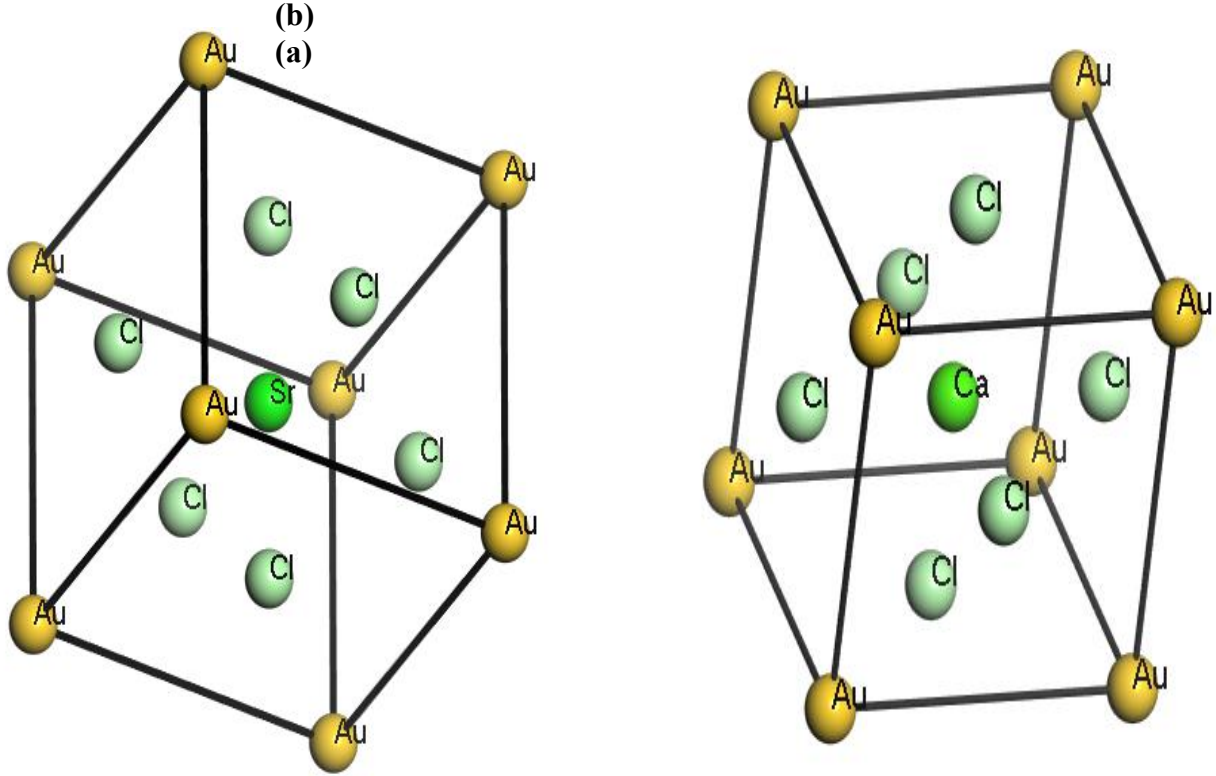
Au : الذهب هو عنصر كيميائي معدني توزيعه الإلكتروني:  $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

وللتحقق من البنية البلورية للبيروفسكايت البسيط فإنه يجب حساب معامل التسامح  $t$  والمعطي وفق العلاقة:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad 1 - III$$

حيث أخذ نصف القطر الأيوني  $r_A$  و  $r_X$  و  $r_B$  للقيم  $r_{Au^{+3}} = 1.44 \text{\AA}$ ،  $r_{Cl^{-1}} = 1.84 \text{\AA}$ ،  $r_{Ca^{+2}} = 1 \text{\AA}$  و  $r_{Sr^{+2}} = 1.18 \text{\AA}$ . وحتى تستقر البنية البلورية لهذه المركبات يجب أن يكون معامل التسامح  $t$  محصور

بين 0.75 و 1.06 حتي تكون البنية البلورية مستقرة [1-3]. في الجدول (1. III) نعطي قيمة معامل التسامح  $t$  للمركبات قيد الدراسة ( $AuSrCl_3$ ،  $AuCaCl_3$ ) وهو ما يظهر استقرارهما في البنية البلورية المكعبة.



الشكل III.1: (a) البنية البلورية للمركب  $AuCaCl_3$  و (b) البنية البلورية للمركب  $AuSrCl_3$

لتحديد المعاملات البنيوية البلورية في حالة التوازن الستاتيكي (الضغط ودرجة الحرارة الصفرية)، المتمثلة في ثابت الشبكة البلورية  $a_0$ ، ومعامل لانضغاطية  $B_0$  ومشق معامل الانضغاطية  $B'$  الموافقة للحالة الأساسية. فمنا بحساب الطاقة الكلية للحالة الأساسية من اجل قيم مختلفة لحجم الخلية.

النتائج المتحصل عليها من الحسابات يتم تكييفها بواسطة معادلة مورنغان (*Murnaghan's equation*) [4] والتي تعطي بالعلاقة:

$$E(V) = E_0(0) + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[ B \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad 2 - III$$

حيث  $E_0$  هي الطاقة الكلية للخلية الأساسية عند حالة التوازن و  $V_0$  هو الحجم الخلية الأساسية عند التوازن الستاتيكي.

يعرف معامل الانضغاطية  $B_0$  الموافق للحالة الأساسية بالعلاقة [4] :

$$B_0 = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad 3 - III$$

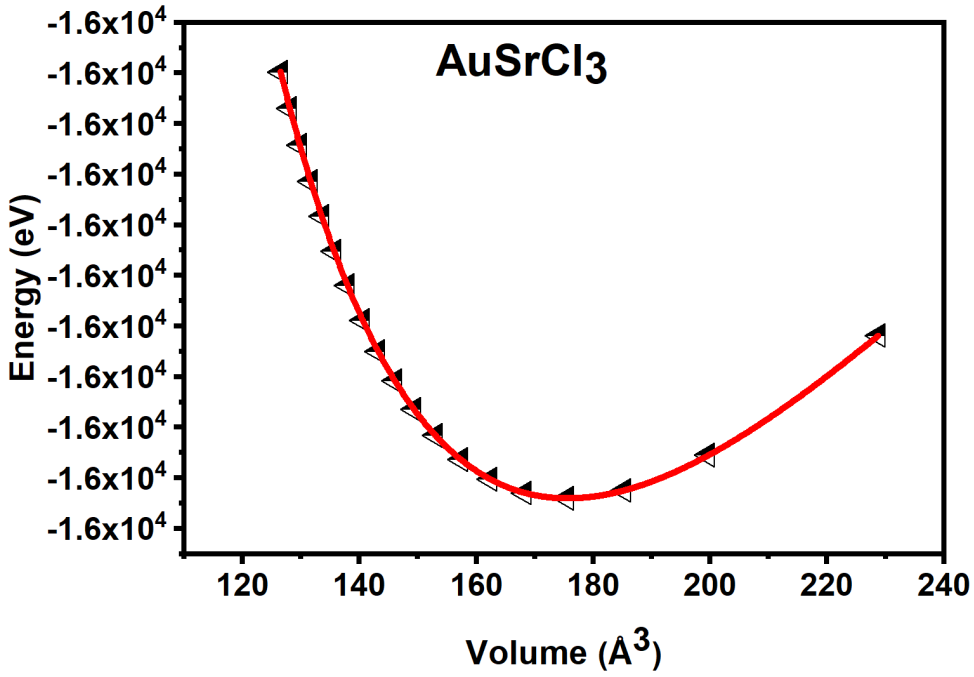
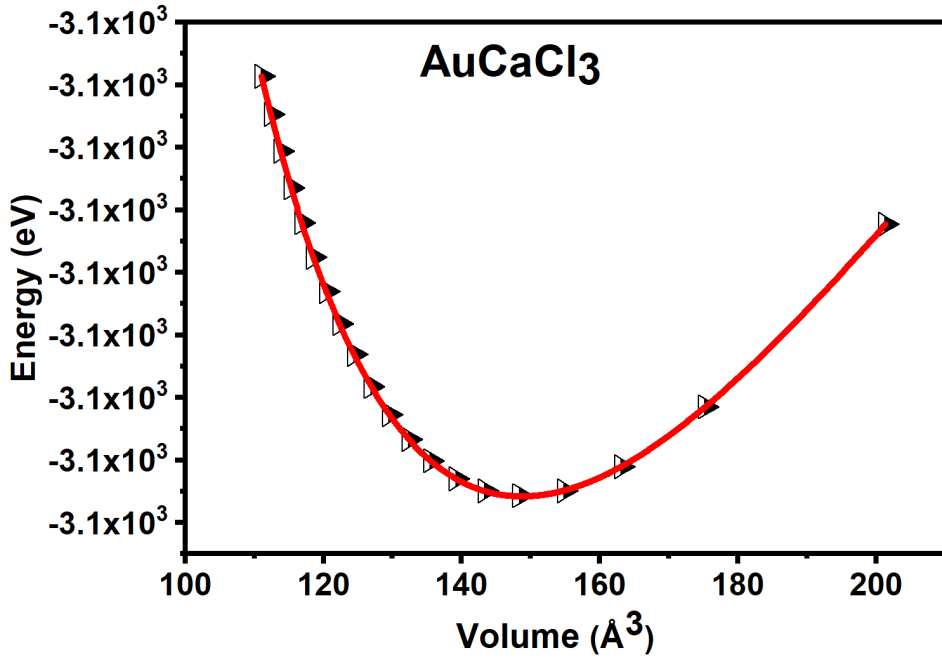
يعطى مشتق معامل الانضغاطية  $B'$  الموافق للحالة الأساسية بالعلاقة:

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad 4 - III$$

الحسابات تمت باستعمال  $GGA - PBE$ . يظهر الشكل III.2 تغيرات الطاقة الكلية مع حجم الخلية الأساسية للمركبات قيد الدراسة ( $AuSrCl_3$ ،  $AuCaCl_3$ ) والخط المستمر يمثل ملائمتها بواسطة معادلة مورنغان. الجدول (1.3) يلخص النتائج المتحصل عليها للمعاملات البنيوية (ثابت الشبكة البلورية  $a_0$ ، ومعامل لانضغاطية  $B_0$  ومشتق معامل الانضغاطية  $B'$ ) للحالة الأساسية للمركبات  $AuSrCl_3$ ،  $AuCaCl_3$  مع بعض القيم التجريبية والنظرية الموجودة في منشورات علمية.

الجدول (III.1) : القيم المحسوبة للخصائص البنيوية مقارنة مع بعض النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

$V_0(\text{Å}^3)$	$E_0(eV)$	$B'$	$B_0(GPa)$	$a_0(\text{Å})$	$t$	
<b>AuCaCl<sub>3</sub></b>						
148.73	-3144.11	4.56	26.29	5.298	0.81	الحساب الحالي
<b>AuSrCl<sub>3</sub></b>						
175.63	-16277.08	4.67	21.63	5.600	0.76	الحساب الحالي
		4.97	55.12	4.427	0.89	AuCaF <sub>3</sub> [5]
		4.77	43.50	4.719	0.93	AuSrF <sub>3</sub>
				5.142		AuCaCl <sub>3</sub> [6]
				5.435		AuSrCl <sub>3</sub>



الشكل III.2: تغيرات الطاقة الكلية مع الحجم للمركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$

نلاحظ ان النتيجة الخاصة بنا فيما يتعلق بثابت الشبكة البلورية تتحرف عن القيمة المذكورة في المرجع [6] بحوالي 3% عند دراسة نفس المركبات بطرق مختلفة. بالنسبة لمعامل الانضغاطية  $B_0$  ومشتق معامل الانضغاطية  $B'$  لم تتوفر لنا نتائج لدراسات سابقة لهذه المركبات، حاولنا مقارنتها تشابهها من ناحية البنية البلورية في المرجع [5] ووجدنا ان النتائج تتوافق الى حد كبير.

النتائج المتحصل تبين ان ثابت الشبكة للمركب  $AuSrCl_3$  أكبر من ثابت الشبكة البلوري للمركب  $AuCaCl_3$  وقد يرجع هذا الاختلاف الى انصاف الأقطار الذري لكل من الكالسيوم وسترونتيوم. كما نلاحظ تقارب في قيمة معامل الانضغاطية  $B_0$  الذي يشير الى صلابة المادة.

### III-3. الخصائص الإلكترونية

خلال هذا الجزء من العمل سوف نقوم بدراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات قيد الدراسة وهي بنية العصابات الطاقوية وكثافة الحالات الكلية والجزئية.

#### III-3-1. بنية العصابات الطاقوية

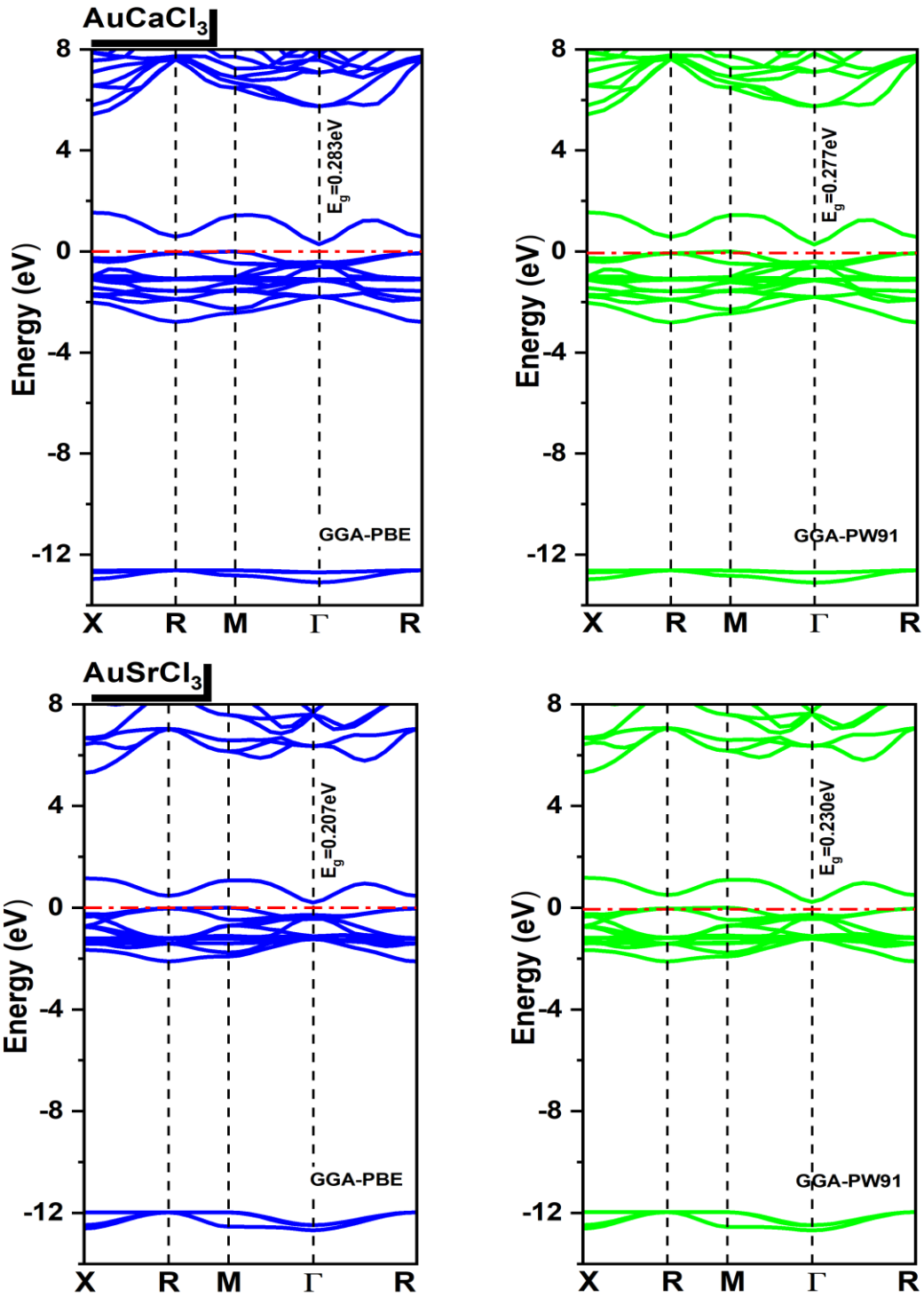
تتأثر الذرات ببعضها البعض في البنى البلورية مما يجعل المستويات الذرية الإلكترونية تنقسم وتشكل عصابات مسموحة وعصابات ممنوعة. وصف هذه العصابات الطاقوية المقدمة لهذه الإلكترونات موجود في الفضاء المعكوس او فضاء لأشعة الموجية  $k$ . يتم تبسيط هذا الوصف من خلال الأخذ في الاعتبار التباين في الطاقة  $E$  كدالة لـ  $k$  وفقاً للاتجاهات الأكثر تناظرا في الفضاء المعكوس.

دراسة الخصائص الإلكترونية يمكننا من تصنيف هذه المركبات حسب مقدار فجوة الطاقة ( $Bandgap$ ) الفصل بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل الي مواد موصلة للكهرباء او مواد عازلة او أشباه موصلات، تكون المادة موصلة للكهرباء في حالة عدم وجود فصل وبالتالي هناك تداخل بين العصابتين، عازلة إذا كان مقدار الفصل الطاقوي كبيرا وشبه موصلة إذا كانت الفجوة الطاقوية صغيرة.

كما يمكن تحديد اشباه الموصلات التي لها فجوة طاقوية مباشرة، إذا كان الحد الأدنى لعصابة التوصيل والحد الأقصى لعصابة التكافؤ يقعان على نفس نقطة التناظر. واشباه الموصلات التي لها فجوة طاقوية غير مباشرة، إذا كان الحد الأدنى لعصابة التوصيل والحد الأقصى لعصابة التكافؤ لا يقعان على نفس نقطة التناظر.

الشكل III.3 يظهر بنية عصابات الطاقة للمركبات  $AuCaCl_3$  و  $AuSrCl_3$ ، باستعمال دالتي التقريب التدرج المعمم  $GGA - PBE$  و  $GGA - PW91$ . والذي يبين ان المركبات قيد الدراسة عبارة عن اشباه موصلات بفجوة طاقة غير مباشرة. يمكن تحديد الحد الأقصى لعصابة التكافؤ عند النقطة عالية التناظر بريليون الأولى  $R$ . وأدنى قيمة في عصابة التوصيل عند النقطة عالية التناظر بريليون الأولى  $\Gamma$ ، وبالتالي يمتلك كلا المركبين فجوة طاقة غير مباشرة  $R - \Gamma$ . كما نلاحظ تشابه كبير في العصابات الطاقوية التي تم حسابها بواسطة التدرج المعمم  $GGA - PBE$  وتلك التي استعمالنا فيها  $GGA - PW91$ ، مع وجود اختلاف في قيمة الفجوة الطاقوية، حيث كانت الفجوة الطاقوية  $0.283eV$  للمركب  $AuCaCl_3$  عند استعمال  $GGA - PBE$  بينما كانت تساوي  $0.277eV$  عند استعمال  $GGA - PW91$ . اما المركب  $AuSrCl_3$  فكانت الفجوة الطاقوية  $0.207eV$  عند الحساب بواسطة التقريب  $GGA - PBE$  و  $0.230eV$

عند استعمالنا التقريب الثاني، كما هو مبين في الشكل III.3. لم تكن لنا فرصة الحصول على نتائج تجريبية لمقدار الفجوة الطاقوية، لكن عند مقارنتها مع دراسات سابقة أنجزت من طرف  $J.I.G.Peralta et al$  [7] و  $A.Jehan et al$  [5] هذه الأخيرة التي تناولت بالدراسة المركبات  $AuSrF_3$  و  $AuCaF_3$  وهي مركبات قريبة من المركبات قيد الدراسة، وجدنا اختلاف بين النتائج وهذا ما يحتاج المتابعة في دراسات قادمة.



الشكل III.3 : البنية الطاقوية للمركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$  بواسطة التدرج المعمم

$GGA - PW91$  و  $GGA - PBE$

### III-3-2. كثافة الحالات الإلكترونية (DOS)

دراسة كثافة الحالات الإلكترونية في المواد الصلبة عند طاقة معينة هو إحصاء عدد الحالات الإلكترونية التي من الممكن شغلها من طرف الإلكترونات من خلال دراستها باستعمال الموجات المستوية. تتم المناقشة الحالات الإلكترونية بطريقتين:

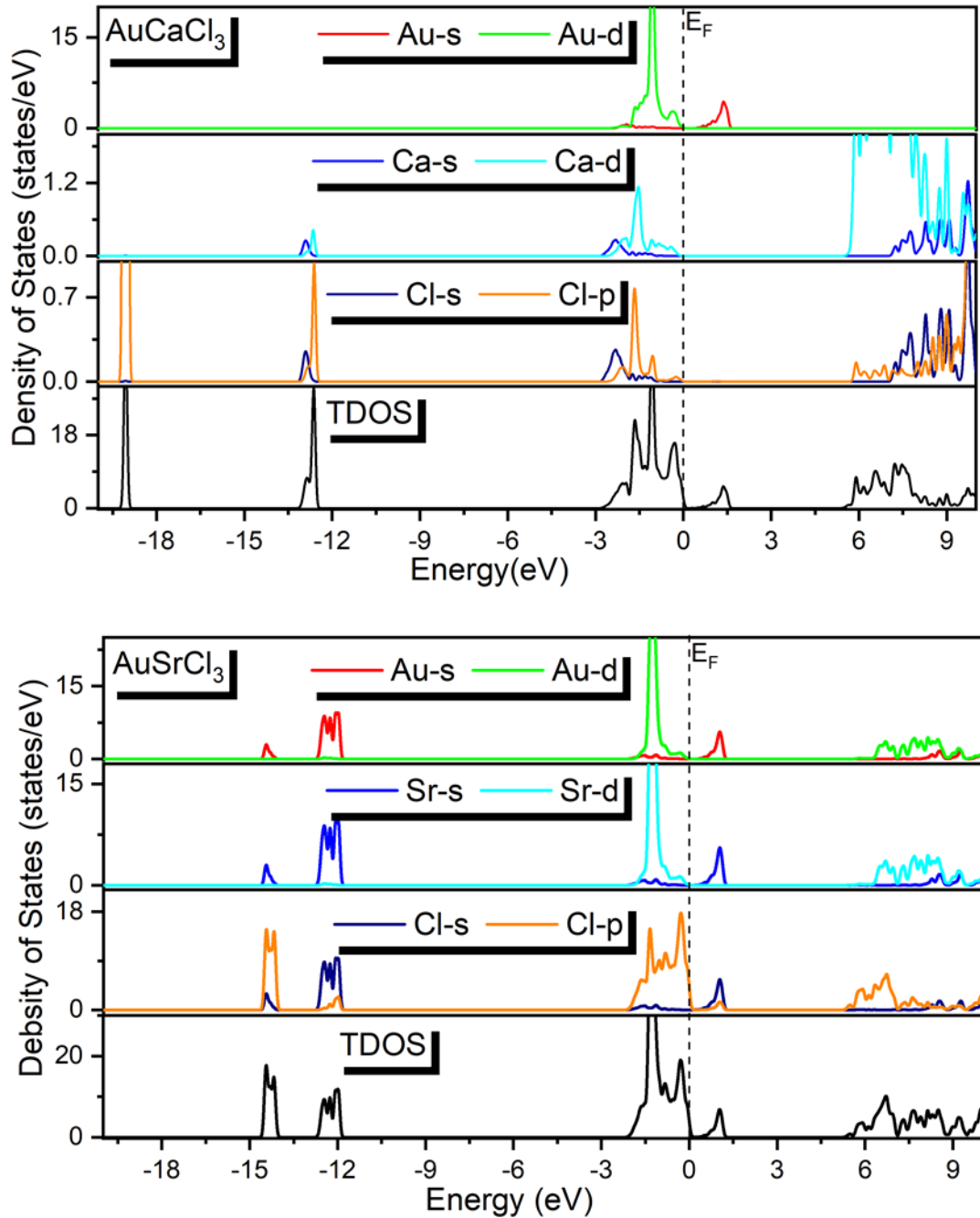
- جزئياً من خلال معالجة كثافة الحالات الجزئية (PDOS)
- كلياً من خلال معالجة كثافة الحالات الكلية (TDOS)

هذه الدراسة تعطي فكرة واضحة عن طبيعة وتركيب بنية عصابات الطاقة، وبالتالي ما هي المدارات الذرية التي لها مشاركة في بنية عصابات الطاقة.

يوضح الشكل III. 4 كثافة الحالات الجزئية والكلية للمركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$  في مجال الطاقة من  $-20\text{eV}$  إلى  $10\text{eV}$ . نلاحظ في كثافة الحالات الجزئية ان المدار الذري  $Au-d$  مساهمة كبيرة بالقرب من مستوي فارمي في عصابة التكافؤ بالنسبة للمركبات قيد الدراسة، كما تظهر مساهمته أيضاً بعيداً عن مستوي فارمي من جهة عصابة التوصيل بالنسبة للمركب  $AuSrCl_3$ . اما المدار الذري  $Au-s$  له مساهمة في عصابة التوصيل بعد مستوي فارمي مباشرة بالنسبة الى كلا المركبين، وله مساهمته في المجال الطاقوي  $[-14.7\text{eV}, -11.7\text{eV}]$  للمركب  $AuSrCl_3$  فقط. كثافة الحالات الجزئية الناتجة عن المدار الذري  $Cl-p$  تساهم في عصابة التكافؤ مباشرة بعد مستوي فارمي، وله مساهمات أخرى في كلا من نطاق التكافؤ والتوصيل لكن في مجالات طاقيّة بعيدة عن مستوي فارمي للمركبات التي نتناولها في هذه الدراسة. بينما المستوي الذري  $Cl-s$  له نشاط في عصابة التوصيل قريب مستوي فارمي للمركب  $AuSrCl_3$  اما بالنسبة للمركب  $AuCaCl_3$  تظهر هذه المساهمة من جهة عصابة التكافؤ، كما له مساهمة في كلا من عصابة التكافؤ والتوصيل لكن بعيد عن مستوي فارمي.

الحالات  $Ca-d$  في المركب  $AuCaCl_3$  لها مساهمة في عصابة التكافؤ قريباً من مستوي فارمي في المجال الطاقوي  $[-2.5\text{eV}, 0\text{eV}]$  ومساهمة أخرى في المجال  $[-13\text{eV}, -12.5\text{eV}]$ ، وفي عصابة التوصيل بعيداً عن مستوي فارمي في المجال  $[5\text{eV}, 10\text{eV}]$ . اما الحالات  $Ca-s$  فتظهر تأثيراً محدود في المجال الطاقوي  $[-2.7\text{eV}, -1.7\text{eV}]$ ، وتأثير كبير من جهة عصابة التوصيل لكن بعيد على مستوي فارمي، اما المركب  $AuSrCl_3$  فالمدارات الذرية  $Ca-d$  لها مساهمة كبيرة قريب من مستوي فارمي من جهة عصابة التكافؤ في المجال  $[-2\text{eV}, 0\text{eV}]$  ومساهمة أخرى في عصابة التوصيل لكنها بعيدة عن مستوي فارمي، بالنسبة للمدار  $Sr-s$  تظهر مساهمته بعد مستوي فارمي من جهة عصابة التوصيل، كما له مساهمة في المجال الطاقوي  $[-14.7\text{eV}, -11.7\text{eV}]$ .

من خلال معالجة كثافة الحالات الإلكترونية الجزئية (PDOS) ، فإن عصابة التوصيل فوق مستوي فارمي مباشرة مشغول جزئيا بالحالات  $Au - d$  للمركب  $AuCaCl_3$ ، وبالحالات  $Sr - s$  و  $Au - d$  والحالات  $Cl - d$  بالنسبة ل  $AuSrCl_3$ . أما في عصابة التكافؤ في مشغولة بالحالات  $Ca - d$  و  $Ca - s$  و  $Cl - p$  و  $Au - d$  و  $Sr - d$  للحالات للمركب  $AuCaCl_3$  بالنسبة للمركب  $AuSrCl_3$ . يظهر من معالجة كثافة الحالات الكلية TDOS أن المركبات قيد الدراسة هم أشباه موصلات حيث الفجوة الطاقوية تتوافق مع تلك المحسوبة عند دراسة بنية عصابات الطاقة.



الشكل III.4: كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$ .

### III-4. الخصائص الضوئية

دراسة الخواص الضوئية للمواد تعطي إمكانية كبيرة لفهم وتفسير الخصائص الإلكترونية لهذه المواد الصلبة، فمصدر هذه الخصائص يرجع عادة الي التفاعل بين الموجات الكهرومغناطيسية والمواد الصلبة. في هذه الدراسة نتطرق الي دالة العزل الكهربائي، قرينة الانكسار ومعامل الامتصاص.

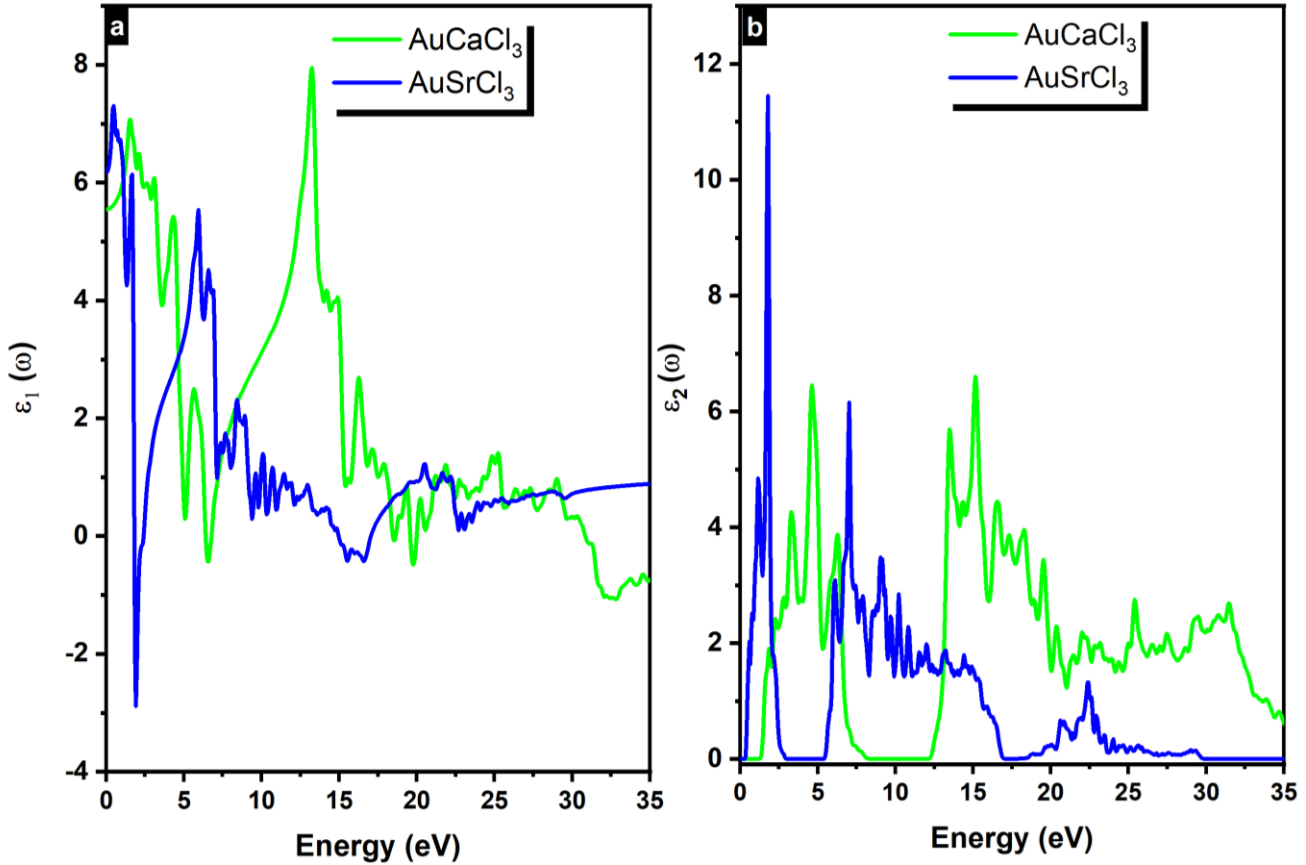
#### III-4-1. دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$

بسبب التفاعل بين المادة والأشعة الضوئية لحدوث انتقالات الإلكترونية. دالة العزل الكهربائي  $\epsilon(\omega)$  من خلال الانتقالات الإلكترونية بين عصابات التكافؤ وعصابات التوصيل، والتي لها جزء حقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  يعبر عن انتشار الضوء وجزء تخيلي  $\epsilon_2(\omega)$  يعبر عن الامتصاص. وتكتب على النحو التالي:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad 5 - III$$

يظهر الشكل III.5.a. أطيف الجزء الحقيقي لدالة العزل الكهربائي  $\epsilon_1(\omega)$  في المجال  $[0, 35 \text{ eV}]$  الطاقوي للمركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$ . من الشكل يمكن تحديد ثابت العزل الكهربائي السكوني وهي القيمة المحددة للجزء الحقيقي لدالة العزل الكهربائي عند التردد الصفري  $\epsilon_1(0)$ ، والذي يساوي 5.58 للمركب  $AuCaCl_3$  والقيمة 6.28 للمركب  $AuSrCl_3$ . نلاحظ ان أطيف الجزء الحقيقي لدالة العزل الكهربائي تسجل قيم عظمى عند الطاقة  $0.37 \text{ eV}$  بالنسبة للمركب  $AuCaCl_3$  وعند الطاقة  $13.27 \text{ eV}$  بالنسبة للمركب  $AuSrCl_3$  وبالتالي الانتشار يكون أعظمي، ثم تتناقص عند طاقات معينة تقل عن الصفر ويرجع ذلك لطبيعة المعدنية لهذه المركبات [7].

الجزء التخيلي لدالة العزل الكهربائي  $\epsilon_2(\omega)$  الذي يعبر عن ظاهرة الامتصاص يظهر في الشكل III.5.b. ، نلاحظ ان عتبة الانتقال الضوئي بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ والقيمة الحدية الدنيا لعصابة التوصيل تبدأ عند الطاقة  $1.05 \text{ eV}$  للمركب  $AuCaCl_3$ ، وتكون عند  $0.47 \text{ eV}$  بالنسبة للمركب  $AuSrCl_3$ ، وهو ما يتماشى مع نفس سياق قيم فجوة النطاق الطاقوي المحسوبة عند دراسة الخصائص الإلكترونية لهذه المركبات. نلاحظ من الشكل III.5.b. أن المركبات قيد الدراسة تملك مجموعة واسعة من أطيف الامتصاص عند مجالات طاوقية مختلفة مما يعطيها أهمية كبيرة في المجالات الكهروضوئية وتطبيقاتها.



الشكل III. 5: أطراف الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  والجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$  بدلالة الطاقة لدالة العزل الكهربائي للمركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$

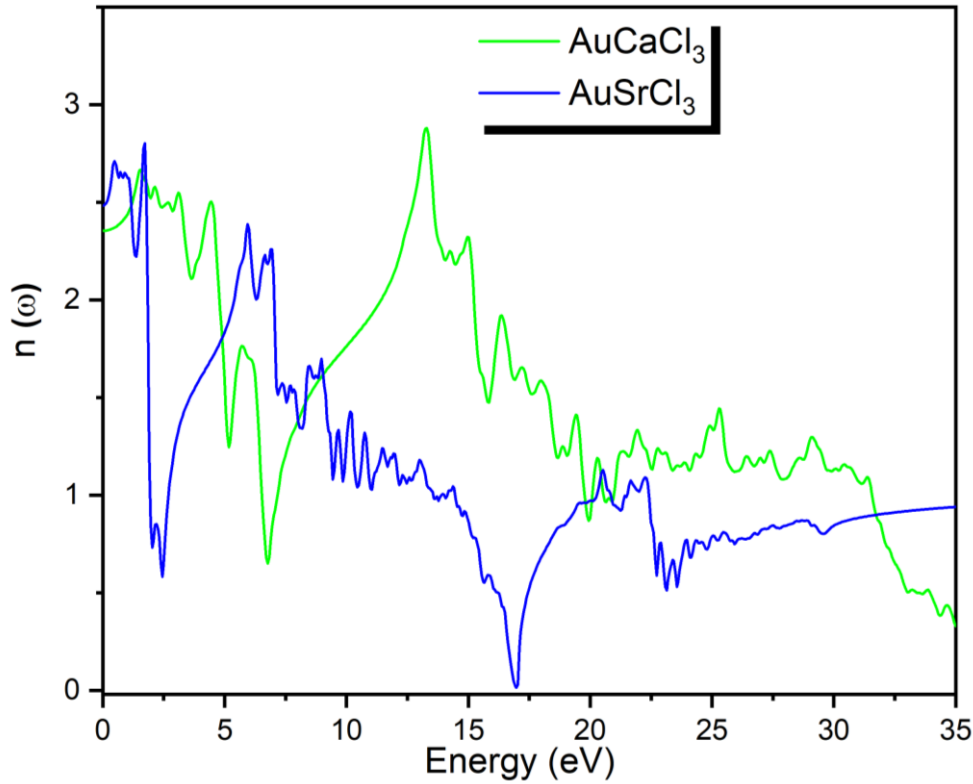
### III-2.4. قرينة الانكسار $n(\omega)$

تعتبر قرينة الانكسار  $n(\omega)$  من المعاملات المهمة في الخصائص الضوئية وهو يعبر عن تفاعل الأمواج الكهرومغناطيسية مع المواد التي ينتشر فيها. وهو يحدد بشكل كبير التطبيقات المحتمل لهذه المركبات في التطبيقات الكهروضوئية. يعبر عن قرينة الانكسار بالعلاقة [7]:

$$n(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} + \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad 6 - III$$

يوضح الشكل III. 6 أطراف قرينة الانكسار  $n(\omega)$  بدلالة طاقة لـ  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$ ، يمكننا ملاحظة ان كلا المنحنيين يتشبهان مع منحنيات الجزء الحقيقي لدالة العزل الكهربائي  $\epsilon_1(\omega)$  في الشكل III. 5.a. يمكن تحديد قرينة الانكسار عند التردد الصفري  $n(0)$  وهي 2.48 و 2.33 لـ  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$  على الترتيب، ينخفض معامل الانكسار  $n(\omega)$  بشكل كبير ليصل الي حدود 0.6 مع زيادة الطاقة إلى  $2.4eV$  لـ  $AuSrCl_3$  و  $6.64eV$  لـ  $AuCaCl_3$ ، ويصل الي 0.027 عند الطاقة  $17eV$  لـ  $AuSrCl_3$  والى 0.32 عند

الطاقة  $35\text{eV}$  لـ  $\text{AuCaCl}_3$ . ويدل هذا الانخفاض في قرينة الانكسار على انخفاض الاستقطاب في نطاق الطاقات المرتفعة [8].



الشكل III. 6: قرينة الانكسار  $n(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركبات  $\text{AuSrCl}_3$  و  $\text{AuCaCl}_3$

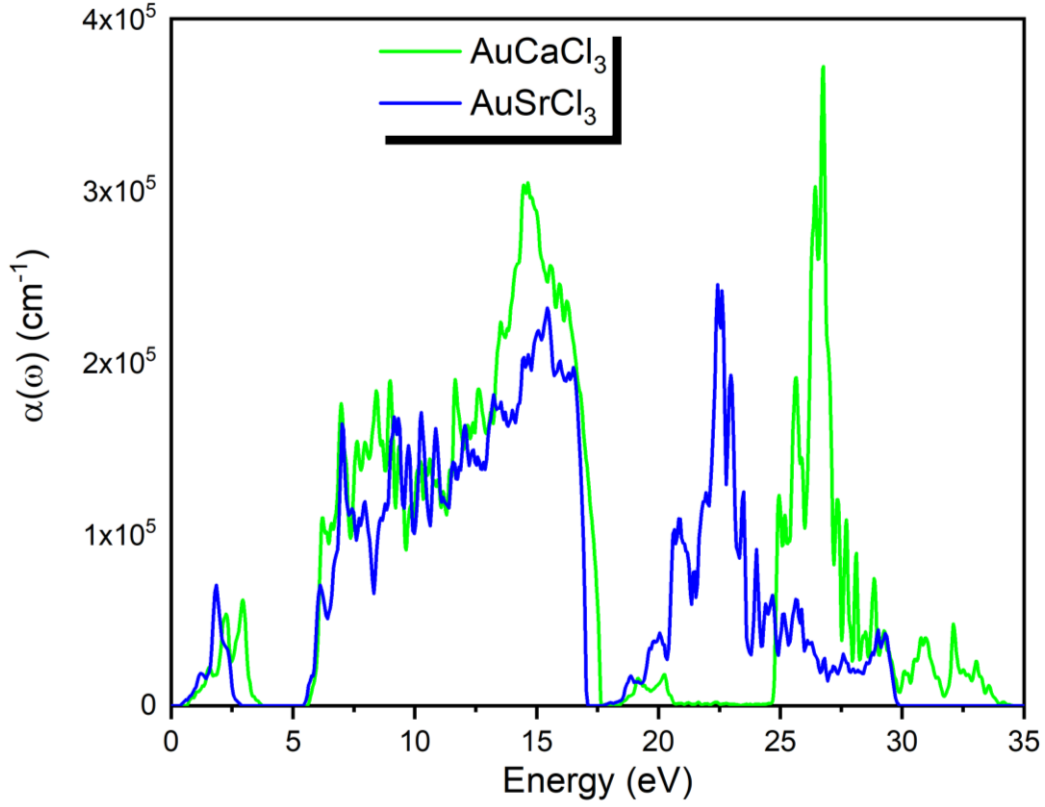
### III-3.4. معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$

معامل الامتصاص هو أحد المعاملات الضوئية الهامة حيث يعطي معلومات حول امتصاص الطاقة الضوئية في وحدة طول. يعتمد الامتصاص على الفجوة الطاقوية والبنية البلورية للمركب. يحدث الامتصاص الضوئي عندما تتناسب طاقة الفوتون الوارد مع طاقة الانتقال الإلكترونية. ويكتب معامل الامتصاص على النحو التالي [8]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad 7 - III$$

يظهر في الشكل III. 7 منحنى معامل الامتصاص  $\alpha(\omega)$ . حيث نلاحظ أنه لا يحدث امتصاص الفوتونات الواردة، ويبدأ الامتصاص من عتبة معينة لـ  $\text{AuCaCl}_3$  هي  $0.55\text{ eV}$  و  $0.33\text{ eV}$  لـ  $\text{AuSrCl}_3$ ، وهو ما يتوافق مع فجوة النطاق الطاقوي، كما يمكن الملاحظة من خلال الشكل أن أعلى قيم لمعامل الامتصاص لـ

$AuCaCl_3$  تكون عند  $14.40 \text{ eV}$  حيث يكون معامل الامتصاص يساوي الي  $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  وعند  $15.40 \text{ eV}$  حيث يكون  $3.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . بالنسبة لـ  $AuSrCl_3$  تكون القيم الحدية عند الطاقات  $22.35 \text{ eV}$  و  $2.43 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  و  $2.32 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .



الشكل III.7: معامل الامتصاص بدلالة الطاقة للمركبات  $AuCaCl_3$  و  $AuSrCl_3$

## المراجع

- [1] S. Nair et al, Cs<sub>2</sub>TlBiI<sub>6</sub>: a new lead-free halide double perovskite with direct band gap, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31 (2019), p. 445902.
- [2] A. Leblanc, Pérovskites Halogénées pour l'électronique. 2019. Thèse de doctorat. Université d'Angers.
- [3] T. Zhu, Pérovskites hybrides et ingénierie d'interface pour l'amélioration des dispositifs optoélectroniques. 2020. Thèse de doctorat. Université Paris sciences et lettres.
- [4] V.G. Tyuterev et al, Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy, *Computational Materials Science*, 38 (2006), p. 350–353.
- [5] A. JEHAN et al, Insight into the structural, optoelectronic, and elastic properties of AuXF<sub>3</sub> (X= Ca, Sr) fluoroperovskites: DFT study. *Optical and Quantum Electronics*, 2023, vol. 55, no 14, p. 1242.
- [6] J. Gómez-Peralta et al, Ternary halide perovskites for possible optoelectronic applications revealed by Artificial Intelligence and DFT calculations, *Materials Chemistry and Physics*, 267 (2021), p. 124710.
- [7] U.A. Khan et al, First-principles investigation on the structural, electronic, mechanical and optical properties of silver-based perovskite AgXC<sub>3</sub> (X= Ca, Sr), *Journal of Materials Research and Technology*, 20 (2022), p. 3296-3305.
- [8] A .Rehman et al, The investigation of structural, electronic, optical, and mechanical properties of RGaO<sub>3</sub> (R = Ca, Mg) perovskites for optoelectronic applications: A DFT study, *Computational Condensed Matter*, 33 (2022), p. e00742.

في هذا العمل، لقد قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية للمركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$  ، وفقا لطريقة الأمواج المستوية مع شبه الكمون ( $PP - PW$ ) في إطار نظرية دالية الكثافة ( $DFT$ ) والمدمجة في برنامج  $CASTEP$  ، لحساب كمون تبادل - ارتباط ( $V_{xc}$ ) استعملنا تقريب التدرج المعمم  $GGA - PEB$  و  $GGA - PW91$ .

مجل ما توصلنا في هذه الدراسة نعرض ملخصه في مجموعة من النقاط:

#### ■ الخصائص البنيوية

نتائج الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة البلورية  $a_0$ ، معامل الانضغاطية  $B_0$  ، ومشتق معامل الانضغاطية  $B'$ ) التي تحصلنا عليها للحالة الأساسية تتوفق بشكل حسن مع نتائج دراسات سابقة معروضة في منشورات علمية.

#### ■ الخصائص الإلكترونية

- تظهر بنية عصابات الطاقة ودالة كثافة الحالات  $DOS$  سلوكا شبه موصل لـ  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$
- الفجوات الطاقوية للمركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$  باستعمال تقريب التدرج المعمم  $GGA - PBE$  و  $GGA - PW91$  متقاربة.
- حساب كثافة الحالات الكلية  $TDOS$  والجزئية  $PDOS$  يعطي شرحا تفصيليا لمساهمات مختلف المدارات الذرية لكلا المركبين.

#### ■ الخصائص الضوئية

- حسبنا أطيف دالة العزل الكهربائي، الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  والجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$  ، قرنية الانكسار  $n(\omega)$  ومعامل الامتصاص  $\alpha(\omega)$  في المجال الطاقوي  $[0eV, 35 eV]$ .
- حصلنا على عتبة الانتقال الضوئي بالنسبة للمركب  $AuCaCl_3$  تساوي  $1.05 eV$ ، اما بالنسبة لـ  $AuSrCl_3$  فكانت  $0.47 eV$ .
- لاحظنا التشابه الكبير بين الجزء الحقيقي لدالة العزل الكهربائي  $\epsilon_1(\omega)$  قرينة الانكسار  $n(\omega)$ ، كما تحديد قرينة الانكسار عند التردد الصفري  $n(0)$  وهي  $2.33$  لـ  $AuCaCl_3$  و  $2.48$  لـ  $AuSrCl_3$ .
- يبدأ الامتصاص من عتبة معينة لـ  $AuCaCl_3$  هي  $0.55 eV$  و  $0.33 eV$  لـ  $AuSrCl_3$

## ملخص

تمت دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، الضوئية، للمواد البيروفسكايتية القائمة على الذهب للمركبات  $AuSrCl_3$  و  $AuCaCl_3$  باستعمال طريقة الأمواج المستوية مع شبه الكمون ( $PP - PW$ ) في إطار نظرية دالية الكثافة ( $DFT$ ) والمدمجة في برنامج  $CASTEP$  ، لحساب كمون تبادل - ارتباط ( $V_{XC}$ ) استعملنا تقريب التدرج المعمم  $GGA - PEB$  و  $GGA - PW91$  في دراسة الخواص الالكترونية والضوئية. تتوافق قيم معاملات البنية البلورية (ثابت الشبكة البلورية  $a_0$ ، ومعامل لانضغاطية  $B_0$  ومشق معامل الانضغاطية  $B'$ ) المحسوبة للحالة الأساسية مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. بينت نتائج الحسابات أن المواد المدروسة تنتمي لعائلة أشباه الموصلات بفجوات طاقة غير مباشرة كما أظهرت النتائج الالكترونية المتحصل عليها باستعمال تقريب التدرج المعمم  $GGA - PEB$  و  $GGA - PW91$  تحسنا معتبرا مقارنة بالتقريبات الأخرى وهي الأقرب إلى النتائج التجريبية.

تم حساب أطيف دالة العزل الكهربائي، الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  والجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$  ، قرنية الانكسار  $n(\omega)$  ومعامل الامتصاص  $\alpha(\omega)$  في المجال الطاقوي  $[0eV, 35 eV]$ . لاحظنا التشابه الكبير بين الجزء الحقيقي لدالة العزل الكهربائي  $\epsilon_1(\omega)$  وقرنية الانكسار  $n(\omega)$ ، كما تم تحديد قرنية الانكسار عند التردد الصفري  $n(0)$  وهي  $2.33$  لـ  $AuCaCl_3$  و  $2.48$  لـ  $AuSrCl_3$ .

يبدأ الامتصاص من عتبة معينة لـ  $AuCaCl_3$  هي  $0.55 eV$  و  $0.33 eV$  لـ  $AuSrCl_3$

## Abstract

The structural, electronic, and optical properties of gold-based perovskite materials  $\text{AuSrCl}_3$  and  $\text{AuCaCl}_3$  were studied using the plane-wave pseudopotential method (PP-PW) within the framework of Density Functional Theory (DFT), as implemented in the CASTEP program. For the exchange-correlation potential ( $V_{\text{XC}}$ ), the Generalized Gradient Approximation *GGA – PEB* and *GGA – PW91* functionals were used in the study of the electronic and optical properties.

The calculated structural parameters for the ground state (including the lattice constant ( $a_0$ ), bulk modulus ( $B_0$ ), and the pressure derivative of the bulk modulus ( $B'$ )) were found to be in good agreement with the available theoretical and experimental data. The results indicate that the studied materials belong to the family of semiconductors with indirect band gaps. Moreover, the electronic results obtained using the GGA-PBE and GGA-PW91 approximations showed significant improvement compared to other approximations and were found to be closer to experimental values.

The optical spectra of the dielectric function real part  $\epsilon_1(\omega)$ , imaginary part  $\epsilon_2(\omega)$ , refractive index  $n(\omega)$ , and absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  — were calculated in the energy range [0 eV, 35 eV]. A strong similarity was observed between the real part of the dielectric function  $\epsilon_1(\omega)$  and the refractive index  $n(\omega)$ . The refractive index at zero frequency,  $n(0)$ , was determined to be 2.33 for  $\text{AuCaCl}_3$  and 2.48 for  $\text{AuSrCl}_3$ . Absorption begins at a certain threshold energy: 0.55 eV for  $\text{AuCaCl}_3$  and 0.33 eV for  $\text{AuSrCl}_3$ .