

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

ميدان : علوم المادة  
فرع : الفيزياء  
تخصص : فيزياء تطبيقية



كلية : العلوم  
قسم : الفيزياء  
رقم :

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطلبة:

• لسلت سيف الدين

• سبيع فاتح

تحت عنوان:

الدراسة النظرية للخصائص الفيزيائية لمركب  
البيروفسكايت  $KCdBr_3$

أمام اللجنة المكونة من السادة الأساتذة:

رئيساً	الأستاذ:
ممتحناً	الأستاذ:
مشرفاً	ابير المولود الأستاذ:

السنة الدراسية 2025/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



# شكر وعرfan

مصداقا لقوله تعالى:

(( وإذ تأذن ربكم لئن شكرتم لأزيدنكم

ولئن كفرتم إن عذابي لشديد))

- سورة إبراهيم الآية 7 -

نحمد الله عزّ وجل على أن وفقنا لإتمام هذا العمل، وألهمنا الصبر لتخطي المصائب والعقبات.

وعملا بقوله صلى الله عليه و سلم:

(( من صنع إليكم معروفا فكافئوه فإن لم تجدوا ما تكافئونه به فادعوا له حتى تروا أنكم كافأتموه))

واعترافا بالفضل نتقدم بأسمى عبارات التقدير والعرfan:

إلى الأستاذة المشرف "ابريير الميلود" التي ساعدنا في انجاز هذا العمل فندعو لها الله أن ييسر له بعمله طريقا للجنة.

# إهداء

باسم الله الرحمن الرحيم

اما بعد : اهدي عملي هذا الى من ربت و صبرت، الى من ثابتت من اجل تربيته و آمنت بقدراتي و حفزته حتى آخر رمق، الى فلذة قلبي بل الى قلبي كله، و من افني عمري كله على خدمتها طبعاً الى أمي الغالية، أقول بقلمى هذا لك شكراً لوجودك و لصبرك على تربيته و جزاك الله عنى خير الجزاء. و اهدي عملي أيضاً الى السند الذى استند عليه عند ضعفى، و مصدر قوتى و الى من سجد و صل ركعتين شكراً لربى على نجاحى فى البكالوريا، طبعاً اتحدث عن وادى الغالى و العزيز اطل الله فى عمره و حفظه لنا. و اهدي عملى الى زوجتى العزيزة رفيقة دربى و سكنى، و الى اخوتى البنات و اولادهم حسين و بسمة و التوأم لين و لجين و الى أختى المدللة و الغالية على قلبى الزهراء، و الى اخوتى ذراعى الأيمن آدم و الى آخر العنقود المدلل عبد الحميد و الى جدتى العزيزة و كل العائلة الكريمة. و الى كل من كان لى عوناً بعد الله و الى كل من زرع فى قلبى بذور الأمل يوماً و الى كل من علمنى حرفاً، و الحمد لله الذى بنعمته تتم الصالحات

- لسلت سيف الدين -

# إهداء

قال تعالى : بسم الله الرحمن الرحيم {يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ  
أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ} (صدق الله العظيم 🌟 الحمد لله الذي بنعمته تتم  
الصالحات 🌟 أهدي تخرجي وثمره جهدي إلى من أفنى عمره من اجلنا  
ومن أجل إيصالنا نحو القمم وكان دافعا مكافحا لتحقيقنا النجاح والتفوق  
ابي الغالي رحمه الله و وطيب ثراه 🌟 اهدي تخرجي إلى القلب الحنون  
والعين الساهرة طوال هذه السنين و نبع الحنان امي الغالية حفظها الله  
ورعاها 🌟 أهدي تخرجي إلى أشخاص لا يستطيع ذكرهم كانوا لي عونا  
وسندا خلال هذه المسيرة 🌟 اهدي تخرجي إلى اخواتي وسندي الذي  
كانوا خير داعمات بكافة المحافل ولكل فرد من أفراد عائلتي 🌟 اهدي  
تخرجي إلى زوجتي الغالية و وابني الصغير هاشم فلذة كبدي اللهم انه ليس  
بجهدي واجتهادي إنما بتوفيقك وكرمك وفضلك ولك الحمد حمدا كثيرا  
طيبا مباركا فيه 🌟 وكل الشكر والتقدير لكافة اساتذتي من المرحلة  
الابتدائية إلى آخر مرحلة تخرجت منها 🌟 الوداع للدراسة 🌟

- سبيع فاتح

## الفهرس

- 2..... مقدمة عامة
- 4..... مراجع المقدمة العامة
- الفصل 1 : نظرية دالية الكثافة وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيًا والكمون الكامل
- 6..... 1. نظرية دالية الكثافة DFT
- 6..... 1.1. مقدمة
- 6..... 2. معادلة شرودنغر للموجة Schrödinger equation
- 8..... 3. تقريب بورن-أوبنهايمر Born-Oppenheimer approximation
- 9..... 4. تقريب هارترى-فوك Hartree-Fock approximation
- 11..... 5. نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory (DFT)
- 12..... 5.1. نظرية هوهنبرغ-كوهن Hohenberg-Kohn théorèmes
- 13..... 5.2. معادلة كوهن-شام وحلولها
- 17..... 5.3. تقريب كثافة الموضع المعتمد على حالة السبين LSDA
- 18..... 5.4. تقريب التدرج المعمم (GGA) Generalized Gradient Approximation
- 18..... 5.5. تقريب EVGGA
19. 5.6. دالية بيك وجونسون المعدلة (mBJ) Potentiel de Becke et Johnson modifié
- 19..... 6. طريقة طريقة الأمواج المستوية APW
- 21..... 6.1. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيًا والكمون الكامل FP-LAPW
- 23..... 6.2. طريقة LAPW+LO
- 24..... 7. برنامج Wien2K
- 26..... 8. خاتمة

27.....	المراجع
	الفصل II: خصائص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت
30 .....	II. 1. مقدمة
30 .....	II. 2. تعريف مركبات الفلوروبات
31.....	II. 3. البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت
33.....	II. 4. شروط استقرار بنية البيروفسكايت
34.....	II. 4.1. عامل التسامح <b>Facteur de tolérancet</b>
36.....	II. 4. 2. أيونية الروابط
36.....	I. 5. تصنيف مركبات البيروفسكايت
36.....	II. 5. 1. عائلة الأكاسيد
37.....	II. 5. 2. عائلة الهالوجينات
38.....	II. 6. التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت
38.....	II. 7. مركب $KCaBr_3$
39.....	II. 8. الخاتمة
40.....	المراجع

### الفصل III: النتائج والمناقشة

44.....	III. 1. مقدمة
45.....	III. 2. طريقة الحساب
45.....	III. 3. الخواص البنيوية للمركب
48.....	III. 4. الخواص الالكترونية للمركب $KCaBr_3$
48.....	III. 5. بنية عصابة الطاقة الالكترونية
50.....	III. 6. كثافة الحالات الالكترونية <b>Density Of States DOS</b>
51.....	III. 7. الخواص الضوئية للمركب $KCaBr_3$

- 51.....La fonction diélectrique دالة العزل الكهربائي III .7 .1
- 54.....Coefficient de Réfraction et D'extinction معامل الانكسار والتخامد III .7 .2
- 55.....Le Coefficient d'absorption معامل الامتصاص III .7 .3
- 57..... Propriétés Elastiques KCaBr<sub>3</sub> خصائص المرونة للمركب III .8 .8
- 57..... العلاقات التي تربط معاملات المرونة مع ثوابت المرونة III .8 .1
- 58..... الاستقرار الميكانيكي وعلاقته بمعاملات المرونة III .8 .2
- 59.....KCaBr<sub>3</sub> للمركب حراري لخصائص النقل الكهرو حراري III .9 .9
- 61.....Coefficient de Seebeck S معامل سيباك III .9 .1
- 62.....Conductivité électrique  $\sigma$  الناقلية الكهربائية III .9 .2
- 64.....Conductivité Thermique K الناقلية الحرارية III .9 .3
- 65.....Facteur de mérite ZT معامل الجدارة III .9 .4
- 66.....الخاتمة III .10 .10
- 67.....المراجع

#### الخاتمة العامة

- 72.....الخاتمة العامة
- 74.....قائمة الأشكال
- 76.....قائمة الجداول
- 77.....ملخص



# مقدمة عامة



## مقدمة عامة

تُعدّ فيزياء المواد الصلبة والمكثفة من بين الفروع الحيوية في الفيزياء الحديثة، نظراً لأهميتها في فهم طبيعة المواد وتحديد خصائصها البنيوية والإلكترونية والبصرية، سواء كانت مواد ناقلة أو نصف ناقلة أو عازلة. وقد شهد هذا المجال في السنوات الأخيرة اهتماماً متزايداً من قبل الباحثين، خاصة في ظل الحاجة المستمرة إلى تطوير مواد جديدة تستجيب لمتطلبات التطبيقات التكنولوجية المتقدمة، كالإلكترونيات، والطاقات المتجددة، والاتصالات [1].

كما يعتمد تصنيف المواد على التطبيقات المطلوبة على وجه الخصوص، بالنسبة للتطبيقات الكهروضوئية أو الفوتوضوئية حيث اهتمنا بأشباه النواقل التي لاقت اهتماماً في كل من تحليلها التجريبي وتطورها من الناحية النظرية، لقد لعبت أشباه النواقل دوراً محورياً في تجديد وتطوير مجال الإلكترونيات الحديثة، ويُعزى تميزها في هذا المجال إلى امتلاك معظمها لفجوة طاقة مباشرة، الأمر الذي يجعلها مرشحة بامتياز للتطبيقات الضوئية والإلكترونية المتقدمة [2].

تُعدّ المواد ذات بنية البيروفسكايت من بين أشباه النواقل التي حظيت باهتمام واسع خلال العقود الأخيرة، ويرجع ذلك إلى خصائصها الكهربائية والمغناطيسية الفريدة، بالإضافة إلى سلوكها البصري المتميز [3]. وقد استُخدم مصطلح "بيروفسكايت" لأول مرة سنة 1831 من طرف عالم المعادن الألماني غوستاف روز [4]، للإشارة إلى تيتانات الكالسيوم ذات الصيغة الكيميائية  $\text{CaTiO}_3$ ، وذلك تكريماً للعالم الروسي ألكسييفيتش بيروفسكي

(1712-1858)، لاحقاً، تم توسيع هذا المصطلح ليشمل فئة واسعة من الأكاسيد التي تتبع الصيغة العامة  $\text{ABO}_3$ ، والتي تتشابه في بنيتها مع مركب  $\text{CaTiO}_3$  ومنذ ذلك الحين، خضعت هذه الأكاسيد لدراسات معمّقة نظراً لتنوع خصائصها الفيزيائية.

## المقدمة العامة

وفي هذا الإطار، نم توجيه البحث نحو نوع آخر من هذه المواد، وهي بيروفسكايت الهاليد، والتي تختلف عن نظيرتها المؤكسدة بكون انيونات الهاليد تحل محل انيون الأكسيد  $ABO_3$  حيث يكون B عبارة عن كاتيون معدني ثنائي التكافؤ و A يمثل كاتيون و X يمثل انيون الهالوجين، تتميز مركبات بيروفسكايت الهاليد بخصائص إلكترونية وبصرية تجعلها مرشحة مثالية لتطبيقات الخلايا الكهروضوئية. وقد حظي هذا المجال باهتمام كبير في السنوات الأخيرة، وهو ما يتجلى في التطور السريع الذي عرفته كفاءة تحويل الطاقة في هذه الخلايا، حيث تجاوزت حالياً نسبة 23% [5.6].

من بين مواد البيروفسكايت الهاليد جلبت  $KCaBr_3$  (اهتماماً كبيراً) بسبب فجوة الطاقة المحسوبة التي تقدر بـ (2.34 eV) في الحالة المكعبة البسيطة، وهو مرشح واعد بشكل خاص للخلايا الشمسية [7]. وهذا ما جعلنا نركز دراستنا على هذا المركب، والتي تهدف إلى فهم خصائصه البنيوية والإلكترونية والبصرية والكهربائية من خلال العمليات الحسابية التي تم إجراؤها بواسطة البرنامج الحسابي (Wien2K) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT).

تنقسم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول رئيسية:

- **الفصل الأول:** يتناول المبادئ النظرية والمنهجية المعتمدة في الحسابات الكمومية، خاصة نظرية دالة الكثافة (DFT) وتقنيات البرنامج Wien2k.
- **الفصل الثاني:** يُخصص للتعريف بمركبات البيروفسكايت وبنيتها، مع التطرق إلى خصائص مركب  $KCaBr_3$ .
- **الفصل الثالث:** يُعرض فيه مختلف النتائج المتحصل عليها، من بنية بلورية وخصائص إلكترونية وبصرية وكهروحرارية، مع تحليلها ومقارنتها بالدراسات السابقة. من خلال هذا العمل، نطمح إلى تقديم إضافة علمية تساعد في توسيع المعرفة حول مركبات البيروفسكايت الهاليد وتدعم استخدامها في تطبيقات مستقبلية بمجالي الطاقة والإلكترونيات

[1] Benamer, Ali. Etude des propriétés physiques de quelques composés intermétalliques binaires:  $APt_3$  (A= Mg, Sc, Y et Zr). Effet du bore et de la pression hydrostatique. Diss. 2018.

[2] CHOUIAH, Mr A. Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites. Diss. Université de Mostaganem, 2019.

[3] CHOUIAH, Mr A. Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites. Diss. Université de Mostaganem, 2019.

[4] Souza, Eduardo Caetano Camilo de, and Reginaldo Muccillo. "Properties and applications of perovskite proton conductors." *Materials Research* 13 (2010): 385394.

[5] Igbari, Femi, Zhao-Kui Wang, and Liang-Sheng Liao. "Progress of lead-free halide double perovskites." *Advanced Energy Materials* 9.12 (2019): 1803150.

[6] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 26, pp. 427-436, 2018.

[7] Wang, Chujie, Anthony SR Chesman, and Jacek J. Jasieniak. "Stabilizing the cubic perovskite phase of  $CsPbI_3$  nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid." *Chemical communications* 53.1 (2017): 232-235



## الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة

DFT



## 1. مقدمة:

من أجل معرفة الخصائص الفيزيائية المختلفة للمواد ، نحتاج إلى دراسة نظام الإلكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض ومع الأيونات. وحساب خصائص الحالة الأساسية يكون صعبا جدا لنظام يتكون من  $N$  إلكترون في البلورة، لأن هذه المواد تحتوي على أنوية وإلكترونات تتفاعل كهربائيا فيما بينها (تفاعل نواة نواة، إلكترون نواة، إلكترون - إلكترون) ولهذا تكون معادلة شرودنجر (Schrödinger) مستعصية الحل حسابيا، لذلك وضعت عدة تقريبات من بينها نظرية دالية الكثافة الوظيفية (DFT) والتي وضعها هونبرغ وكوهن (Hohenberg met Kon) [1,2]

## 1. 2. معادلة شرودينغر :

ان العالم الفيزيائي النمساوي Erwin Schrodinger أول من فتح المجال لوصف ودراسة الانظمة التي تحتوي عدد كبير من الجسيمات الميكروسكوبية [1] في سنة 1926 حيث إقترح وصفا رياضيا على أساس ميكانيك الكم في شكل معادلة تفاضلية جزئية. حيث اعتمد شرودينغر في انشاءه هاته المعادلة على أفكار عدد من العلماء، هاته المعادلة تعبر عن الحالة الكوانتية اللحظية للنظام المكون من عدد من الالكترونات والانوية المتحركة والتي تتبادل تأثيرات فيما بينها من خلال دالتها الموجية التي تحمل كل المعلومات عن النظام المدروس [2-4]. تمكن الباحثون من خلال هاته المعادلة من تغيير بعض المفاهيم في الفيزياء كما مكنت من شرح طيف الهيدروجين و تحدد مستويات الطاقة المسموح بها، وتحديد مناطق الفراغ حول النواة التي يحتمل أن تتواجد فيه الإلكترونات بشكل كبير وتعطى هاته المعادلة بالعلاقة التالية :

$$H\Psi = E\Psi$$

حيث :

$H$  : يمثل الهاملتونيان

$\Psi$  : الدالة الموجية

$E$  : طاقة النظام

يتعلق هاملتوني النظام بالطاقة الحركية وطاقات التفاعل لكل من الالكترونات والانوية حيث تعطى عبارة

مؤثر الهاملتوني الكلي لنظام  $H$  بالشكل التالي :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}$$

حيث:

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \quad \text{الطاقة الحركية للالكترونات.}$$

$$T_N = \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_\alpha^2) \quad \text{الطاقة الحركية للأيونات.}$$

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون.}$$

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad \text{طاقة الكامنة للتفاعل إلكترون - نواة.}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} -\frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad \text{طاقة الكامنة تفاعل نواة - نواة.}$$

يمثل الرمزين  $i, j$  عبارة عن معاملات خاصة بالالكترونات، بينما تمثل الرموز  $\alpha$  و  $\beta$  معاملات خاصة

بالأنوية،  $m_j$  كتل الالكترونات  $M_\alpha$  و  $M_\beta$  كتل الأنوية.

$$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta| \quad \text{هي المسافة بين النواتين } \alpha \text{ و } \beta.$$

$$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha| \quad \text{هس المسافة بين النواة } \alpha \text{ والإلكترون } i.$$

هي المسافة بين الالكترونين  $i$  و  $j$  .  $|r_i - r_j|$

في حالة السكون معادلة شرودينجر تكون مستقلة عن الزمن

$$H\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$$

**حيث :**

$\Psi$  : الدالة الموجية تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات.

$E$  : القيم الذاتية الموافقة.

### 1. 3. التقريب الادياباتكي لبورن-أوبنهايمر Born-Oppenheimer

لتسهيل دراسة الأنظمة البلورية اقترح العالمان ماكس بورن ووروبرت اوبنهايمر-Born Oppenheimer [5] في عام 1927 تقريب مكن من فصل دراسة حركة النوى عن حركة الالكترونات (استقلالية في الدراسة فك الارتباط بينهما) حيث أن حركة الأنوية ضعيفة جدا أمام حركة الإلكترونات و هذا راجع لضخامة الفرق بين كتلتي الإلكترون والنواة وبالتالي بالإمكان افتراض أن النواة بالنسبة للإلكترون هي في حالة سكون و بالتالي يمكن إهمال حركة الأنوية و إعتبار طاقة تفاعل نواة - نواة كمقدار ثابت ( $V_{nn} =$  Constante)

مكن تطبيق تقريب بورن-اوبنهايمر على معادلة شرودينغر من انجاز تقدم معتبر في حل معادلة

شرودينغر حيث كانت ابرز نتائجه كالاتي :

1- إعادة صياغة الدالة الموجية الكلية للنظام  $\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$  حيث أصبحت تكتب على شكل جداء بين

دالة الموجة الالكترونية  $\Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$  ودالة الموجة النووية  $\Psi_n(\vec{R}_I^0)$

$$\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = \Psi_n(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$$

## DFT نظرية دالية الكثافة

ج- امكانية فصل حركة الالكترونات عن حركة الانوية وبالتالي تكتب معادلة شرودينغر بعد تطبيق

تبسيط بورن اوبنهايمر على الشكل:

$$\begin{cases} [T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = E_e(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \\ [T_n + V_{nn} + E_e(\vec{R}_I^0)] \Psi_n(\vec{R}_I^0) = E \Psi_n(\vec{R}_I^0) \end{cases}$$

على الرغم من استخدام تبسيطات بورن-أوبنهايمر لمعادلة شرودينغر، فإن المعادلة لا تزال تشكل تحديًا

لحلها نظرًا لتعقيد تفاعل الإلكترون - الإلكترون. وبسبب هذا التعقيد، لم يتمكن العلماء حتى الآن من حل

المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة، ولذلك تلجأ إلى استخدام تقريبات أخرى لحلها

### 1. 4. تقريب هارترى-فوك Hartree-Foc

بعد تقريب بورن اوبنهايمر لمعادلة شرودينغر قدم العالم هارترى عام 1928 [6-8] تقريباً آخر يعتمد في

على مبدأ الجسيمات المستقلة [9,10]، حيث يعتبر كل الإلكترونات متماثلة ومنفصلة عن بعضها البعض.

وبالتالي، كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل ولا

يتفاعل مع الإلكترونات الأخرى داخل الحقل

المتوسط الناتج عن تأثير بقية الجسيمات

الأخرى. ومنه على هذا الأساس تم معالجة

التفاعلات بين الإلكترونات في هذا التعديل على

أساس شحنات متماثلة، دون الاهتمام بالتفاعلات



التنافرية كولومبية أو بحدود الارتباط والتبادل. وبالإضافة إلى ذلك، فإن دالة الموجة المستخدمة في هذا التعديل

لم تأخذ بعين الاعتبار مبدأ الاستثناء لباولي، ويعني ان هذه ليست "ضد تناظرية".

## نظرية دالية الكثافة DFT

لدى تقريب هارترى عيوبًا لا يمكن غض الطرف عنها، لأنه لم يأخذ بعين الاعتبار سببين للإلكترون ومبدأ الاستثناء لباولي [3,4]. وهذا التقريب له إيجابية وهي تبسيطه لمعادلة شرودينغر، حيث تم تقليل دراسة عدد كبير

من الإلكترونات إلى دراسة الإلكترون الواحد. وبموجب هذا التقريب، يمكن تمثيل الهاميلتوني الكلي  $H$  للإلكترونات كمجموع الهاميلتونيات الخاصة بكل إلكترون  $h_i$ ، وتمثل الدالة الموجية الكلية للنظام الإلكتروني بجداء الدوال الموجية الفردية لكل إلكترون، ومنه في النهاية تكون الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني مجموع الطاقات الفردية للإلكترونات [3,4]. وبإمكاننا تمثيل معادلة الهاملتوني للإلكترون الواحد وفقا لتقريب هارترى كما يلي:

$$H = \sum_i h_i$$
$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

في حين الدالة الموجية للنظام الإلكتروني وكذا الطاقة الكلية للنظام فتعطى بالعبارات التالية:



$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i$$

$$E_e = \sum_i \varepsilon_i$$

يعد التعديل الذي أدرجه العالم فوك على تقريب هارترى في عام 1930

[3,4,9,11] خطوة مهمة جدا في حل معادلة شرودينغر لنظام الإلكترونات [12]. مكن لنا تقريب فوك من الأخذ

بعين الاعتبار حد التبادل بين الإلكترونات وهو ما أهمله هارترى سابقاً. ومنه أصبح التفاعل بين الإلكترونات

يأخذ بعين الاعتبار حد التفاعل الكولومبي بين الشحن السالبة للإلكترونات [3,4] بالإضافة إلى التبادل. قام فوك

## نظرية دالية الكثافة DFT

بتعويض الدوال السابقة بدوال ضد تناظرية وادخل حالة السبين في معالجته للتفاعلات بين الإلكترونات، واستبدال دالة الموجة السابقة بمحدد سلانتر [12] ويتم تعبير عن هذا المحدد بالعلاقة:

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix}$$

حيث يمثل المقدار  $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  معامل التنظيم للدالة الموجية.

على الرغم من النتائج الإيجابية التي حققها تقريب هارترى-فوك، فإنه لا يزال غير قادر على حل مشكلة الارتباط الكمي بين الإلكترونات، الذي يتضمن فعل الكمية. وعلاوة على ذلك، لا تزال معادلة شرودينغر صعبة الحل. ولهذا السبب، بحثت الدراسات التي تلت أعمال هارترى-فوك عن نظرية أكثر بساطة ودقة من ناحية النتائج، و هي نظرية دالية الكثافة DFT.

## 1. 5. نظرية دالية الكثافة DFT :

نظرية دالية الكثافة تسعى الى تأسيس صياغة اكثر تبسيطا لمعادلة شرودينغر للإلكترون باستخدام الكثافة الإلكترونية بدلاً من الدوال الموجية للتعبير على الطاقات الحركية والتفاعلات بين الإلكترونات. تم تطوير نظرية الدالة الوظيفية للكثافة في عام 1927 بواسطة العلماء توماس وفيرمي [13,14]، حيث اعتبرا جملة الإلكترونات كغاز إلكتروني متجانس ومنتظم. وتم الوصول إلى علاقتين رياضيتين تعبران عن كثافة الغاز الإلكتروني المتجانس وطاقته الحركية على التوالي:

$$\rho = \frac{1}{3 \pi^2} E_f^{\frac{3}{2}} \left( \frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$
$$E_c = \frac{3}{5} \left( \frac{h^2}{2m_e} \right) (3 \pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{2}}$$

## DFT نظرية دالية الكثافة

أسهمت العديد من الاعمال النظرية لديراك [12] ،سلاتر [12] هوهنبرغ وكوهن [12] في تقدم نظرية

دالية الكثافة تحصيلها على نتائج جد قريبة من الاعمال التجريبية.

### 1.5 . ا . نظرية هوهانبارغ-كوهان Hohenberg-Kohn

نظرية دالية الكثافة أسست على النظريتين الأولى والثانية التي قدمهما العالمان هوهنبرغ وكوهين،

حيث تم اعتبار ان الطاقة الكلية لنظام إلكتروني موجود داخل كمون خارجي  $V(\vec{r})$  كدالة للكثافة الإلكترونية و

يمكن معرفة جميع خصائص النظام من خلال تحديد الكثافة الإلكترونية.

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})dr^3$$

حيث  $F[\rho(\vec{r})]$  هي دالة شاملة للكثافة الإلكترونية للنظام حيث تمثل مساهمات الطاقة الحركية والتفاعلات

بين الإلكترونات [3,15] وتعطى بالعلاقة:

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho]$$

بالنسبة للكمون الخارجي المتولد بفعل تأثير الأنوية فيعطى بالعلاقة :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

أما النظرية الثانية فهي تحدد شرط الحصول على الطاقة الكلية للحالة الأساسية للنظام

الإلكتروني بالعثور على الكثافة الإلكترونية الموافقة التي تجعل دالية الكثافة تتخذ قيمتها الدنيا.

$$E(\rho_0(\vec{r})) \leq E[\rho(\vec{r})]$$

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \lim_{\rho \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \sum_i V_{ext} + V_{ee} | \Psi \rangle$$

## DFT نظرية دالية الكثافة

للحصول على الكثافة الإلكترونية الموافقة للحالة الأساسية نطبق مبدأ التغيرات [16] الذي يعبر عن تفاضل الطاقة الكلية بدلالة الكثافة الإلكترونية والمعطاة بالعلاقة الرياضية بدلالة كل من الدالة الشاملة  $F[\rho(\vec{r})]$  والكمون الخارجي  $V(r)$  [3]:

$$\frac{dF[\rho(r)]}{d\rho(r)} + V(r) = 0$$

### 1. 5. 2. معادلات كوهن - شام وحلولها :

يعد معالجة نظام إلكتروني للإلكترونات المتحركة والتفاعلية أمراً صعباً من الناحية الرياضية بسبب صعوبة وصف كل من الطاقة الحركية والتفاعلات إلكترون - إلكترون بدلالة الكثافة الإلكترونية . لحل هذه المشكلة، قام العالمان كوهن وشام [17] عام 1965 بتطوير فكرة تتمثل في استخدام نظام إلكتروني خيالي يفترض فيه ان يكون سلوك الإلكترونات مستقلاً وغير متفاعل مع بعضها



البعض، ويتأثر فقط بكمون فعال (كمون كوهن -

شام) الذي يضم الكمون الخارجي الناتج عن

تأثير الأنوية إضافة إلى الكمون المفتعل بتأثير

بقية الإلكترونات على هذا الإلكترون [3]. تكون

عبارة الطاقة الحركية للنظام الخيالي هي الطاقة



الحركية للإلكترونات الغير مترابطة مع غيرها من الإلكترونات بينما الطاقة الحركية في النظام الحقيقي « $T_R$ » هي مجموع الطاقة الحركية للنظام الخيالي « $T_f$ » وحد تصحيحي يعبر عن تأثير الارتباط « $T_c$ » على الطاقة الحركية للإلكترون [3] ولتي يمكن ان تكب بالكل التالي :

$$T_R = T_f + T_c$$

$$T_c = \langle \Psi | T | \Psi \rangle - \langle \phi | T_s | \phi \rangle$$

أما فيما يخص التفاعل  $V_{ee}$  بين الإلكترونات في النظام الحقيقي فتم كتابته بالعلاقة التالية [3]:

$$\langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = U_H + U_x + U_c$$

حيث تمثل الحدود

$U_H$  : طاقة التنافر الكولومبي بين الإلكترونات ذات الشحنة السالبة او ما يسمى (كمون

هارتري)

$U_x$  : طاقة التبادل بين الإلكترونات التي لها نفس السبين.

$U_c$  : طاقة الارتباط بين الإلكترونات.

ببساطة تصاغ معادلة كوهن-شام للنظام الإلكتروني بدلالة كل من الطاقة الحركية للإلكترون : طاقة

الكمون الخارجي ، تفاعل هارترتي وطاقة التبادل-الارتباط حيث تمثل الحدود:

•  $T_s[\rho]$  الطاقة الحركية للإلكترون في النظام الخيالي

$$T_s[\rho] = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \varphi_i \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \varphi_i \nabla^2 \varphi_i^* dr_i$$

•  $V_{NE}[\rho]$  الكمون الخارجي المتولد عن تأثير الأنوية (التفاعل الأنوية-إلكترون)

$$V_{NE}[\rho] = - \int \sum_{I,i} \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_I^0 - \vec{r}|} dr$$

•  $U_H[\rho]$  تفاعل هارترتي (تفاعل كولومبي بين الاكترونات)

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr'$$

•  $E_{xc}[\rho]$  طاقة التبادل-الارتباط وهي عبارة عن مجموع حدي الارتباط والتبادل وليس

لهاته الطاقة عبارة رياضية دقيقة انما يتم تقديرها عن طريق تقريبات

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

وبالتالي فمعادلة كوهن شام تكتب كمايلي [18-20]:

$$H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = [T_s[\rho] + V_{KS}(\vec{r})] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon^{KS} \varphi_i(\vec{r})$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{NE}[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

يتطلب حل معادلة كوهن-شام إيجاد العبارات التحليلية أو التقديرية لجميع حدود الكمون الفعال لكوهن-

شام  $V_{KS}(\vec{r})$  بما في ذلك حد التبادل-الارتباط الكموني  $E_{xc}[\rho]$ . تجدر الإشارة إلى ان حد التبادل-الارتباط الكموني لا يوجد له صيغة رياضية معروفة، ولكن يمكن تقديره باستخدام التقريبات المعتادة بالإضافة إلى ذلك،

يجب العثور على الدوال الموجية التي تمثل حلولاً لمعادلة كوهن-شام والتي يتم تمثيلها بالعلاقة [3]

$$\varphi_{KS}(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r})$$

حيث  $C_{ij}$  تمثل معاملات النشر لدالة الموجة و  $\varphi_j$  هي دوال موجية. بعد تبسيط هاته العلاقتان،

وبالتعويض في معادلة كوهن-شام نحصل على:

$$\begin{aligned} \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle &= \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle \\ \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle &= \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle \\ \sum_j (\langle \varphi_k | H_{KS} | \varphi_j \rangle - \varepsilon_{KS} \langle \varphi_k | \varphi_j \rangle) C_{ij} &= 0 \end{aligned}$$

وبالتالي يتم حل معادلة كوهن-شام من خلال إيجاد المعاملات  $C_{ij}$

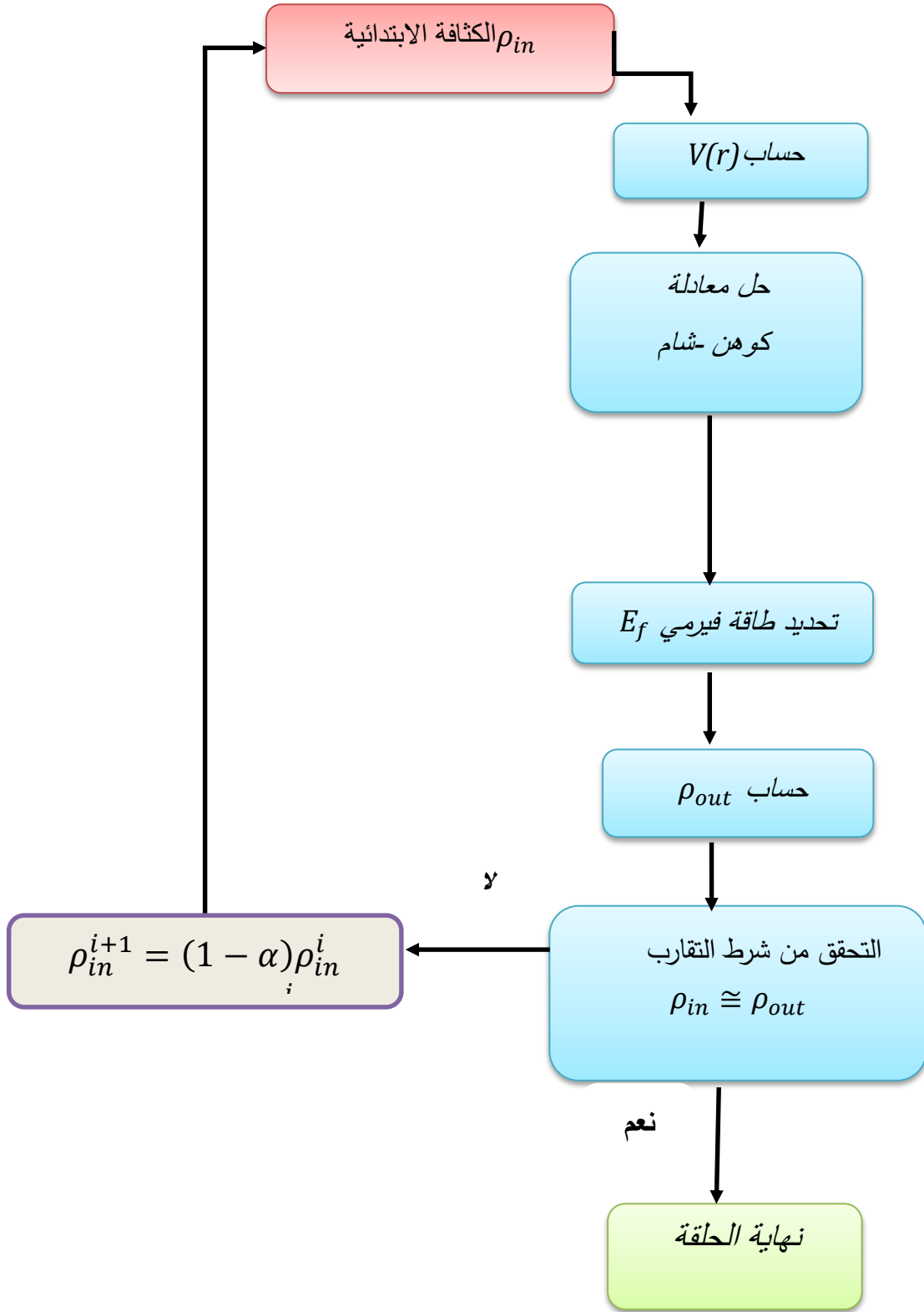
يتم حل معادلة كوهن شام اعتمادا على برمجيات وخوارزميات وفقا لحلقات تكرارية تخضع لشروط

التقارب وهي موضحة في الشكل (1.1) ، حيث تباشر الحلقة التكرارية انطلاقا من كثافة ابتدائية  $\rho_{in}$  وبعد

اكمال الحلقة التكرارية الأولى بتنفيذه لخوارزميات وهذا حل معادلة كوهن-شام ، يتم حساب الكثافة الجديدة  $\rho_{out}$

ثم يجرى اختبار لشرط التقارب فإذا تحقق الشرط يتوقف الحساب أما إذا لم يتحقق شرط التقارب فسنكرر الحلقة

مرة أخرى بعد مزج كثافتي الإلكترونيتين لمرحلتين متتاليتين  $\rho_{in}$  و  $\rho_{out}$ .



الشكل (1.1): المخطط التكراري لحل معادلة كوهن-شام في اطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) .

### 1. 5. 3. تقريب كثافة الموضع المعتمد على حالة السبين LSDA :

الخطوة الأولى الأكثر أهمية في حل معادلة كوهن-شام هو معرفة بالعبارة التحليلية الرياضية لطاقة الارتباط التبادلي بين الإلكترونات، لهذا الغرض تم استخدام أساليب تقريبية واسعة الانتشار. يعتبر تقريب كثافة الموضعي المعتمد على حالة السبين LSDA هو التقريب الأبسط المستخدم على نطاق واسع هو ما يسمى وهو التقريب الذي تقدم به كل من العالمين كوهن شام سنة 1964 [21] لعبارة طاقة الارتباط التبادلي وكذا الكمون الموافق لها بدلالة الكثافة الإلكترونية على النحو التالي:

$$E_{XC}^{LSDA} = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

$$V_{xc} = \frac{dE_{XC}^{LDA}[\rho]}{d\rho} = \varepsilon_{XC}^{LDA} + \rho(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{XC}^{LDA}}{d\rho}$$

عند النظر إلى حالة السبين، سواء كانت إلى الأعلى أو الأسفل، فإن الكثافة الإلكترونية الكلية تكون مساوية

لمجموع كثائتي الإلكترونيتين  $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$  ويصبح لنا معادلتني حل معادلة كوهن شام تبعا

لكل حالة سبين [3]:

$$\begin{cases} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{KS}^{\uparrow} \varphi_i(\vec{r}) \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{KS}^{\downarrow} \varphi_i(\vec{r}) \end{cases}$$

بينما تعطى عبارة الكمون الفعال تعطى عبارته كمايلي [3]:

$$\begin{cases} V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\uparrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\uparrow}(\vec{r})} \\ V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\downarrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \end{cases}$$

#### 1. 5. 4. تقريب التدرج المعمم GGA :

يعتبر التقريب السابق أن الكثافة الإلكترونية موزعة بانتظام، مما يجعل كثافتها متجانسة، ولكن هذا التقريب يعطي نتائج بعيدة نوعاً ما عن النتائج التجريبية في العديد من الحالات. لذلك، تم اقتراح تقريب جديد حيث يعتبر أن الكثافة الإلكترونية الموضعية غير متجانسة، وتختلف من موضع لآخر في النظام الإلكتروني. تم تعديل الفكرة السابقة بما يتضمن الاعتبار أن الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني تعتمد على الكثافة الإلكترونية وتختلف بتدرجات مختلفة، ويمكن تمثيلها بالعلاقة المعبرة عنها رياضياً. تميز التقريب السابق في دراسة النظم الإلكترونية باعتبار الكثافة الإلكترونية بأنها موزعة بانتظام، ولكن هذا الاعتبار غير صحيح في المواد المغناطيسية، حيث يتم احتساب التفاعلات بين الإلكترونات بالنظر إلى الشحنة وحالة السبين في آن واحد. وقد أدى ذلك إلى تطوير تقريب جديد، حيث تم اعتبار الكثافة الإلكترونية الموضعية غير متجانسة وتم تدرج الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني بناءً على التغير في الكثافة الإلكترونية وبالتالي، تعتمد دالة GGA الوظيفية على الكثافة الإلكترونية وتدرجها في نقطة معينة، ويتم تمثيلها بالشكل:

$$E_{xc}^{GGA} = \int dr^3 e_{xc}^{GGA} [\rho(r), \nabla, \rho(r)]$$

#### 1. 5. 5. تقريب EVGGA :

على الرغم من أن كلا من تقريب LDA و GGA يعطي نتائج جيدة للخصائص الهيكلية ، إلا أن كلا التقريبين فشل في حساب فجوات الطاقة في المواد الصلبة والفجوات التي تم الحصول عليها من حسابات بنية النطاق في تقريب الكثافة (LDA) حوالي 40% مقارنة بالنتائج التجريبية [22]. يرجع هذا النقص إلى حقيقة أن GGA و LDA استخدمتا دوالاً بسيطة في معالجة إمكانية الارتباط التبادلي. في هذه الحالة ، من الضروري التفكير في صيغ أخرى لطاقة الارتباط التبادلي عن طريق إضافة تصحيح جديد على مستوى تقريب GGA و LDA الذي يمكن أن يؤدي إلى نتائج جيدة ، على الأقل بالنسبة للخصائص الإلكترونية. لتصحيح هذا النقص ، قام Vosko و Engel [23] بتعديل التصحيح الذي تم إجراؤه على مصطلح الارتباط ، عن طريق مزج

## DFT نظرية دالية الكثافة

الترتيب الثاني للتدرج المعمم مع مصطلح ارتباط Hartree-Fock الدقيق ، وأخيراً يحصلان على شكل جديد من العلاج لإمكانية التبادل- ارتباط EV-GGA الذي يتنبأ بفجوات الطاقة بالقرب من النتائج التجريبية.

### 1. 5. 6. تقريب mBJ :

طور Becke و Johnson (BJ) صياغة جديدة لوصف كمون التبادل-الارتباط [24] مما يحسن فجوة الطاقة فيما يتعلق بوظائف LDA و GGA ، ويمكن صياغتها على النحو التالي:

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = V_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

حيث تشير  $\rho_{\sigma}(r)$  إلى كثافة الإلكترون وتمثل  $t_{\sigma}(r)$  كثافة الطاقة الحركية ، بينما  $\sigma$  هو السبين.

من جهة أخرى أجرى قام Blaha et al تعديلا مهما مكنه من تقدير كمون التبادل والارتباط المحسوب بطريقة Becke و Johnson حيث منكمهم الكمون الجديد من تحقيق نتائج اقرب للنتائج التجريبية لأشباه الموصلات من LDA أو GGA بشكل أفضل. يتم إعطاء الكمون mBJ من خلال العبارة التالية:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

الالكترونات بالعبارة  $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_e} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$  ، و كثافة الطاقة الحركية بالعبارة  $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$

### 1. 6. طريقة الأمواج المستوية APW :

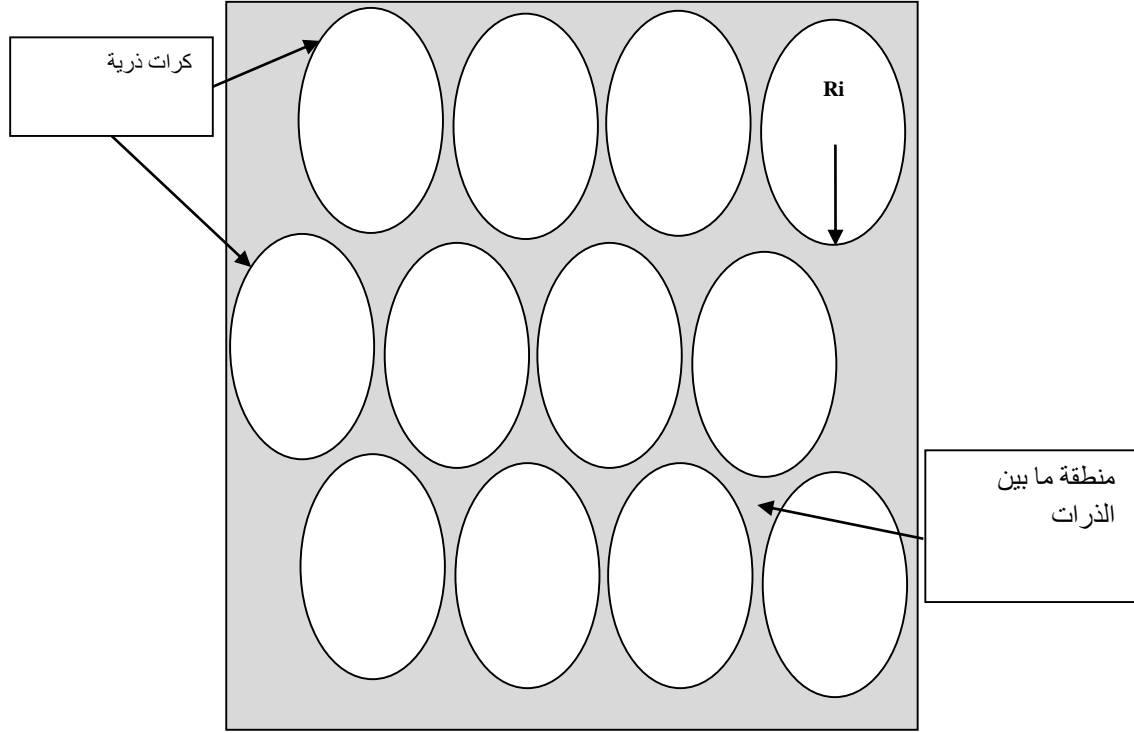
بعد تجاوز مشكلة تحديد كمون التبادل-الارتباط لم يبقى لحل معادلة كوهن-شام سوى اختيار الدوال

الأمثل وصف حالة الالكترونات. لهذا الغرض اعتمد العالم سلانتر [12] على تقريب Muffin-Tin

[25] حيث قسم الفضاء البلوري إلى قسمين كما هو موضح في الشكل 2.1 ، ففي هذا التقريب مثلت الذرات

## نظرية دالية الكثافة DFT

بكرات غير متداخلة أنصاف أقطارها  $R_i$  يتواجد داخلها الإلكترونات القلبية والتي يكون ارتباط الإلكترونات بنواة ذرتها قويا وبين هاته الكرات منطقة بينية تضم الإلكترونات الحرة البعيدة عن انوية ذراتها.



الشكل (1. 2) : شرح تقريب Muffin-Tin

يختلف الكمون الذي تتعرض له الإلكترونات المتواجدة داخل الكرات عن الكمون الذي تتعرض له الإلكترونات المتواجدة في المنطقة الفراغية بين الذرات، ويعود ذلك بطبيعة الحال إلى اختلاف القوى التي تؤثر عليهما واختلاف بعدهما عن النواة الموجبة ووفقاً لتقريب سلاتر، يكون الكمون داخل الكرات متناظراً، في حين يكون الكمون في المنطقة الفراغية ثابتاً كما وفقاً للعبارتين التاليتين:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq R_0 \\ 0 & r > R_0 \end{cases}$$

## DFT نظرية دالية الكثافة

يختلف وصف الإلكترونات في منطقة داخل الكرات عن تلك الموجودة في المنطقة الفراغية ولهذا تختلف الدوال الموجية الموجودة في المنطقتين. تأخذ الأمواج المستوية شكلها داخل المنطقة الفراغية، في حين تتكون الأمواج داخل الكرات من دوال شعاعية وهرمونية كروية، وذلك وفقاً للمعادلة :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases}$$

حيث الدوال الشعاعية  $U_l(r)$  هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر [26]

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(\vec{r}) \right) r U_l = E_l U_l$$

## 1.6 . طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً للكمون الكامل FP-LAPW

تعاني الحسابات المنجزة بالتقريب السابق تطبيق الطريقة السابقة من بطء عمليات الحساب بشكل كبير ، الأمر الذي جعل اندرسون [27] يجري تغييرات تحسينية على طريقة الأمواج المستوية APW [28] بإدخال نشر تايلور لكتابة الدوال الشعاعية  $U_l(r)$  كالاتي:

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E_l - E) \left. \frac{dU_l(r, E)}{dE} \right|_{E=E_l} + \mathcal{O}(E_l - E)^2$$

وبالتالي تم تعديل عبارة الكمون داخل وخارج كرات Muffin-Tin لتصبح كالاتي :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm}^m V_{lm}(r) Y_{lm} & r \leq R_0 \\ \sum_{lm}^m V_k(r) e^{ikr} & r > R_0 \end{cases}$$

وكذلك الدوال الموجية في داخل الكرات بدلالة الدوال الشعاعية ومشتقاتها. حيث تكتب الدوال الموجية كمايلي

: [29,30]

$$\Phi_{\vec{K}+\vec{G}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases}$$

حيث  $\vec{K}$  الشعاع الموجي،  $\vec{G}$  شعاع الشبكة العكسية والمعاملين  $A_{lm}$  و  $B_{lm}$ .

$A_{lm}$  معامل مرتبط بالدوال الشعاعية

$$A_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K+G) a_l(K+G)$$

$B_{lm}$  معامل مرتبط بمشتق الدوال الشعاعية

$$B_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K+G) b_l(K+G)$$

تميزت طريقة الأمواج المستوية المتزايدة بنتائج باهرة، مما جعلها تعتبر أفضل الطرق المعتمدة في دراسة

المركبات، وخصوصًا أنها تستخدم كمون كامل.

## 1. 6. 2. طريقة LAPW+LO

للتغلب على عيب التعامل مع الإلكترونات القريبة نوعاً ما من النواة (الإلكترونات تكافؤ الطاقة المنخفضة) في طريقة LAPW ، يتم استخدام نافذتين من الطاقة والمعادلات الدنيوية الناتجة يتم حلها بشكل منفصل. يقترح سينغ [31] طريقة LAPW + LO ، ويستخدم فئة ثالثة من وظائف الأساس. يتم الإشارة إلى هذه الوظائف المدارات المحلية (LO). هذه الدوال ناتجة عن الجمع الخطي لدالتين شعاعيتين تقابلان طاقتان مختلفتان ومن المشتق فيما يتعلق بطاقة إحدى هذه الوظائف. الوظيفة الذاتية لها الشكل التالي:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad r < R_0$$

يث تكون المعاملات  $C_{lm}$  من نفس طبيعة المعاملين  $A_{lm}$  و  $B_{lm}$  المحددين سابقاً.

### طريقة اختيار $E_l$ et $R_{MT}$

لتجنب خطر الخلط بين الحالات شبه الأساسية وحالات التكافؤ بسبب عدم التعامد لبعض الحالات

الأساسية ، تتطلب طريقة FP-LAPW اختياراً جيداً لـ  $E_l$  وبالتالي فإننا مضطرون لتغيير القيمة  $E_l$  في كل مرة.

لسوء الحظ ، لا يتوفر هذا الحل في جميع الحالات ، لذلك نأخذ نصف قطر كروي مناسب (عندما نأخذ

نصف قطر كرة MT صغير ، لا يكون هذا الاختيار ممكناً لأنه لا يمكن وصف ذرة قريبة جداً من النواة.

وبالمثل إذا نأخذ نصف قطر كبير من الكرة MT الدالة الموجية ليست كافية لوصف المنطقة بعيداً عن النواة).

لذلك للحصول على حسابات دقيقة ونتائج جيدة للبنية الإلكترونية ، من الضروري ضبط القيمة  $R_{MT} * K_{max}$

التي تتراوح عملياً بين  $(7 < R_{MT} * K_{max} < 9)$ .

## 1. 7. شرح برنامج الحساب WEIN2K

استطاع الباحثون في معهد كيمياء المواد في فيينا [32] من برمجة برنامج wien2k باستعمال لغة البرمجة 'فورتران' والذي يعتبر احد أهم البرامج المستعملة في دراسة خواص المواد الصلبة. يتضمن هذا البرنامج عديد البرمجيات المدمجة والمرتبطة والمكتوبة بلغة فورتران Fortran ، وهي عبارة عن خوارزميات لمعادلات النظام البلوري المعالج وفقا لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) التي تعتمد طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW كطريقة لحساب إلى خوارزميات من اجل دراسة خواص المركبات [3].

يتم تثبيت برنامج wien2k على نظام linux وله عدة إصدارات. أهم البرمجيات ووظيفتها في برامج Wien2k المختلفة هي موضحة في المخطط المبين في الشكل 1. 3 وهي كالاتي [3]:

• NN: يقوم هذا البرنامج بحساب المسافات بين الذرات المجاورة، وذلك بهدف تحديد قيمة نصف قطر الكرة الذرية المناسبة، كما يتحقق من عدم وجود تداخل بين الذرات [3].

• SGROUP: مهمة هذا البرنامج هي تحديد زمرة المجموعة الفضائية التي ينتمي إليها المركب.

• SYMMETRY: يقوم هذا برنامج بحساب عدد عمليات التناظر لمجموعة الفضاء الخاصة بالمركب.

• LSTART: يقوم هذا البرنامج بحساب كثافة إلكترونية للذرات الحرة ويحدد كيفية معالجة المدارات المختلفة في حسابات بنية النطاق.

• KGEN: يولد شبكة من النقاط K في الجزء غير القابل للاختزال من منطقة Brillouin الأولى (Z.B).

• DSTART: يقوم بحساب كثافة أولية لدورة SCF عن طريق تركيب الكثافات الذرية.

إضافة الى برمجيات أخرى ، كما أن هذا البرنامج يقبل دمج برمجيات أخرى عليه كبرنامج

xcrysden وبرنامج الرسم gnuplot

## 8.1. الخاتمة :

في هذا الفصل، استعرضنا أهم النظريات والتقريبات التي وضعها العلماء لدراسة الأنظمة الفيزيائية التي لم تتمكن ميكانيكا الكم التقليدية من معالجتها بدقة، حيث واجهت صعوبات في ذلك. من أبرز هذه التقريبات نذكر تقريب هارترى-فوك وأوبنهايمر، كما تطرقنا بالشرح المفصل إلى نظرية دالية الكثافة (DFT)، التي تهدف إلى تبسيط معادلة شرودينغر من خلال استخدام الطاقة كدالة لكثافة الإلكترونات الكلية. وتتميز هذه النظرية بقدرتها على إجراء الحسابات بسرعة وبدقة عالية مقارنة بالتقريبات السابقة.

وتوجد عدة برامج محاكاة تعتمد على هذه النظريات، من بينها برنامج **Wien2k**، وهو برنامج يُستخدم في مجال فيزياء الحالة الصلبة والكيمياء الكمومية، ويعتمد على إطار الأمواج المستوية والكمون الكامل في إجراء الحسابات.

## قائمة المراجع :

- [1] E. SCHROEDINGER, Quantization as a Problem of Proper Values (Part I), Ann. Phys. (1926).  
<https://ci.nii.ac.jp/naid/10022177951/en/>.
- [2] S.S. Essaoud, M. Imadalou, D.E. Medjadi, Microscopic Study of Correlations in Finite Fermionic Systems by Breaking the Axial Symmetry, Int J Mod. Theo Phys. 5 (2016) 8–21.
- [3] S. Saad Essaoud, Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques, DOCTORAT THESIS, 2020.  
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30742.68169>.
- [4] S. Saad Essaoud, Etude microscopique des corrélations dans les systèmes fermioniques finis en brisant la symétrie axiale, 2013. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19283.71203>.
- [5] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 389 (1927) 457–484.  
<https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [6] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, Сборник Статей К Мультимедийному Электронному Учебно-Методическому Комплексу По Дисциплине «физика Атома И Атомных Явлений»отв Ред Шундалов МБ БГУ Физический Факультет. (1928).
- [7] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion, in: Math. Proc. Camb. Philos. Soc., Cambridge University Press, 1928: pp. 111–132.
- [8] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra, in: Math. Proc. Camb. Philos. Soc., Cambridge University Press, 1928: pp. 426–437.
- [9] G. Shadmon, I. Kelson, Multi-determinantal hartree-fock theory, Nucl. Phys. A. 241 (1975) 407–428. [https://doi.org/10.1016/0375-9474\(75\)90395-4](https://doi.org/10.1016/0375-9474(75)90395-4).
- [10] J.F. Berger, Approches de champ moyen et au-delà, (1991).
- [11] V. Fock, „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium, Z. Für Phys. 62 (1930) 795–805.
- [12] J.C. Slater, Damped Electron Waves in Crystals, Phys. Rev. 51 (1937) 840–846.  
<https://doi.org/10.1103/physrev.51.840>.

## DFT نظرية دالية الكثافة

- [13] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 23 (1927) 542. <https://doi.org/10.1017/s0305004100011683>.
- [14] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Z. Für Phys.* 48 (1928) 73–79.
- [15] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory*, (1990). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-86105-5>.
- [16] R.M. Dreizler, Providência, *Density Functional Methods In Physics*, (1985). <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0818-9>.
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [18] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A. Marques, *A primer in density functional theory*, Springer Science & Business Media, 2003.
- [19] F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry, *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1–86.
- [20] J.A. Pople, P.M. Gill, B.G. Johnson, Kohn—Sham density-functional theory within a finite basis set, *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992) 557–560.
- [21] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [22] J.P. Perdew, Density functional theory and the band gap problem, *Int. J. Quantum Chem.* 28 (1985) 497–523. <https://doi.org/10.1002/qua.560280846>.
- [23] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 13164–13174. <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.13164>.
- [24] A.D. Becke, E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101. <https://doi.org/10.1063/1.2213970>.
- [25] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) R16219.
- [26] D D Koelling and G O Arbmán, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041.

## DFT نظرية دالية الكثافة

- [27] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060–3083.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.12.3060>.
- [28] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, Improving the efficiency of FP-LAPW calculations, *Comput. Phys. Commun.* 126 (2000) 294–309.
- [29] D.R. Hamann, Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662–665.  
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.42.662>.
- [30] M. Weinert, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods, *J. Math. Phys.* 22 (1981) 2433–2439. <https://doi.org/10.1063/1.524800>.
- [31] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1441–1445.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.43.1441>.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, (2001).



## الفصل الثاني

### خواص وتطبيقات

### مركبات البيروفسكايت



## 1-11 مقدمة :

سيقدم هذا الفصل جزءاً مهماً من الدراسة، وهو مركب البيروفسكايت. نشرح أهم المعارف التي يجب

مراعاتها، بما في ذلك التعريفات والتراكيب والأنواع وأهم التطبيقات.

يحتل البيروفسكايت مكانة خاصة في كيمياء الحالة الصلبة [1]، وذلك بسبب نطاق تطبيقاته التكنولوجية وبسبب

اهتمامه الأساسي، الذي اشتق اسمه من معدن طبيعي: تيتانات الكالسيوم ( $\text{CaTiO}_3$ ).

ولكنه أصبح أيضاً الاسم العام لبلورات  $\text{ABO}_3$  لها نفس البنية الأم. تم اكتشاف هذا المعدن لأول مرة في عام

1839 من قبل الجيولوجي جوستاف روز، وسمي بيروفسكايت تكريماً لعالم المعادن الروسي (1792-1856)

الصيغة الكيميائية العامة لمركبات بنية البيروفسكايت هي  $\text{ABX}_3$ .

## 11-2 تعريف مركبات البيروفسكايت:

تعتبر البيروفسكايت ذات أهمية كبيرة بسبب خصائصها الكهربائية والمغناطيسية والبصرية، هذه الخصائص

حساسة لدرجة الحرارة والضغط وتغيير الطور [2] تشكل البيروفسكايت عائلة كبيرة من المواد البلورية التي

اشتق اسمها من معدن طبيعي، تيتانات الكالسيوم ( $\text{CaTiO}_3$ ) [3]، الذي اكتشف لأول مرة في عام 1831 من

قبل الجيولوجي غوستاف روز، وأطلق عليها اسم بيروفسكايت تكريماً لعالم المعادن الروسي ليف ألكسيفيتش

بيروفسكي (1712-1856) [1].

## خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت



الشكل (1.11): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم ( $\text{CaTiO}_3$ ).

تم إنتاج أول بيروفسكايت صناعي سنة 1126 من قبل (GOLDSCHIMDT) في جامعة أوسلو (النرويج)، مما أدى إلى استخدام مصطلح البيروفسكايت لوصف جميع البنيات المماثلة للمركب ( $\text{CaTiO}_3$ ) [4]، والممثلة في الصيغة الكيميائية  $\text{ABX}_3$ ، حيث A كاتيون ذات قطر ايني كبير ينتمي بشكل عام إلى سلسلة من التراب النادر أو التراب القلوي، أما B فهو كاتيون ذات قطر ايني صغير يكون بشكل

عام معدنًا انتقاليًا أو معدنًا نبيلًا [1]، X هي ذرة أكسجين في حالة الاكاسيد ولكنها قد تكون هالوجين أو نيتروجين في حالات أخرى [5]، كما يوضح الشكل الآتي:

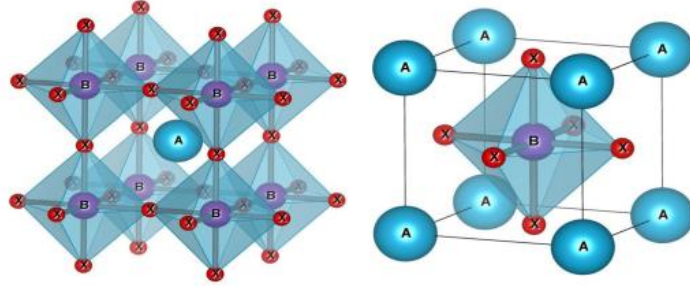
الشكل (2.11): يوضح الشكل العام لمركبات البيروفسكايت البسيطة  $\text{ABX}_3$ .

## 3-11 البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت :

## خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

بنية البيروفسكايت المثالية هي مكعب بسيط ينتمي إلى المجموعة الفضائية  $Pm\bar{3}m$  رقم (221) يتم وصفها بواسطة شبكة مكونة من كومة ثلاثية الأبعاد من ثماني الأسطح ( $BX_6$ ) مرتبطة ببعضها البعض عن طريق ربط ذرات X كما يبين الشكل (I7). فالشكل البلوري للبيروفسكايت  $ABX_3$  يحتوي على 6 ذرات [6].

حيث يتم التنسيق في الشبكة البلورية كالآتي:



الشكل (II . 3) يمثل البنية المثالية للبيروفسكايت  $ABX_3$  والتي تشكل شبكة من ثماني الوجوه ( $BX_6$ ) .

✓ الكاتيون B محاط ب 6 ذرات من الانيون X.

✓ الانيون X محاط ب 4 ذرات من الكاتيون A وذرتين من الكاتيون B.

✓ الكاتيون A محاط ب 12 ذرة من الانيون X.

اعتمادا على اختيار المنشأ، هناك طريقتان لوصف بنية البيروفسكايت ، أولا تكون ذرة A في الأصل في

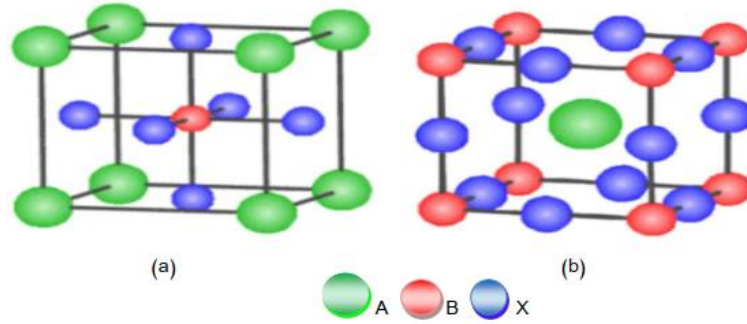
الموضع (0,0,0)، ذرات B في وسط المكعب في الموضع (1/1,2/1,2/2) و ذرات X في منتصف

كل وجه (1/1,2/0,2) كما هو موضح في الشكل (a.8) أما في الطريقة الثانية يتم تحريك الأصل

بواسطة شعاع (1/1,2/1,2/2) مما يجعل A يشغل الموضع (1/1,2/1,2/2) و B في الموضع

(0,0,0) و X في منتصف كل ضلع (1/0,0,2) كما هو موضح في الشكل (II . 4) [7].

## خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت



الشكل (4. II) بنية البيروفسكايت بطريقتيها (a) ذرات تقع A في الأصل (0,0,0)، (b) ذرات تقع B في

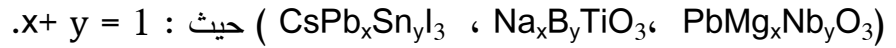
الأصل (0,0,0).

اعتمادا على احتلال الموقعين A و B يمكن تصنيف أنواع من البيروفسكايت وهي:

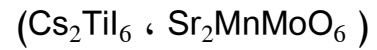
- البيروفسكايت البسيط: الذي تشغل مواقع A و B على التوالي بنوع واحد من الكاتيون مثل



- بيروفسكايت المعقد: حيث يشغل أحد الموقعين A أو B اثنين من الكاتيونات المختلفة مثل



- البيروفسكايت المزدوج: سمي مزدوج لأن حجم الشبكة هو ضعف حجم البيروفسكايت البسيط مثل



### 4-II شروط استقرار بنية البيروفسكايت:

إن اختيار الذرات الموضوعة على موقع الكاتيونات A و B في التركيب البلوري لمركبات البيروفسكايت

أمر ضروري في استقرارها، وخاصة العلاقة بين أطوال نصف قطر الأيونات A و B والأيون X

بواسطة أيونية الروابط وكذلك الاختلاف في الكهروسلبية بين الكاتيونات والانيونات التي تلعب دورا حاسما

في تحديد خصائص المواد [8] ومن هذا نجد معيارين لاستقرار بنية البيروفسكايت وهما عامل التسامح

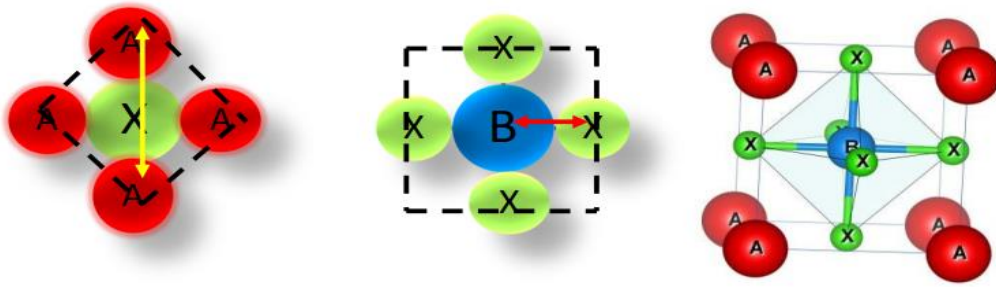
(t) و أيونية الروابط الأيونية الموجبة.

## II-4-1 عامل التسامح Facteur de tolérancet :

عامل التسامح  $t$  هو معيار يقيس استقرار وتشوه البنية البلورية [9] أو بمفهوم آخر هو مقياس الانحراف البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت، ويعبر عن التوازن بين الروابط  $(A-X)$  و  $(B-X)$  وضع في الأصل لوصف بنية البيروفسكايت من طرف مؤسس علم الكيمياء البلورية (Goldschmidt) [10.4].

والذي يعتمد في حسابه على نصف القطر الأيوني لكل من الكاتيونات  $A$  و  $B$  والأيون  $X$ . حيث طول الرابطة  $(B-X)$  هي  $\frac{a}{2}$  وطول الرابطة  $(A-X)$  هي الشكل  $(\frac{a}{\sqrt{2}})$  الشكل ( ) وهذا في حالة البنية المثالية المكعبة ومن

هنا نجد المساواة التالية :  $(A + X)/\sqrt{2} (B+X)=1$



$$2(R_A + R_X) = \sqrt{2}a \quad (c) \quad (R_B + R_X) = a/2 \quad (b) \quad (a)$$

الشكل (5.11) الحصول على التعبير عن عامل التسامح لهيكل بيروفسكايت بسيط.

(a) شبكة البيروفسكايت البسيط.

(b) منتصف الشبكة المكعبة.

(c) وجه الشبكة المكعبة.

يعطى عامل التسامح بالعلاقة الآتية:

خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1.11)$$

علما أن:

$R_A$  : نصف قطر ايوني من الكاتيون A.

$R_B$  : نصف قطر ايوني من الكاتيون B.

$R_X$  : نصف قطر ايوني من الانيون X.

يصف هذا العامل الهندسي الانحراف على مثالية البيروفسكايت، حيث تكون بنية البيروفسكايت مستقرة

في المجال  $0.75 < t < 1.06$  ، ويكون على شكل شبكة مكعبة مثالية لما  $t = 1$  وعندما تتحرك بعيدا عن هذه

القيمة يمكن أن تتعرض البنية لتشوهات مختلفة، فمثلا إذ كان عامل التسامح موجود في المجال  $0.75 < t < 0.96$

سيكون تشوه تقويمي و في المجال  $0.96 < t < 1.06$  ستكون البنية مكعبة، لذلك يمكن تمييز العديد

من المواقع وفقا لقيمة عامل التسامح كما هو موضح في الجدول (1.11) [11].

t < 0.75 ilménite	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			t > 1.06 Hexagonal
	0.75 < t < 0.96 Distorsion orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 Distorsion cubique	

جدول (1.11): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح [38].

## II-4-2 أيونية الروابط:

المعلومة الثانية التي تحدد معيار الثبات هي الأيونية في رابطة الأيونات الموجبة. يتم تحديد الطابع الأيوني لهيكل البيروفسكايت من النوع  $ABX_3$  وفقاً لمقياس باولينج [12] من الاختلاف في القدرة الكهروسلبية التي يتم الحصول عليها من خلال المعادلة:

$$\bar{\chi} = \frac{X_{A-X} + X_{B-X}}{2} \quad (2.11)$$

حيث  $X_{A-X}$  و  $X_{B-X}$  هي الاختلافات في الكهروسلبية بين الكاتيونات A و B و الأنيون X المجاور لهما هيكل البيروفسكايت يكون أكثر استقراراً عندما يكون للروابط المعنية طابع أيوني قوي [13].

## II-5-1 تصنيف مركبات البيروفسكايت:

تصنف مواد البيروفسكايت إلى عائلة الأكاسيد وعائلة الهالوجينات على أساس العنصر الذي يحتل الموقع X في الصيغة الكيميائية  $ABX_3$  لهذه المواد.

## II-5-1 عائلة الأكاسيد:

تشتمل عائلة البيروفسكايت على عدد كبير من الأكاسيد المختلفة الممثلة في الصيغة الكيميائي

$(ABO_3)$ ، حيث A و B عبارة عن كاتيونات ذات أحجام مختلفة كما ذكرنا سابقاً و O هو أنيون الأكسجين

[31]، من أجل تشكيل بنية أكسيد البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ في الكاتيونات A و B

مساوياً إلى (+6) وهذا للتعويض عن تكافؤ الأكسجين الثلاثي (-6) الذي يبقى ثابتاً، ومنه تكون الشحنة الكلية

## خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

للمركب معدومة، وتختلف حالات التكافؤ للكاتيونات A وB من بيروفسكايت إلى آخر، على سبيل المثال  $(A^{1+}B^{5+}O_3^{2-})$ ،  $(A^{2+}B^{4+}O_3^{2-})$ ،  $(A^{3+}B^{3+}O_3^{2-})$  [28].

## II-5-2 عائلة الهالوجينات:

الهالوجينات هي عناصر من الجدول الدوري وتتمثل في الفلور (F)، الكلور (Cl)، البروم (Br)، اليود (I)، فالخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر موضوع دراسات متعمقة، وهي جزء من المجموعة السابعة للجدول الدوري التي لديها تكافؤ (-1) وتتحد مع المعادن لتشكيل هاليدات [35]. حتى عام 2005، يشير مصطلح البيروفسكايت بشكل عام إلى أكاسيد فلزية لها هياكل من البيروفسكايت وتم تصنيف معظمها على أنها مواد كهربائية عازلة أو كهروضغطية. للتطبيقات الكهروضوئية [34] في حين أن بيروفسكايت الهالوجينات التي تختلف عن بيروفسكايت الأكاسيد بحقيقة أن أنيون الهالوجين تحل محل أنيونات الأكسيد  $ABX_3$ ؛  $A =$  كاتيون أحادي التكافؤ،  $B =$  كاتيون معدن ثنائي التكافؤ،  $X =$  أنيون الهالوجين)، اعتمادا على العنصر الذي يحتل الموقع A لبيروفسكايت الهالوجين يمكن تصنيف نوعين وهما:

بيروفسكايت الهالوجين الغير عضوية : هي التي يكون فيها الكاتيون A معدني مثل (Cs) .

البيروفسكايت المهجن العضوي-غير العضوي: يشكل فصيلة فرعية من هالوجينات البيروفسكايت التي يتم فيها استبدال الكاتيون A غير العضوي بجزء عضوي من النوع  $(R-NH_3)$  أو  $(NH_3-RNH_3)$  [15]. حيث تظهر بيروفسكايت الهالوجين خصائص أشباه الموصلات المرغوبة وذات فائدة كبيرة بالنسبة للتطبيقات الضوئية. يعود اكتشاف بيروفسكايت الهالوجين إلى تسعينيات القرن التاسع عشر، ففي عام 1813 أجرى (Wells) وآخرون دراسة متعمقة حول تخليق مركبات هالوجين الرصاص من محاليل تشتمل على هالوجين الرصاص وسيزيوم  $CsPbX_3$  (Cl, Br, I=X) [16] وفي سنة 1957 اكتشف الباحث الدنماركي (C.K.MOIIER) أن هياكل  $(CsPbBr_3)$  و  $(CsPbCl_3)$  لها بنية البيروفسكايت [17]. في عام 1978 قدم (Weber) أول دراسة بلورية على البيروفسكايت الرصاص. وقد أظهرت هذه الدراسات وغيرها إمكانية استخدام بيروفسكايت الهالوجين في البصريات،

## خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

وبدأ عمل (Kojima Akihiro) وآخرون في عام 2005 من خلال إظهار إمكانية استخدام هاليدات البيروفسكايت في مجال الخلايا الشمسية ذات المردود المقبول [18]، حاليا يعمل باحثون في أكثر من 1000 معهد حول العالم على تقنيات الخلايا الكهروضوئية والإلكترونيات الضوئية المتعلقة بهالوجينات البيروفسكايت، والتي أنتجت أكثر من 8000 مقالة علمية في هذا المجال [19].

## II-6 التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت:

تلعب البيروفسكايت دورا مهما في تكنولوجيا الصناعة، يتم استخدامها في المكثفات وذاكرات [20] وأجهزة الميكروويف [21] الترانزيستور [22] الثنائيات الباعثة لضوء والكاشف الضوئي [23] وتستخدم في المجال الطبي مثل الفلوروبيروفسكايت التي تستخدم في قياس الجرعة أثناء العلاج الإشعاعي والتي يمكن استخدامها أيضا في تصنيع لوحات التصوير الشعاعي للأشعة السينية [24] ولها المزيد من التطبيقات في السيراميك الشفاف [25] والخلايا الكهروضوئية [26] وخلايا الوقود [27] وهي فائقة التوصيل في درجات حرارة عالية نسبيا [28] وتغير مقاومتها الكهربائية فجأة عند وضعها في مجال مغناطيسي [29]. وللبيروفسكايت إمكانية استخدام عالمية تقريبا لأنه من الممكن تغيير خصائصه ضمن حدود واسعة جدا لهذا السبب أطلق عليها اسم «بيروفسكايت الحبراء الكيميائية» [30].

## II-7 مركب $KCdBr_3$ :

أظهرت في السنوات الأخيرة، بلورات البيروفسكايت غير العضوية  $(x=Cl, Br, I)KCdBr_3$  ذات معامل امتصاص عالي، كفاءة تحويل كهروضوئية عالية [31]، فجوة نطاق قابلة للتعديل [32] كمية عالية من اللعان الضوئي [33] كما أظهرت العديد من التطبيقات في مجالات أجهزة أشباه الموصلات مثل الخلايا الشمسية والثنائيات الباعثة للضوء وأجهزة الكشف الضوئي، وهو مرشح واعد بشكل خاص لمصابيح LED الحمراء الباعثة للضوء والخلايا الشمسية [35].

في هذا الفصل تم تقديم لمحة عامة عن مركبات البيروفسكايت وأهم المفاهيم المتعلقة بيها، انطلاقاً من تعريفها وبنيتها وشروط استقرارها وتصنيفاتها وأهم التطبيقات لمثل لهذه المركبات، كما خصصت الدراسة بصفة خاصة لمركب  $KCdBr_3$  والذي هو محل دراسة في الفصل الآتي.

- [1] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019
- [2] H. Benmhidi, Étude du premier Principe sur les propriétés électroniques, mécaniques et de transport des fluors pérovskites  $\text{LiXF}_3$  (X=Be, Ba, Ca, Mg, Sr), thèse de doctorat, Université Djillali Liabes. Sidi bel Abbes, 2018.
- [3] T. Laniri, Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite  $\text{AMnO}_3$  (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe, diplôme de magister, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2014.
- [4] L. Djoudi, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2016.
- [5] K. Jemli, Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay. Paris, 2016.
- [6] A. Meziani, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites  $\text{CsCdF}_3$  et  $\text{KZnF}_3$ , thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar. Annaba, 2012
- [7] F. Boumala, Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé ...., Mémoire de Master, Université M.S.B. Jijel, 2019
- [8] M. Houari, Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base

d'halogènes, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019

[9] S. Amel, Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO<sub>6</sub>, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2017

[10] V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass, N°2* (1926)

[11] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 144431

[12] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967)

[13] A. Benaïcha, synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2018

[14] Y. Yuan, Z. Xiao, B. Yang, and J. Huang, "Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices," *Journal of Materials chemistry A*, vol. 2, pp. 6027-6041, 2014

[15] M. K. Jemli, Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay. Paris, 2016

[16] H. L. Wells, "Über die Cäsium-und Kalium-Bleihalogenide," *Zeitschrift für anorganische Chemie*, vol. 3, pp. 195-210, 1893

[17] C. K. MØLLER, "Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides," *Nature*, vol. 182, p. 1436, 1958

[18] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (5)," in *Meeting Abstracts*, 2007, pp. 352-352 .

[19] A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, "Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects," *Chemical reviews*, vol. 119, pp. 3036-3103, 2019

- [20] H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem. and Phys.*, 8 (1983) 469
- [21] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12 (2009) 933
- [22] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, et al., "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>," *Science*, vol. 342, pp. 344-347, 2013
- [23] X. Che, *Étude théorique de matériaux pérovskites halogénées*, thèse de doctorat, Université de Rennes 1. Rennes, 2018.
- [24] G. Murtaza, R. Khenata, M. Khalid, and S. Naeem, "Elastic and optoelectronic properties of RbMF<sub>3</sub> (M= Zn, Cd, Hg): A mBJ density functional calculation," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 410, pp. 131-136, 2013
- [25] Ph. Courty, H. Ajoy, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology*, 7(1973) 21
- [26] A. Kunioka and Y. Sakai, *Solid-State Electronics*, 8 (1965) 961
- [27] N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563
- [28] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, 59 (2011) 1
- [29] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149 (2009) 334
- [30] A. Reller, T. Williams, *Chemistry in Britain*, 25 (1989) 1227
- [31] Kim, Hyojung, et al. "Halide perovskites for applications beyond photovoltaics." *Small Methods* 2.3 (2018): 1700310
- [32] Zhou, Hong, et al. "Vapor growth and tunable lasing of band gap engineered cesium lead halide perovskite micro/nanorods with triangular cross section." *ACS nano* 11.2(2017):1189-1195
- [33] Liu, Feng, et al. "Highly luminescent phase-stable CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dots achieving near 100% absolute photoluminescence quantum yield." *ACS nano* 11.10(2017):10373-10383

خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

[34] Wang, Chujie, Anthony SR Chesman, and Jacek J. Jasieniak. "Stabilizing the cubicperovskite phase of CsPbI 3nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid." *ChemicalCommunications*53.1(2017):232-235



## الفصل الثالث

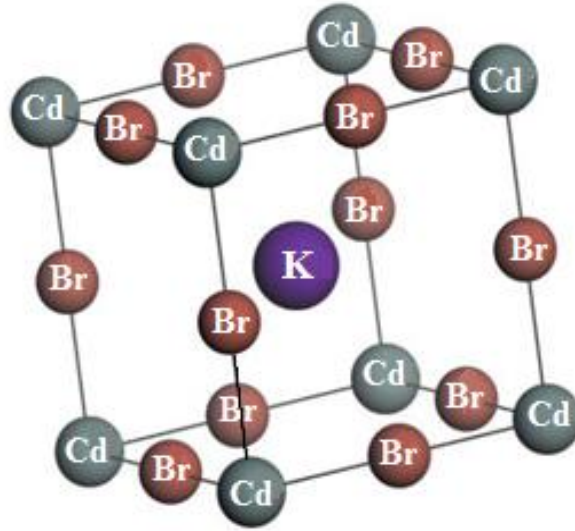
# النتائج والمناقشة



### III-1 مقدمة :

الهدف من عملنا هو دراسة الخواص البنيوية والالكترونية و الضوئية لمركبات البيروفسكايت المكعبة، وذلك عن طريق المحاكاة باستخدام برنامج (Wien2K).

المركب الذي تناولناه في دراستنا هو  $(\text{KCdBr}_3)$  يوديد رصاص السيزيوم، يتبلور هذا المركب في هيكل مكعب ينتمي إلى المجموعة الفضائية  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  رقم (221) حيث تتموضع ذرات البوتاسيوم (K) في مركز المكعب  $(0.5, 0.5, 0.5)$  وذرات الكاديوم (Cd) في رؤوس المكعب  $(0, 0, 0)$  والبروم (Br) في أنصاف أضلع المكعب  $(0, 0, 0.5)$  كما هو موضح في الشكل (1) .

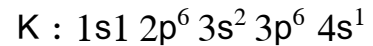


الشكل (1.III) بنية ثلاثية الأبعاد لمركب البيروفسكايت  $\text{KCdBr}_3$  .

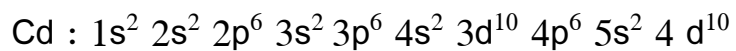
### III-2 طريقة الحساب :

تم إجراء الحسابات الحالية باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل في إطار نظرية دالية الكثافة DFT المدمجة في برنامج Wien2K . باستخدام طاقة قطع (0.0001 Ry) كما أخذ التقريب النسبي لدالة الموجة داخل كرة M.T، حيث تم اختيار انصاف اقطارها لضمان وجود كامل الالكترونات القلبية و التكافؤ داخل الكرة و منع تداخل الكرات فيما بينها من اجل تقادي أخطاء في الحساب لذا من الضروري اختيار قيم مناسبة لـ  $R_{MT}$ ، اختيارنا قيمة العزم الزاوي  $L_{max}=12$ ، وفي الأخير تم انتقاء اختباري للنقاط الخاصة  $K_{point}=3000$ ،  $R_{MT} * K_{max}=8$  وذلك حسب كل من تقريبي كثافة الموضع و التدرج المعمم وذلك باستخدام الحساب الذاتي (Self Consistent). ثم استخدامنا GGA ثم mBJ لحساب كمون تبادل\_ارتباط الذي يعالج تفاعلات الالكترونات مع أنوية الأيونات، يوصف هذا الارتباط باستخدام الكمون الكامل.

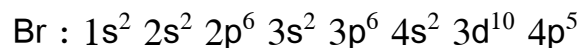
بالنسبة لعنصر البوتاسيوم التوزيع الالكتروني هو :



وتوزيع الالكتروني لعنصر الكاديوم هو :



أما توزيع الالكتروني لعنصر البروم فهو :



### III-3 الخواص البنيوية للمركب :

حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة، لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد

## النتائج والمناقشة

الأدنى للطاقة E، وكذلك حساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول B' وذلك باستخدام معادلة مرتقهان، تعطى هذه المعادلة كتالي:

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

حيث:

E(V): الطاقة الإجمالية كدالة للحجم V.

E<sub>0</sub>: الطاقة الكلية في حالة التوازن (الضغط و درجة الحرارة عند الصفر).

V<sub>0</sub>: حجم توازن الشبكة الأولية.

B: معامل الانضغاط. المعرف بالمعادلة:

$$B = V_0 \left( \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right) \quad (2-III)$$

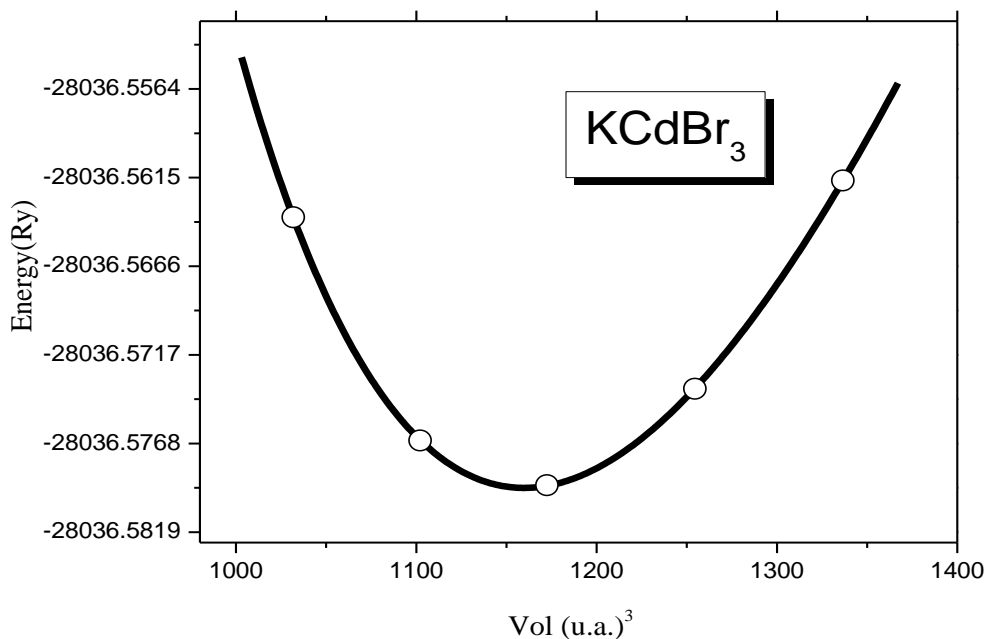
B': مشتق وحدة الانضغاط، ويتم الحصول عليه من خلال:

$$B' = \frac{\delta B}{\delta P} \quad (3 - III)$$

قمنا بحساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول B' وذلك باستخدام نفس الطريقة المستعملة في

المرجعين [6,5] يمثل الشكل (2.III) تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب K<sub>2</sub>CdBr<sub>3</sub>.

## النتائج والمناقشة



الشكل (2.III): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب  $KCdBr_3$ .

القيم المتحصل عليها لثابت الشبكة (a)، ومعامل الانضغاط (B)، والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط (B') للمركب  $KCdBr_3$ ، مدونة في جدول (1.III)، حيث تتم مقارنتها ببعض النتائج النظرية المتوفرة [4].

قيم نظرية		عملنا الحالي GGA	
[4]5.65	[4] 5.61	5.58	ثابت الشبكة ( $A^\circ$ ) $a=b=c$
[4]21.58	[4] 21.06	19.44	معامل الانضغاط B
[4]5.44	[4] 5.25	4.96	المشتقة الأولى لمعامل الانضغاط B'

الجدول (1.III): قيم ثابت الشبكة (a) و معامل الانضغاط (B) ومشتقة الأولى (B') للمركب  $KCdBr_3$ .

قيمة ثابت الشبكة (a) الذي حصلنا عليه من أجل المركب  $KCdBr_3$  هو ( $5.58A^\circ$ ) تم هذا الحساب باستعمال الكمون الكامل اعتمادا على تقريب GGA بما انه ليس لدينا معلومات سابقة عن المركب، سنقوم

## النتائج والمناقشة

بمقارنته بمركبات أخرى مشابهة له في البنية وفي الذرات المكونة للمركب وتختلف فقط في الذرة الأولى التي تنتمي إلى نفس العمود ( $\text{RbCdBr}_3$ ) و ( $\text{CsCdBr}_3$ ).

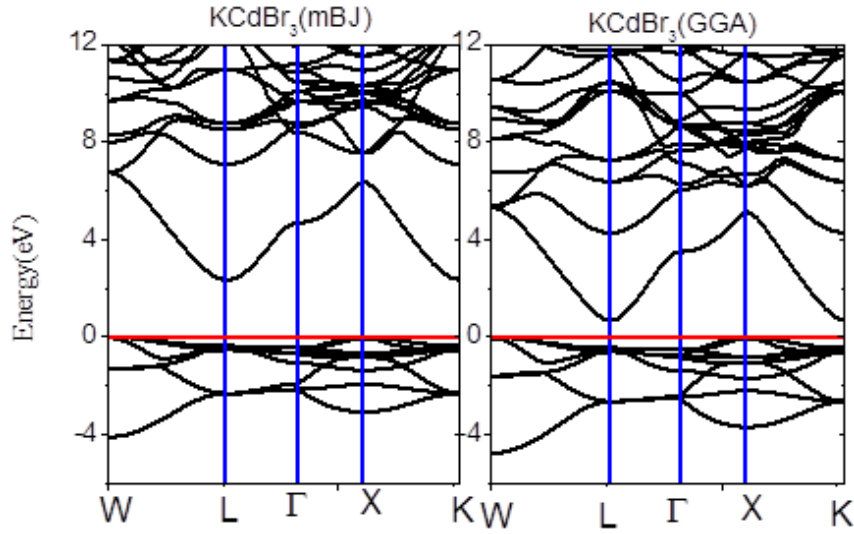
نتائجنا منطقية لأن قيمة (a) للمركب الذي أجرينا عليه الدراسة  $\text{KCdBr}_3$  أقل من قيمة ثابت الشبكة للمركبين السابقين، وهذا راجع لعدد الإلكترونات الكلي للمركبات حيث أن السحابة الإلكترونية للمركبين اللذين تمت المقارنة بينهما أكبر من السحابة الإلكترونية للمركب  $\text{KCdBr}_3$  ، المركبات الثلاثة تشترك في عدد إلكترونات التكافؤ، إذ أن هذه الأخيرة تعتمد في تحديد الخصائص. أما بالنسبة لمعامل الانضغاط ومشتقاته الأولى فإن النتائج كانت متوقعة، ذلك بسبب تواجد العناصر K و Rb و Cs في الجدول الدوري في نفس العمود وأسفل بعضها تالياً.

### 4.iii الخواص الإلكترونية للمركب $\text{KCdBr}_3$ :

دراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات تسمح بتحديد ماهية المركب سواء كان عازلاً ناقل أو نصف ناقل، تحديد الروابط بين ذراته وذلك للفهم الجيد للخصائص الفيزيائية للجسم.

### 5.iii بنية عصابة الطاقة الإلكترونية:

تعرف عصابة الطاقة على أنها تمثيل لقيم الطاقة بالنسبة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة في الشبكة المعكوسة، وللتبسيط يتم التعامل فقط مع اتجاهات التناظر الأعلى في منطقة بريليون الأولى ويمكن تعريف المانع الطاقى على أنه الفرق بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل في نقاط تناظرية محددة.



الشكل (3.III): بنية عصابة الطاقة الالكترونية للمركب ( $KCdBr_3$ ) بتطبيق تقريب (GGA) و (mBJ).

نلاحظ من خلال بنية عصابة الطاقة التي حصلنا عليها بتقريب (GGA) و (mBJ) في الشكل (3.III) وجود مانع طاقي غير مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل حيث تقع أعلى قيمة لعصابة التكافؤ في النقطة العالية التناظر  $W$  في منطقة بريليون للمركب  $KCdBr_3$ ، إذا يمكن تصنيف المركب  $KCdBr_3$  كنصف ناقل بفجوة غير مباشرة.

ومما هو متعارف عليه فان تقريب (GGA) يقلل من قيمة العصابة الممنوعة المحسوبة مقارنة بالقيمة التجريبية، لذا قمنا بالاعتماد على تقريب mBJ من اجل تصحيح قيمة المانع الطاقي، حيث نعرض نتائج العصابة الممنوعة التي وجدناها للمركب في الجدول (2.III) مع مقارنتها بالقيمة النظرية لمركبات أخرى مشابهة لها في البنية [4]، القيمة الموافقة للعصابة الممنوعة للمركب  $KCdBr_3$  تساوي (0.67eV) عند استعمالنا تقريب (GGA) و (2.34eV) عند استعمالنا تقريب (mBJ).

عند استعمال تقريب (GGA) و (mBJ) كانت قيمة عصابة الطاقة الممنوعة للمركبات الثلاثة المتقاربة، وكما هو معروف فان تقريب (mBJ) نتائجها هي الأقرب للتجربة.

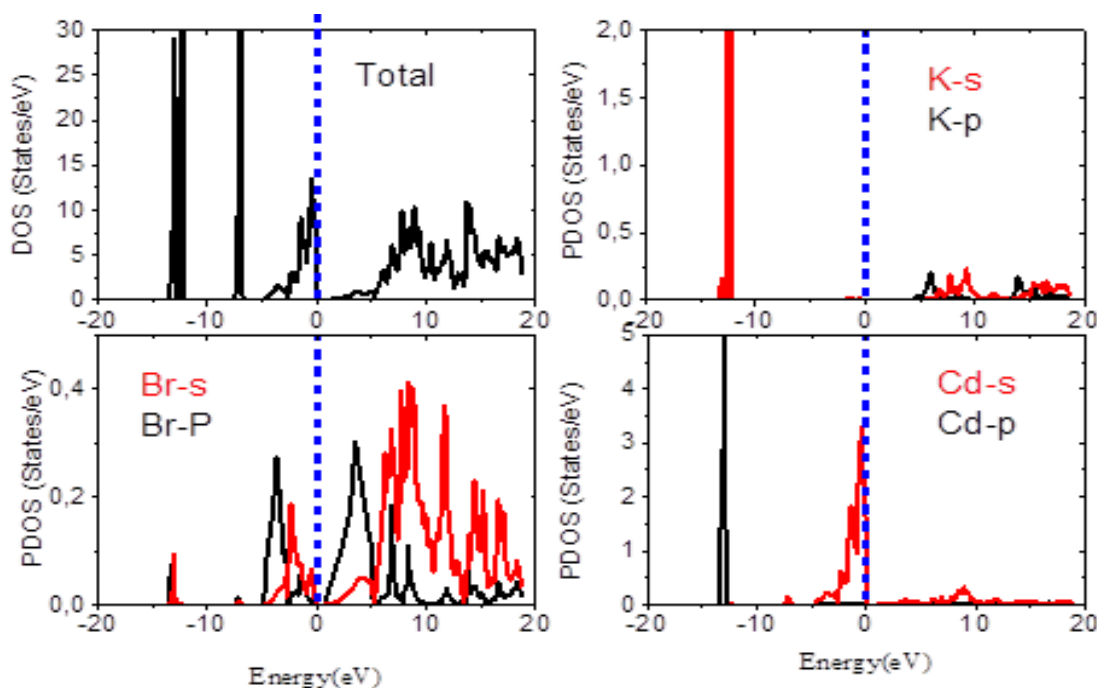
القيم النظرية		عملنا الحالي	
[4]0.56	[4]0.63	0.67	(GGA)
[4]2.10	[4]2.28	2.34	(mBJ)

الجدول (2.III): قيمة عصابة الطاقة الممنوعة للمركب  $KCdBr_3$ .

### 6.III كثافة الحالات الإلكترونية Density Of States DOS :

كثافة الإلكترون للحالات (DOS) هي واحدة من أكثر الخصائص الإلكترونية إثارة للاهتمام في فيزياء الصلبة. في الواقع، تسمح لنا حسابات الكثافة الإلكترونية للحالات بتحديد التوزيع العام للحالات كدالة للطاقة، ومعرفة الطبيعة والحالات المسؤولة عن الروابط، ونوع التهجين، لتحديد الصفة السائدة لكل منطقة ويمكنها أيضا تحديد قيمة الطاقة لفجوة نطاق أشباه الموصلات [5-6] لفهم بنية النطاق الإلكتروني للمركب بشكل أفضل، نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية والجزئية (PDOS، TDOS) الممثلة في الشكل (III.4)

للمركب  $KCdBr_3$ .



الشكل (4.III): كثافة الحالات الإلكترونية (PDOS، TDOS) للمركب  $KCdBr_3$

## النتائج والمناقشة

من خلال تمثيل كثافة الحالات يمكن ملاحظة النتائج التالية:

عصابات طاوقية تتكون من 3 مجموعات كبيرة واقعة في عصابة التكافؤ واثنان في عصابة النقل وهي

كالتالي:

- المجموعة الأولى تتمركز في حوالي (eV) 13- ناتجة عن الحالات Br-s و Cd-p.

- المجموعة الثانية هي مجموعة ناتجة من خليط للحالات Cd-s و K-p تتمركز في حوالي (eV) 7-.

- المجموعة العليا لعصابة التكافؤ من حوالي eV 5- إلى غاية مستوى فارمي  $E_F$ ، تشكلت أساسا من

الحالات s المهجنة بين الذرات Cd و Br مع توزيع ضئيل للمدارات K-s.

- بالنسبة لعصابة النقل فنلاحظ وجود منطقة وحيدة تقع في المجال الطاقوي (eV) 18-2.2 وهي

متشكلة أساسا من Br-s و Br-p، وبنسبة أقل لـ K-p و K-s وبنسبة ضئيلة لـ Cd-p و Cd-s.

### 7. III الخواص الضوئية للمركب $KCdBr_3$ :

تعتمد أهمية فيزياء الحالة الصلبة للمواد على الخواص الضوئية مثل الامتصاص، الانعكاس، الانتشار

والانبعاث [7-8].

### III . 7 . 1 . دالة العزل الكهربائي **La fonction diélectrique** :

تعتمد جميع المقاييس والخواص الضوئية على خاصية دالة العزل الكهربائي، هذه الخاصية تترجم استجابة

الكترونات المادة الصلبة للإشعاع الكهرومغناطيسي، ويمكن وصفها كدالة معقدة  $\epsilon(K, \omega)$  من الناحية

المجهرية والتي تربط شعاع الحقل الكهربائي  $\vec{E}$  والتحريض الكهربائي  $\vec{D}$  في المادة الصلبة [9، 10].

$$\vec{D}(K, \omega) = \epsilon(K, \omega) \cdot \vec{E}(K, \omega) \quad (4. III)$$

$\epsilon(\omega)$  : هي الدالة العازل المعقدة، والتي تتم كتابتها على الشكل التالي [31.32]:

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

حيث:

## النتائج والمناقشة

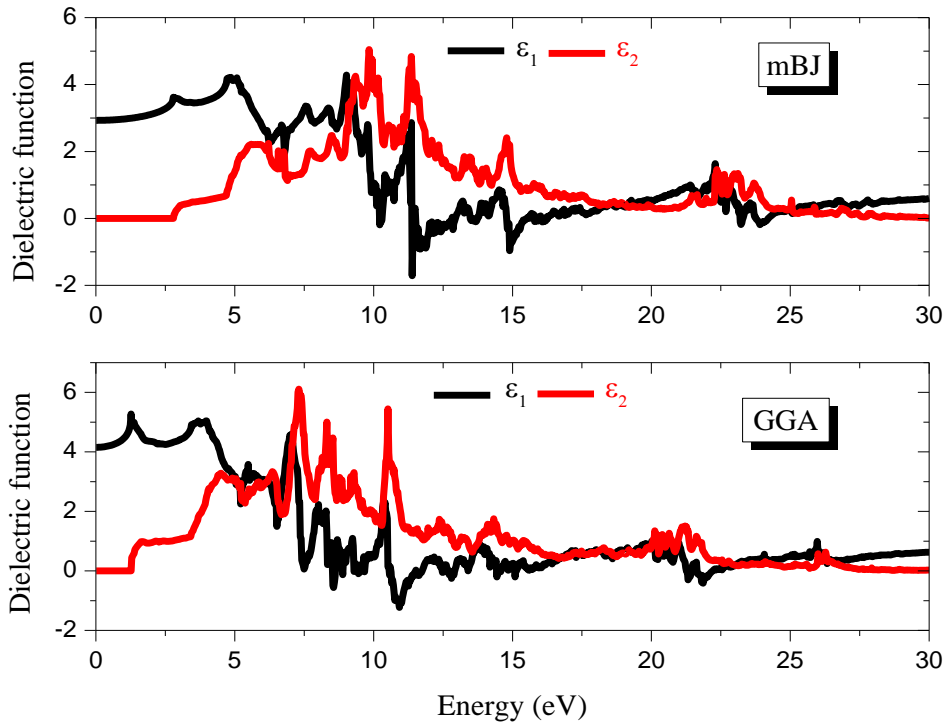
$\epsilon_1(\omega)$ : الجزء الحقيقي ويرتبط باستقطاب الوسط.

$\epsilon_2(\omega)$ : الجزء التخيلي والذي يترجم امتصاص المادة.

إن معرفة الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل يجعل من الممكن حساب الثوابت البصرية الأخرى مثل قرينة

الانكسار  $n(\omega)$  و معامل الامتصاص  $\alpha(\omega)$  [11].

الشكل (5.III) يوضح نتائج ثابت العزل لمركب  $\text{KCdBr}_3$ .



الشكل (5.III): ثابت العزل لمركب  $\text{KCdBr}_3$

يتعلق  $\epsilon_1(0)$  بالمجال الطاقوي الممنوع ويعطى بالعلاقة Penn [12]:

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad (6.III)$$

حيث:

$\hbar\omega_p$ : تمثل طاقة البلازما.

$E_g$ : تمثل فجوة الطاقة.

$$[\text{Mbj}] \varepsilon_1(0) = 2.92$$

$$[\text{GGA}] \varepsilon_1(0) = 4.14$$

أكبر قيمة لثابت العزل في جزئه الحقيقي تكون عند القيمة 4.34 eV يتزايد الجزء الحقيقي لدالة العزل ويأخذ قيم عظمى عند 4.34 eV ثم 9.20 eV ثم يبدأ بالتناقص ليصل إلى الصفر عند 11.50 eV ويأخذ القيم سالبة عند 12.82 eV، في هذا المجال يعكس المركب  $\text{KCdBr}_3$  الضوء كلياً ويسلك سلوك معدن، ونستطيع استعمالها كحاجز واقى ضد هذه الأشعة في هذا المجال الطاقوي.

الجزء التخيلي لثابت العزل  $\varepsilon_2$  يرتبط مباشرة بالبنية الطاقوية الإلكترونية ويحسب بجمع كل الانتقالات

الممكنة من الحالات المشغولة إلى الحالات غير المشغولة بالإلكترونات:

$$\text{Im}\varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |i\langle M \rangle j|^2 - (f_i(1 - f_j)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (7. \text{III})$$

يبين الشكل (III.5) العلاقة بين  $\varepsilon_2$  وطاقة الإشعاع، حيث تظهر القمم في المنحنى  $\varepsilon_2$  كمؤشر على

الانتقالات الإلكترونية بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل. عند تحليل النقطة الحرجة الأولى، نجد أن طاقة

العتبة المحسوبة بتقريب (GGA) تبلغ حوالي 1.26 eV، في حين ترتفع هذه القيمة إلى 2.79 إلكترون فولت

عند استخدام تقريب (mBJ)، وهو ما يتماشى مع قيمة فجوة الطاقة البالغة 2.34 إلكترون فولت.

يُلاحظ أن المادة تكون شفافة قبل هذه العتبة، ومع تجاوزها تبدأ عملية الامتصاص وتظهر سلسلة من القمم

المتتالية. ومن أبرز هذه القمم نجد أربعاً رئيسية عند الطاقات: 9.83 eV، 9.34 eV، 6.21 eV،

11.36 eV، قبل أن يبدأ المنحنى في الانخفاض تدريجياً مع ازدياد الطاقة، ويختفي عند الطاقات العليا عند

اعتماد تقريب (mBJ). وبالنظر إلى دقة هذا التقريب ونتائجه الأفضل مقارنةً بـ (GGA)، فسيتم اعتماده في

الحسابات المتبقية للخصائص.

### III. 7. 2. معامل الانكسار و التخامد L'indice de Réfraction et D'extinction

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v)، ( $n=c/v$ ) ويتميز بسرعة انتشار إشعاع أحادي اللون في المادة ويرتبط مباشرة بقيمة عازل المادة، وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد  $n(\omega)$  [13,14].

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \quad (8. III)$$

$n(\omega)$ : الجزء الحقيقي لمعامل الانكسار المعقد (معامل الانكسار) ويعطي بالعلاقة:

$$n(\omega) = \left( \left[ \{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)\}^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \right) / \sqrt{2} \quad (9. III)$$

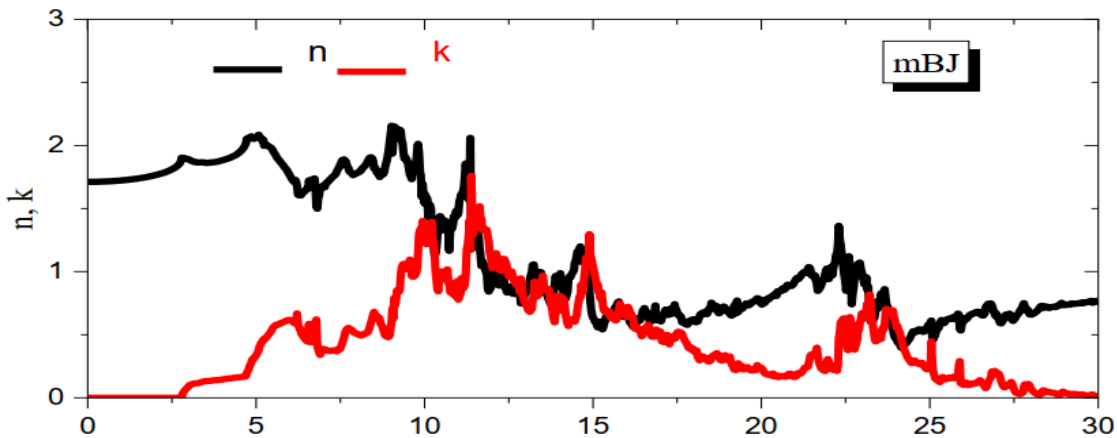
$K(\omega)$ : الجزء التخيلي لمعامل الانكسار المعقد وهو معامل الخمود ويعطي بالعلاقة:

$$K(\omega) = \left( \left[ \{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)\}^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \right) / \sqrt{2} \quad (10. III)$$

ويتم تحديد الارتباط الموجود بين دالة العزل الكهربائي ومؤشر الانكسار المعقد من خلال علاقة (Kramer-Kronig) وهي:

$$\varepsilon(\omega) = N^2 \quad (11. III)$$

نتائج معامل الانكسار لمركب البيروفسكايت  $KCdBr_3$  التي تم الحصول عليها موضحة في الشكل (6. III)



الشكل (6. III): معامل الانكسار لمركب  $KCdBr_3$

## النتائج والمناقشة

يوضح الشكل (III.6) تغير قرينة الانكسار ومعامل التخامد بدلالة الطاقة للمركب  $KCdBr_3$  ، نلاحظ أن

الجزء الحقيقي لدالة العزل يتناسب مع قرينة الانكسار، قيمة  $n(\omega)$  من أجل الترددات المنخفضة و يمكن

تقديرها على أنها الجذر التربيعي لدالة العزل عند المستوى الطاقوي المعدوم أي أن:  $n = \sqrt{\varepsilon(0)}$

$$n = \sqrt{2.92} = 1.70$$

يصل معامل التخامد إلى قيمته القصوى حيث يكون الجزء الحقيقي من دالة العزل معدوماً و توافق طاقة

مقدارها 11.38 eV

### III . 7 . 3. معامل الامتصاص Le Coefficient d'absorption

يعتبر معامل الامتصاص  $\alpha(\omega)$  وحدة رئيسية وأساسية لتقييم المواد الالكتروضوئية، يمثل جزء من الطاقة

الامتصة في وحدة من السطح فيقال انه هناك امتصاص عندما يتسبب الفوتون الممتص من طرف المادة

في قفزة الكترونية من حالة مشغولة في حزمة لتكافؤ إلى حالة فارغة من حزمة التوصيل، لذلك فان العلاقة

بين فجوة الطاقة  $E_g$  ومعامل الامتصاص  $\alpha$  هي كالاتي [17،16]:

$$\alpha = \frac{A[E-E_g]^{1/2}}{h\nu} \quad (12.III)$$

A : يمثل ثابت التناسب الذي يعتمد على كثافة الحالات المرتبطة بامتصاص الفوتون.

E : طاقة الإشعاع بـ eV.

h : ثابت بلانك.

$\nu$  : تردد الإشعاع.

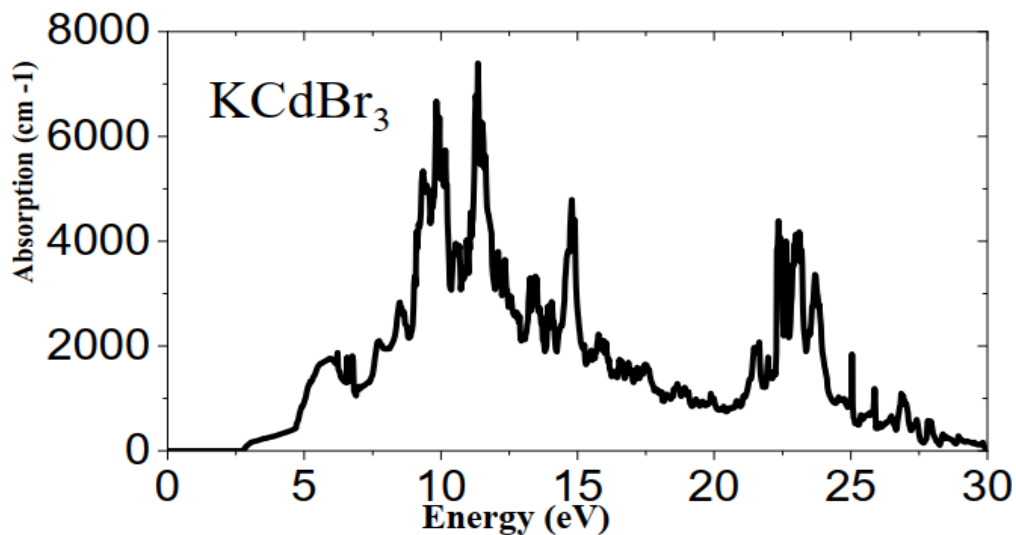
وكما ذكرنا سابقاً أن معرفة دالة العزل تمكننا من حساب معامل الامتصاص وذلك من خلال العلاقة الآتية:

$$\alpha(\omega) = 2\omega k = \sqrt{2}\omega[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{1/2} \quad (13.III)$$

## النتائج والمناقشة

نتائج عامل الامتصاص لمركب البيروفسكايت  $KCdBr_3$  التي تم الحصول عليها موضحة في

الشكل (7.III)



الشكل (7.III): معامل الامتصاص لمركب  $KCdBr_3$ .

يوضح الشكل طيف معامل الامتصاص البصري للمركب المدروس. تم حساب الأخير كدالة لطاقة الفوتونات

عند الظروف العادية من ضغط ودرجة الحرارة. يبدأ الامتصاص عند طاقة العتبة  $2.77\text{eV}$  ثم يبدأ بالتزايد

كلما زادت طاقة الفوتون، يزداد معامل الامتصاص إلى أن تبلغ القيم عند أعلى القمم:  $9.36\text{eV}$  ،

$11.36\text{eV}$  ، و  $14.78\text{ eV}$  و التي توافق أطوال الموجات على التوالي:  $126\text{ nm}$  ،  $109.1\text{nm}$  ،

$83.74\text{nm}$ ، وتوجد مجموعة من القمم الانتقالية متمركزة عند القيمة  $22.35\text{ eV}$  ما يوافق طول موجة

قدر  $55.74\text{ nm}$  أي أن الامتصاص يكون في المجال فوق البنفسجي.

### III . 8 . خصائص المرونة للمركب $KCdBr_3$ Proprietes Elastiques $KCdBr_3$

تقدم معرفة الثابت العديد من الاهتمامات لأنها تتعلق بخصائص الأساسية المختلفة للحالات للحالة الصلبة،

مثل معادلة الحالات و الاستقرار البنيوي [18]. مجموعة النتائج المتعلقة بالثوابت المرنة

( $C_{44}, C_{11}, C_{12}$ ) ومعامل الانضغاط ( $B_0$ ) ، معامل القص ( $A$ ) ، معامل القص ( $G$ ) ، معامل يونغ ( $Y$ ) ،

النسبة ( $B_0/G$ ) ومعامل بواسون ( $\nu$ ) أدرجت في الجدول (III.3).

### III . 8 . 1 . العلاقات التي تربط معاملات المرونة مع ثوابت المرونة

من أجل حساب معاملات المرونة نستعمل المعادلات الآتية انطلاقاً من ثوابت المرونة ( $C_{44}, C_{11}, C_{12}$ )

[19].

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (14-III)$$

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (15-III)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}+C_{12})} \quad (16-III)$$

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (17-III)$$

$$E = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad (18-III)$$

$$V = \frac{(3B+2G)}{2(3B+G)} \quad (19-III)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (20-III)$$

## النتائج والمناقشة

المركب	تقريب	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_p=C_{12}-C_{44}$	G	B	Y	$\nu$	A	B/G
KCdBr <sub>3</sub>	GGA	526.65	152.59	4.64		77.59	277.28	212.92	0.37	46.01	3.57

الجدول (3.III) : قيم معاملات المرونة للمركب  $KCdBr_3$  المحسوبة بتقريب (GGA)

حيث :

يمثل  $C_{11}$  مقاومة البلورة للانضغاط وحيد الاتجاه وفق الاتجاهات الأساسية، أي مقاومة الجهد المطبق على المستويات (100) وفق الاتجاهات [100].

$C_{12}$  يمثل الاجهاد الطولي في اتجاه واحد للتوتر في اتجاه اخر، ويعكس الثابت  $C_{44}$  مقاومة إجهاد القص المطبقة على المستويات (100) على طول الاتجاهات [100].

### III . 8 . 2 . الاستقرار الميكانيكي وعلاقته بمعاملات المرونة

شروط الثبات الميكانيكي اللازمة للنظام المكعب ( $C_{11} - C_{12} > 0$ )، ( $C_{44} > 0$ )،

( $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ) ويجب أن يستوفي معامل الانضغاط ( $B_0$ ) المعيار : [18]  $C_{12} < B_0 < C_{11}$ .

تم تلخيص القيم الموجودة ل  $C_{ij}$  في الجدول (3.III)، ويتم استيفاء المعايير المذكورة أعلاه ما يجعل

$KCdBr_3$  مستقرا ميكانيكيا، نلاحظ أيضا أن معامل الانضغاط المحسوب من الثوابت المرنة

بالعلاقة (14.III)، له نفس قيمة معادلة الحالة EOS لبيرش مورغان، من وجهة نظر الليونة والهشاشة، فان

نسبة ( $B_0 \setminus G$ ) التي يقدمها Pugh [20.21].

هناك قيمة حدية لنسبة ( $B_0/G$ ) تفصل بين الدونة والهشاشة. كقاعدة عامة تكون المادة هشة إذا كان

( $B_0/G$ ) أقل من 1.75 وتكون مطيلة إذا كان ( $B_0/G$ ) أكبر من 1.75. قيمة ( $B_0/G$ ) لمركب  $KCdBr_3$

هي 3.57، هذا يشير إلى أن المركب قابل للانضغاط في الطبيعة.

## النتائج والمناقشة

توفر قيمة نسبة بواسون معلومات عن خصائص وطبيعة الروابط المواد الصلبة، وقد أبلغ عنها Haines [22]، أن نسبة بواسون مقابل المواد التكافؤية لها قيمة منخفضة تبلغ 0.1 وهي أكبر من أو يساوي 0.25 للمركبات الأيونية قيمة  $\nu$  المحسوبة لمركب  $KCdBr_3$  هي 0.37 مما يؤكد الرابطة الأيونية السائدة لهذا المركب. قمنا أيضًا بحساب معامل التباين المرن (A)، إذا كانت له قيمة مساوية للواحد أو أعلى منها تشير إلى تباين الخواص وفقًا للجدول (3.III) فإن قيمة معامل التباين هي 46.01 مما يشير إلى أن المركب متباين الخواص في الطبيعة ولدينا أيضًا معامل يونغ (Y) والذي يستخدم لتوفير مقياس للصلابة في المادة الصلبة البلورية، فكلما ارتفعت قيمة معامل يونغ كانت المادة أكثر صلابة وجدنا  $Y = 212.92 \text{ GPa}$ ، لذلك يمكن أن نستنتج أن مادتنا شديدة الصلابة.

### III . 9 . خصائص النقل الكهرو حراري لمركب $KCdBr_3$

#### Les propriétés de transport thermoélectrique

يعتمد المبدأ الأساسي لتوليد الكهرباء على تحويل المادي المباشر للحرارة إلى كهرباء لهذا السبب فإن

الباحثون ملزمون بالبحث عن مواد لها خصائص كهرو حرارية (الناقلية الحرارية المنخفضة  $k$ ، الناقلية

الكهربائية العالية  $\sigma$ ، ومعامل سيبيك الجيد  $S$ ).

لحساب هذه الخصائص سنستعمل العلاقات الآتية:

$$k_{\alpha\beta}^0(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (21 - III)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (22 - III)$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{e T \sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \bar{\sigma}_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (23 - III)$$

حيث :

k : تمثل الناقلية الحرارية ( W / (m. K) )

$\sigma$  : تمثل الناقلية الكهربائية (  $\Omega^{-1}m^{-1}$  )

S : تمثل معامل سيباك (  $V.K^{-1}$  )

$\Omega$  : حجم الخلية الأساسية

$\mu$  : الكمون الكيميائي

f : دالة توزيع لفيرمي ديراك

$\epsilon$  : القيم الذاتية للطاقة

e : شحنة الالكترون

تقاس خواص المادة الكهرو حرارية بمقدار الأبعاد يسمى عامل الجدارة ZT من خلال العلاقة :

$$ZT = T \cdot S^2 \frac{\sigma}{k} \quad (20-III)$$

### III . 9 . 1 . معامل سيباك S : Coefficient de seebeck

التأثير الكهرو حراري هو عملية عامة تعتمد على ثلاثة مبادئ معروفة مثل تأثير سيبيك وتأثير بلتير

وتأثير طومسون. في هذه الدراسة، يعتبر تأثير سيبك ذا أهمية بالنسبة لنا حيث أن مشكلتنا تركز على

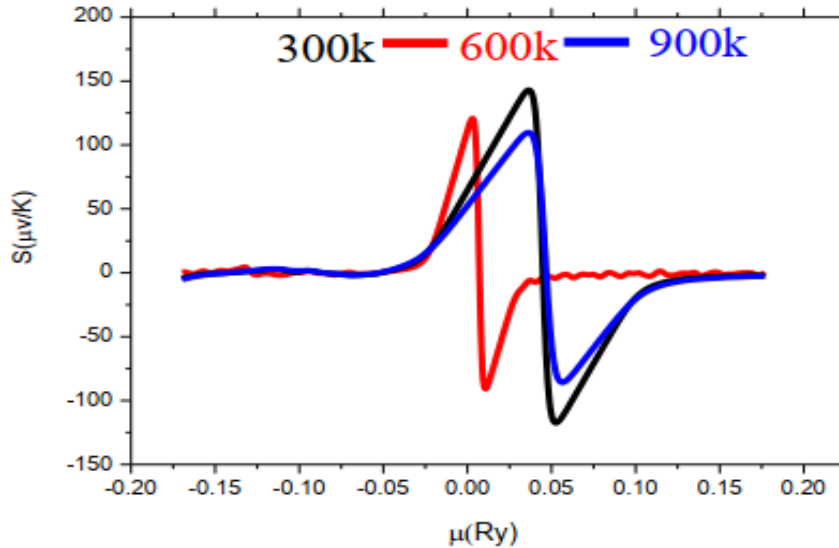
استعادة الحرارة المهذرة. يلعب تأثير سيبك و أنصاف النواقل المطعمة والبنية الطاقوية للمركب أدواراً مهمة

معاً في التحقيق الكهرو حراري في المادة الصلبة. تتأثر حركة الإلكترونات بحدثين مختلفين: الأول هو القوة

## النتائج والمناقشة

الدافعة بسبب الحقل الكهربائي الخارجي، والآخر هو بضياع الطاقة بسبب اصطدامات الإلكترون مع الفونونات وعيوب البنية. تم توضيح هذه الظاهرة من خلال معادلة النقل Boltzmann يتعامل النموذجي المفهوم في هذه العمل مع تقريب زمن الاسترخاء الثابت من أجل حل معادلة Boltzmann في عملنا نفترض أن  $\tau = 5 \times 10^{-15}$  [23].

معامل سيبك هو نسبة فرق الكمون المتولد على تغير درجة الحرارة، ويفضل استخدام المواد الكهرو حرارية ذات معاملات سيبك العالية، تم رسم وتوضيح تغيير S مع الكمون الكيميائي ودرجة الحرارة في الشكل (8. III) ومن الواضح ان S لها ذروة مرتفعة عند 300 كلفن تتخفض عند 600 و 900 كلفن على التوالي. عندما ترتفع درجة الحرارة، يحصل الإلكترون على طاقة حرارية كافية ويثار الى نطاق النقل الذي ينتج عنه انخفاض في S. ومن المعروف ان معامل العصابات في هذه المنطقة، بالانتقال الى الكميات الموجبة، تتزايد السرعة وهو ما يؤدي ارتفاع كثافة الحالات (DOS) وتركيز الناقل.



الشكل (8. III): يمثل تغير معامل سيبك لـ  $KCdBr_3$  كدالة للكمون الكيميائي عند درجات الحرارة 300K و 600K و 900K.

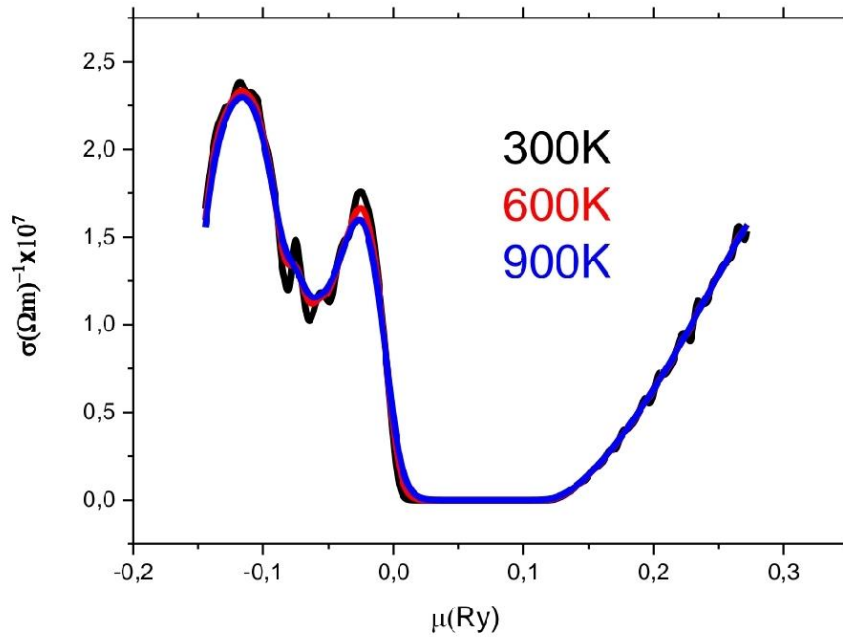
## النتائج والمناقشة

من خلال الشكل (III.8) الذي يمثل تغير معامل سيباك ل  $KCdBr_3$  كدالة للكمون الكيميائي، يمكن ملاحظة أن قيم معامل سيباك تتناقص مع زيادة درجة الحرارة. من الواضح أنه بجوار مستوى فيرمي هناك قمتين عظيمتين تمثلان لمعامل سيباك ل:  $KCdBr_3$ . يمكن ملاحظة أن هاته القيم تكون عند درجة حرارة 300 K من اجل كمون قيمته 0.036 Ry الذي يوافق  $143.37 \mu V/K$  لمعامل سيباك، وهنا يعتمد النقل على الثقوب ( نصف ناقل من نوع p ) أما القمة الثانية عند درجة حرارة 300K قدرت قيمة الكمون الكيميائي ب: 0.052 Ry ما يوافق  $117.34 \mu V/K$  لمعامل سيباك في هذه الحالة النقل يعتمد على الإلكترونات ( نصف ناقل من نوع n ).

### III . 9 . 2. الناقلية الكهربائية $\sigma$ Conductivité électrique

يوضح الشكل ( III . 9 ) ، التغير في الناقلية الكهربائية  $\sigma$  عند درجات حرارة مختلفة والكمون الكيميائي. في المجموعات الثلاث، تبدأ الناقلية الكهربائية للمركب من مجال درجة الحرارة المنخفضة بنفس الناقلية الكهربائية تقريبا، فيما يتعلق بالكمون الكيميائي السالب، تقدم  $\sigma$  قيما عظمى عند  $2.38(\Omega m)^{-1} \times 10^7$  و  $1.76 (\Omega m)^{-1} \times 10^7$  ما توافقه قيمة كمون -0.11Ry و -0.025 Ry على التوالي، والذي يرجع الى الكثافة العالية للحالات و تنخفض قيم  $\sigma$  حول صفر كمون كيميائي وتركيز النواقل وهو واضح أيضًا من المنحنيات، والسبب في ذلك يرجع إلى قلة العصابات في هذه المنطقة، بالانتقال الى الكميات الموجبة تتزايد بسرعة وهو ما يؤيد ارتفاع كثافة الحالات (DOS) وتركيز الناقل.

## النتائج والمناقشة



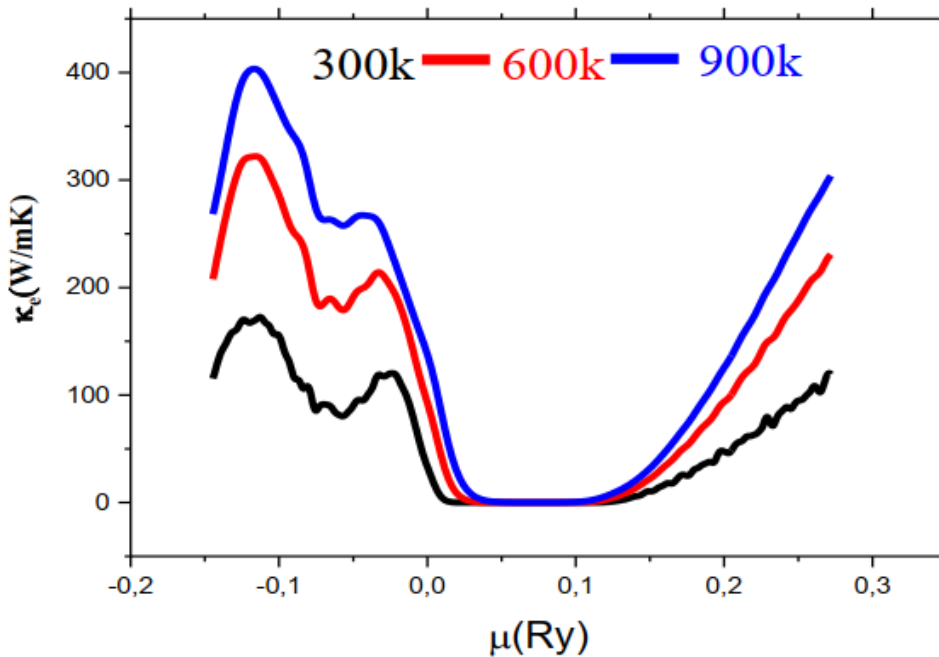
الشكل (9. III) التغير في النقلية الكهربائية  $\sigma$  للمركب  $KCdBr_3$  عند درجات

الحرارة 900K و 600K و 300K

### III. 9. 3. الناقلية الحرارية K Conductivité Thermique

لدراسة نظام نقل الإلكترون لمادة معينة، من الضروري جدًا حل معادلة نقل بولتزمان وجعلها أكثر ملاءمة لتحليل الخاصية الكهروحرارية للمادة.

يرجع سبب الناقلية الحرارية في مادة ما إلى تذبذبات الإلكترونات والفوتونات. كلا النوعين من التذبذبات يعتمدان على طبيعة المواد سواء أكانت أنصاف نواقل أو معادن في أنصاف نواقل، يحدث انتقال الحرارة بواسطة الفوتون، بينما يحدث في المعادن بسبب الإلكترونات الحرة [25]، كما في  $K = K_e + K_j$  في هذه الدراسة تم حساب  $K_e$  وإهمال انتقال الحرارة بواسطة الفوتونات تم رسم تغير النقل الحراري الإلكتروني  $K_e$  للمادة قيد الدراسة وعرضه في الشكل (10.III) من الواضح أن ارتفاع درجات الحرارة يرفع  $K_e$  مع الحد الأدنى بالقرب من الكمونات الكيميائية الصفرية، تنسب الطبيعة المتزايدة إلى الإلكترونات المثارة والثقوب. و يتضح أيضًا من الشكل أن  $\sigma$  و  $K_e$  يصوران اتجاهًا مشابهًا.

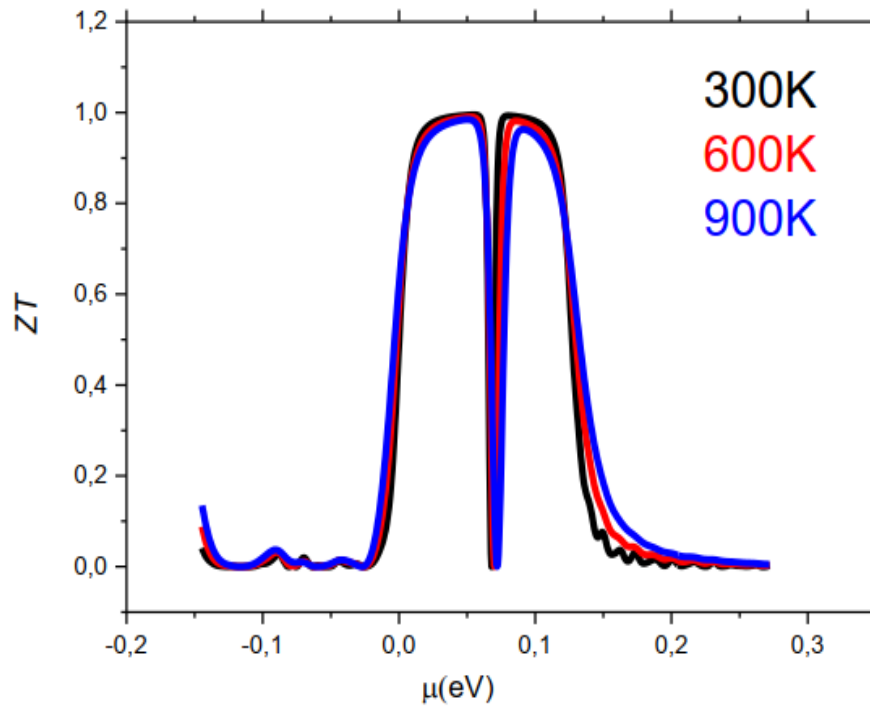


الشكل (10.III): التغير في الناقلية الحرارية  $\kappa_e$  للمركب  $KCdBr_3$

عند درجات حرارة 300K و 600K و 900 K.

### III . 9 . 4 . معامل الجدارة ZT

يمثل الشكل (11. III) تغير معامل الجدارة (ZT) لـ  $KCdBr_3$  كدالة للكمون الكيميائي، بالقرب من مستوى فيرمي وفي درجة حرارة الغرفة توجد ذروة مقابلة للقيمة الأعلى ( $z_t = 0.055$ ) ما يقابله قيمة كمون كيميائي قدر بـ  $0.055 \text{ eV}$  (نصف ناقل من نوع p) والقيمة  $0.079 \text{ eV}$  (نصف ناقل من نوع n). بما أن قيمة ZT قريبة من الواحد فإن المركب مرشحاً للاستعمالات الكهرو حرارية.



الشكل (11. III): تغير معامل الجدارة (ZT) لـ  $KCdBr_3$  كدالة للكمون الكيميائي عند درجات

حرارة 300K و 600K و 900 K

### III . 9 . 5 . الخاتمة

قمنا في هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية، بما في ذلك بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية، إضافة إلى الخصائص الضوئية مثل دالة العزل الكهربائي، معاملي الانكسار والتخامد، ومعامل الامتصاص. كما تناولنا خصائص المرونة والكهروحرارية، بما يشمل معامل سيباك، والناقلية الحرارية والكهربائية، ومعامل الجدارة الحرارية. ZT اعتمدنا في ذلك على طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكامل (FLAPW) ، والمدمجة في برنامج Wien2k ، وذلك ضمن الإطار العام لنظرية دالية الكثافة (DFT) ، باستخدام تقريبي GGA و mBJ .

تم تحديد الخصائص البنيوية عند درجة الصفر المطلق، بما في ذلك ثابت الشبكة، ومعامل الانضغاطية B، والمشتق الأول للانضغاطية بالنسبة للضغط B'، بالإضافة إلى حجم الخلية عند التوازن الموافق لأدنى طاقة ممكنة. وقد أظهرت النتائج المتحصل عليها توافقاً جيداً مع القيم المرجعية المتوفرة، سواء فيما يخص ثابت الشبكة البلورية أو معامل الانضغاطية.

## المراجع

### مراجع الفصل الثالث

- [1] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical review B* 13.12 (1976): 5188
- [2] Zerroug, S., F. Ali Sahraoui, and N. Bouarissa. "Ab initio calculations of yttrium nitride: structural and electronic properties." *Applied Physics A* 97 (2009): 345–350.
- [3] Gueddim, A., N. Bouarissa, and A. Villesuzanne. "First-principles determination of structural properties of MgO." *Physica Scripta* 80.5 (2009): 055702.
- [4] Berri, Saadi, and Nadir Bouarissa. "Ab initio study of fundamental properties of  $ACdX_3$  (AK, Rb, Cs; and X= F, Cl, Br) halide perovskite compounds." *Emergent Materials* (2023): 1–17.
- [5] BENTEBOULA, DOUNYA. "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites." (2022).
- [6] Algarni, H., et al. "Crystal structure and electronic properties of wurtzite  $MgxZn_{1-x}O$ : Ab initio study." *Results in Physics* 15 (2019): 102694.

## النتائج والمناقشة

[7] Ali, M. Ouled, and B. Amrani. "Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> Appliquée aux cellules photovoltaïques." Mémoire de Magister en physique, école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran (2010).

[8] Bouarissa, Nadir. "Pressure dependence of refractive index, dielectric constants and optical phonon frequencies of indium arsenide." *Optik* 138 (2017): 263–268

[9] Mohammed, Mr HOUARI. Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes. Diss. Université de Mascara, 2020.

[10] T. Laniri, Structures électroniques, optiques et magnétiques des composés de type Pérovskite  $AMnO_3$  (A=Ca, Sr et Ba): Etude de premier principe, mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2014, Algérie

[11] Wooten, Frederick. *Optical properties of solids*. Academic Press, 1972.

[12] Penn, David R. "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors." *Physical review* 128.5 (1962): 2093

[13] Bouarissa, N. "Energy gaps and refractive indices of  $Al_xGa_{1-x}As$ ." *Materials chemistry and physics* 72.3 (2001): 387–394

[14] Kasap, Safa O. Electronic materials and Devices. McGraw–Hill New York, 2006 .

[15] Riedl, H. R., and R. B. Schoolar. "Dispersion of the refractive index near the fundamental absorption edge in PBS." Physical Review 131.5 (1963): 2082

[16] Meglali, Omar. "Etude de L'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico–chimiques des couches minces CuXY<sub>2</sub> (X: Al, In; Y: Se, Te)." (2014).

[17] Peng, T., and J. Piprek. "Refractive index of AlGaInN alloys." Electronics Letters 32.24 (1996): 2285–2286

[18] Wallace, Duane C., and Herbert Callen. "Thermodynamics of crystals." American Journal of Physics 40.11 (1972): 1718–1719.

[19] Hill, Richard. "The elastic behaviour of a crystalline aggregate." Proceedings of the Physical Society. Section A 65.5 (1952): 349.

[20] Blundell, Stephen. Magnetism in condensed matter. OUP Oxford, 2001.

[21] Frantsevich, I.N., Voronov, F.F., Bokuta, S.A., Frantsevich, I.N.: Naukova Dumka, Kiev 60(1983)

[22] Haines, J., J. M. Leger, and G. Bocquillon. "Synthesis and design of superhard materials." Annual Review of Materials Research 31.1 (2001): 1–23.

[23] S. Berri, D. C. Gupta, N. Bouarissa, Comput. Condensed Matter 32 (2022) e00716

[24] Duan, Jiangjiang, et al. "Aqueous thermogalvanic cells with a high Seebeck coefficient for low-grade heat harvest." Nature communications 9.1 (2018): 5146.

[25] Zhang, Yanpeng, Jucai Yang, and Lin Cheng. "Probing structure, thermochemistry, electron affinity and magnetic moment of erbium-doped silicon clusters  $\text{ErSi}_n$  ( $n= 3-10$ ) and their anions with density functional theory." Journal of Cluster Science 29 (2018): 301-311.



# الخاتمة العامة





## الخاتمة العامة

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية، والكهروحرارية لمركب البيروفسكايت المكعب  $KCdBr_3$ ، وذلك بالاعتماد على منهجية دالة الكثافة (DFT) باستخدام برنامج WIEN2k، مع اعتماد تقريبي  $GGA + mBJ$ ، واستعمال كمون تام وموجة مستوية متزايدة خطياً.

أظهرت النتائج المحصل عليها أن الثوابت البنيوية المحسوبة، مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط، تتوافق جيداً مع البيانات المرجعية المتوفرة. كما بين تحليل بنية العصابة أن المركب يتميز بفجوة طاقة غير مباشرة تقدر بـ  $2.34 \text{ eV}$ ، مما يصنفه ضمن أشباه الموصلات.

تم تحديد مصادر الحالات الإلكترونية لعصابتي التكافؤ والنقل عبر تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية. كما أظهرت النتائج أن القيمة الساكنة لدالة العزل الحقيقي  $\epsilon(0)$  ومعامل الانكسار  $n(0)$  هما على التوالي  $2.92$  و  $1.70$  ويمتلك المركب طاقة امتصاص مرتفعة تبلغ  $9.84 \text{ eV}$  عند الذروة، مما يجعله واعدًا في التطبيقات الكهروضوئية.

من خلال حساب معاملات المرونة، تبيّن أن المركب مستقر ميكانيكياً، قابل للانضغاط، ذو طبيعة قاسية، وتغلب عليه الرابطة الأيونية. كما أوضحت الحسابات أن المركب يمتلك قيمة عالية لمعامل سيباك من نوع  $p$  ( $S = 143.37 \mu\text{V/K}$ ) مقارنة بالنوع  $n$  ( $S = 117.34 \mu\text{V/K}$ )، مما يعزز إمكانية استخدامه كمادة شبه ناقلة من نوع موجب.

وبالإضافة إلى ذلك، فإن الناقلية الكهربائية الجيدة، والناقلية الحرارية المنخفضة، تؤدي إلى قيمة معتبرة لمعامل الجدارة الحرارية  $ZT$ ، قريبة من الواحد، ما يؤكد كفاءته في التطبيقات الكهروحرارية.



تُعدّ هذه النتائج النظرية خطوة أولى نحو استكشاف هذا المركب تجريبياً، من خلال توفير معلومات دقيقة حول خصائصه البنيوية، الإلكترونية، الضوئية، والكهروحرارية. ونطمح في المستقبل إلى تحسين استقراره تحت تأثير درجات حرارة مختلفة، ودراسة مركبات بيروفسكايتية مزدوجة قد تفتح آفاقاً جديدة في هذا المجال

البحثي الواعد

## قائمة الأشكال

الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل	
الشكل (1.1)	مخطط لنظرية دالية الكثافة
الشكل (2.1)	شكل كمون M.T
الشكل (3.1)	بنية برنامج Wienk2K
الفصل الثاني : خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت	
الشكل (1.11)	بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم ( $\text{CaTiO}_3$ )
الشكل (2.11)	الشكل العام لمركبات البيروفسكايت البسيطة $\text{ABX}_3$
الشكل (3.11)	البنية المثالية للبيروفسكايت $\text{ABX}_3$ والتي تشكل شبكة من ثماني الوجوه ( $\text{BX}_6$ )
الشكل (4.11)	بنية البيروفسكايت بطريقتيها (a) ذرات تقع A في الأصل (0,0,0)، (b) ذرات تقع B في الأصل (0,0,0).
الشكل (5.11)	الحصول على التعبير عن عامل التسامح لهيكل بيروفسكايت بسيط
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	
الشكل (1.111)	بنية ثلاثية الأبعاد لمركب البيروفسكايت $\text{KCdBr}_3$
الشكل (2.111)	تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $\text{KCdBr}_3$
الشكل (3.111)	بنية عصابة الطاقة الإلكترونية للمركب ( $\text{KCdBr}_3$ ) بتطبيق تقريب (GGA) و (mBJ)
الشكل (4.111)	كثافة الحالات الإلكترونية (PDOS، TDOS) للمركب $\text{KCdBr}_3$
الشكل (5.111)	ثابت العزل لمركب $\text{KCdBr}_3$
الشكل (6.111)	معامل الانكسار لمركب $\text{KCdBr}_3$
الشكل (7.111)	معامل الامتصاص لمركب $\text{KCdBr}_3$
الشكل (8.111)	يمثل تغير معامل سبيك ل $\text{KCdBr}_3$ كدالة للكمون الكيميائي عند درجات الحرارة 300K و 600K و 900K
الشكل (9.111)	التغير في النقلية الكهربائية $\sigma$ للمركب $\text{KCdBr}_3$ عند درجات الحرارة



	900K و 600K و 300K	
	التغير في الناقلية الحرارية K للمركب $KCdBr_3$ عند درجات الحرارة 900K و 600K و 300K	الشكل (10. III)
	تغير معامل الجدارة (ZT) كدالة للكمون الكيميائي عند درجات الحرارة 900K و 600K و 300K	الشكل (11. III)



## قائمة الجداول

الفصل الثاني : خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت	
الجدول (1. II)	تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	
الجدول (1. III)	قيم ثابت الشبكة (a) و معامل الانضغاط (B) ومشتقة الأولى (B') للمركب $KCdBr_3$
الجدول (2. III)	قيمة عصابة الطاقة الممنوعة للمركب $KCdBr_3$
الجدول (3. III)	قيم معاملات المرونة للمركب $KCdBr_3$ المحسوبة بتقريب (GGA)

## ملخص:

تتناول هذه الدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية، المرورية، والكهروحرارية لمركب البيروفسكايت المكعب  $\text{KCdBr}_3$ . يهدف هذا العمل إلى دراسة بعض خصائص هذا المركب من أجل تقييم مدى إمكانية توظيفه في التطبيقات الإلكترونية، الكهروضوئية، والكهروحرارية. تم اعتماد طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل، في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT)، باستخدام برنامج Wien2k، مع الاعتماد على تقريبي GGA و mBJ أظهرت النتائج توافقاً جيداً مع المعطيات المرجعية، كما كشفت الحسابات البنيوية عن استقرار المركب. أظهر التحليل الإلكتروني أن المركب يُعد شبه موصل بفجوة طاقة غير مباشرة تقدر بـ  $2.34 \text{ eV}$ ، كما أظهرت الخصائص الضوئية وجود معامل امتصاص مرتفع يقارب  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  و تشير هذه النتائج إلى أن المركب المدروس يمتلك خصائص واعدة تؤهله للاستخدام في التطبيقات الكهروضوئية والكهروحرارية.

## Résumé:

Cette étude porte sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermoélectriques du composé pérovskite cubique  $\text{KCdBr}_3$ . L'objectif de ce travail est d'examiner certaines propriétés de ce matériau afin d'évaluer son potentiel pour des applications électroniques, optoélectroniques et thermoélectriques.



La méthode des ondes planes augmentées linéairement avec potentiel complet a été adoptée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant le programme **Wien2k** avec les approximations **GGA** et **mBJ**. Les résultats obtenus montrent une bonne concordance avec les données de référence, et les calculs structuraux confirment la stabilité du composé.

L'analyse électronique révèle que le matériau est un semi-conducteur avec une bande interdite indirecte de **2,34 eV**. Par ailleurs, les propriétés optiques indiquent un coefficient d'absorption élevé, avoisinant  **$10^4 \text{ cm}^{-1}$** . Ces résultats suggèrent que le composé étudié possède des caractéristiques prometteuses pour les applications optoélectroniques et thermoélectriques.

### **Abstract:**

This study focuses on the structural, electronic, optical, elastic, and thermoelectric properties of the cubic perovskite compound **KCdBr<sub>3</sub>**. The objective of this work is to investigate some of the material's properties in order to evaluate its potential for use in electronic, optoelectronic, and thermoelectric applications.

The full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method was employed within the framework of Density Functional Theory (DFT), using the



---

**Wien2k** software, with the **GGA** and **mBJ** approximations. The obtained results show good agreement with reference data, and the structural calculations confirm the stability of the compound.

Electronic analysis reveals that the material is a semiconductor with an indirect band gap of **2.34 eV**. Additionally, the optical properties indicate a high absorption coefficient, close to  **$10^4 \text{ cm}^{-1}$** . These findings suggest that the studied compound possesses promising characteristics for optoelectronic and thermoelectric applications.