

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

ميدان: علم ———— يوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء تطبيقية



كلية: العلم ———— يوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: Ph/APP/10/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: خطاب عبد الرحمن

تحت عنوان

مساهمة في دراسة الخصائص الالكترونية والضوئية لمركبات
البيروفسكايت ABX_3

تمت المناقشة يوم: / / 2023/ أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	اسم ولقب الأستاذ: إبرير ميلود
مشرفا و مقررا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	اسم ولقب الأستاذ: بري السعدي
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	اسم ولقب الأستاذ(ة): مقاق نفيسة

السنة الجامعية: 2023/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ (1) الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ (2) مَلِكِ يَوْمِ الدِّينِ (3)

إِيَّاكَ نَعْبُدُ وَإِيَّاكَ نَسْتَعِينُ (4) اِهْدِنَا

الصِّرَاطَ الْمُسْتَقِيمَ (5) صِرَاطَ الَّذِينَ أَنْعَمْتَ عَلَيْهِمْ (6) غَيْرِ الْمَغْضُوبِ

عَلَيْهِمْ وَلَا الضَّالِّينَ (7)

اللهم صل على محمد و على آل محمد كما صليت على إبراهيم و
على آل إبراهيم وبارك على محمد و على آل محمد كما باركت على
إبراهيم و على آل إبراهيم في العالمين إنك حميد مجيد.

تَشْكُرُ

نحمد الله عزّ وجلّ على توفيقه واجتيازنا للصعاب , حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه , وكما يعلم الكثير أن العلوم في مختلف التخصصات هي مثبتة للدين وتقود إلى الخالق سبحانه , لأنها تتناغم مع آياته وسر الوجود والأسرار التي بثها في الكون, والمزيد من التنقيب والاكتشافات المتبوعة بتسميات (مصطلحات) جديدة, لقوله تعالى في سورة البقرة: « قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا ۗ إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ (32) قَالَ يَا آدَمُ أَنْبِئْهُمْ بِأَسْمَائِهِمْ ۗ فَلَمَّا أَنْبَأَهُمْ بِأَسْمَائِهِمْ قَالَ أَلَمْ أَقُلْ لَكُمْ إِنِّي أَعْلَمُ غَيْبَ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ وَأَعْلَمُ مَا تُبْدُونَ وَمَا كُنْتُمْ تَكْتُمُونَ (33) » .

أتقدم بجزيل الشكر إلى الأستاذ الفاضل بري السعدي , الذي لم يبخل علينا بتوجيهاته الهامة ومساعدته لنا في هذا المشوار .

كما أتوجه بهذا الشكر إلى الأستاذ المحترم إبرير ميلود , الذي فتح أبواب مكتبه وقلبه لنا دون أي مشقة , للإجابة عن انشغالاتنا وحيرتنا العلمية , فجزاه الله كل الخير. أشكر اللجنة الموقرة على ما قدمته وتقدمه من توجيهات ونصائح خادمة للعملية التعليمية والبحث العلمي الجامعي , حفظهم الله وجعل ما يقدمونه في ميزان أعمالهم. أتقدم من هذا المنبر بالشكر الجزيل إلى كل أساتذة الفيزياء التطبيقية بجامعة محمد بوضياف – المسيلة , الذين إتقينا بهم واستفدنا منهم علما أو نصيحة , لأننا لم نجد منهم إلا الاحترام والتقدير والرقي , حفظهم الله وأسعدهم في الدارين.

أشكر الحضور على مجيئهم , إنما يعبر عن محبتهم لنا وللعلم , حفظهم الله ورفع من شأنهم في الدارين.

في الأخير أتوجه بهذا الشكر إلى كل من ساعدنا من قريب أو بعيد , ولو بكلمة طيبة ساهمت بانعاشنا وتحفيزنا , ومن ثمّ المضي قدما في مواصلة المشوار.

الطالب: خطاب عبد الرحمن

إهداء

حرصنا في هذا العمل المتواضع أن يكون إخراج هذه المذكرة باللغة العربية، وباعتبار أنها ستكون في المكتبة يوما ما ، لذا اغتئنا فرصة إهداء هذا المنجز إلى كل محب للعربية ويود تمكينها في مختلف التخصصات العلمية ، كما أتمنى أن يكون المحتوى مفيدا للقارئ الكريم.

أهدي هذا العمل قبل كل شيء للوالدين الكريمين ، وجعل الله كل منفعة مرجوة منه في ميزان أعمالهما.

إلى الزوجة الكريمة والأبناء(نسرين ، المهدي ، نور الهدى ، لجين) ، وللعائلة الكبيرة صغيرا وكبيرا دون استثناء .

إلى المرحوم أخي الكبير عبد الحق رحمه الله وغفر له وأسكنه فسيح جنانه ، وجعل الله كل منفعة مرجوة من هذا العمل في ميزان أعماله.

إلى كل الأحبة ومن أحبنا وأحببناه ومن تلقينا منه علما أو نصيحة ، ومن ساعدنا على رأسهم الأستاذ والأخ المحترم بوقرة عبد الرحمن ، وإلى الأستاذ القدير لعطي احمدية وإلى الرجل الطيب عمي رشيد صاحب حظيرة السيارات .

أهدي هذا العمل المتواضع إلى زملائي وزميلاتي الطلبة في قسم الفيزياء التطبيقية جامعة محمد بوضياف - المسيلة ، وإلى زملاء وزميلات العمل في مدرسة الشهداء بمدينة المسيلة.

الفهرس

1	المقدمة العامة:
3	مراجع المقدمة العامة
	الفصل الأول: مركبات البيروفسكايت
4	1-I- المقدمة
4	2-I- ما البيروفسكايت؟
4	3-I - بنية البيروفسكايت
5	4-I-أنواع البروفسكايت
5	5-I-تصنيف مركبات البيروفسكايت
6	6-I- الشروط التي تتحكم في استقرار بنية البيروفسكايت
6	6-I-1 معامل التحمل أو التسامح(t)
7	6-I-2 أيونية الروابط
8	7-I-تطبيقات البيروفسكايت
8	8-I- خاتمة
9	مراجع الفصل الأول
	الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة (DFT)
11	1-II- مقدمة
11	2-II- معادلة شرودينغر
14	3-II- تقريب بورن -أوبنهايمر (Born – Oppenheimer)
14	4-II- تقريب هارتري (Hartree)
15	5-II- تقريب هارتري – فوك
16	6-II- نظرية دالية الكثافة
17	6-II-1- نظرية توماس –فيرمي
18	6-II-2- نظرية هوهنبرغ- كوهن Hohenberg-Kohn
18	6-II-2-1- النظرية الأولى
19	6-II-2-2- النظرية الثانية
19	7-II- معادلة كوهن – شام

22.....	Local Density Approximation:LDA	1-7-II
23.....	LSDA	2-7-II
23.....	GGA(Generalized Gradient Approximation)	3-7-II
24.....	Johnson -Becke	4-7-II
25.....	مراجع الفصل الثاني	
..... الفصل الثالث: الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW		
28.....	مقدمة	1-III
28.....	طريقة الأمواج المستوية المتزايدة: (PAW)	2-III
30.....	طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل	3-III
31.....	برنامج Wien2k	4-III
31.....	1- برنامج الإعداد	1-4-III
31.....	1-1- برنامج حساب البعد nn	1-1-4-III
31.....	2-1- برنامج المجموعة الفضائية (SGROUP)	2-1-4-III
32.....	3-1- برنامج التناظر (SYMMETRY)	3-1-4-III
32.....	4-1- برنامج LSTART	4-1-4-III
32.....	5-1- برنامج KGEN	5-1-4-III
32.....	6-1- برنامج DSTART	6-1-4-III
32.....	7-1- حساب مجال الاتساق الذاتي SCF في برنامج Wien2K	7-1-4-III
32.....	2- بنية البرنامج Wien2k	2-4-III
34.....	مراجع الفصل الثالث	
..... الفصل الرابع: النتائج والمناقشة		
35.....	1-مقدمة	1-IV
35.....	2- تفاصيل الحساب	2-IV
36.....	3- الخصائص البنيوية للمركبين	3-IV
39.....	4- معاملات المرونة	4-IV
42.....	5- الخصائص الإلكترونية	5-IV
43.....	1- بنية عصابات الطاقة	1-5-IV
44.....	2- كثافة الحالات الإلكترونية	2-5-IV
45.....	6- الخواص الضوئية للمركبين	6-IV

45.....	1-6-IV -دالة ثابت العزل
47.....	2-6-IV -قرينة الانكسار
49.....	مراجع الفصل الرابع
51.....	الخاتمة العامة
.....	قائمة الأشكال
.....	قائمة الجداول
.....	الملخص

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

عند دراسة خواص المواد , فإن علومها تُعد أهم ملجأ , يمكن أن يأخذ منه الباحث أو يثريه بالمزيد من الأبحاث , بموجبها يتم التنقيب عن مواد ذات خصائص جديدة , ومن ثم المساهمة في إحداث التطور العلمي والتكنولوجي , آخذين بعين الاعتبار الجودة وفعاليتها واحتياجات التطبيقات الصناعية بأقل تكلفة , فمن أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة : الكثافة , الناقلية , نقطة الانصهار أو الغليان , الليونة , الصلابة , استقرار المواد ...

هنا في دراستنا مهتمون بأشباه الموصلات , نظرا لتوجيه الأبحاث الخادمة لمتطلبات الصناعية ومساعي تحسين المواد , على سبيل المثال مركبات البيروفسكايت التي يعول عليها خاصة في الألواح الشمسية , حيث لوحظ أن استخدامها قد زاد من مردود الخلايا الشمسية , وفي الرفع من كفاءة تحويل الطاقة , التي تتجاوز حاليا 23 % . [2,1]

للأمر علاقة أيضا بطبيعة فجوة الطاقة لمعظم هذه المواد , وإمكانية الحصول على مواد مصنعة , ذات خواص فيزيائية وكيميائية مفيدة ومستجيبة للأغراض المراد الوصول إليها صناعيا بأقل تكلفة.

سُميت مركبات البيروفسكايت بهذا الاسم تيمنا بعالم الفلزات الروسي ليف بيروفسكي [3] في علم التعدين الذي اكتشفها أول مرة في صيغتها الطبيعية الحقيقية $CaTiO_3$, بعدها تم توسيع التسمية لتشمل عائلة أكاسيد البروفسكايت ذات الصيغة ABO_3 , حيث يمثل A: كاتيون له شحنة موجبة و B كاتيون هو الآخر شحنته موجبة , ثم توسعت التسمية أكثر لتشمل عائلة كبيرة تدعى الهاليد ذات الصيغة العامة ABX_3 ؛ فيها يحتل أيونات الهاليد محل أنيون الأكسيد .

ساهمت هذه المركبات إلى حد كبير في إظهار جملة من الخصائص لأشباه الموصلات , التي يمكن توظيفها في التطبيقات الكهروضوئية , كما أتاحت المزيد من البدائل وفي ورفع الرصيد النوعي والعدي لأشباه الموصلات , ومن ثم إمكانيات كبيرة وواعدة في الحصول على تحديثات وتحسينات للمواد في مجال التصنيع , خاصة في الطاقة المتجددة النظيفة التي أصبحت من متطلبات العصر وتحدياته.

من بين مركبات الهاليدية سندرس الخصائص الفيزيائية والبنوية والالكترونية والضوئية للمركبين $CsCdF_3$ و $RbCdF_3$, باستخدام البرنامج في إطار الحسابات الكوانتية والحلول التقريبية لمعادلة شرودنغر [4].

ساهمت الحسابات الكوانتية في منح معلومات ذات دقة عالية عن المواد مقارنة بالنتائج التجريبية , وذلك باستخدام المحاكاة العددية , فأصبح يعمل بها في مختلف الأبحاث الفيزيائية المهمة بإيجاد مواد مركبة جديدة ذات جودة وكفاءة وتكلفة أقل , وذلك من أجل تلبية حاجيات التطبيقات الصناعية وتحدياتها الراهنة , إذ أن لمعرفة خواص المادة الفيزيائية يتطلب أيضا معرفة بنيتها البلورية والالكترونية وخصائص الذرات والجزيئات وتفاعلات مكوناتها وسلوك المادة ... , وأن هذه الحسابات العددية والتقريبية تستند أساسا على

ميكانيك الكم , الذي يهتم بدراسة خواص المادة عن طريق معادلة شرودينغر , حيث كان تطبيقها بالنسبة لذرة الهيدروجين دقيقا , أما بالنسبة للجزيئات والذرات الأخرى حلها يكون معقدا , لذا لجأ العلماء إلى تطوير طرق حلها بما فيها الأنظمة المعقدة , من أجل ذلك يتم استخدام طرق تقريبية مختلفة تتطلب استخدام الحاسوب , ففي عملنا اخترنا البرنامج الحسابي Wien2k [5] , ومن بين هذه الطرق نظرية دالية الكثافة [6,7] وطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل. [8]

وعليه قسمنا دراستنا على أربعة فصول كالآتي:

الفصل الأول:

تناولنا الجانب النظري ؛ حيث يتم التعرف على مركبات البيروفسكايت , وبنيتها وتصنيفها وشروط استقرارها , وأيضا أهم التطبيقات... .

الفصل الثاني:

يتناول الأساليب والطرق التقريبية المختلفة لحل معادلة شرودينغر , كتقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارتر-فوك , وأيضا نظرية دالية الكثافة ...

الفصل الثالث:

يتناول طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل , كما سنتعرف على البرنامج الحسابي Wien2k .

الفصل الرابع:

فيه يتم عرض مختلف النتائج المتحصل عليها المتمثلة في الخواص البنيوية والفيزيائية والضوئية , ثم قمنا بتحليلها وتفسيرها ومقارنتها ببعض الأعمال النظرية والتجريبية المتوفرة.

في الأخير قدمنا خاتمة عامة حول النتائج المتحصل عليها والآفاق المستقبلية لمركبات البيروفسكايت.

مراجع المقدمة العامة

- [1] F. Igbari, Z. K. Wang, and L. S. Liao, "Progress of Lead-Free Halide Double Perovskites," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, p. 1803150, 2019.
- [2] 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.
- [3] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*. Vol. 13. (2010). 385-394.
- [4] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79.(1926). 361.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, (2001).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136.(1964). 684.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140.(1965). 1133.
- [8] G.K.H. Madsen, D. Kvasnika, J. Laitz, Wien 2K An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties Karlheinz Schwarz, techn Universität. Wien. Austria, 2001 ,3-9501031-1-2.

الفصل الأول:

مركبات البيروفسكايت

I-1- المقدمة:

البيروفسكايت من المركبات التي لاقى اهتماما واسعا من قبل الباحثين من خلال خصائصها المميزة التي تختلف من مركب لآخر، في هذا الفصل سوف نتطرق إلى هذه المركبات بالتعرف على بنيتها وخصائصها وتطبيقاتها وما يميزها عن المركبات الأخرى والشروط التي تساعد في أن يكون هيكلها مستقر.

I-2- ما البيروفسكايت؟

تم استخدام اسم مركب البيروفسكايت بعد ظهوره لأول مرة عام 1839م في جبال الأورال الروسية من طرف العالم الفيزيائي RUSTAVROSE والذي تتشارك بنفس الصيغة العامة لمركب تيتانات الكالسيوم (أكسيد تيتانات الكالسيوم) $CaTiO_3$ [1] كما هو موضح في الشكل (I-1) ، حيث سميت بهذا الاسم تيمنا بعالم الفلزات الروسي ليف بيروفسكي [2] ، حيث تم اكتشاف أول بيروفسكايت صناعي سنة 1926م من طرف GOLDSCHMOT جامعة أوصلو بالنرويج [3]، كما تم تحديد البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت لأول مرة عام 1945م بدراسة بلورة $BaTiO_3$ بواسطة بيانات الأشعة السينية من طرف عالم البلورات الأيرلندي Megaw . [4]



الشكل (I-1): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$.

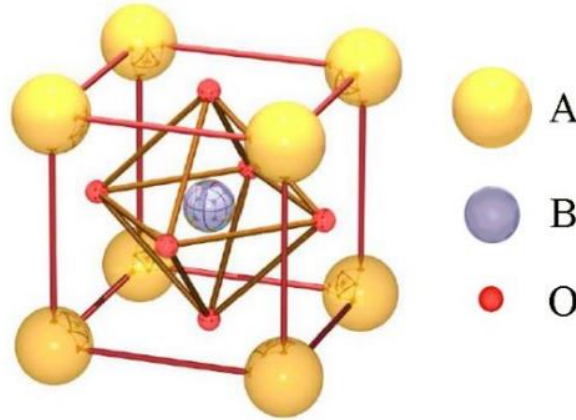
I-3- بنية البيروفسكايت:

تم وصف هيكل مركبات أكسيد البيروفسكايت ببنية بلورية مكعبة أو شبه مكعبة ، تنتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ ذات الرقم (221) ، والصيغة الكيميائية العامة المعروفة بـ ABO_3 ، حيث يتم ربط الذرة A باثني عشرة ذرة من O ، ويتم ربط الذرة B بستة ذرات من O لتشكيل ثماني السطوح (BO_6) ، كما هو موضح في الشكل (I-2) ، فالشكل البلوري للبيروفسكايت يحتوي على 5 ذرات . [5]

A: أيونات معدنية موجبة وهي من العناصر القلوية أو الترابية ذات حجم كبير نسبيا .

B : أيونات معدنية وهي عناصر انتقالية لها درجات أكسدة مختلفة (ثلاثية أو رباعية أو خماسية) ذات حجم صغير .

O: ذرات الأكسجين.



الشكل (2-I): خلية الوحدة لنظام البيروفسكايت المثالي ABO_3 . [6]

توجد طريقتين لوصف بنية البيروفسكايت هما :

1- تتواجد ذرات A في الموضع ذو الإحداثيات $(0,0,0)$, أما الذرات B فيكون تواجدها في وسط المكعب بالإحداثيات $(1/2,1/2,1/2)$ والذرات O تتواجد في منتصف الأوجه بإحداثيات $(1/2,1/2,0)$, كما هو موضح في الشكل (2-I)

2- عند تحريك الأصل بواسطة شعاع $(1/2,1/2,1/2)$, يحدث التبادل بين A و B ؛ أي تحتل A الموضع $(1/2,1/2,1/2)$, و B الموضع $(0,0,0)$, أما O تشغل الموضع $(0,0,1/2)$ في منتصف الأضلاع . [7]

I-4-أنواع البروفسكايت:

هما نوعان رئيسيان [8]:

بيروفسكايت بسيط: الذي تشغل مواقعه بنوع واحد من الكاتيون مثل $(CaTiO_3, KMgF_3, CsPbI_3)$,

بيروفسكايت معقد: يشغل كل من الموقعين A أو B اثنين من الكاتيونات المختلفة مثل:



حيث:

$$x + y = 1$$

(1-I)

I-5-تصنيف مركبات البيروفسكايت:

تصنف مركبات البيروفسكايت ABX_3 إلى عائلة الأكاسيد وعائلة الهالوجينات على أساس نوع العنصر المتواجد في الموقع X :

- عائلة الأكاسيد: هي مركبات البيروفسكايت تحتوي على عدد كبير من الأكاسيد, ذات الصيغة ABO_3 .

- عائلة الهالوجينات: تمثل عناصر العمود السابع للمجموعة A من الجدول الدوري (الفلور F ، الكلور Cl ، البروم Br ، اليود I) . [9]

I-6- الشروط التي تتحكم في استقرار بنية البيروفسكايت:

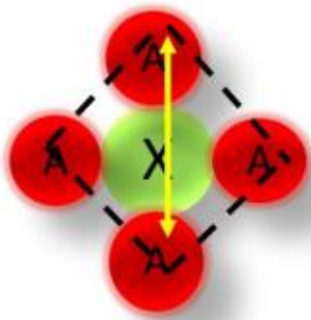
أظهر الباحثون أن تعزيز استقرار بنية البيروفسكايت على المدى الطويل , يتم عن طريق توسيع قائمة المكونات العضوية لها ، ومن أجل هذا الاستقرار يجب علينا الاختيار الأنسب للذرات المتواجدة في موقع الكاتيونات A و B في تركيبها البلوري ، إضافة إلى هذا علاقة أنصاف أقطار الكاتيونات A و B مع الأنيون X بواسطة أيونية الروابط وكذلك عدم التوافق في الكهروسلبية للكاتيونات مع الأنيونات التي لها دور أساسيا في التعزيز من خصائص المواد ، من هنا نستنتج وجود معيارين يتحكمان في استقرار هذه البنية وهما عامل التسامح (t) وأيونية الروابط الأيونية الموجية .

I-6-1 معامل التحمل أو التسامح (t):

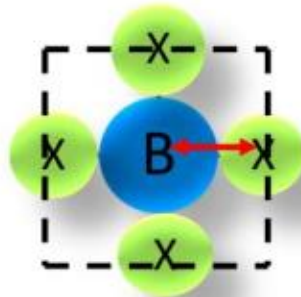
معامل التحمل (التسامح) هو من المعايير التي تسمح بمعرفة مدى استقرار وتشوه البنية البلورية [10] ، ويعرف أيضا أنه مقياس الانحراف على البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت. تمّ وضعه من طرف مؤسس علم الكيمياء البلورية (Goldschmidt) , بهدف وصف بنية البيروفسكايت عن طريق تحديد التوازن بين الكاتيونات (A-X) و (B-X) . [11,12] .

طول الرابطة (B-X) هو $\frac{a}{2}$ وطول الرابطة (A-X) هو $\frac{a}{\sqrt{2}}$ ، لاحظ الشكل (I-3) ، وهذا يكون في بنية مكعبة بسيطة ومنه نجد المساواة التالية:

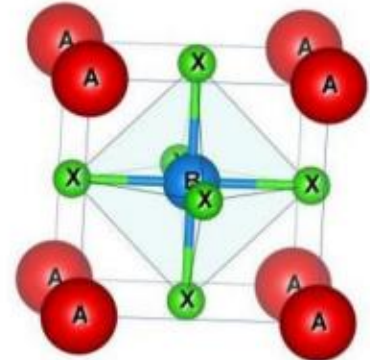
$$\frac{R_x + R_A}{\sqrt{2}(R_x + R_B)} = 1 \quad (2-I)$$



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



$$(R_B + R_X) = a/2 \quad (b)$$



(a)

الشكل (I-3): الحصول على التعبير لعامل التسامح لهيكل بيروفسكايت بسيط.

(a) شبكة البيروفسكايت البسيط، (b) منتصف الشبكة المكعبة، (c) وجه الشبكة المكعبة.

ومنه عامل التسامح:

$$t = \frac{R_x + R_A}{\sqrt{2}(R_x + R_B)} \quad (3-I)$$

حيث:

R_A : نصف قطر أيوني من الكاتيون A

R_B : نصف قطر أيوني من الكاتيون B

R_x : نصف قطر أيوني من الايون X

من أجل استقرار بنية البيروفسكايت يكون مجال عامل التسامح في المجال : $0,75 < t < 1,06$ ولما يكون $t=1$: البنية عبارة عن شبكة مكعبة مثالية وعند الابتعاد عن هذه القيمة فهناك احتمال لتعرض هذه البنية لعدة تشوهات مختلفة فمثلا :

- عندما يكون: $0,75 < t < 0,96$ فإنه هناك تشوه تقويمي (ORTHORHOMBIQUE)
- عندما يكون $0,99 < t < 1,09$ فالبنية مكعبة , ومنه عامل التسامح يسمح بتحديد مواقف البنية حسب قيمته [13] , كما هو موضح في الجدول (1-I).

	0,75 < t < 1,06			t > 1.06
	Pérovskite			Héxagonal
t < 0.75	0,75 < t < 0,96	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06	
Ilménite	Distrosion Orthorombique	Distrosion Rhombodrique	Distrosion Cubique	

الجدول (1-I): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح. [14]

I-6-2- أيونية الروابط:

تُعد أيونية الروابط المعيار الثاني من أجل تحديد استقرار البنية , عن طريق رابطة الأيونات الموجبة , ففي نظام البيروفسكايت ABX_3 تحديد الطابع الايوني له من الاختلاف في القدرة الكهرو سلبية المتحصل عليها , يكون وفقا لمقياس باولينخ [15] , كما هو موضح في المعادلة التالية:

$$\chi = \frac{X_{B-X} + X_{A-x}}{2} \quad (4-I)$$

هي الاختلافات في الكهرو سلبية بين كل من الكاتيونات A و B والأنيون X المجاور لهما , يكون هيكل البيروفسكايت أكثر استقرارا عندما يكون للروابط المعدنية طابع أيوني قوي. [16]

I-7- تطبيقات البيروفسكايت:

خلايا البيروفسكايت أو ما يسمى بالحرباء الكيميائية [17] , تُعد من المركبات التي تملك خصائص هامة وقد سبق لعلماء المواد أن بدؤوا بإثبات الإمكانية الكهروضوئية العالية للبيروفسكايت عام 2009 ، وتكون فعاليتها من خلال مساهمة إنتاجها للطاقة في غالبية الخلايا ، ومن ذلك الوقت قامت العديد من المجموعات البحثية بتكوين مركبات البيروفسكايت ذات خصائص عالية , هذا ما جعلها من المركبات التي لاقت استخداما واسعا وعالميا في مجال التصنيع ك :

الخلايا الشمسية في التكنولوجيا الكهروضوئية وابتكار الثنائيات التي تقوم ببعث الضوء والترانزيستور [18] ، الليزر [19] ، طرق الاتصالات (مواد الرنين العازلة) [20] ، عالية التوصيل عند درجة الحرارة عالية نسبيا بوجود الضغط أو الحرارة إلى إنتاج طاقة كهربائية من المحفزات (تسريع التفاعلات) [21] ، أجهزة الميكرواوند [22] ، الأصباغ غير ملوثة [23] ، المكثفات [24] ، أكاسيد النقل المختلطة من اجل فصل الغازات [25] ، السيراميك [26] ، أجهزة قياس الضغط والإلكترونات السريعة [27] ، كاشف الضوء [28] ، مستشعر الهيدروجين [29] ، خلايا الوقود [30] ، معالجة الماء كهر وضوئيا لإنتاج غاز الهيدروجين. [31,32].

I-8- خاتمة:

في هذا الفصل قدمنا لمحة عامة عن مركبات البيروفسكايت وأهم المفاهيم التي تتعلق بها ، بداية من تعريفها وأنواعها وبنيتها إلى أهم تطبيقاتها ، حيث سنحاول في هذا العمل التعرف على الخصائص الفيزيائية للمركبين CsCdF_3 و RbCdF_3 ، وذلك باستعمال طرق نظرية , فما هي الطرق التي تمّ انتهجاها عند إظهار الخصائص الفيزيائية للمركبين المدروسين؟

مراجع الفصل الأول

- [1] Wenk, Hans-Rudolf; Bulakh, Andrei (2004). Minerals: Their Constitution and Origin. New York, NY: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-52958-7.
- [2] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," Materials Research. Vol. 13. (2010). 385-394.
- [3] أحمد كلزية، منار حسن وعلا أمير الخوجة، إصطناع ودراسة الخواص الفيزيائية للبيروفسكايت $(Sr_{2-x}/Gd_x)(Co_{1-y}/Cu_y)O_4$ المنتمي الى سلسلة رادلستين وبوبير (RUDDLESDEN-POPPER)، مجلة جامعة تشرين العلوم الإسلامية، (2020)، المجلد 42، العدد (2)، ص (97)
- [4] H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. Vol 189. (1947). 261.
- [5] A. Soukiasian, W. Tian, V. Vaithyanathan, J.H. Haeni, L.Q. Chen, X. X. Xi, D. G. Schlom, D.A. Tenne, H.P. Sun, X.Q. Pan, K.J. Choi, C.B. Eom, Y.L. Li, Q.X. Jia, C. Constantin, R.M. Feenstra, M. Bernhagen, P. Reiche, R. Uecker. J. Mater. Res. 23(2008).
- [6] Borowski. M. *Perovskites: Structure. Properties and Uses*. Nova Science Publishers. Inc. New York. 2010.
- [7] F. Boumala, Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé **Lao.7Sm0.05Ca0.05Ba0.2MnO3**, Mémoire de Master, Université M.S.B. Jijel, 2019.
- [8] Kao, Wen Hong; Haberichter, Sandra L.; Bullock, Kathryn R.J. Electrochemical Soc. 139, L105-L107
- [9] R. H. Mitchell, Perovskites modern and ancient. ISBN 0-9689411-0-9, (2002) Almaz Press.
- [10] S. Amel, Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO6, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2017.
- [11] V.M. Goldschmidt, matmot Naturuid, Klass, N°2 (1926).

- [12] L. Djoudi, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2016.
- [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] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, Phys. Rev. B, 68 (2003) 144431.
- [15] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967).
- [16] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.
- [17] A. Reller, T. Williams, Chemistry in Britain, 25. (1989). 1227
- [18] 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$," Science, vol. 342, pp. 344-347, 2013.
- [19] Xiang Li, Yabo Dan, Rongzhi Dong, Zhuo Cao, et al. Computational Screening of New Perovskite Materials Using Transfer Learning and Deep Learning. Appl. Sci, 9, 5510. (2019). doi:10.3390/app9245510.
- [20] حيدر محمد جواد حيدر، تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية والكهربائية للمواد فانقة التوصيل عالية الحرارة، أطروحة دكتوراه، جامعة بغداد، (2019)، ص 41.
- [21] Fatih Dogan, et al; Focus on properties and applications of perovskites; IOP publishing National Institute for Materials Science; vol 16.n°2. (2015).
- [22] G. Demazeau, J. Développements Technologiques et Scientifiques, 12 (2009) 933.
- [23] J. G. Mc Carty and H. Wise, Catal. Today 8. (1990). 231.
- [24] H. Bali, and B. Raveau, Mat. Chem. and Phys. 8. (1983). 469.
- [25] H. M. Christen, et al, Applied Physics Lett. 70. (1997). 2147-2149.
- [26] Ph. Courty et al, Powder Technology. 7. (1973). 21.
- [27] M. Ghedira, et al. Sol. 47. (1983). 113.

- [28] P. Ramasamy, D-H. Lim, B. Kim, et al, Chem. Commun. 52. (2016). 2067-2070.
- [29] H. Iwahara, et al , Journal of The Electrochemical Society. 135. (1988). 529-533.
- [30] N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 563.
- [31] R. D. Shannon, Acta Cryst. A 32. (1976). 751.
- [32] E. A. Kraut, T. Wolfram, and W. E. Hall, Phys. Rev. B 6. (1972). 1499.

الفصل الثاني:

نظرية دالية الكثافة (DFT)

II-1- مقدمة:

التطور التكنولوجي والصناعي يعتمد أساسا على البحث عن مواد جديدة , انطلاقا من الجدول الدوري للعناصر واستنادا إلى القانون الطبيعي الذي يؤكد أن الجمع بين أفراد كيميائية لا يمثل مزيجا من خصائصهما , بل يؤدي إلى ظهور خصائص جديدة تخص وتُميز المادة عن غيرها. [1]

لا يتم التعرف على خصائص المواد , إلا إذا تم معرفة هيكلها وشروط استقرارها والخصائص الفيزيائية والكيميائية لها.

هناك العديد من التقنيات التي تم تطويرها عبر عقود زمنية , بهدف دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد , والتي أصبحت معتمدة اليوم في مختلف الحسابات عند استظهار الخصائص الالكترونية والبنوية والمرونة والضوئية للأنظمة المعقدة.

عادة ما تكون التجربة مكلفة وباهظة الثمن أو خطيرة أو تتطلب مخابر ليست متوفرة عند كل الطلبة , لذا تم استخدام تقنيات المحاكاة لتسهيل وتجاوز هذه الإشكاليات بأقل تكلفة وأيضا مختصرة للزمن. [1]

في هذا العمل سيتم التطرق إلى مختلف طرق الحساب والتقريبات المستخدمة في دراسة الخصائص البنوية والالكترونية والضوئية في الأجسام الصلبة , مثل مركبات البيروفسكايت التي هي محل دراستنا بشكل عام , وبصفة خاصة سنركز أكثر على المركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$.

كانت مساهمة العالم شرودينغر جد هامة في فيزياء المواد , حيث أصبح من الممكن التعبير عن حركة وتفاعل الالكترونات والأنوية بعلاقة رياضية شهيرة تدعى معادلة شرودينغر , حلها سيساعد على معرفة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد , طبعا بالشكل التقريبي فقط , نظرا للتعقيد الذي يصاحب مثل هذه المسائل , فقد وجد في 1سم3 من الكربون ما يقارب 10^{26} مجهولا , لذا فهي مستحيلة الحل.

II-2- معادلة شرودينغر:

تُعد معادلة شرودينغر الأساسية في فيزياء الكم , حيث تم طرحها من قبل العالم شرودينغر في عام 1926م , بهدف وصف الأجسام (الذرات) الصغيرة , ذات جسيم واحد في مجال معين من القوة , مثلا ذرة الهيدروجين التي تحوي على إلكترون واحد .

تسمى أيضا ميكانيكا الموجة , فيها نجد الدالة $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ ذات معقدة تسمى دالة الموجة . [3]

تعتبر هذه المعادلة منطلق لكل الدراسات الكمية في النظام الكوانتي للبلورات , حيث يتم من خلالها وصف نظام الجسيمات (أيونات , الكترونات) وتفاعلها مع بعضها البعض بالمعادلة شرودينغر المتعلقة بالزمن: [4]

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} = H\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) \quad (1-II)$$

H : يمثل الهاملتونيان .

دالة الموجة تتعلق بكل الإحداثيات. $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$

يمكن دراسة خصائص جميع المواد الصلبة نظرياً , وذلك بحل معادلة شرودنغر المستقلة عن الزمن , في الحالة غير النسبية :

$$H\psi = E\psi \quad (2-II)$$

حيث:

E : طاقة النظام (القيمة الذاتية).

ψ : تعطى كما يلي:

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3-II)$$

يعني ψ تتعلق بـ $3(N + M)$ متغير مستمر و $(N + M)$ احداثيات غير مستمرة. [5]

الهاملتونيان الكلي للجملة هو حاصل جمع كل من الطاقة الحركية لكل الجسيمات من الالكترونات T_e والأيونات T_N وطاقة التفاعل إلكترون - إلكترون V_{e-e} و أيون - أيون V_{N-N} وإلكترون - أيون V_{e-N} وبعض حالات طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي.

تكتب علاقة الهاملتونيان في غياب الحقل الخارجي كما يلي:

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (4-II)$$

حيث:

الطاقة الحركية للاكترونات:

$$T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (5-II)$$

الطاقة الحركية للأنوية:

$$T_N = -\sum_I^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (6-II)$$

الطاقة الكامنة للتفاعل (إلكترون- إلكترون):

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (7-II)$$

الطاقة الكامنة للتفاعل (نواة - نواة):

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (8-II)$$

الطاقة الكامنة للتفاعل (إلكترون - نواة):

$$V_{e-N} = \frac{1}{2} \sum_{i,J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \quad (9-II)$$

حيث:

e : شحنة الإلكترون .

m_e : كتلة الإلكترون .

M : كتلة النواة.

Z_I, Z_J : الأعداد الذرية للأنوية I , J على التوالي.

المعاملات i, j خاصة بالالكترونات.

المعاملات I , J خاصة بالأنوية.

∇_i^2 : مؤثر لابلاس من أجل إلكترون e .

∇_I^2 : مؤثر لابلاس من أجل النواة N.

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: المسافة (إلكترون – إلكترون).

$|\vec{R}_I - \vec{R}_J|$: المسافة (نواة – نواة)

$|\vec{r}_i - \vec{R}_J|$: المسافة (إلكترون – نواة).

h : ثابت بلانك , حيث : $h = 6.62607004 \times 10^{-34} m^2 kg / s$ و $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

حل معادلة شرودينغر يساعدنا في الحصول على المعلومات الخاصة بالنظام , المتضمن في دالة الموجة الخاصة به [6]

الحلول الدقيقة نجدها في حالة ذرة الهيدروجين , فكلما ازداد عدد الالكترونات في الذرات ازداد عدد المتغيرات في المعادلة , مما يزيد في صعوبة إيجاد الحلول لها , فهذه المشكلة تعرف بإشكالية تعدد الأجسام (N.corps) , يعني استحالة وجود الحلول , لذا ينبغي علينا المرور إلى تقريبات , من أجل تبسيط معادلة شرودينغر .

نظرية دالية الكثافة (DFT) تهتم بهذا التقريب , وأيضا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل لحساب طاقة الحالات الأساسية للأنظمة الذرية , حيث استخدمنا في دراستنا برنامج حساب Wien2k الذي يفي بالغرض .

دالية الكثافة واحدة من أكثر الطرق المستخدمة في الحسابات الكمومية للهيكال الالكتروني للمادة الصلبة , وأصبح من الممكن الوصول إلى معرفة الحالة الأساسية للنظام الذي يشمل عدد كبير من الالكترونات , نظرا لاعتماد التقدم التكنولوجي والصناعي على تقدم المواد [2]

II-3- تقريب بورن -أوبنهايمر (Born – Oppenheimer):

نظرا لكتلة النواة الكبيرة جدا أمام كتلة الإلكترونات $\left(\frac{m_p}{m_e} = 1836\right)$, يعني سرعة النواة أبطأ من سرعة

الإلكترونات, فإن تقريب بورن –أوبنهايمر اهتم بهذا الأمر, لذا أهمل حركة النواة أمام حركة الإلكترونات. [7], واعتبر أن الإلكترونات متحركة في مجال الأنوية الثابتة, يعني حسب هذا التقريب انعدام الطاقة

الحركية للأنوية $(T_N = 0)$, وثبات في طاقة التفاعل بين الأنوية $(V_{(N-N)} = C^{te})$. [8].

وعليه معادلة شرودينغر تُكتب كما يلي:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (10-II)$$

ويكتب هاملتون الإلكترونات H_e انطلاقا من العلاقة (II-2) كما يلي:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (11-II)$$

أي أن:

$$H_e \psi_e (r, R) = [T_e + V_{e-e} + V_{e-N}] \psi_e (r, R) \quad (12-II)$$

حيث يوصف تقريب بورن أوبنهايمر بالتقريب ثابت الحرارة (الأدياباتيكى). [9].

رغم أنه تم التقليل من مشكلة $(N + M)$ جسم إلى مشكلة N إلكترون, إلا أنه لا تزال صعوبة في حلها لدرجة استحالتها بالطريقة الرياضية المعروفة, بسبب وجود تفاعلات (إلكترون -إلكترون), ومن أجل تبسيط هذه الإشكالية استخدمنا تقريب هارترى.

II-4- تقريب هارترى (Hartree):

في عام 1928 اعتبر هارترى أن الإلكترونات مستقلة, يعني يتحرك كل إلكترون في مجال متوسط تم إنشاؤه بواسطة الإلكترونات الأخرى والأنوية. [10].

أخذنا هذا التقريب من إشكالية N إلكترون إلى إشكالية إلكترون وحيد, وهذا يذكرنا بإلكترون ذرة الهيدروجين, يعني يمكن وصف دالة الموجة للنظام الإلكتروني بجداء دوال الموجة الأحادية الإلكترونية, كما يلي:

$$\psi_e (r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i (r_i) = \psi_1 (r_1) \psi_2 (r_2) \dots \psi_N (r_N) \quad (13-II)$$

حيث:

N : العدد الإجمالي للإلكترونات.

أما هاملتون الإلكترونات H_e , فإنه يساوي إلى مجموع الهاملتونات H_i , كما هو موضح في العلاقتين

(II-14) و (II-15):

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i \quad (14-II)$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \quad (15-II)$$

حيث:

$V_{ext}(\vec{r}_i)$: الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الانوية , تُكتب كما يلي:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_K \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_K^0|} \quad (16-II)$$

\vec{R}_K^0 : يمثل موضع الانوية.

$V_H(\vec{r}_i)$: الكمون الفعال (كمون هارترى) , يكتب كما يلي:

$$V_H(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_J \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (17-II)$$

E_e : الطاقة الكلية لنظام التي تساوي مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية E_i , حيث تكتب بالشكل التالي:

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (18-II)$$

إذاً معادلة شرودينغر للإلكترون الواحد (المستقل) وفق تقريب هارترى , تُكتب كما يلي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (19-II)$$

غير أن هذا التقريب اعتمد على فرضية الإلكترونات الحرة غير مرتبطة , في الحين هناك صعوبة حقيقية في وصف تفاعل الإلكترونات , مما يعني المرور إلى تقريبات أخرى. [11]

II-5- تقريب هارترى – فوك:

فوك حسن تقريب هارترى بإضافته مبدأ السبين للنظام الإلكتروني , فيه يمنع إلكترونين من نفس السبين من احتلال نفس الحالة الكمية , أي انه يوجد $(N!)$ احتمال لوضع (N) إلكترون على (N) موضع , لذا يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحددات سلايتر. [12]

يعني وجوب أن تكون الدالة الموجية لمجموعة الفرميونات ضد تناظرية كما هو موضح في العلاقة:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) \quad (20-II)$$

أما محدد سلايتر يعطى كما يلي :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (21-II)$$

حيث:

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} : \text{ثابت التعامد.}$$

يمنحنا هذا التقريب نتائج عددية جيدة , لكنها أقل دقة عند دراسة خصائص المواد في فيزياء الجسم الصلب , يعني أن هذا التقريب يستخدم بكثرة في كيمياء الكم عند دراسة الذرات والجزيئات , بينما في فيزياء الجسم نستعمل طرق أخرى من بينها دالية الكثافة. [13]

II-6- نظرية دالية الكثافة:

نظرية دالية الكثافة من أهم الطرق والتقريبات المستخدمة في دراسة الخواص الفيزيائية للمواد المكثفة, وهي طريقة للحسابات الكمية التي تسمح بدقة دراسة خواص البنية الإلكترونية. جاءت كبديل لحل مشكلة الأجسام المتعددة , يعود أصلها إلى الأعمال الأساسية لتوماس [14] وفيرمي [15] , وذلك عام عام 1927.

مبدأ نظرية دالية الكثافة يعتمد على تحويل الصياغة الكمومية من نظام متعدد الجسيمات (N إلكترون) إلى نظام أحادي الجسم , يعني التخلي عن استخدام دالة الموجة والعمل بدالية الكثافة الإلكترونية , من أجل تحديد خصائص هذا النظام , كالطاقة الكلية للنظام E التي يعبر عنها بدلالة الكثافة الإلكترونية ρ , وهي دالة إيجابية تعتمد فقط على الإحداثيات الثلاثية (x, y, z) من الفضاء. [11] [16,17]

الكثافة الإلكترونية:

احتمال وجود إلكترون من بين N إلكترون للنظام في حجم معين وموضع \vec{r} بالشكل التالي: $\rho(\vec{r})d\vec{r}$
 بحيث $\rho(\vec{r})$ كثافة احتمال وجود إلكترون في الموضع \vec{r} وتعرف بـ :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (22-II)$$

كثافة احتمال وجود إلكترون تخضع لخاصيتين مهمتين:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (23-II)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (24-II)$$

و عليه الطاقة الكلية E للنظام تكتب من الشكل:

$$E = E(\rho) \quad (25-II)$$

إذاً الكثافة الإلكترونية لها أهمية كبيرة في تحديد خصائص الجسم , وهي غنية بالمعلومات.

II-6-1- نظرية توماس - فيرمي:

الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة حسب توماس و فيرمي هي دالة كثافة الإلكترونات المتجانسة , وذلك من خلال إجراء عدة تقسيمات على منطقة بريليون , آخرها يعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريليون. [18,20]

إذاً تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (26-II)$$

وكثافة غاز متجانس تكون:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (27-II)$$

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{2} \rho E_f \quad (28-II)$$

من المعادتين السابقتين نجد أن:

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (29-II)$$

$$E_f = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (30-II)$$

إذاً تكتب الطاقة الحركية لتوماس - فيرمي كما يلي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \int \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} dr = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (31-II)$$

الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس- فارمي , الذي يعتبر كتقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات ، والطاقة الكلية تكتب بالشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (32-II)$$

تحسينات لهذه النظرية:

قام كل من ديراك و فيغنر بإجراء واقتراح بعض التحسينات لهذه النظرية , حيث قدم ديراك تعديلا على فعل التبادل كالاتي:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{\frac{4}{3}} dr \quad (33-II)$$

أما فيغنز اقترح فعل الارتباط كالتالي:

$$E(\rho) = -\frac{0.056\rho^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho^{\frac{1}{3}}} \quad (34-II)$$

II-6-2- نظرية هوهانبرغ- كوهن Hohenberg-Kohn

تم إعادة صياغة نظرية دالية الكثافة (DFT) , التي اقترحها توماس وفيرمي من قبل كل من هوهانبرغ وكوهن , وذلك بوضع القاعدة الأساسية للنظرية لسنة 1964. [21] هي قابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة , إذ تركز على نظريتين أساسيتين هما:

II-6-2-1- النظرية الأولى:

تعتبر أن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات التي شاركت في التفاعل (كمون خارجي - كمون الأنوية) , هو عبارة عن دالة وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$, وكما هو معلوم معرفة جميع خصائص النظام يكون بمعرفة كثافته الإلكترونية.

تعطى دالية الطاقة كما يلي:

$$E(\rho) = \langle \psi | H + U | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (35-II)$$

عندما يحوي النظام على الإلكترونات تفاعلية :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (36-II)$$

حيث:

U : كمون تفاعل.

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات.

تصبح المعادلة (II-35) كما يلي:

$$E = E(\rho) = \langle \psi(\rho) | T_e + V_{ee} | \psi(\rho) \rangle + \langle \psi(\rho) | V_{ext} | \psi(\rho) \rangle \quad (37-II)$$

لنجد العبارة التالية:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (38-II)$$

حيث:

$$F(\rho) = T_e(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (39-II)$$

في إطار تقريب هارثري , تكتب دالة الكثافة الإلكترونية على النحو التالي:

$$E(\rho) = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G(\rho) \quad (40-II)$$

حيث :

$G(\rho)$: تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات .

II-6-2-2- النظرية الثانية:

برهنا أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط , وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (41-II)$$

حيث:

ρ_0 : كثافة الحالة الأساسية.

هذه النظرية الهامة تؤكد وجود دالية الكثافة بدلالة طاقة النظام , غير أنها لا تمنحنا آلية حساب الطاقة E_0 , انطلاقاً من كثافة الحالة الأساسية ρ_0 ولا كيفية تحديدها , من أجل ذلك قام العالمان كوهن وشام بطرح طريقة تقريبية مبددة لهذه الإشكالية.

II-7- معادلة كوهن – شام:

في عام 1965 قام العالمان كوهن وشام بدراسة الإشكالية أعلاه , من أجل التوصل إلى طريقة حسابية تقريبية لكثافة الحسابات ومن ثم حساب وتحديد الطاقة E_0 .

مبدأ النظرية يعتمد على استعمال نظام وهمي ليس تفاعلي , حيث تتحرك الإلكترونات بداخله , يخضع لكمون كوهن – شام $V_{eff}(r)$ المتولد من جميع الأنوية والإلكترونات الأخرى , له نفس الكثافة الإلكترونية للنظام الأصلي $\rho(r)$. [15]

أي أن كثافة الإلكترونات هي مجموع كثافة الجسيمات , يعني يمكن الحصول على طاقة الحالة الأساسية , حيث تم التأكد من صحتها وذلك باستخدام مبدأ التغيرات. [22,23]

تعطى صيغة طاقة كوهن – شام كما يلي :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (42-II)$$

حيث:

$T_0[\rho(r)]$: الطاقة الحركية للجسيمات الوهمية دون تفاعل.

$V_H[\rho(r)]$: كمونات هاتري .تعطى بالعلاقة:

$$V_H = e^2 \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' \quad (43-II)$$

كمون الانوية: $V_{ext}[\rho(r)]$

كمون التبادل والترابط ونحصل عليه من مشتق طاقة التبادل والترابط E_{cx} بالنسبة للكثافة ,
كما يلي:

$$V_{cx} = \frac{\partial E_{cx}}{\partial \rho(r)} \quad (44-II)$$

معادلة كوهن - شام , تكتب كما يلي :

$$H_{ks} \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (45-II)$$

حيث:

$$H_{ks} = T_0 + V_{eff} \quad (46-II)$$

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (47-II)$$

إذا حسب مقارنة كوهن- شام , تكتب معادلة شرودينغر الالكترونية على الشكل:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (48-II)$$

حيث :

$\psi_i(\vec{r}_i)$ تعطي حالة الجسيم الواحد لكثافة للإلكترون.

$\rho(r)$: مجموع المدارات تكتب بالشكل:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (49-II)$$

نعوض الكمون الخارجي بالكمون الفعال , فنحصل على معادلة كوهن - شام مماثلة لمعادلة شرودينغر:

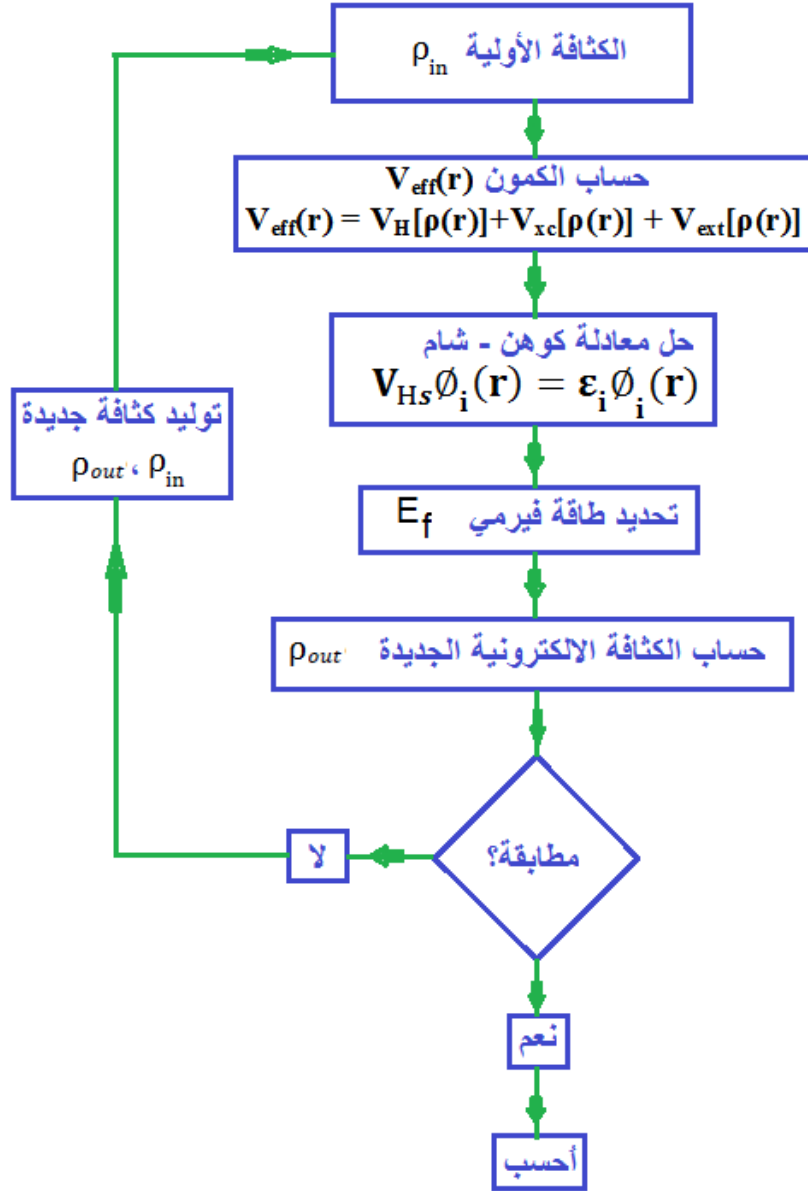
$$(T + V_{eff} + V_H + V_{xc}) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (50-II)$$

حلول معادلة كوهن - شام (Kohen - sham):

تُحل معادلة كوهن - شام بالشكل المتكرر , من خلال استخدام حلقة تكرارية موضحة في الشكل (1-II)

نظرية دالية الكثافة هي من الطرق لحساب بنية عصابات الطاقة (مبدئياً) , وترتب حسب استخدامها لكثافة

كمون ومدارات كوهن - شام. [24]



الشكل (II-1): دورة حلقات تكرارية لحل معادلة كوهن - شام

تعتمد حلول معادلة كوهن- شام على:

1- الاختيار على أساس دالة الموجة التي يمكن اعتبارها مزيجا خطيا من المدارات تسمى مدارات

كوهن -شام والتي تعطى بالشكل:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (51-II)$$

حيث:

$C_{i\alpha}$: معاملات النشر لدالة الموجة

ϕ_α : مدارات كوهن - شام.

2- استخدام الدورات التكرارية الممثلة بالشكل الذي يسمى مجال المتسق الذاتي Field(SCF) Self Consistent , بدء من كثافة الشحنة الأولية ، وتعطى الحلول بـ:

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (52-II)$$

بحيث:

H : مصفوفة الهاميلتونيان.

S : مصفوفة التراكب.

ε_i : قيم الطاقة.

C_i : معاملات النشر لدالة موجية

يكون بناء كثافة الشحنة الجديدة ρ_{out} وفق الاتجاهات الذاتية لهذه المعادلة , وذلك من خلال جمع كل المدارات المشغولة من المعادلة (II-48) والتي تمثل كثافة الشحنة الكلية.

من أجل تحقيق تطابق الحسابات نستعمل خلط الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} , كما هو موضح في العلاقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (53-II)$$

i : يمثل التكرارات

α : معامل المزج الذي يجب أن يكون صغيرا بما يكفي للوصول إلى التقارب حيث: $0 \leq \alpha \leq 1$, يحدث ذلك

عند: $\rho_{out} = \rho_{in}$

كما هو معلوم تعتمد حلول معادلات كوهن- شام على دقة كمون تبادل - ارتباط V_{xc} ؛ فإذا كانت قيمة الطاقة E_{xc} محددة فإن الكثافة والطاقة الكمية تكون محددة ودقيقة , أما إذا لم تكن غير محددة بدقة فإن حلول معادلات كوهن - شام تزداد صعوبة (شبه استحالتها) , وهذا الأمر يقودنا إلى استخدام تقريبات أخرى بهدف الوصول إلى حلول دقيقة.

II-7-1- تقريب كثافة الموضع LDA: Local Density Approximation:

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الالكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعيا متجانسا [25] , مبدأ هذا

التقريب يكون بافتراض صيغة E_{xc} , كما يلي:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (54-II)$$

حيث:

ϵ_{xc} : طاقة تبادل_ارتباط لجسيمات غاز الإلكترون المتجانس (المنتظم) ، وهي طاقة التبادل ϵ_x وطاقة الارتباط ϵ_c , تعطى كما يلي:

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (55-II)$$

باستخدام الوحدات الذرية والعلاقة:

$$\rho = \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)^{-1} \quad (56-II)$$

نجد:

طاقة تبادل كما هي في العلاقة :

$$\epsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (57-II)$$

وطاقة الارتباط كما هي في العلاقة :

$$\epsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8} \quad (58-II)$$

II-7-2- تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA:

في الأنظمة المغناطيسية يتم تمديد التقريب LDA إلى تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA (Local Spin Density Approximation) ، فيها يتم التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة التي

تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة سبين أعلى (Spin up ↑)

وسبين أسفل (Spin Dow ↓)

في هذه الحالة تعطى علاقة طاقة تبادل_ارتباط :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] = \int \epsilon_{xc}(\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)) \rho(r) d^3r \quad (59-II)$$

الكثافة الإلكترونية كما هو معلوم في الأنظمة الحقيقية لا تكون منتظمة موضعيا ، يعني هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم ، من أجل ذلك هناك تقريب آخر يأخذ بعين الاعتبار عدم التجانس في الكثافة الإلكترونية يعرف بتقريب التدرج المعمم GGA.

II-7-3- تقريب التدرج المعمم (GGA) Generalized Gradient Approximation:

تحسينات LDA المستخدمة حاليا ، أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla\rho(r)$

[26,27].

وعليه يترجم تقريب LSDA , كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم , حيث الطاقة E_{xc} تأخذ الصيغة التالية :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d^3r \quad (60-II)$$

حيث:

$\nabla\rho$: التدرج في الكثافة الإلكترونية.

E_{xc}^{GGA} : طاقة تبادل_ارتباط في نظام غير مستقر.

f : دالة الكثافة المحلية (عامل تحسين يعتمد أساسا على GGA المستعملة) .

II-7-4- تحسين Johnson -Becke

هو النسخة المعدلة من تقريب Becke و Johnson [29] حيث تم تصميمها لإعادة إنتاج الشكل المحتمل للتبادل الدقيق من طرف العالمين Blaha و Trans [30] سنة 2009م. أثبت هذا التقريب نجاعته وفعاليته في حساب فجوة الطاقة مقارنة بطرق الحساب الأكثر استعمالا LDA و GGA , وذلك بالتغيير في كمنون Becke و Johnson على الشكل التالي:

$$V_{x\sigma}^{mBJ}(r) = cE_X^{BR} + (3c + 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (61-II)$$

حيث:

cE_X^{BR} : طاقة كمنون تبادل لـ Becke-Roussel . [31]

$\tau_{\sigma}(r)$: كثافة الطاقة الحركية لـ Blaha -Tran.

$\rho_{\sigma}(r)$: الكثافة الإلكترونية.

c : ثابت مختار يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي لـ $\frac{|\nabla\rho(r)|}{P(r)}$.

والشكل المقترح للثابت c يكون:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{1/2} \quad (62-II)$$

α و β ثوابت.

V_{cell} : حجم الخلية العنصرية للنظام.

مراجع الفصل الثاني

- [1] BELKHOANE, M., Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type Fe_2MnZ ($Z= Al, Si$) $Fe_2MnAl_0.5Si_0.5$, 2016.
- [2] NOURI Toufik Étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Heusler quaternaire $TiZrRhAl$:FP-LAPW 6.2019
- [3] Mlle REGUIEG SOUMIA Etude et modélisation du composé $CuInS_2$ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire MEMOIRE DE MAGISTERE COLE DOCTORALE ENERGIES RENOUVELABLES 2012 page 20
- [4] E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 385, 437-490, (1926); E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Vierte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 386, 109-139 (1926)
- [5] Springborg, M., Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids
- [6] Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review, 1926. 28(6): p. 1049
- [7] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457
- [8] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge philos. Vol 24. (1). (1928). 89-110
- [9] M. Born, J.R. Oppenheimer, On the quantum Theory of Molecules. Ann. Phys. 87 (20)(1927) . 457-484
- [10] Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and

molecules. Physical

review, 1926. 28(6): p. 1049.

[11] Chouiah, M.A., Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019

[12] V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126

[13] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23,542 (1928).

[14] L. H. Thomas, Proc. Cambridge. Phlis. Soc. 23 (1928) 542.

[15] E. Z. Fermi, Phys. Rev. 48 (1928) 73.

[16] Mohammed Mr Houari., Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université de, Abdelhamid ibn badis de Mostaganem 2019,

[17] Iles Nadia, Etude théorique de reconstructions sur les surfaces (001) des perovskites ternaires ABO_3 (A= Sr ou Ba; B= Ti ou Zr), thèse de doctorat, Université d'Oran 1-Ahmed Ben Bella, 2010.

[18] Cherrad, Djellal, Étude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites $CaXO_3$ (X= Sn et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique, thèse de doctorat, 2014

[19] Reguieg Soumia, Etude et modélisation du composé $CuInS_2$ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, thèse de magister, Université Abou-Beker Belkaid - Tlemcen, 2012

[20] Fermi, Enrico, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Zeitschrift für Physik, 1928. 48(1-2): p. 73-79

[21] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical Review. 136. (1964). 864 -

[22] Sham, Leu Jeu. and Walter Kohn, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. Physical Review, 1966. 145(2): p. 561.

- [23] Benallou Yassine, Etude et optimisation des propriétés structurales et électroniques du matériau pérovskite SrTiO₃: Applications aux capteurs de pression. thèse de doctorat , Université Djillaliliabes de Sidi Bel-Abbes, 2014.
- [24] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by step introduction Belgium August 6 (2004).
- [25] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244 ; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B.Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399
- [26] J. P. Perdew, S. Burke and M.Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [27] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116
- [28] :E.Engel, S.H.Vosko ,Phys.Rev.B47(1993),P.1316
- [29] A. D. Becke, E R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [30] F. Trans ,P. Blaha, Phys Rev. Lett102, (2009), 226401
- [31] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761. (1989).

الفصل الثالث:
الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل
FP-LAPW

III-1- مقدمة:

إنّ اعتبار خصائص المواد تتعلق بشكل كبير بالإلكترونات التكافؤ أكثر من الإلكترونات القريبة من النواة وشديدة الارتباط بها , إنما يعود إلى عدم مشاركة هذه الأخيرة في إنشاء الروابط .
 في الفصل السابق عالجنا التقريبات التي تقوم على حل المشاكل لطاقة التبادل الإلكترونات مع بعضها ومع النواة , في الأخير توصلنا إلى نظرية دالية الكثافة التي تتأثر بالكمونات الخارجة , باعتبار أن حركة الإلكترونات حول النواة السالبة , أما في هذا الفصل سندرس طريقة FP-LAPW التي تسمى بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل
 واحدة من أكثر الطرق دقة , فالكمون الكامل يأخذ كل إلكترونات النظام في الحساب.
 تستخدم هذه الطريقة من أجل إيجاد المعلومات المحتواة حول منطقة النواة , والمتعلقة بالحقول فانقة الدقة واثارة المستويات الداخلية .

III-2- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة: (PAW):

قام سلاتر عام 1937م بتطوير طريقة الموجة المستوية المتزايدة [2,1] , مبدؤها : أن الإلكترونات شديدة الارتباط بالنواة (القريبة منها) تتصرف مثل النواة , أما البعيدة نسبيا عن النواة تتصرف مثل الإلكترونات الحرة داخل المادة , فمن أجل كتابة دالة الموجة أخذ سلاتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بالكمون (Muffin-Tin MT) , المسمى كمون خلية النحل ؛ حيث يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين , كما هو موضح في الشكل (III-1).



الشكل (III-1): تقسيم الفضاء

المنطقة الأولى: تشمل كل الأنوية والإلكترونات شديدة الارتباط بها داخل كرة M.T , حيث يتغير فيها الكمون بشدة كبيرة , وأن كل ذرة α تحيط بها كرة نصف قطرها R_α ويرمز لها كذلك بـ R_{MT} .

تعطى الحلول الشعاعية لمعادلة شرودينغر داخل الكرة بالعلاقة:

$$\phi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad (1-III)$$

حيث:

$$r < R_a$$

$Y_{lm}(r)$: الدالة التوافقية الكروية.

A_{lm} : معاملات النشر

$U_l(r)$: هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الكروي و تكتب على الشكل:

$$\left(\frac{-d^2}{d^2 r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (2-III)$$

$V(r)$: الكمون الكروي داخل الكرة.

E_l : الطاقة الداخلية.

تنتهي شروط التعامد عند حدود كرة MT , فتكون الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة السابقة معامدة لكل

الحالات الذاتية القلبية. [3]

المنطقة الثانية:

نقصد بها المنطقة البينية التي تحيط بالكرات وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad (3-III)$$

حيث:

$$r > R_a$$

Ω : حجم الخلية

C_G : معاملات النشر.

ولضمان استمرارية الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة تنشر معاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G , الخاصة

بالأمواج المستوية في المنطقة الاقحامية , بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{1}{\sqrt{\Omega} U_l(R_l)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R_a) Y_{lm}^*(K+G) \quad (4-III)$$

الدوال الذاتية المعرفة بـ G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT وبالتالي نحصل على دالة

أساسية APWS

الدوال APWs هي حلول لمعادلة شرودينغر داخل كرة MT الموافقة للطاقة E_l , أي نتحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G.

في طريقة APW الموجة المستوية المتزايدة ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال $U_l(R_l)$, وذلك لأن في هذه الحالة نقصان المعاملات A_{lm} قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ تكون معدومة على سطح كرة MT , وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية, ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ [4] وأندرسون [2] مجموعة من التغيرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW , تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة MT , بترتيبات خطية $U_l(R_l)$ مع امتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا.

III-3- طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل:

(Full - Potential Linearized Augmented Plane Wave Method)FP_LAPW

هذه الطريقة هي عبارة عن دمج بين LAPW والكمون الكامل FP وكثافة الشحنات الإلكترونية , بعبارة أخرى هي مزج بين خطي لدالة شعاعية $U_l Y_{lm}(r)$ واشتقاقها $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$, بدلالة الطاقة U_l تعرف مثل دالة الطريقة APW والدالة $U_l(R)Y_{lm}(r)$, لكن الطاقة E_l تكون قيمتها ثابتة , تخضع للشرط التالي:

$$\left(\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r, E) = r U_l(r) \quad (5-III)$$

والدوال الأساسية:

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{K}} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm}^{\vec{G}+\vec{K}} \dot{U}_l(r)] Y_m^l(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (6-III)$$

حيث المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة $\dot{U}_l(r)$, لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} , إذا حسبت الدالة القطرية $U_l(r)$ من أجل E_l , التي تختلف قليلا عن طاقة العصابة ε , وباستعمال نشر تايلر لإيجاد الطاقة المجاورة لها تصبح بالشكل:

$$U_l(r, \varepsilon) = U_l(r, E_l) + (\varepsilon - E_l) U_l(r, \varepsilon) + 0(\varepsilon - E_l)^2 \quad (7-III)$$

$$u_l(r, \varepsilon) = \frac{\partial u_l}{\partial \varepsilon} \dots \dots \dots (r, \varepsilon = E_l) \quad \text{مع:}$$

$0(\varepsilon - E_l)^2$: هو الخطأ الرباعي الطاقوي.

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP_LAPW , تضمن استمرار دالة الموجة على سطح الكرة MT.

III-4- برنامج Wien2k :

استخدمنا في حساباتنا البرنامج Wien2k الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة ودمج طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل [5] , وهو واحد من أفضل البرامج لمعرفة خصائص البلورة , حيث أضيفت له تحسينات متنوعة وذلك باعتماد طريقة كل الإلكترونات وباستعمال التقريبات المذكورة سابقا , فهو يحتوي على مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة التي تساهم في إجراء العمليات الحسابية للخواص الفيزيائية تتبع الخطوات التالية:

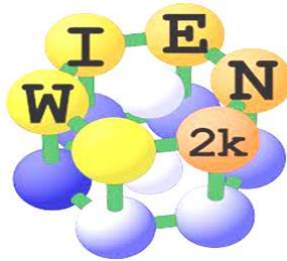
- تحضير ملف البنية أو التهيئة (Structure generator).
- من الضروري إنشاء بيانات البدء في الملف الرئيسي (case.struct) , الذي يحتوي على جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها , مثل الزمرة الفضائية (space group) .
- معاملات البنية البلورية , ثوابت الشبكة البلورية، مواقع الذرات...الخ)
- نصف قطر كرة R_{MT} لكل ذرة.

III-4-1- برنامج الإعداد:

يقوم بتحضير كل المعطيات والمقادير اللازمة لحل معادلة كوين وشام , بطريقة التماسك الذاتي SCF ويتم ذلك بفضل استخدام سلسلة من البرامج الفرعية المساعدة التالية:

III-4-1-1- برنامج حساب البعد nn:

يعطى المسافات بين الذرات , انطلاقا من مسافة الجوار الأقرب الأول ؛ بحيث يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين أكبر من مجموع أنصاف قطرييهما , كما هو موضح في الشكل (III-2).



الشكل (III-2): برنامج Wien2k لتحديد مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين.

III-4-1-2- برنامج المجموعة الفضائية (SGROUP):

يحدد الزمرة الفضائية لمبنية المعطاة في ملف case.struct.

III-4-1-3- برنامج التناظر (SYMMETRY):

يسمح بحساب علميات التناظر لفضاء المجموعة (الدوران ، الانعكاس ،... الخ)، وذلك باستعمال معلومات ملف البنية من أجل تقليص مدة الحساب اعتمادا على التناظر.

III-4-1-4- برنامج LSTART:

يبين هذا البرنامج الكثافة الذرية ، ويحصى الفرق في طاقة المدارات ، وبالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

III-4-1-5- برنامج KGEN :

يولد المكعبات في منطقة بريليون K

III-4-1-6- برنامج DSTART:

يولد الكثافة الذرية الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF ، الناتجة من الكثافة الذرية المولدة من LSTART

III-4-1-7- حساب مجال الاتساق الذاتي SCF في برنامج Wien2K

أن دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية:

- LAPW0: يولد الكمون انطلاقا من الكثافة.
- LAPW1: حساب عصابات التكافؤ القيم الذاتية والأشعة الذاتية.
- LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- LCORE: حساب الحالات القلبية والكثافة.
- MIXER: يخلط الكثافة الداخلة والخارجة.

III-4-2- بنية البرنامج Wien2k:

الشكل (III-3) يوضح بنية هذا البرنامج.

مراجع الفصل الثالث

- [1] يسري مصطفى، فيزياء الحالة الصلبة (ج) 2 ، طرابلس (ليبيا)، الدار الأكاديمية للطباعة والتأليف . والترجمة والنشر، (2007)، ص 86
- [2] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, (1937). 846.
- [3] O. K. Anderson, Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B* 12. (1975). 3060-3083.
- [4] D. Koelling and G. O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5. (1975). 2041.
- [5]: P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2 (2001).

الفصل الرابع:
النتائج والمناقشة

1-IV مقدمة:

الهدف من دراستنا هو معرفة أهم الخواص الفيزيائية البنيوية (ثابت الشبكة , معامل الانضغاطية والمشتقة الأولى له) وخصائص الميكانيكية , ومعرفة الخواص الالكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات) وأيضا الخواص الضوئية (ثابت العزل , قرينة الانكسار) , مستخدمين في ذلك طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW في إطار دالية الكثافة المدمجة ببرنامج Wien2k. تناولنا المركبين CsCdF₃ و RbCdF₃ , اللذان لهما بنية بلورية مكعبة في المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$, كما هو موضح في الجدول (1-IV).

المركب RbCdF ₃	المركب CsCdF ₃	
Rb	Cs	رؤوس المكعب: (0,0,0)
Cd	Cd	مركز المكعب: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
F	F	مركز أوجه المكعب: $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

الجدول (1-IV): توزع الذرات في المركبين CsCdF₃ و RbCdF₃

التوزيع الالكتروني للمركب CsCdF₃:

$$Cs = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$$

$$Cd = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$$

$$F = 1s^2 2s^2 2p^5$$

التوزيع الالكتروني للمركب RbCdF₃:

$$Rb = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$$

$$Cd = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$$

$$F = 1s^2 2s^2 2p^5$$

2-IV تفاصيل الحساب:

تم اعتماد في الحساب على طريقة FP-LAPW ودالية الكثافة المدمجة في برنامج الحساب , حيث تم اختيار النقاط الخاصة كما يلي:

$$G_{max} = 14$$

؛

$$R_{mt} * K_{max} = 8$$

؛

$$K_{point} = 3000$$

3-IV - الخصائص البنيوية للمركبين.

من أجل دراسة أي مادة وجب معرفة الخصائص البنيوية لها أولاً , كتحديد ثابت الشبكة الأقرب إلى القيمة التجريبية , وكذلك تحديد كل من معامل الانضغاطة B ومشتقته الأولى B' , فهي معاملات الهيكلية , حيث استخدمنا معادلة Munaghan [1] كما يلي:

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

حيث:

V_0 : حجم الحالة الأساسية.

E_0 : طاقة الحالة الأساسية.

B : معامل الإنضغاطية وعلاقته هي:

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (2-IV)$$

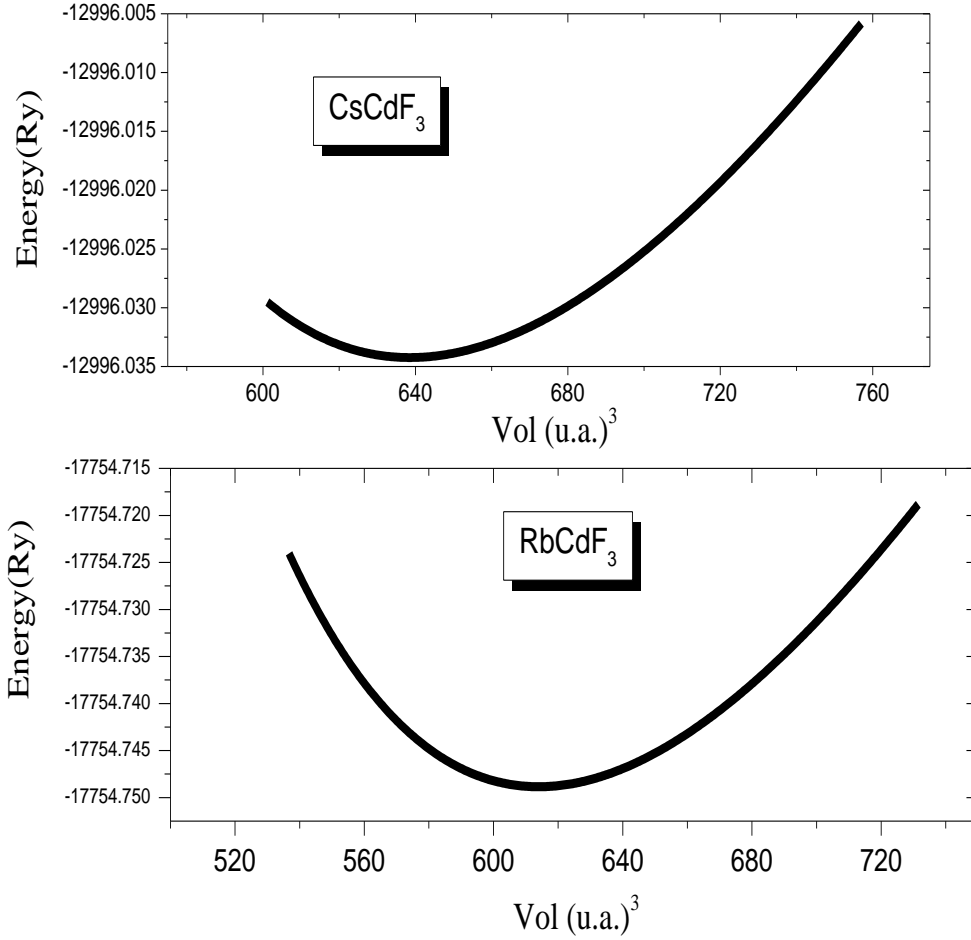
B' : المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية وعلاقته هي:

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

P : الضغط لحجم V .

$$B_0 = -V \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \quad (4-IV)$$

$$P = - \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)_S \quad (5-IV)$$



الشكل (1-IV): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبين CsCdF₃ و RbCdF₃

تحليل المنحنيين:

في الشكل (1-IV) والجدول (2.IV) بالنسبة للمركب الأول RbCdF₃, نجد أن قيمة الطاقة في تناقص مستمر لتصل الطاقة إلى قيمة حدية دنيا (الحالة الأكثر استقرارا) عند $E_{\min} = -17754.74Ry$ التي توافق حجم معين بحوالي $V_0 = 620(u.a.)^3$, بعدها تبدأ الطاقة بتزايد من جديد .

أما بالنسبة للمركب الثاني CsCdF₃ نجد أن قيمة الطاقة في تناقص مستمر لتصل الطاقة إلى قيمة حدية دنيا (الحالة الأكثر استقرارا) عند $E_{\min} = -12996.03Ry$ التي توافق حجم معين بحوالي $V_0 = 640(u.a.)^3$, بعدها تبدأ الطاقة بتزايد من جديد .

إذ أن جميع الخصائص الفيزيائية مرتبطة بهذه الحالة (العلاقة):

$$E [\rho_0(r)] = \min E [\rho(r)] \quad (6-IV)$$

المركب		$a(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E_{tot}(R_y)$
RbCdF ₃	Presentwork	4.49	56.49	5.13	-17754.74
	Exp[2]	4.398	-	-	-
	[3]WC-GGA	4.459	62.37	-	-
CsCdF ₃	Presentwork	4.56	54.62	5.29	-12996.03
	Exp[4]	4.4669	79	3.8	-
	[5]	4.465		5.8	-
	[6]	4.4662		-	-
	Other[4](LMTO-GGA-PBE)	4.567	53.3	4.9	-
	[4] (LMTO-LDA)	4.397	75.6	4.9	-
	[7](LAPW-GGA-PBE)	4.560	52.62	4.56	-
	[7] (LAPW -LDA)	4.380	76.27	4.92	-
	[8]GGA	4.567	53.30	4.90	-

الجدول (2-IV): ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ومعامل سرعة الانضغاطية للمركبين.

ثابت الشبكة a :

قيمة ثابت الشبكة $a(\text{\AA})$ الذي تحصلنا عليه للمركب الأول RbCdF₃ هو 4.49\AA وهي في توافق جيد مع القيمة التجريبية [2] والقيمة النظرية [3]WC-GGA , أما المركب الثاني CsCdF₃ فقيمة ثابت الشبكة الذي تحصلنا عليه هو 4.56\AA , فهي جيدة عند مقارنتها بقيم التجريبية [4-6] , والأعمال الأخرى المتوفرة مثل القيمة 4.560\AA [7](LAPW-GGA-PBE) والقيمة 4.567\AA [8]GGA .

معامل الانضغاطية B :

هو حاصل قسمة الضغط الحجمي (ΔP) المطبق على الانفعال ($\frac{\Delta V}{V}$) , أي يمثل القدرة على تغيير الحجم بوجود الإجهاد المطبق على المادة , كما أنه معامل ناتج عن الخصائص البنيوية للمركب. قيمة معامل الانضغاطية B الذي تحصلنا عليه للمركب الأول RbCdF₃ هو 56.49GPa ونلاحظ تقاربه مع قيم أعمال أخرى متوفرة، مثل: القيمة [3]WC-GGA 62.37GPa , أما المركب الثاني CsCdF₃ فقيمة معامل الانضغاطية B الذي تحصلنا عليها هي 54.62GPa , فهي جيدة عند مقارنتها بقيم أعمال أخرى متوفرة , مثل القيمة [4] (LMTO-GGA-PBE) 53.3GPa والقيمة [7](LAPW- 52.62GPa GGA-PBE) والقيمة: [8]GGA 53.30GPa .

معامل سرعة الانضغاطية 'B :

قيمة معامل سرعة الانضغاطية 'B الذي تحصلنا عليه للمركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$ هي على التوالي: 5.13 , 5.29 , حيث نلاحظ تقاربهما مع قيم أعمال أخرى متوفرة . [7,8] [4]

الطاقة الدنيا E_0 :

من خلال مقارنة الطاقة الكلية E_{tot} للمركب $RbCdF_3$ الذي يساوي $E_{tot} = -17754.74$, يمكن القول أنه أكثر استقرارا مقارنة مع المركب $CsCdF_3$ الذي $E_{tot} = -12996.03$.

IV-4-معاملات المرونة:

يتم وصف معاملات المرونة في الحالة المكعبة بثلاث معاملات هي : (C_{11}, C_{12}, C_{44}) , من خلالها يمكن حساب باقي المعاملات . كما هو معلوم المرونة هي قابلية المادة للتشوه مع إمكانية استعادة المادة وضعها الأصلي ؛ وذلك بعد زوال تأثير القوة الخارجية التي كانت السبب في تشوهها .

المعاملات (C_{11}, C_{12}, C_{44}) :

الجدول (IV-3) يُظهر قيم مختلف المعاملات ومقارنة أعمالنا بنتائج أخرى , ففي:

معاملات المرونة بالنسبة للمركب $RbCdF_3$ هي $(C_{44} = 17.53, C_{12} = 32.33, C_{11} = 123.19)$, حيث نجدها ليست بعيدة عن الأعمال الأخرى [7] التالية على الترتيب : 162.74 , 36.69 , 24.09 , أما بالنسبة للمركب $CsCdF_3$ المعاملات $(C_{44} = 22.92, C_{12} = 36.37, C_{11} = 113.74)$ هي الأخرى ليست بعيدة عن الأعمال الأخرى [7] على الترتيب 144.68 , 41.72 , 19.49 .

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_p	G	B	Y	ν	A	B/G
$RbCdF_3$										
Presentwork	123.19	32.33	17.53	14.8	28.69	62.62	74.67	0.30	1.17	2.182
Other[31]	162.74	36.69	24.09	12.57	35.83		93.33	0.302	0.382	2.196
$CsCdF_3$										
Present ork	113.74	36.37	22.92	13.45	29.22	62.16	75.79	0.29	0.33	2.127
Other[31]	144.68	41.72	19.49	22.22	29.12	-	77.46	0.330	0.379	2.611

الجدول (IV.3): معاملات المرونة $\left(C_{11}, C_{12}, C_{44}, G, B, Y, \nu, A, \frac{B}{G} \right)$ للمركبين.

شروط الاستقرار في الحالة المكعبة هي: [9-10]

$$. C_{11} > 0 , C_{44} > 0 , (C_{11} - C_{12}) > 0 , (C_{11} + C_{12}) > 0 , C_{12} < B < C_{11}$$

الحسابات في الجدول (IV-4) أظهرت أن المركبين مستقرين , وهذا ما يقودنا إلى حساب باقي معاملات المرونة .

شروط الاستقرار	$C_{11} > 0$	C_{12}	$C_{44} > 0$	$(C_{11} - C_{12}) > 0$	$(C_{11} + C_{12}) > 0$	$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3}$	$C_{12} < B < C_{11}$	مستقرة
RbCdF ₃	123.19	32	17.53	90.86	155.52	62.62	نعم	نعم
CsCdF ₃	113.74	36	22.92	77.37	150.11	62.16	نعم	نعم

الجدول (IV-4): التحقق من استقرار المركبين RbCdF₃ و CsCdF₃

معامل كوشييه:

يرتبط ضغط كوشي أيضًا بمرونة المواد ، لأنه يشير إلى الطابع الزاوي للرابطة الذرية في المعادن ، كما يكشف ضغط كوشي الإيجابي عن ليونة البلورات وهو ما لاحظناه في نتائجنا أدناه ، بينما توضح القيمة السالبة هشاشة ، وقيمه معامل كوشييه C_p نحصل عليها من العلاقة:

$$C_p = C_{12} - C_{44} \quad (7-IV)$$

بالنسبة للمركب RbCdF₃ وجدنا معامل كوشييه يساوي 14.8 ولا يبتعد كثيرا عن الأعمال الأخرى [7] 12.57 ، ، أما قيمته في المركب CsCdF₃ تساوي 13.45 بعيدة نوعا ما مع الأعمال الأخرى [7] 22.22 .

معامل القص G:

في علم المواد ، يُشار إلى معامل القص أو معامل الصلابة بالرمز G ، وحدته في النظام SI هي (Pa) وهو مقياس لصلابة القص المرنة للمادة ، حيث يتوافق مع تشوه الشكل تحت إجهاد القص [11] ، نحصل عليه من معاملات المرونة (C_{11}, C_{12}, C_{44}) ، كالتالي:

$$G_Y = \frac{(C_{11} - C_{12} + 23C_{44})}{5} \quad (8-IV)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (9-IV)$$

$$G = \frac{G_Y + G_R}{2} \quad (10-IV)$$

بالنسبة للمركب $RbCdF_3$ فإن وجدنا معامل القص يساوي 28.69 لا يبتعد كثيرا عن الأعمال الأخرى 35.83 [7] , أما قيمته في المركب $CsCdF_3$ تساوي 29.22 , حيث تكاد تكون متطابقة مع الأعمال الأخرى 29.12 [7]. **معامل الانضغاطية B:**

بشكل عام يمثل القدرة على تغيير الحجم بوجود الإجهاد المطبق على المادة , وانطلاقا من العلاقة الآتية :

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

وجدنا معامل الانضغاطية للمركب $RbCdF_3$ يأخذ القيمة 62.62 , أما المركب $CsCdF_3$ فإنه يأخذ القيمة 62.16 , لكن للأسف لم تكن هناك مقارنة مع أعمال أخرى.

معامل يونغ Y:

يعرف بأنه حاصل قسمة الإجهاد (القوة الطبقة (F) على السطح (S)) المتمثلة في (F/S) على التشوه النسبي (الانفعال $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)$) وذلك على امتداد محور الخط , أي أن معامل يونغ Y هو مقياس لتصلب المادة الصلبة أو مقاومتها للتشوه المرن تحت الحمل.

يتعلق بالإجهاد (القوة لكل وحدة مساحة) بالإجهاد (التشوه النسبي) على طول المحور أو الخط. المبدأ الأساسي: هو أن المادة تخضع لتشوه مرن عندما يتم ضغطها أو تمديدها , وتعود إلى شكلها الأصلي عند إزالة الحمولة , فقيمة معامل يونغ المنخفضة تعني أن المادة صلبة مرنة , أما العالية فإنها تعني غير مرنة.

بالنسبة للمركب $RbCdF_3$ وجدناه 74.67 يبتعد نوعا ما عن النتائج الأخرى [7] 93.33 , أما بالنسبة للمركب $CsCdF_3$ فإن قيمته تساوي 75.79 , وهي متقاربة مع أعمال أخرى [7] 77.46

معامل بواسون v:

نسبة Poisson هي مقياس للتشوه (التمدد أو الانكماش) للمادة في اتجاه متعامد مع الاتجاه المحدد للتحميل , علاقته بدلالة معاملات الانضغاطية ومعامل القص كما يلي:

$$v = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (12-IV)$$

حيث تمت تسمية النسبة على اسم عالم الرياضيات والفيزيائي الفرنسي سيميون بواسون.

معظم المواد لها قيم نسبة بواسون تتراوح بين 0.0 و 0.5 , مع العلم أن العديد من المواد الصلبة النموذجية لها نسب بواسون في حدود 0.2 - 0.3 , وهو الحال مع نتائج المركبين , فبالنسبة للمركب $RbCdF_3$ وجدناه يساوي 0.30 تكاد متطابقة مع الأعمال الأخرى 0.302 , وقيمته في المركب $CsCdF_3$, التي تحصلنا عليها تساوي 0.29 لا تبتعد كثيرا عن الأعمال الأخرى مثل القيمة 0.330 [7]

ووفقاً لقاعدة فرانتس فيتش [12] , فإن القيمة الحرجة التي تتوقع ليونة أو هشاشة المادة هي 26.0 , بالنسبة للمواد الهشة تكون نسبة بواسون > 0.26 , وبخلاف ذلك تتصرف المادة بطريقة مطيلة , حيث تكون قيم بواسون المحسوبة أكبر من (0.26) , مما يعني أن المركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$ من طبيعة مطيلة.

نسبة التجانس A:

في المركب $RbCdF_3$ وجدنا نسبة التجانس تساوي 1.17 , وهي ليست بعيدة كثيرا عن أعمال الآخرين , كالقيمة 0.382 [7] , في الحين نجدها في المركب $CsCdF_3$ مساوية لـ 0.33 , التي تكاد تتطابق مع أعمال الآخرين 0.379 [7]

وكما هو معلوم ترتبط قيمة A بالشقوق الصغيرة التي تنمو في المادة , وعندما تكون $A = 1$ يعني ذلك أن المركب متماثل الخصائص , بينما تشير $A < 1$ أو $A > 1$ إلى تباين الخواص الموجودة في النظام , إذاً وفقاً لذلك تعتبر السبائك ذات الصيغة $ACdX_3$ متباينة الخواص , وهو الحال مع المركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$.

النسبة B/G:

وجدنا النسبة B/G تساوي 2.182 بالنسبة للمركب $RbCdF_3$, وهي متطابقة تقريبا مع نتائج أخرى [7] 2.196 ؛ أي أن المادة هشة وقابلة للتفكك , لأنها أكبر من القيمة 1.75 , نفس الشيء بالنسبة للمركب $CsCdF_3$ حيث وجدناه يساوي 2.127 , وهي قريبة جدا لنتائج أخرى 2.611 [7] , يعني هذه المادة هي الأخرى هشة وقابلة للتفكك.

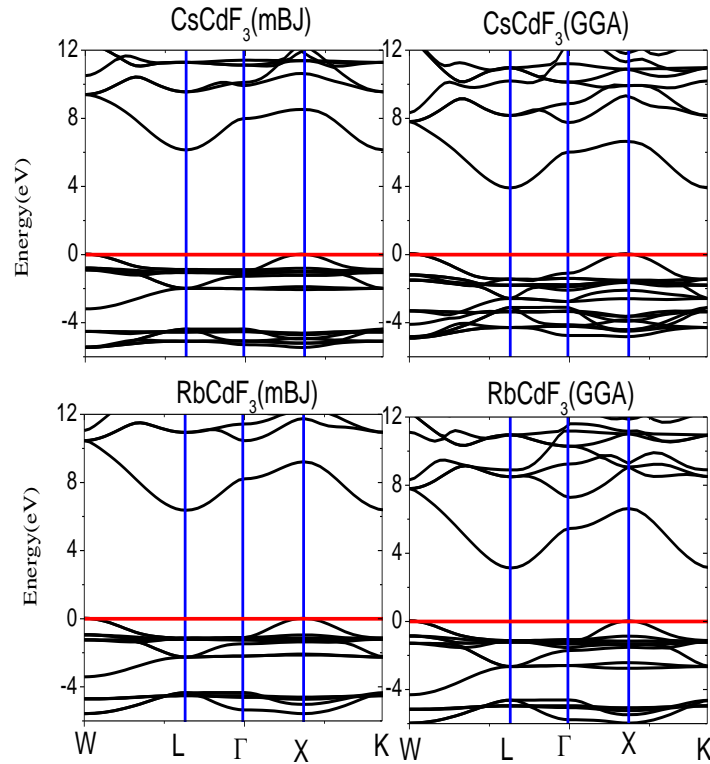
IV-5- الخصائص الإلكترونية:

معرفة الخصائص الإلكترونية يساعدنا على تصنيف المركب (عازل , ناقل , شبه ناقل) , ويسمح لنا باستخدام مفهوم وصف الهيكل الإلكتروني في المادة وحساب الاختلاف في طبيعة الرابطة (فيزيائية أو كيميائية) , التي تتشكل بين مختلف العناصر التي تدخل في تكوين المواد (المتنوعة) , من أجل أن يكون استغلالها مثالي.

تشمل الخصائص الإلكترونية نطاق الطاقة وكثافة الحالة الجزئية والكلية للمركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$, حيث استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW , التي تطرقنا إليها في الفصل السابق.

IV-5-1 بنية عصابات الطاقة:

كما هو معلوم فجوة الطاقة هي القدرة اللازمة لنقل الإلكترونات من أقصى عصابة التكافؤ إلى أدنى عصابة النقل, يُطلق عليها اسم العصابة الممنوعة؛ أي أن استقرار الإلكترونات فيها منعدم, إذًا هي الفرق بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل في نقاط تناظرية محددة, حيث تحديد قيمتها يساعدنا على معرفة طبيعة المادة (ناقلة, عازلة, شبه ناقلة), وعلى صلاحية أشباه الموصلات في عملية تصنيع الأجهزة الإلكترونية, كما أن منطقة بريليون الأولى تساعدنا على تحديد الخصائص الإلكترونية.



الشكل (2-IV): بنية عصابة الطاقة للمركبين CsCdF₃ و RbCdF₃

التحليل:

من خلال بنية عصابة الطاقة في الشكل (2-IV) والجدول (5-IV), فإن قيمة المانع الطاقى الذي تحصلنا عليه للمركب الأول RbCdF₃ هي 3.17eV, حيث ونلاحظ تقاربه مع قيم أعمال أخرى متوفرة, مثل: القيمة (LAPW-GGA-PBE) [13] 3.223eV, والقيمة (LAPW-LDA) [13] 3.256eV, مما يعني أن هذا المركب من أنصاف النواقل, حيث تقع أعلى نقطة في عصابة التكافؤ في X, في حين أدنى نقطة لعصابة النقل عند L, إذًا فالمركب له انتقال إلكتروني غير مباشر. H ← X, أما قيمة المانع الطاقى الذي تحصلنا عليه للمركب الثاني CsCdF₃ هي 4.12eV, يعني أنها متقاربة مع قيم أعمال أخرى متوفرة, مثل القيمة (LAPW-GGA-PBE) [13] 3.882eV, والقيمة: (LMTO-GGA-PBE) [14] 3.670eV, والقيمة:

(LAPW -LDA) [13] 3.384eV , لذا هو أيضا من أنصاف النواقل, حيث تقع أعلى نقطة في عصابة التكافؤ في X، في حين أدنى نقطة لعصابة النقل عند L، إذا فالمركب له انتقال إلكتروني غير مباشر ← H X.

		Band Gap(eV)	
Compounds		FP-LAPW	
		GGA-PBE	mBJ
RbCdF ₃	Presentwork	3.17	6.39
	Others[13](LAPW-GGA-PBE)	3.223	
	[13] (LAPW -LDA)	3.256	
CsCdF ₃	Presentwork	4.12	6.14
	Others[37](LAPW-GGA-PBE)	3.882	-
	[13] (LAPW -LDA)	3.384	-
	[14] (LMTO-GGA-PBE)	3.670	-

الجدول (5-IV): قيمة المانع الطاقي للمركبين CsCdF₃ و RbCdF₃

2-5-IV - كثافة الحالات الإلكترونية:

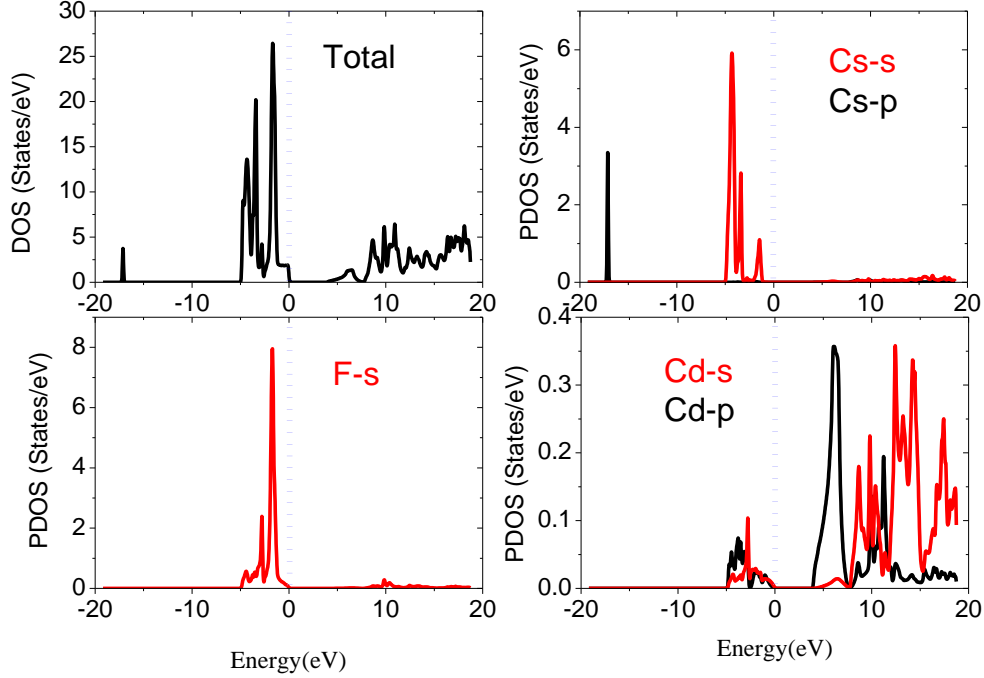
كما هو معلوم تحديد كثافة الحالات للإلكترونات الكلية والجزئية للمركبين CsCdF₃ و RbCdF₃ , سيساعدنا على فهم أعمق لحركة الإلكترونات القريبة من مستوى فيرمي عبر منطقة بريليون , وفهم التوزيع العام لحالات المادة [15,16] , وعليه التمثيل البياني لكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين المدروسين المبين في الشكل (3-IV) أعطانا النتائج التالية:

بالنسبة للمركب CsCdF₃ :

يمثل الشكل (3-IV) تغيرات كثافة الحالات الكلية وأيضا بالنسبة للعناصر المكونة له على المجال الطاقي بين -20eV و 20eV , ففي المجال الطاقي من -20eV إلى 0eV الذي يعبر عن عصابة التكافؤ (CV) نجد:

- من -20eV إلى -10eV : مجال لعصابة التكافؤ الأولى , حيث نلاحظ قيمة وحيدة بحوالي 3.5States/eV ناتجة عن توزيع ذرات Cs للمستوي P .
- من -10eV إلى 0eV : مجال لعصابة التكافؤ الثانية , حيث نجد القمة فيها تساوي تقريبا 8States/eV أكبر من الأولى , ناتجة عن توزيع ذرات الفلور F للمستوي S , وقمة أخرى بحوالي 6States/eV ناتجة عن توزيع ذرات Cs للمستوي S , وقيمة دنيا قريبة من 0.1States/eV , ناتجة عن توزيع ذرات Cd للمستويين S و P فيها ينعدم انتقال الإلكترونات .

أما بالنسبة للمجال الطاقى من 0eV إلى 20eV الذي يعبر عن عصابة النقل أو التوصيل (CB) , حيث نلاحظ وجود قمة وحيدة بحوالي 0.35 States/eV , ناتجة عن توزيع ذرات Cd للمستوي P و المستوي S.



الشكل (3-IV): كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب CsCdF₃

6-IV - الخواص الضوئية للمركبين:

تفاعل الضوء مع المادة يساعدنا على فهم الحالة الصلبة للمواد وخواصها (ثابت العزل , الانعكاس , الانتشار , الانبعاث , الامتصاص). [18,17]

1-6-IV - دالة ثابت العزل:

خاصية العزل الكهربائي نجدها في غالبية المقاييس والمعايير والخواص الضوئية , حيث تعرفنا هذه الخاصية على مدى استجابة الالكترونات للإشعاع الكهرومغناطيسي , يعبر عنها كدالة معقدة $\epsilon(K, \omega)$, أما مجهريا فلها علاقة بالحقل الكهربائي \vec{E} والتحريض الكهربائي \vec{D} في المادة الصلبة. [20,19]

$$\vec{D}(K, \omega) = \vec{\epsilon}(K, \omega) \cdot \vec{E}(K, \omega) \quad (13-IV)$$

$\epsilon(\omega)$: هو دالة العزل المعقدة , وتكتب على النحو التالي:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (14-IV)$$

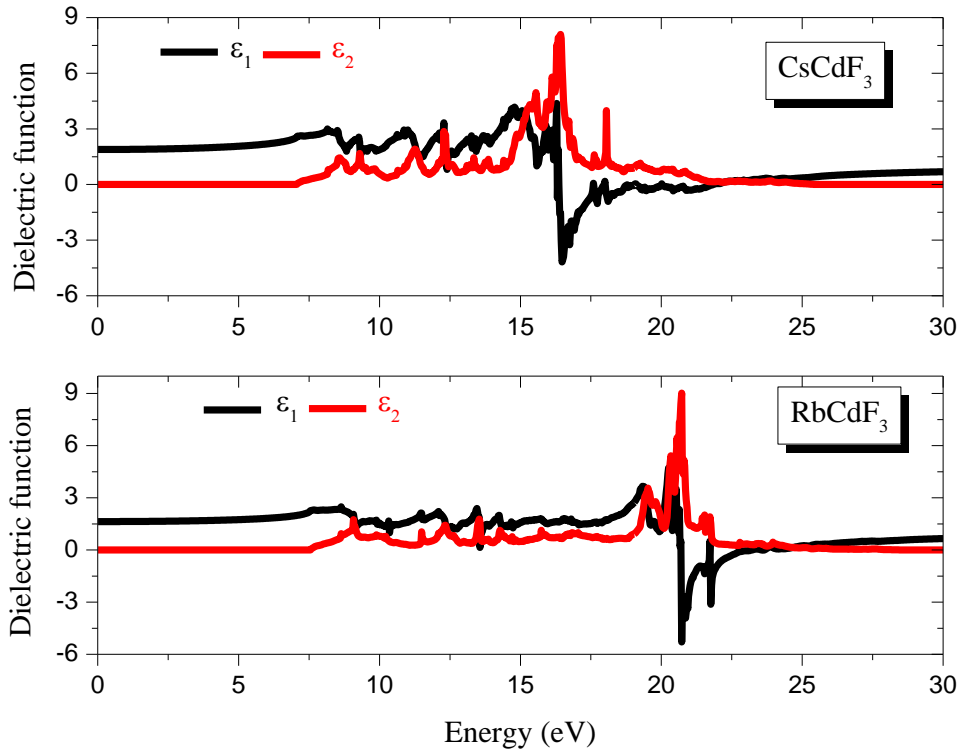
$\epsilon_2(\omega)$: يمثل الجزء التخيلي ويرتبط باستقطاب الوسط.

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\Psi_k^c | \vec{u} \vec{r} | \Psi_k^v|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \quad (15-IV)$$

$\epsilon_1(\omega)$: الجزء الحقيقي والذي يترجم امتصاص المادة ويترجم حسابها من الجزء التخيلي , باستعمال تحول

[22,21]Kramers-Kronig

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\alpha \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (16-IV)$$



الشكل (4-IV): ثابت العزل الكهربائي للمركبين CsCdF₃ و RbCdF₃

تحليل المنحنيين:

في الشكل (4-IV) يمكن ملاحظة أن قيم دالة العزل الكهربائي للمواد المدروسة كبيرة داخل منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة (3.10 - 4.13 eV), والأشعة فوق البنفسجية المتوسطة (4.13 - 6.20 eV). تصبح هذه القيم أصغر في المناطق المتوسطة للأشعة فوق البنفسجية (6.20-10.16 eV) والأشعة فوق البنفسجية البعيدة (10.25-124 eV).

ثابت العزل الكهربائي الثابت $\epsilon_1(0)$ هو معلمة حاسمة ومرتبطة مباشرة بفجوة النطاق الضوئي , والعلاقة بين $\epsilon_1(0)$ وفجوة النطاق الضوئي موصوفة في نموذج Penn. [61]

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{h\omega p}{E_g} \right) \quad (17-IV)$$

على العموم نلاحظ من الشكل (4-IV) المنحنى البياني للأجزاء الحقيقية والتخيلية متشابهان تقريبا , مع وجود بعض الاختلافات البسيطة , ففي:

المركب الأول CsCdF₃ : نلاحظ ترددات الجزء الحقيقي لثابت العزل تأخذ أعلى قيمة حوالي (4.38) وأدنى قيمة سالبة (-4.5) لها عند الطاقة تقريبا تساوي 16.5eV , يعني أنها قيمة حدية حرجة عندها يأخذ أعلى قيمة ثم يختفي التذبذب حول 0 , بعدها يصبح الطيف سالبا مساويا لأعلى قيمة له بالقيمة المطلقة , ثم يبدأ تطور طفيف بجوار الصفر , كما وجدنا بالتقريب $\varepsilon_1(0) \approx 2$.

المركب الثاني RbCdF₃ : ما قيل عن المركب السابق هو ما نقوله عن المركب الثاني , لكن القيمة الحدية العليا في حدود (5.85) أما الدنيا في حدود (-5.85) عند نفس القيمة الطاقية 21eV , كما وجدنا بالتقريب $\varepsilon_1(0) \approx 2$.

IV-6-2- قرينة الانكسار:

نعلم أن معامل الانكسار هو حاصل قسمة سرعة الضوء في الفراغ (C) على سرعته في الوسط V ($n = c/v$) , حيث تتميز سرعة انتشار أحادي اللون في المادة ويرتبط مباشرة بالقيمة العازلة للمادة , وهو

الجزء الحقيقي من قرينة الانكسار $n(\omega)$ [24,23].

معامل الانكسار بشكلها المعقد كما يلي:

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \quad (18-IV)$$

حيث:

$N(\omega)$: معامل الانكسار المعقد.

$n(\omega)$: الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد , يعطى بالعلاقة التالية:

$$n(\omega) = \frac{\left(\left[\left\{ \varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right\}^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \right)}{\sqrt{2}} \quad (19-IV)$$

$K(\omega)$: معامل الانقراض للمادة ويكتب:

$$K(\omega) = \frac{\left[\left\{ \varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right\}^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad (20-IV)$$

معامل الانقراض للمادة هو المعامل الذي تتميز به قدرة المادة على الامتصاص بواسطة موجة كهرومغناطيسية ذات طول موجي معين ؛ ويعرف أيضا بمعامل الخمود ، كما يتم تحديد الارتباط بين دالة العزل الكهربائي ومؤشر الانكسار المعقد من خلال (Kramer_Kronig) . [25]

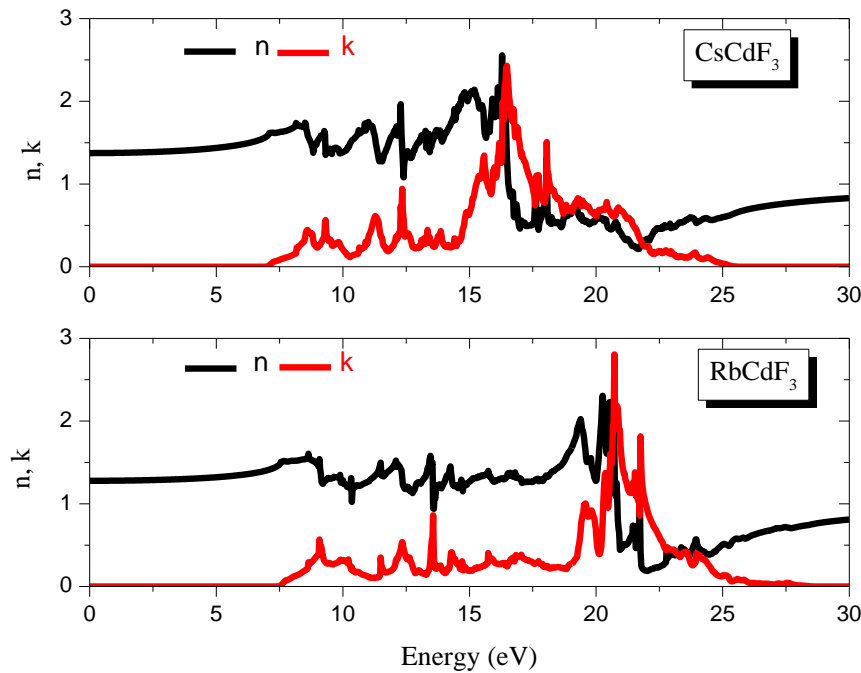
$$\varepsilon(\omega) = N^2 \quad (21-IV)$$

من أجل الترددات المنخفضة $\omega \approx 0$ تصبح العلاقة:

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (22-IV)$$

$$n = \sqrt{2} = 1.41$$

و: نتائج معامل الانكسار لمركبي البيروفسكايت للمركبين RbCdF_3 و CsCdF_3 ، التي تم الحصول عليها موضحة في الشكل التالي:



الشكل (5-IV): قرينة الانكسار للمركبين RbCdF_3 و CsCdF_3

تحليل المنحنيين:

المركب الأول CsCdF_3 نلاحظ من مظهر المنحنى في الشكل (5-IV) أن قرينة الانكسار للمركب تساوي بتقريب 1.4 وتأخذ أكبر قيمة عند 16.5eV قدرها 2.5 ، وأدنى قيمة لها تساوي تقريبا 0.3 عند القيمة 22eV.

أما المركب الثاني RbCdF_3 فإننا نلاحظ من مظهر المنحنى في الشكل (IV-5) أن قرينة الانكسار للمركب تساوي بتقريب 1.3 وتأخذ أكبر قيمة عند 20.5eV قدرها 2.4 ، وأدنى قيمة لها تساوي تقريبا 0.2 عند القيمة 22eV.

مراجع الفصل الرابع

- [1] F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, Proc. Natl. Acad.
- [2] L. Q. Jiang et al., J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 1531.
- [3] G. Murtazaet al., Physica B 410 (2013) 131.
- [4] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, Ravhi S. Kumar, A. L. Cornelius, M. F. Nicol, A. Svane, N. E. Christensen, and O. Eriksson Phys. Rev. B 81(2010) 075105
- [5] M. Rousseau, J. Y. Gesland, J. Julliard, J. Nouet, J. Zarembowitch, and A. Zarembowitch, Phys. Rev. B 12, (1975) 1579
- [6] K. D. Reddy, P. Kistaiah, and L. Iyengar, J. Less-Common Met. 92 (1983) 81
- [7] Jisha Annie Abraham, International Journal of Modern Physics B 33 (2019) 1950314
- [8] Jiang L Q, Guo J K, Liu H B, Zhu M, Zhou X, Wu P and Li C H J. Phys. Chem. Solids 67 (2006)1531.
- [9] F. Mouhat, F.X. Coudert, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 90 (2014) 4.
- [10] M. Born, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 36 (1940) 160.
- [11] IUPAC, [Compendium of Chemical Terminology](#), 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006-) "[shear modulus, G](#)". doi: [10.1351/goldbook.S05635](https://doi.org/10.1351/goldbook.S05635)
- [12] Frantsevich, I. N., Voronov, F. F., & Bokuta, S. A. (1983). Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators, ed. IN Frantsevich.
- [13] J. Chang, X.R. Chen, W. Zhang, J. Zhu, Chin. Phys. B 17 (2008) 1377

- [14] B. Ghebouli, M. A. Ghebouli, M. Fatmi, A. Bouhemadou, Solid State Commun. 150 (2010) 1896
- [15] O. Youb, Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie.
- [16] H. Algarni, A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Khan, H. Ziani, Res. Phys. 15 (2019) 102694.
- [17] M. Ouled Ali, Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques, Mémoire de Magister en physique, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, Algérie, 1022.
- [18] N. Bouarissa, Optik 138 (2017) 263.
- [19] M. Houari, Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie
- [20] T. Laniri, Structures électroniques, optiques et magnétiques des composés de type Pérovskite AMnO₃ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe, mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2014, Algérie
- [21] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, M. Driz, Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 185
- [22] R. d. L. Kronig, Josa, 12 (1926) 547
- [23] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 387.
- [24] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 1nd ed., McGraw-Hill, New York, (2002).
- [25] H. Riedl, R. Schoolar, Phys. Rev. 131 (1963) 2082.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والمرنة والالكترونية والضوئية للمركبات البيروفسكايت من فئة الهاليد في الحالة المكعبة ذات الصيغة $ACdF_3$, وعلى وجه التحديد الدراسة شملت دراستنا المركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$, وذلك باستعمال طريقة الكمون الكامل والموجة المستوية في إطار نظرية دالية الكثافة المدمجة ببرنامج Wien2k , فكانت النتائج المتحصل عليها كما يلي:

الخصائص البنيوية :

✓ الثوابت البنيوية مثل : ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية B ومعامل سرعة الانضغاطية B للمركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$, تتفق جيدا مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

✓ وجدنا خصائص المرونة (C_{11}, C_{12}, C_{44}) محققة لشروط استقرار المركبين , مما قادنا إلى دراسة باقي المعاملات $(C_p, G, B, Y, \nu, A, \frac{B}{G})$.

✓ من خلال مقارنة الطاقة الكلية الدنيا E_{tot} للمركب $RbCdF_3$ الذي يساوي $E_{tot} = -17754.74$, يمكن القول أنه أكثر استقرارا مقارنة مع المركب $CsCdF_3$ الذي $E_{tot} = -12996.03$.

✓ من خلال معامل كوشي الايجابي وجدنا ليونة البلورات للمركبين المدروسين.
✓ المركبان ضمن المواد الصلبة النموذجية , لأن معامل بواسون حسب النتائج كان في حدود (0.2-0.3) , وأيضا حسب معامل بواسون المتحصل عليه (أكبر من 0.26) أظهر أن المركبين من المواد ذات الطبيعة المطيعة.

✓ المركبان من المركبات المتباينة الخواص , لأننا وجدنا معامل التجانس A يختلف عن 1.

✓ انطلاقا من النسبة $\frac{B}{G}$ وجدنا أن المادة في المركبين هشة وقابلة للتفكك , لأنها أكبر من القيمة 1.75.

الخصائص الالكترونية:

✓ قيمة المانع الطاقى في المنحنى البياني لكل مركب كانت المتقاربة مع أعمال أخرى متوفرة , كما وجدنا أن المركبين من أنصاف النواقل ذات انتقال غير مباشر.

الخصائص الضوئية:

✓ قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية للمركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$, فوجدنا استجابة كبيرة للمادة في المنطقة UV .

هذه النتائج النظرية المتحصل عليها للمركبين باستخدام المحاكاة عن طريق برنامج Wien2k , ستساعد العمل عليها تجريبيا ؛ بإعطاء جملة من الأفكار حول الخواص البنيوية والالكترونية والضوئية , التي

الخامة العامة

ستساعد على الاستخدامات في التطبيقات الصناعية , كالخلايا الشمسية والكهروضوئية والتحفيز الضوئي وأشباه الموصلات والمستشعرات...

العالم اليوم بحاجة ماسة إلى التنقيب أكثر في أسرار الكون والمواد بوجه الخصوص , بهدف معرفة خواص المواد ومن ثم الحصول على مواد مصنعة محسنة ذات تكلفة أقل , يمكن استعمالها في مختلف التطبيقات الصناعية , التي لها علاقة بالطاقة المتجددة النظيفة والبديلة عن الطاقة الأحفورية , ولنا كل الأمل في استمرار دراسة مواد البيروفسكايت المثيرة للاهتمام.

قائمة الأشكال

الفصل الأول: مركبات البيروفسكايت

- 4 الشكل (1-I): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم CaTiO_3
- 5 الشكل (2-I): خلية الوحدة لنظام البيروفسكايت المثالي ABO_3
- 6 الشكل (3-I): الحصول على التعبير لعامل التسامح لهيكل بيروفسكايت بسيط.

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة (DFT)

- 22 الشكل (2-II): دورة حلقات تكرارية لحل معادلة كوهن – شام.

الفصل الثالث: الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

- 29 الشكل (1-III): شكل كمون M.T.
- 32 الشكل (2-III): برنامج Wien2k لتحديد مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين.
- 34 الشكل (3-III): بنية البرنامج Wien2k.

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

- 38 الشكل (1-IV): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبين RbCdF_3 و CsCdF_3
- 44 الشكل (2-IV): بنية عصابة الطاقة للمركبين RbCdF_3 و CsCdF_3
- 46 الشكل (3-IV): كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب CsCdF_3
- 47 الشكل (4-IV): ثابت العزل الكهربائي للمركبين RbCdF_3 و CsCdF_3
- 49 الشكل (5-IV): قرينة الانكسار للمركبين RbCdF_3 و CsCdF_3

قائمة الجداول

قائمة الجداول

الفصل الأول: مركبات البيروفسكايت

الجدول (1-I): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح. 7

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

الجدول (1-IV): توزيع الذرات في المركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$ 36

الجدول (2-IV): ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ومعامل سرعة الانضغاطية للمركبين 39

الجدول (3.IV): معاملات المرونة $\left(C_{11}, C_{12}, C_{44}, G, B, Y, \nu, A, \frac{B}{G} \right)$ للمركبين 40

الجدول (4-IV): التحقق من استقرار المركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$ 41

الجدول (5-IV): قيمة المانع الطاقى للمركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$ 45

المخلص

في هذا العمل المتواضع , قمنا بدراسة بعض الخواص الفيزيائية للمركبات البيروفسكايت ذات الصيغة ABF_3 في الحالة المثالية المكعبة , إذ تناولنا في دراستنا الخصائص البنيوية والمرونة والالكترونية والضوئية للمركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$, لأننا نهدف من وراء هذا العمل معرفة إمكانية استخدام هذين المركبين اللذين قيد الدراسة في التطبيقات التكنولوجية الكهروضوئية وفي صناعة الخلايا الشمسية , من أجل ذلك استخدمنا طريقتين هامتين في بحثنا هما : طريقة الكمون الكامل والموجة المستوية في إطار نظرية دالية الكثافة المدمجة ببرنامج Wien2k , وقد توافقت نتائج البحث مع النتائج النظرية وأعمال أخرى , فمثلا حسابات بنية النطاق الالكتروني أثبتت أن المركبين المدروسين من فئة أنصاف الناقله وحسب نتائج معاملات المرونة أظهرت لنا أن المركبين مستقرين , مما قادنا إلى دراسة باقي معاملات المرونة التي بينت لنا أنها من المركبات المتباينة الخواص , فهي تنتمي إلى عائلة البيروفسكايت ذات الصيغة $ACdF_3$, وهو ما أثبتته النتائج المتحصل عليها , حيث وجدنا ثابت التجانس ($A \neq 1$) , وأيضا حسب معامل بواسون المتحصل عليه أظهرت أن المركبين من المواد ذات الطبيعة المطيلة (غير الهشة). عموما مركبات البيروفسكايت ذات الصيغة ABF_3 لها خواص جيدة وآفاق واعدة في التطبيقات الصناعية الكهروضوئية المستقبلية.

Abstract:

In this work, we have studied the physical properties of the perovskite compounds with the formula ABF_3 in the ideal cubic case, where we dealt in this study with the structural, flexibility, electronic and optical properties of the two compounds $CsCdF_3$ and $RbCdF_3$, and we aim behind this work to know the possibility of using these two compounds in photovoltaic technological applications and in the manufacture of solar cells. For this, we used two important methods in our research: the method of full latency and the flat wave in the framework of the theory of density function integrated with the Wien2k program, and the results of the research were consistent with the theoretical results and other works, for example, the calculation of the electronic band structure proved that the studied compounds are of the class of semiconductors, and according to the results of the elastic coefficients showed us that the two compounds are stable, which led us to study the rest of the elastic coefficients, which means that they are anisotropic compounds, it belongs to the formula family of perovskites $ACdF_3$. Where we found the homogeneity constant ($A \neq 1$), and also according to the obtained Poisson coefficient, the obtained results showed that the two compounds are of ductile (non-brittle) nature. Generally, perovskite compounds with the formula ABF_3 have good properties and promising prospects in future photovoltaic industrial applications.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physiques des composés pérovskites de formule ABF_3 dans le cas cubique idéal, où nous avons traité dans cette étude les propriétés structurales, de flexibilité, électroniques et optiques des deux composés $CsCdF_3$ et $RbCdF_3$, et nous visons derrière ce travail connaître la possibilité d'utiliser ces deux composés dans des applications technologiques photovoltaïques et dans la fabrication de cellules solaires. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes importantes dans nos recherches : la méthode de pleine latence et l'onde plate dans le cadre de la théorie de la densité Fonction Intégré au programme Wien2k, et les résultats de la recherche étaient cohérents avec les résultats théoriques et d'autres travaux, par exemple, le calcul de la structure de bande électronique a prouvé que les composés étudiés sont de la classe des semi-conducteurs, et selon les résultats des coefficients élastiques nous ont montré que les deux composés sont stables, ce qui nous a conduit à étudier le reste des coefficients élastiques, c'est-à-dire qu'il s'agit de composés anisotropes. Il appartient à la famille de formule des pérovskites $ACdF_3$. Où nous avons trouvé la constante d'homogénéité ($A \neq 1$), et aussi selon le coefficient de Poisson obtenu, les résultats obtenus ont montré que les deux composés sont de nature ductile (non cassante). Généralement, les composés pérovskites de formule ABF_3 ont de bonnes propriétés et des perspectives prometteuses dans les futures applications industrielles photovoltaïques.