الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف ـ المسيلة

كلية: العلـــــــوم.

قسم: الفيـــــــزياء

رقم: Ph/MAT/13/2023

ميدان: عـــلـــــــوم المادة

فرع: الفـــيزيـاء

تخصص: فيزياء المواد

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمـــي

إعداد الطالب: سايب أسامة

تحت عنوان

مساهمة في دراسة الخواص الفيزيائية لبعض المواد البيروفسكية

تمت المناقشة يوم 2023/06/21 أمام اللجنة المكونة من:

البحري دغفل	أستاذ	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	رئيســا
عماري الربيع	أستاذ محاضر-أ-	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	مشرفا ومقررا
علالي جمال	أستاذ محاضر-أ-	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	مناقشا
بوخاري عمار	أستاذ محاضر-ب-	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	مناقشا

السنة الجامعية: 2023/2022

شكر و تقدير

"الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات و ما توفيقي إلا بالله عليه توكلت و إليه أنيب"

أتقدم بجزيل الشكر و التقدير إلى أستاذي و مشرفي على هذا العمل الأستاذ **"الربيع عماري"** له كل التقدير و الإمتنان لمجهوداته و توجيهاته لي في هذا الدرب

كما لا أنسى الأستاذ الفاضل **"علالي جمال "** الذي ساندني طوال هذا المشوار بتعليماته و نصائحه لإنجاز هذا العمل

و أشكر الأستاذ **"البحري دغفل "** لقبوله ترأس اللجنة

كذلك أشكر الأستاذ **"بوخاري عمار"** لقبوله مناقشة هذه المذكرة.

كما أتقدم بخالص الشكر إلى كل من قدم لي يد العون في إتمام هذا العمل وأخص بالذكر الأستاذة **"غويني إلهام"**

إهداء

بسم الله و الصلاة و السلام على رسول الله ﷺ أما بعد،

أهدي ثمرة جهدي و إجتهادي إلى من أنارت طريقي إلى

من كان دعائها سر نجاحي إلى أعز و أغلى ما في الوجود

" أمي الحبيبة "

إلى من ألهمني و شجعني لتحقيق أهدافي **" والدي الغالي "**

أسأل الله أن يتغمد روحه بالرحمة و المغفرة

إلى أخي **" رياض "** و كل إخوتي وأخواتي و جميع أهلي

إلى خالي **"أحمد"**

إلى أصدقائي : **خالد - سيدعلي - طارق - فؤاد - عبد**

العزيز- علي - حمزة - أكرم - أيمن.

سايبج أسامة

فهرس المحتويات

شكر وتقدير

إهداء

الفهرس

مقدمة عامة.....1

الفصل الأول: البيروفسكايت و أنصاف النواقل

I.1 مقدمة.....5

I.2 البنية البلورية للبيروفسكايت.....5

I.3 نوع هيكل البيروفسكايت.....7

I.3.1 البيروفسكايت البسيط.....7

I.3.2 البيروفسكايت المعقد.....7

I.3.3 البيروفسكايت المزدوج.....7

I.4 معايير استقرار بنية البيروفسكايت.....8

I.4.1 أيونية الروابط أنيون-كاتيون.....8

I.4.2 عامل التسامح.....8

I.5 تطبيقات البيروفسكايت 10

I.6 الموصيلية في المواد الصلبة.....11

I.7 أنصاف النواقل.....11

I.8 أنواع أنصاف النواقل.....12

I.8.1 أنصاف النواقل الذاتية $(Intrinsic)$.....12

I.8.2 أنصاف النواقل مطعمة $(Extrinsic)$.....13

I.8.2.1 أنصاف النواقل المطعمة من النوع N.....13

I.8.2.2 أنصاف النواقل المطعمة من النوع P.....13

9.I الإنتقالات الإلكترونية.....14

1.9.I الإنتقالات الإلكترونية المباشرة.....14

2.9.I الإنتقالات الإلكترونية الغير مباشرة.....14

قائمة المراجع.....15

الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة

1.II مقدمة.....18

2.II معادلة شرودينغور.....18

3.II تقريب بورن أوبنهايمر $(Born - Oppenheimer)$.....19

4.II تقريب هارتري -فوك $(Hartree - Fock)$.....20

5.II نظرية دالية الكثافة (DFT).....21

1.5.II نظريتي هوهنبارغ-كوهن $(Hohenberg - kohn)$.....21

2.5.II تقريب كوهن-شام $(Kohn - Sham)$.....22

3.5.II تقريب كثافة الموضع LDA $(Local\ Density\ Approximation)$.....23

4.5.II تقريب التدرج المعمم GGA $(Generalized\ Gradient\ Approximation)$ 25

5.5.II تقريب GGA-PBE $(Perdew - Burke - Ernzerhof)$.....25

6.II طريقة الموجة المستوية PW $(plane\ waves)$.....25

7.II طريقة شبه الكمون PP $(pseudo\ potentiels)$.....26

8.II تعريف برنامج $CASTEP$.....27

قائمة المراجع.....28

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

1.III مقدمة.....31

2.III طريقة الحساب.....31

3.III دراسة الخواص البنيوية.....32

4.III دراسة الخواص الالكترونية 36

1.4.III عصابات الطاقة.....36

2.4.III كثافة الحالات الالكترونية.....37

5.III دراسة الخواص الضوئية.....39

1.5.III دالة السماحية.....39

6.III دراسة الخواص المرونية 41

1.6.III الثوابت المرنة والخواص المتعلقة بها 41

2.6.III سرعة الامواج المرنة.....45

3.6.III درجة حرارة ديباي.....46

قائمة المراجع.....48

خلاصة عامة 50

ملخص.....52

فهرس الأشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
الشكل 1.I	صورة للعالم ليف بيروفسكي ومركب البيروفسكايت الطبيعي $CaTiO_3$	5
الشكل 2.I	البنية البلورية للبيروفسكايت ABX_3	6
الشكل 3.I	الشكل البلوري للبيروفسكايت حال تغيير المرجع	7
الشكل 4.I	انواع البنية البلورية للبيروفسكايت	9
الشكل 5.I	مخطط عصابات الطاقة في المواد الناقلة والنصف ناقلة و العازلة	11
الشكل 6.I	نصف الناقل المطعم النوع P و النوع N	13
الشكل 7.I	الانتقالات الالكترونية المباشرة و الغير مباشرة	15
الشكل 1.II	مخطط لحل معادلات كوهن - شام	24
الشكل 2.II	شبه- الكمون وشبه- دوال الموجة	27
الشكل 1. III	البنية البلورية للمركب $AgCaCl_3$	33
الشكل 2. III	منحني تغيرات الطاقة الكلية مقابل الحجم للمركبات$AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$	35
الشكل 3. III	بنية عصابات الطاقة للمركبين AgCaCl3 و $AgBeCl_3$	37
الشكل 4. III	كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمركبين AgCaCl3 و $AgBeCl_3$	39
الشكل 5. III	أطياف الجزء التخيلي لدالة السماحية $\varepsilon_2(\omega)$ للمركبين AgCaCl3 و $AgBeCl_3$	41
الشكل 6. III	أطياف الجزء الحقيقي لدالة السماحية $\varepsilon_1(\omega)$ للمركبين AgCaCl3 و $AgBeCl_3$	41

فهرس الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
الجدول I.1	توزيع العناصر المكونة للبنية البلورية لمركب البيروفسكايت ABX_3	6
الجدول I.2	تشوهات بنية البيروفسكايت وفقا لتغير عامل التسامح	9
الجدول I.3	أنواع التركيب الكيميائي لأنصاف النواقل	12
الجدول III .1	قيم ثابت الشبكة ($a_0(\text{Å})$ ، الطاقة عند حالة التوازن $E_0\ (eV)$ ، الحجم عند حالة التوازن $V_0(\text{Å}^3)$ ،معامل الانضغاطية B_0 ، مشتق معامل الانضغاطية B' ومعامل التسامح t للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$	36
الجدول III .2	فجوة الطاقة للمركبين AgCaCl3 و $AgBeCl_3$	38
الجدول III .3	يوضح قيم الثوابت المرنة (GPa) C_{11} ، C_{12} ، C_{44} ، معامل الانضغاطية B (GPa) ، معامل القص G (GPa) معامل يونغ E (GPa) ، معامل بويسون ν ، معاملات لامي λ ، μ بـ (GPa) وعامل القص متباين الخواص A، للمركبين $AgBeCl_3$و$AgCaCl_3$	45
الجدول III .4	كثافة الكتلة (g/cm3) ρ وسرعة الامواج الصوتية (ms^{-1})V عند الضغط صفر في الإتجاهات [100] و [110] و [111] ، محسوبة من الثوابت المرنة، بالنسبة للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$.	46
الجدول III .5	الكثافة (g/cm3) ρ والسرعة الموجية الطولية والعرضية والمتوسطة (ms^{-1}) v_l ، v_t، v_m على التوالي ودرجة حرارة ديباي $Temperature\ Debye$ (K) θ_D محسوبة بدلالة متوسط سرعة الامواج الصوتية للمركبين $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$.	47

جدول المصطلحات

Physical Amount	**المعنى الفيزيائي**	***الرمز***
Density Functional Theory	نظرية دالية الكثافة	***DFT***
Cambridge Serial Total Energy Package	برنامج حزمة الطاقة التسلسلية كامبريدج	***CASTEP***
Local Density Approximation	تقريب كثافة الموضع	***LDA***
Generalized Gradient Approximation	تقريب التدرج المعمم	***GGA***
Generalized Gradient Approximation- Perdew Burke Ernzerhof	تقريب التدرج المعمم	***GGA- PBE***
Linearized Augmented plane Wave	الأمواج المستوية المتزايد خطيا	***LAPW***
Pseudo Potential- Plane Wave	الامواج المستوية والكمون الزائف	***PP-PW***
Ultra Soft- Pseudo Potential	الكمون الزائف فائق النعومة	***US-PP***
Full potential- Linearized Augmented plane Wave	الأمواج المستوية المتزايد خطيا مع الكمون الكامل	***FP-LAPW***
Brillouin Zone	منطقة بريلوان	***ZB***
Density of states	كثافة الحالات	***DOS***
Partial Density of states	كثافة الحالات الجزئية	***PDOS***
Total Density of states	كثافة الحالات الكلية	***TDOS***
Self Consistent Field	مجال المتسق الذاتي	***SCF***
Equation of state	معادلة الحالة	***EOS***

مقـــدمـــة عامـــة

المقدمة العامة

يعتبر علم المواد فرع من فروع العلوم التطبيقية التي تهتم بدراسة تركيب و خواص المواد المختلفة، بما في ذلك الفلزات و المعادن والسيراميك والبلاستيك والمواد المركبة والمواد النانوية والمواد البيولوجية. يهدف علم المواد إلى فهم كيفية تصميم وتطوير المواد بشكل فعال اعتمادا على مبادئ الفيزياء والكيمياء، حيث يدرس تركيب المواد على مستوى الذرات والجزيئات والشبكات البلورية والبنى المجهرية. يتناول أيضًا خواص المواد الميكانيكية والحرارية والكهربائية والمغناطيسية والضوئية والكيميائية، وكذلك سلوك المواد تحت شروط متغيرة من الضغط ودرجة الحرارة [1]. يسمح هذا العلم بفهم مختلف الخواص لتطبيقها في المجالات التكنولوجية المختلفة، حيث يشهد تطورا و تقدما ملحوظا في العقود الأخيرة [2].

من بين المواد التي لاقت اهتمام الباحثين هي المواد البيروفسكية و ذلك بسبب خواصها الفيزيائية و الكيميائية الملائمة و المرغوب فيها، حيث يتم إستعمالها في مختلف التطبيقات التكنولوجية. فهي مواد بلورية غير عضوية معروفة منذ زمن طويل لدى علماء فيزياء وكيمياء المادة الصلبة، وسميت بهذا الإسم نسبة للعالم الروسي "*Lev Aleksevich Von Pervski*" تكريما له. و تعد بيروفسكايت الاكاسيد ذات الصيغة الكيميائية ABO_3 هي الأكثر انتشارا ومع ذلك، فهي لا تظهر خواص شبه ناقلة جيدة، بينما تُظهر مركبات هاليد بيروفسكايت خواص شبه ناقلة ممتازة تجعلها مناسبة للتطبيقات الكهروضوئية حيث تختلف هاليدات البيروفسكايت عن البيروفسكايت المؤكسدة في أن تتموضع ذرات الهاليدات (F; Cl; Br ;I) موضع ذرات الأكسجين (ABX_3؛ A : الكاتيون، B: الكاتيون المعدني ثنائي التكافؤ، X: أنيون الهالوجين) وهي عبارة عن انصاف نواقل لها تطبيقات في الخلايا الكهروضوئية.

يعود اكتشاف الهاليد بيروفسكايت إلى أواخر القرن التاسع عشر. حيث قام فريق من الباحثين بدراسة مكثفة حول تصنيع مركبات هاليد الرصاص $CsPbX3$ (X = Cl, Br, I)، من المحاليل التي تشتمل على هاليد الرصاص والسيزيوم [3]. وجد الباحث مولار *Moller* في عام 1957 أن البنى $CsPbCl_3$ و $CsPbBr_3$ تمتلك بنية بيروفسكايت[4]. وفي عام 1995 نجح *David Mitz* في تصنيع مجموعة من هاليد البيروفسكايت بناءا على الكاتيونات العضوية [6،5]. وبداية من سنة 2005 اظهرت مجموعة من البحوث إمكانية استخدام هاليدات البيروفسكايت في التطبيقات الإلكتروضوئية [8،7].

أهمية هذه المركبات جعلتنا نركز في دراستنا على مركبين من البيروفسكايت $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$، والهدف من هذا العمل المقدم هو مساهمة في فهم الخواص البنيوية و المرونية و الالكترونية والضوئية. تم اجراء هذه الحسابات في إطار دالية الكثافة الالكترونية (DFT) المدمجة في البرنامج الحسابي (CASTEP).

تحتوي هذه المذكرة على ثلاثة فصول أساسية:

الفصل الاول:

قدمنا فيه دراسة نظرية عن:

- مركبات البيروفسكايت بشكل عام
- التطبيقات المختلفة لهذه المركبات
- انصاف النواقل

الفصل الثاني:

يتم فيه عرض الإطار النظري لدراستنا:

- نظرية دالية الكثافة (DFT) التي تعتمد على طريقة الموجة المستوية مع شبه الكمون لحساب طاقة الحالات الأساسية.

- تعريف البرنامج الحسابي (CASTEP) الذي يسمح لنا بحساب الخواص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية و المرونية لمركبات البيروفسكايت.

الفصل الثالث:

نقوم بعرض النتائج المتحصل عليها في هذا الفصل، كما يتم مناقشتها ومقارنتها مع دراسات سابقة.

وفي نهاية هذا العمل نقدم خلاصة عامة.

قائمة المراجع

[1] Gilmore, Charles. Materials science and engineering properties. Book Cengage Learning,USA, 2014.

[2] Callister, William.D, David G. Rethwisch. Materials science and engineering: an introduction. New York, John wiley. sons, 2007, pp. 665-715

[3] G. Chen, C. Dai, C. Ma, International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-14), Atlantis Press, 2014, pp. 746-749.

[4] F. Igbari, Z.K. Wang, L.S. Liao, Advanced Energy Materials, 9 (2019), p. 1803150.

[5] N. Chouit, S.A. Korba, M. Slimani, H. Meradji, S. Ghemid, R. Khenata, Physica Scripta, 88 (2013), p. 035702.

[6] U.A. Khan, N.U. Khan, A.H. Alghtani, V. Tirth, S.J. Ahmed, M. Sajjad, A. Algahtani, T. Shaheed, A. Zaman, Journal of Materials Research and Technology, 20 (2022), pp. 3296-3305.

[7] A. Mousa, M. Abu-Jafar, D. Dahliah, R. Shaltaf, J. Khalifeh, Journal of Electronic Materials, 47 (2018), pp. 641-650

[8] U.A. Khan, N.U. Khan, A.H. Alghtani, V. Tirth, S.J. Ahmed, M. Sajjad, A. Algahtani, T. Shaheed, A. Zaman, Journal of Materials Research and Technology, 20 (2022), pp. 3296-3305.

الفصل الأول

المركبات البيروفسكية و تطبيقاتها

I-1. مقدمة:

تم إكتشاف مادة البيروفسكايت لأول مرة سنة 1839 من طرف العالم الجيولوجي غوستاف روز $(Gustavus - Rose)$. ارتبط مصطلح البيروفسكايت لأول مرة بأكسيد تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$ ، وسمي هذا المركب بالبيروفسكايت نسبة لعالم المعادن ليف ألكسفيتش بيروفيسكي (1792-1856) $(Lev\ Aleksevich\ Perovski)$ [1]. تم اكتشاف أول بيروفسكايت صناعي سنة 1926 من طرف العالم $(Goldschimdt)$ [2]، ثم توسعت إلى العديد من المركبات البلورية المطابقة للصيغة الكيميائية العامة ABX_3.

الشكل (1.I): صورة للعالم ليف بيروفسكي ومركب البيروفسكايت الطبيعي $CaTiO_3$ [3]

I-2. البنية البلورية للبيروفسكايت:

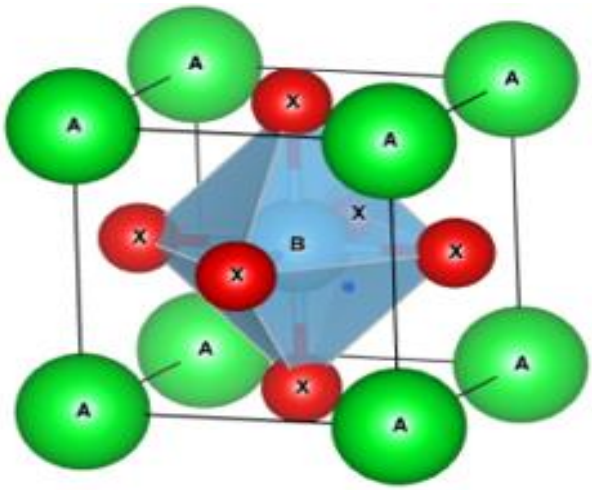
البنية البلورية للبيروفسكايت مكعبة و تنتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m(N°221)$ من الجدول البلوري صيغته الكيميائية العامة ABX_3 حيث:

A: كاتيون موجب الشحنة .

B: كاتيون موجب الشحنة .

X: أنيون سالب الشحنة ينتمي إلى عائلة الأكاسيد أو عائلة الهالوجينات .

يشار إلى عدد كبيرمن المركبات بالإسم العام بيروفسكايت حيث تحتوي شبكة البيروفسكايت الأساسية في هذا النبية على 5 ذرات في وحدة الحجم كما هو مبين في الشكل (2.I).



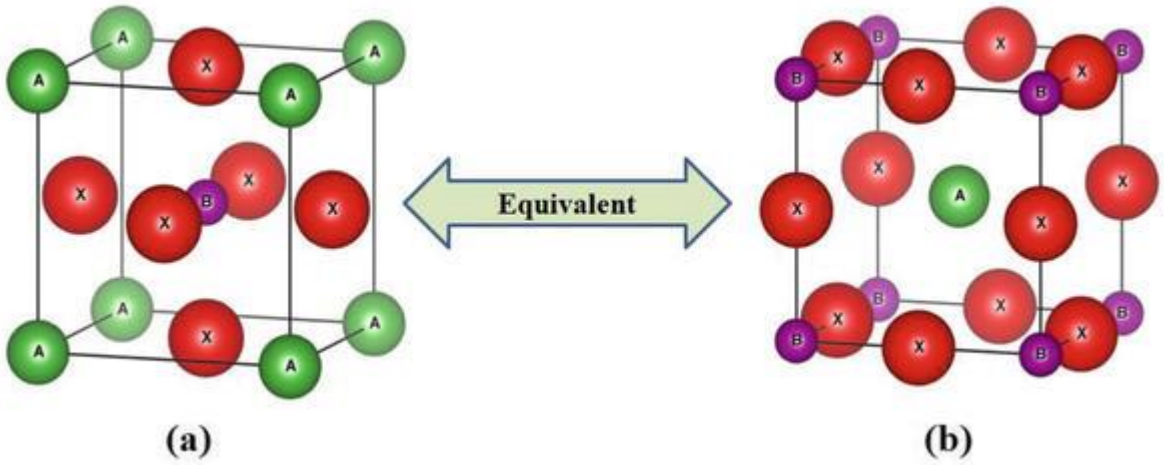
الشكل (2.I): البنية البلورية للبيروفسكايت ABX_3 [4]

هناك حالتين لنمذجة النبية البلورية للبيروفسكايت و ذلك حسب اختيار المرجع حيث يمكن إعتبار أحد الكاتيونات A أو B يقع في المبدأ و بالتالي تختلف الإحداثيات الذرية في كل حالة كما هو موضح في الجدول (1.I).

الجدول (1.I): توزيع العناصر المكونة للبنية البلورية لمركب البيروفسكايت **ABX_3**.

ABX_3	نوع /عدد العناصر المشاركة	الإحداثيات في الشبكة البلورية (A في المبدأ)	الإحداثيات في الشبكة البلورية (B في المبدأ)	عدد و نوع الجوار الأقرب
A	كاتيون / ذرة واحدة	(0,0,0)	(0.5,0.5,0.5)	12 من أنيونات X
B	كاتيون / ذرة واحدة	(0.5,0.5,0.5)	(0,0,0)	6 من أنيونات X
X	أنيون / ثلاث ذرات	(0,0.5,0.5)	(0,0,0.5)	4 من كاتيونات A 2 من كاتيونات B

ويوضح الشكل (3.I) تموقع الذرات في البنية البلورية للبيروفسكايت.



الشكل (3.I): الشكل البلوري للبيروفسكايت حال تغيير المرجع، (a) الكاتيون A في المبدأ، (b) الكاتيون B في المبدأ [5].

I-3. نوع بنية البيروفسكايت:

ووفقا لإحتلال الموقعين A و B يمكن تحديد ثلاث أنواع من مركبات البيروفسكايت

I-3.1. البيروفسكايت البسيط:

هي البيروفسكايت التي من أجلها الكاتيونات A و B مشغولة على التوالي بنوع واحد من الذرات، بالصيغة ABX_3 على سبيل المثال المركبات $BiScO_3$ ، $BaTiO_3$، $CsPbBr_3$

I-3.2. البيروفسكايت المعقد:

في هذه الحالة يكون أحد الموقعين A أو B مشـــغول بنوعين من الذرات أو أكثر [6]، وقد يكون توزيع الكاتيونات عشوائي أو مرتب، يكتب بالصيغة $AB'_y B''_{1-y} X_3$ حيث A' و A'' ، B' و B'' عناصر مختلفـة تحتـل الموقع A ، B على الترتيـب مثـال $PbMg_{0.33}Nb_{0.66}O_3$، $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$، MSnO3- NaNbO3. [7]

I-3.3. البيروفسكايت المزدوج:

وهو بيروفسكايت مضـاعف أي حجم الشبكة الأساسية هو ضـعف حجم البيروفسكايت البسيط صـيغته $A_2B'B''X_6$ مثل Ba_2GaNbS_6.

I-4. معايير استقرار بنية البيروفسكايت:

I-4.1. الرابطة أنيون-كاتيون:

يعتمد هذا العامل على مدى قوة التماسك الأيوني في بنية البيروفسكايت بين الانيونات و الكاتيونات ، يعطي الاختلاف في الكهروسلبية بين أيونات بنية البيروفسكايت ABX_3 نتائج دقيقة حول استقرار البنية حيث كلما كانت الرابطة $(cation - anion)$ لها طابع أيوني قوي كان إستقرار بنية البيروفسكيت أكبر، ويعطى هذا الإختلاف وفقا لمعامل باولينغ $(Pauling)$ [8].

$$\bar{\chi} = \frac{(X_{A-x})+(X_{B-x})}{2} \qquad (1.I)$$

حيث: $A-x$ و $B-x$ الرابطة الأيونية أنيون – كاتيون.

I-4.2. عامل التسامح t لغولدشميت $(Goldschmidt)$:

في عام 1926 تم وضع هذا العامل من قبل الكيميائي $(Goldschmidt)$ من أجل قياس استقرار وتشوه البنية البلورية [9]، تلعب العلاقة بين طول الرابطة X-A والرابطة X-B دورًا مهمًا في تحديد خواص هذه المواد، في النبية المثالية تكون الذرات متماسة بين بعضها البعض حيث المسافة X-B تساوي a/2 ، (a ثابت الشبكة البلورية) ، في حين أن المسافة A-X تساوي $\frac{a}{\sqrt{2}}$ ، تعطى هذه العلاقة بالمعادلة التالية:

$$t = \frac{R_A+R_X}{\sqrt{2}(R_B+R_X)} \qquad (2.I)$$

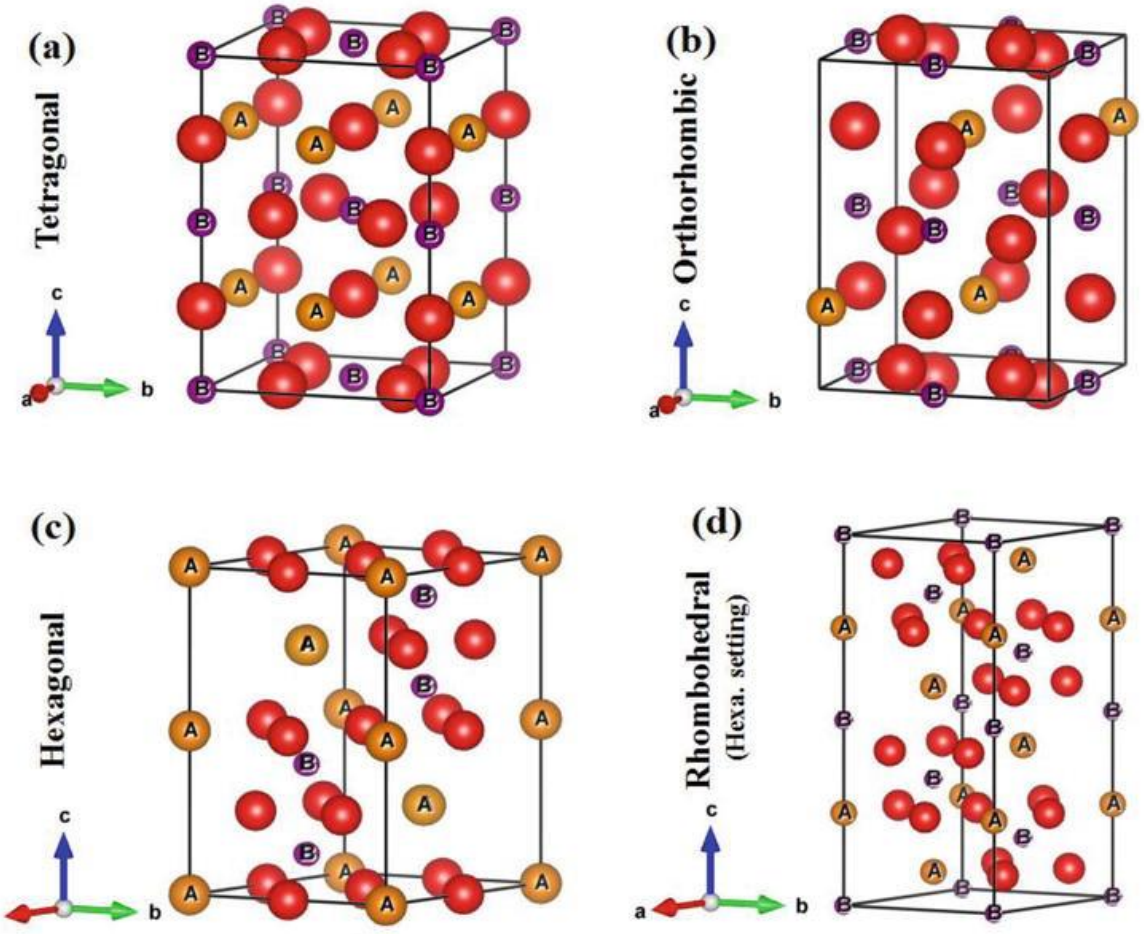
حيث:

R_A ، R_B ، R_X: أنصاف أقطار الأيونات A ، B و X على الترتيب.

و تُعرَّف هذه العلاقة بأنها مقياس التشوه نسبة إلى البنية المثالية للبيروفسكايت حيث تكون بنيته مستقرة في المجال $0.75 < t < 1.06$ [10،11] و في حالة الشبكة المكعبة المثالية فإن t=1. تتعرض البنية لتشوهات مختلفة على حسب إختلاف قيم عامل التسامح، و يمكن تمييز ثلاث أنواع من الأشكال البلورية في هذا المجال بنية معين قائم $(orthorhombique)$، بنية مكعبة $(Cubique)$، بنية ثلاثية $(Rhomboédrique)$. يمكن تمييز هذه الحالات وفقا لقيمة عامل التسامح كما هو موضح في الجدول (2.I) التالي:

الجدول (2.I): تشوهات بنية البيروفسكايت وفقا لتغير عامل التسامح

$t < 0.75$ Ilménite تراكيب مختلفة	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite بيروفسكايت			$t > 1.06$ Hexagonal سداسي
	0.75<**t**<0.96 Orthorhombique معيني قائم	0.96<**t**<0.99 Rhomboédrique ثلاثي	0.99<**t**<1.06 Cubique مكعب	



الشكل (4.I): أنواع البنية البلورية للبيروفسكايت، (a) الرباعي، (b)المعيني القائم، (c)السداسي و (d) الثلاثي [5].

I-5. تطبيقات البيروفسكايت:

تتميز مركبات البيروفسكايت بكثرة أنواعها وبالتالي تعدد خواصها مما يجعلها مفيدة في العديد من التطبيقات الحديثة، فهي تمتلك خواص كهربائية و ضوئية و مغناطيسية و حرارية ممتازة، مما يجعلها مثالية للإستخدام في الإلكترونيات و الطاقة الشمسية و المجسات و ذاكرات التخزين.

- **الالكترونيات**

يتم إستخدام البيروفسكايت في مجال الإلكترونيات وخاصة في تصنيع المفاتيح و الترانزستورات النانوية، ويتميز البيروفسكايت بتحمله للجهد العالي وهو مايجعله مناسبا للإستخدام في الدوائر الإلكترونية [12].

- **الخلايا الشمسية**

أحدث إستخدام البيروفسكايت ثورة في صناعة الخلايا الشمسية لكفائته العالية في تحويل الطاقة الشمسية إلى كهربائية حيث تم تحسين كفاءة خلايا البيروفسكايت بشكل ملحوظ وتحقيق تقدم كبير في أداءها. ومن الميزات الجاذبة لخلايا البيروفسكايت أنه يمكن تركيبها باستخدام طرق بسيطة و تكلفة منخفضة، و تتميز بالمرونة والقابلية للتصنيع، مما يعزز إمكانية استخدامها في تطبيقات متعددة [13].

- **الضوء**

كما يمكن إستخدام البيروفسكايت في المصابيح كونه يحل محل بعض المواد الضارة في المصابيح التقليدية حيث توفر أداءا عاليا وكفاءة في استهلاك الطاقة. و تشمل التطبيقات الحالية للبيروفسكايت في المصابيح تقنية ديود ثنائي البيروفسكايت [14،15]

- **تخزين الطاقة**

استعمال بيروفسكايت الهاليد في أنظمة تخزين الطاقة لأدائها العالي و إستجابتها السريعة للشحن و التفريغ و القدرة على تخزين كميات كبيرة من الطاقة و تشمل التطبيقات حاليا للمواد البيروفسكية على بطاريات الليثيوم وبطاريات النيكل و بطاريات الرصاص الحمضية مثل مركب البيروفسكايت $SrVO_3$ الذي يتميز بسرعة توصيل عالية [16].

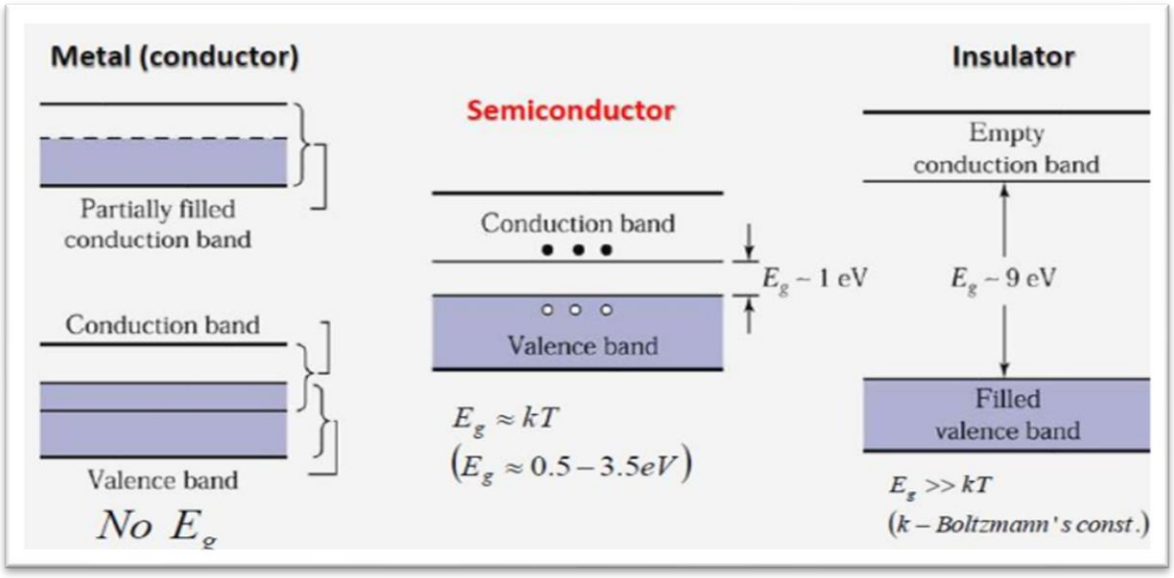
- **الاستعمال في مجال الذاكرة و التخزين**

تعتبر تكنولوجيا البيروفسكايت واعدة في مجال الذاكرة والتخزين، حيث يمكن استخدامها لتطوير أنظمة تخزين أكثر كفاءة و سعة [17]، مثل الذاكرة المتسلسلة المستدامة *RSM*

(*Readout Sequencing Memory*) التي تعد من أحدث أنواع الذاكرات التي تستخدم البيروفسكايت CsPbBr3 و الذي أثبت كفاءة ملحوظة [18]. توفر البيروفسكايت سرعة عالية وقدرة على الاحتفاظ بالبيانات بدون تغذية كهربائية، مما يجعلها مرشحًا جيدًا لتطوير ذاكرة عشوائية ذات كفاءة عالية واستهلاك منخفض للطاقة.

I-6. الموصلية في المواد الصلبة:

تنقسم المواد الصلبة حسب ناقليتها الكهربائية إلى ثلاث أصناف هي ناقلة (*Conductors*)، عازلة (*Insulator*) و نصف ناقلة (*Semiconductors*) و ذلك على حسب تركيب الحزم الإلكترونية و عرض النطاق الممنوع (*Band gap*) الفاصل بين عصابة التكافؤ (*Band valence*) و عصابة التوصيل (*band conduction*)، حيث تنتقل الإلكترونات الموجودة في عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل التي تحتوي على ثقوب ذات شحنة موجبة معاكسة لشحنة الإكترونات وذلك بإكتساب الإلكترونات طاقة مكافأة لهذا الإنتقال تسمى الطاقة النطاق الممنوع *Eg* (*Eenergy band gab*) ، حيث كلما زادت قيمة هذه الطاقة زاد عرض النطاق الممنوع بين عصابتي التكافؤ والتوصيل. في الموصلات لا يوجد نطاق طاقة تماما مما يميز الطيف بتداخل بين العصابات التكافؤية و عصابات التوصيل و في المواد العازلة يكون هذا النطاق واسع جدا مما يتطلب طاقة E_g أكبر لنقل الإلكترون و يوضح الشكل (5.I) هذه التغيرات.



الشكل(5.I) : مخطط عصابات الطاقة في المواد الناقلة والنصف ناقلة و العازلة

I-7. أنصاف النواقل:

هي عبارة عن مواد تمتلك خواص كهربائية بين الموصلات والعوازل، تتميز بقدرتها على التوصيل الكهربائي بطريقة قابلة للتحكم، بها نوعين من حاملات الشحنة هما الإلكترونات و الثقوب. تتأثر أنصاف النواقل بالتغيير الحراري حيث تتميز بخاصية العوازل عند درجات الحرارة المنخفضة كما أنها تصبح ناقل كهربائي جيد عند رفع درجة حرارتها، وكذلك تتأثر بالحقول المغناطيسية و الضوء و بعض الشوائب [19]. ويتألف العديد من المواد التي تعتبر أنصاف نواقل من العناصر الكيميائية المتمثلة في السيليكون ، الجرمانيوم، الزرنيخ، الفوسفور و الغاليوم (Si، Ge، As، P، Ga) وغيرها. يمكن أن تكون عبارة عن عنصر كيميائي واحد أو على شكل مركبات ثنائية أو ثلاثية، كما يوضحه الجدول (3.I).

الجدول (3.I): أنواع التركيب الكيميائي لأنصاف النواقل.

تركيبة أنصاف النواقل	العمود في الجدول الدوري	أمثلة
أحادية	IV	Pb،Sn، Ge ، Si،C
ثنائية	IV-IV III-V II-VI V-VI	SiC ، GeSi GaAs ، GaN ZnO PbS
ثلاثية		$BaTiO_3$ $AgBeCl_3$ $AgCaCl_3$

I-8. أنواع أنصاف النواقل:

I-8.1. أنصاف النواقل الذاتية (*Intrinsic*):

تنتمي إلى عناصر المجموعة الرابعة من الجدول الدوري يتميز نصف الناقل الذاتي بتساوي عدد الإلكترونات مع عدد الثقوب، تعرف على أنها عناصر نقية خالية من الشوائب و العيوب البلورية. تتأثر النواقل الذاتية بتغير درجة الحرارة، فعند درجات الحرارة المنخفضة تكون عصابة التكافؤ مملوءة كليا بالإلكترونات و عصابة التوصيل فارغة تماما، حيث عند درجة حرارة الصفر المطلق يتوسط مستوي طاقة فارمي النطاق الممنوع [20]. أما عند درجات الحرارة المرتفعة تنتقل الإلكترونات جزئيا من عصابة التكافؤ

إلى عصابة التوصيل تاركة ثقوب موجبة الشحنة في عصابة التكافؤ مما يسهل إنتقال الإلكترونات عبر هذه الثقوب .

I-2.8. أنصاف النواقل المطعمة ($Extrinsic$):

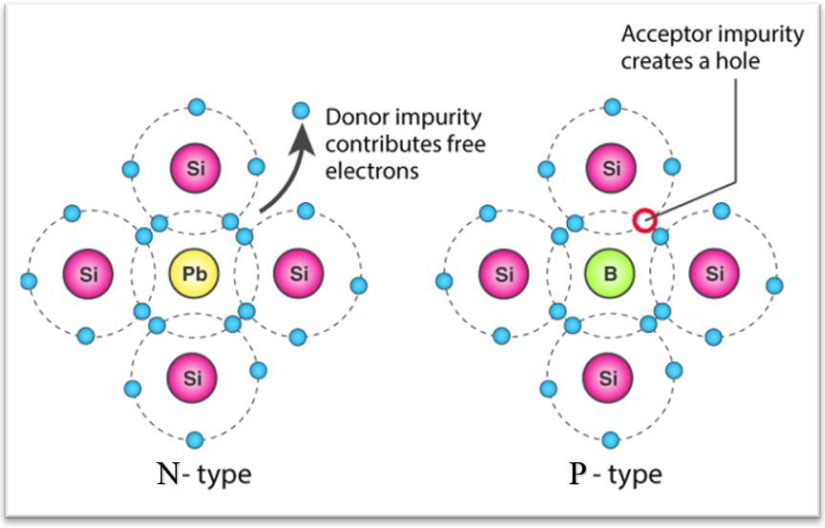
تعد عملية التطعيم خطوة مهمة في تقدم تكنولوجيا أنصاف النواقل و تسهيل ألية التحكم في موصلية المواد و زيادة تنوعها، تتميز أنصاف النواقل اللاذاتية أو المطعمة بقابلية التحكم في موصليتها من خلال التحكم في تغيرات درجة الحرارة أو إضافة بعض الشوائب لها. تتغير خواص المادة النصف الناقلة كليا بتغيير عدد الشحنات الموجودة في شبه الموصل، بحيث يظهر نوع واحد من حاملات الشحنة (الكترونات أو ثقوب) وذلك على حسب نوع العناصر أوالشوائب المضافة [21]. وهنا تم تصنيف أنصاف النواقل المطعمة إلى نوعين مطعمة سالبة N و مطعمة موجبة P [22].

I-2.8.1. أنصاف النواقل المطعمة من النوع N:

في هذا النوع يتم تطعيم أنصاف النواقل النقية بمواد تكون ذراتها خماسية التكافؤ مثل الفوسفور(P) والزرنيخ (As)، وذلك من أجل إبقاء إلكترون حر في كل ذرة مرتبطة مع ذرات المادة النصف ناقلة النقية مثل السيلكون (Si) و يصبح عدد الإلكترونات أكبر من عدد الثقوب اي ان حاملات الشحنة الغالبة هي السالبة.

I-2.8.2. أنصاف النواقل المطعمة من النوع P:

في هذا النوع يتم تطعيم أنصاف النواقل النقية بمواد ثلاثية التكافؤ مثل الألمنيوم (Al) أو البور (B) أو الغاليوم (Ga) و ذلك لإبقاء ثقب في كل ذرة مرتبطة مع ذرات المادة النصف ناقلة النقية و يصبح عدد الثقوب أكبر من عدد الإلكترونات أي أن حاملات الشحنة الغالبة هي الموجبة. كما هو موضح في الشكل (6.I) لعملية تطعيم السيليكون النقي.



الشكل(6.I) : نصف الناقل المطعم النوع P و النوع N

I-9. الإنتقالات الإلكترونية:

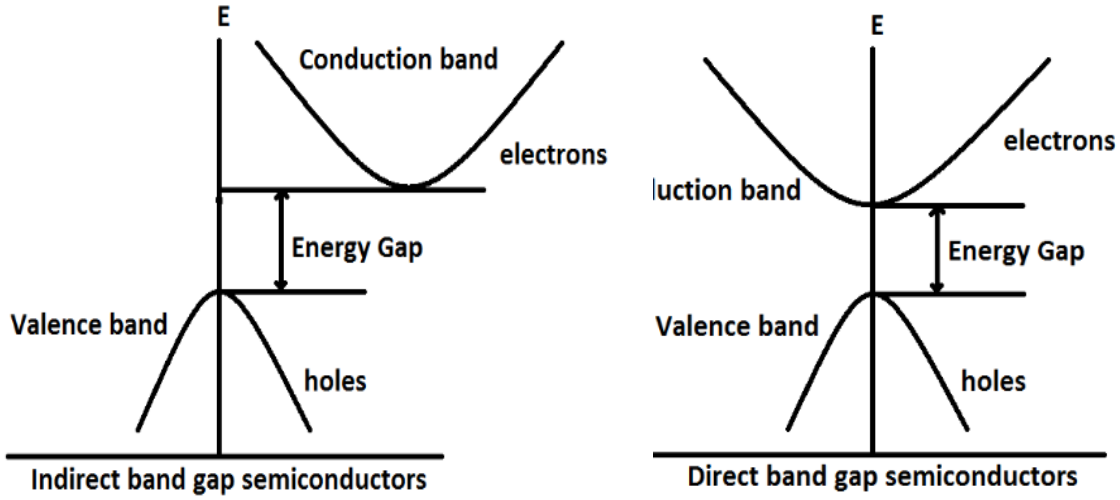
تنتقل الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل و ذلك باكتساب الالكترون طاقة كافية لنقله تكافئ أو تفوق طاقة النطاق الممنوع أي $E \geq E_g$. تنقسم الإنتقالات الإلكترونية إلى نوعين من الإنتقالات المباشرة و الغير مباشرة على حسب موقع أعلى نقطة في عصابة التكافؤ وادنى نقطة في عصابة التوصيل.

I-9.1. الإنتقالات المباشرة:

يكون هذا الإنتقال مباشرا أي بشكل عمودي من أعلى نقطة من عصابة التكافؤ إلى أدنى نقطة في عصابة التوصيل [23].

I-9.2. الإنتقالات الغير مباشرة:

في هذه الحالة يكون إنتقال الإلكترونات من أعلى نقطة في عصابة التكافؤ إلى أدنى نقطة في عصابة التوصيل بشكل غير عمودي [24].



الشكل(7.I) : الإنتقالات الإلكترونية المباشرة و الغير مباشرة

قائمة المراجع:

[1] R. M. Hazen, Sci. Am. 6 (1988), p. 52.

[2] Site web : fr.wikipedia.org/wiki/Victor Goldschmidt.

[3] P. P. Khirade and A. V. Raut. IntechOpen, 2022.

[4] J. C. Rendón-Angeles, Z. Matamoros-Veloza, K. L. Montoya-Cisneros, J. López Cuevas, and K. Yanagisawa. InTech, 2016.

[5] D. Kumar, R. Sagar Yadav, Monika, A. Kumar Singh, S. Bahadur Rai, Perovskite Materials, Devices and Integration. InTech, 2020.

[6] C. Lecat-Tillier et al. Européen Polymer Journal, 16 (1980): p. 437-445.

[7] A. Aydi, Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX (Tunisie), 2005

[8] M. Sonnati, La Chimie Orga en 3 mois, 6 (47) 2011

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

[10] J.M. Haussonne, Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique, 272, 114 (2002).

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

[12] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, et al, Science, 342 (2013), pp. 344-347

[13] A. Kunioka and Y. Sakai, Solid-State Electronics, 8(1965): p. 961-965

[14] Liu, L., et al. ACS Applied Materials and Interfaces, 13(2021): p. 12268-12277.

[15] Zhang, L., et al. Advanced Functional Materials, 30(2020): p. 2003653.

[16] Li, X., et al. Advanced Materials, 34(2022): p. 2107262.

[17] H.-S.P, Wong. and S. Salahuddin. Nature nanotechnology, 10(2015): p. 191-194.

[18] Lee, S., Kim, H., Kim, D. H., Kim, W. B., Lee, J. M., Choi, J. and Jung, H. S. ACS applied materials and interfaces,12 (2020):p. 17039-17045

[19] محمد.قعقع،" الإلكترونيات الأساسية"، جامعة دمشق، دمشق، 2014 ص.317 – 299.

[20] A. N. Doral, "Semiconductor Physics and devices", Irwin, USA, (1992)

[21] P. S. KIREEV, "Semiconductor physics", Publishers Moscow, (1978): P.16-331

[22] J. Tauc, "Amorphous and liquid Semiconductors", Plenum press, London, N. Y, (1974)

[23] Fahrenbruch A. L. and Bube R. H. Led "Fundamentals of Solar Cells", Academic, New York, (1993)

[24] B. G. Streeman, "Solid state Electronic Devices ", 2ndedition, Prentice- Hall, Inc. Englewood cliffs, N.J. (1980)

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة (DFT)

II-1. مقدمة:

تتشـكل المادة الصـلبة من عدد كبيرمن الجسـيمات المتفاعلة فيما بينها (إلكترونات وأنوية)،في حال كان لدينا N نواة يتطلب هذا دراسـة تفاعل كهرومغناطيسـي لعدد N+ZN من الجسـيمات ولوصـف هذه الجملة يتطلب استخدام مجموعة من قوانين الميكانيك الكمي،حيث توصـل العالم أروين شـرودينغر للتعبير عن حركة هذه الجملة من الإلكترونات والأنوية بعبارة رياضية تدعى معادلة شرودينغر [1].

II-2. معادلة شرودينغر:

معادلة شرودنغر هي المعادلة الأساسية لفيزياء الكم، مثل قوانين نيوتن في الفيزياء الكلاسيكية. وهي معادلة تصف جميع التفاعلات بين الإلكترونات و الانوية داخل نظام إلكتروني مستقل عن الزمن، تكتب بالشكل التالي:

$$H\Psi = E\Psi \qquad (1.II)$$

حيث Ψ هي دالة الموجة، E طاقة الحالة الأساسية و H يمثل الهاملتونيان الذي يصف التفاعلات بين مكونات النظام الجسيمي (الكترونات ، انوية)

يمكن كتابة هاملتونيان نظام إلكتروني على النحو التالي:

$$H = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{n-n} + V_{e-e} \qquad (2.II)$$

حيث:

$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \rightarrow$ الطاقة الحركية للإلكترونات

$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_K \Delta_K \rightarrow$ الطاقة الحركية للأنوية

$V_{e-e} = \frac{1}{2}\sum_{i;i\neq j}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}\right) \rightarrow$ التفاعل إلكترون- إلكترون

$V_{N-N} = \frac{1}{2}\sum_{k;l\neq k}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2 Z_k Z_l}{|\vec{R}_l-\vec{R}_k|}\right) \rightarrow$ التفاعل نواة- نواة

$V_{e-N} = -\sum_{i;k}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_i-\vec{R}_k|}\right) \rightarrow$ التفاعل إلكترون- نواة

e : شحنة الإلكترون .

m : كتلة الإلكترون.

M : كتلة النواة.

$Z_\alpha e^2$: شحنة النواة.

Z_k, Z_l: العدد الذري للأنوية k و l.

$|R_l - R_k|$: المسافة بين النواتين k و l.

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الإلكترونين i و j.

$|r_i - r_k|$:المسافة بين الإلكترون i والنواة k.

بسبب العدد الكبير جدًا من المتغيرات التي يجب أخذها في الاعتبار للأنظمة متعددة الجسيمات وكذا التفاعلات الموجودة بينها. يصبح من المستحيل إيجاد حل عام تحليلي او رقمي لهذه المعادلة. وبالتالي نلجأ الي مجموعة من التقريبات من أجل تبسيط حل معادلة شرودينغر [2].

II-3. تقريب بورن- أوبنهايمر $(Born - Oppenheimer)$:

يعتبر تقريب بورن- أوبنهايمر $(Born - Oppenheimer)$ أن موضع الأنوية الذرية ثابت بالنسبة للإلكترونات (تتحرك بشكل بطيئ وتعتبر ثابتة) .يمكن إهمال طاقتها الحركية $(T_N = 0)$ والتفاعل نواة-نواة ثابت $(V_{N-N} = constant)$. لذلك، يمكننا اعتبار أن الإلكترونات تتحرك في المجال الذي تم إنشاؤه بواسطة الأنوية الثابتة. يتم تبرير هذا التقريب من خلال نسبة الكتلة بين النواة والإلكترونات [3]. يسمى الهاملتونيان الجديد الهاملتونيان الالكتروني ويكتب على النحو التالي:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \qquad (3.II)$$

ومنه تصبح معادلة شرودينغر كالاتي:

$$H_e \Psi_e(r,R) = [V_{e-e} + V_{e-n} + T_e]\Psi_e(r,R) \qquad (4.II)$$

هذا التقريب يقلل من المتغيرات الموجودة في معادلة شرودنغر .لكن المعادلة الإلكترونية "المتبقية للحل" تبقي مستحيلة الحل.

II-4. تقريب هارتري- فوك $(Hartree - Fock)$:

اعتمد تقريب هارتري على استبدال تفاعل كل إلكترون من الذرة مع مجموع الإلكترونات، بالتفاعل مع كمون تم إنشاؤه بواسطة الأنوية وجميع الإلكترونات الأخرى. وبالتالي حركة الإلكترونات غير مرتبطة أو ما يعرف بنموذج الإلكترون الحر. وتكتب دالة الموجة الكلية كجداء دوال الحالة لكل إلكترون.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots r_N) = \Psi(r_1)\Psi(r_2) \dots \Psi(r_N) \quad (5.II)$$

والطاقة الكلية للجملة كمجموع للطاقات الموافقة لكل الحالات الالكترونية:

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_N \quad (6.II)$$

انطلاقا من مبدأ نموذج الإلكترون الحر يكتب الهاملتونيان من الشكل:

$$H = \sum_i H_i \quad (7.II)$$

حيث:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(r_i) + V_H(r_i) \quad (8.II)$$

$V(r_i) = -\frac{1}{2}\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - R_K^0|}$ ← الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الانوية k. R_K^0 يمثل موضع الانوية.

$V_H(r_i) = -\frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - r_j|}$ ← يمثل الكمون الفعال لهارتري

ومنه تعطى معادلة شرودينغر على النحو التالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(r_i) + V_H(r_i)\right]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (9.II)$$

في عام 1930، قام فوك بادخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات [4]، لذلك تتم كتابة دالة الموجة الإلكترونية في شكل محدد سلاتر [5]:

$$\Psi = \Psi(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots \dots, \overrightarrow{r_N}) \quad (10.II)$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) \dots \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) \dots \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \qquad (11.II)$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ معامل التعامد

II-5. نظرية دالية الكثافة DFT ($\boldsymbol{Density\ Functional\ Theory}$) :

تُعد نظرية دالية الكثافة واحدة من أكثر الأساليب استخدامًا في فيزياء المادة الصلبة وكيمياء الكم، ويعود ظهور الفكرة الأساسية لهذه النظرية للعالمين توماس و فيرمي سنة 1927 [7،6] حيث أثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية للكثافة الإلكترونية، يستند هذا المبدأ على إعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة، وذلك عن طريق التخلي عن استعمال دالة الموجة و استبدالها بدالة الكثافة الإلكترونية. في عام 1930، أجرى ديراك تعديلات على عمل توماس وفيرمي، ثم في عام 1951، اقترح سلاتر نموذجًا آخر [9،8] لإعادة صياغة نموذج توماس فيرمي ديراك، وعام 1965، تم تأسيس هذه النظرية بعد أن قام كل من هوهنبارغ، كوهن وشام [9،8] بوضع قاعدة تصف النظام باعتبار الكثافة الالكترونية ρ مقدارا أساسيا [10].

II-5. 1. نظريتي هوهنبارغ- كوهن ($\boldsymbol{Hohenberg - kohn}$) :

نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، والتي تنطبق على أي نظام من أنظمة N تفاعل الإلكترونات في جهد خارجي $V_{ext}(r)$:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \Delta_i + V_{ext}(r) + V_{ee}(r) \qquad (12.II)$$

حيث:

$V_{ext}(r) = \sum V(r_i)$ ← كمون كولوم (الإلكترونات -الأنوية)

$V_{ee}(r) = \sum V_H(r_i)$ ← كمون التفاعل (الإلكترون -الإلكترون)

تعتمد نظرية دالية الكثافة على التقريبين التاليين:

النظرية الأولى: الطاقة الكلية للنظام E، والتي يتم التعبير عنها باستخدام الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ وتُكتب الطاقة الكلية E للنظام الإلكتروني بالشكل [11]:

$$E = E[\rho(r)] \qquad (13.II)$$

النظرية الثانية: إجمالي الطاقة الوظيفية لأي نظام متعدد الجسيمات له حد أدنى يتوافق مع الحالة الأرضية وكثافة جسيمات الحالة الاساسية [12].

$$E(\rho_0) = minE(\rho) \qquad (14.II)$$

حيث: ρ_0 هي كثافة الحالة الأساسية

وبالتالي، فإن الطاقة الإجمالية للنظام هي دالة للكثافةρ (r) ، $E = E[\rho(r)]$، والتي يمكننا إعادة كتابتها الشكل التالي:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)\,dr \qquad (15.II)$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \qquad (16.II)$$

و بهذا قدم هوهنبارغ- كوهن إطارا نظريا يسمح بحل معادلة شرودنغر باستخدام كثافة الإلكترون كمتغير رئيسي. ومع ذلك، تبقى دالة هوهنبارغ- كوهن $F_{HK}[\rho(r)]$ غير معرفة.

II-5. 2. تقريب كوهن - شام ($kohn - Sham$) :

تم تطوير نظرية دالية الكثافة من طرف كوهن وشام وذلك بوضع معادلات مشابهة لمعادلة شرودينغر بهدف تحديد الموجية التي توافق أقل قيمة للطاقة الكلية، وهذا باستبدال النظام التفاعلي الحقيقي بنظام تخيلي غير تفاعلي. بحيث تعطى الطاقة في هذا التقريب على النحو التالي:

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)\,dr \qquad (17.II)$$

حيث:

T : الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات بدون تفاعلات ولها نفس الكثافة الإلكترونية.

E_H : تفاعل إلكترون – إلكترون لهارتري.

E_{XC} : دالة طاقة تبادل - ارتباط.

المعادلة الشبيهة لمعادلة شرودينغر تكتب كتالي:

$$H\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \qquad (18.II)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}(r) \qquad (19.II)$$

V_{eff} : الكمون الفعال الناتج عن الأنوية والإلكترونات.

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \qquad (20.II)$$

تفاعل كولوم (تفاعل إلكترون-نواة): $V_{ext}(r)$

كمون هارتري (تفاعل إلكترون- إلكترون): $V_H(r) = \int \frac{\rho(\grave{r})}{|r-\grave{r}|} d\grave{r}$

دالة التفاعل تبادل – ارتباط: $V_{XC}(r) = \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$

من أجل تحديد دالية التفاعل تبادل- ارتباط، توجد مجموعة من التقريبات نذكر أهمها:

II-5. 3. تقريب كثافة الموضع LDA (*Local Density Approximation*) :

وضع تقريب الكثافة الموضعية معتمدا مبدأ كوهن وشام حيث يعتبر كمون التبادل – إرتباط كمية موضعية تحدد بنقطة (r) و افتراض أن الكثافة الإلكترونية المحلية لنظام غير متجانس تساوي كثافة غاز الإلكترونات المتجانس و تكون الكثافة ρ ثابتة [13]. لذلك تعتمد طاقة التبادل-إرتباط على الكثافة الإلكترونية عند r، وبذلك ينعدم وجود أي تأثير لعدم تجانس النظام و تكتب عبارة طاقة تبادل- إرتباط بالشكل:

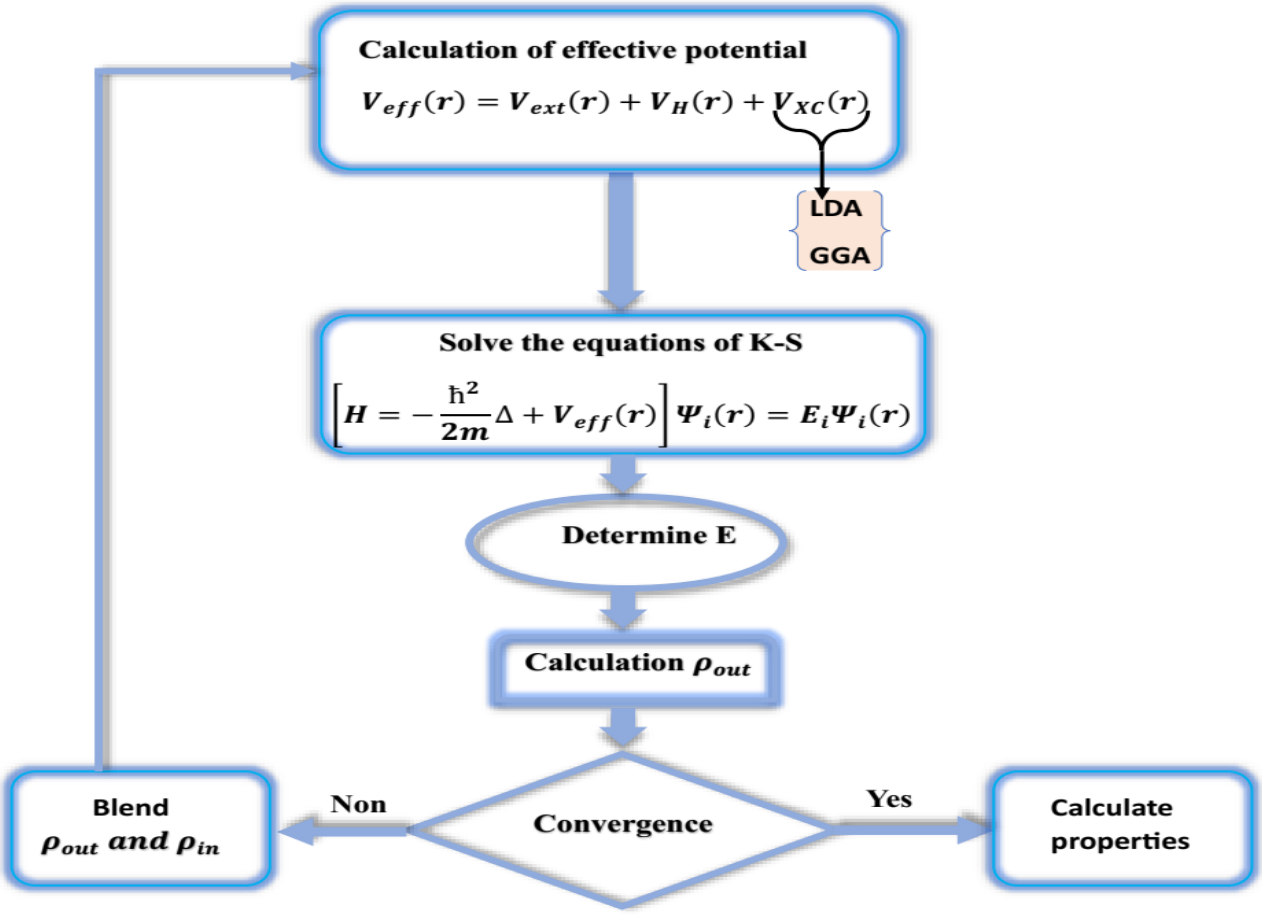
$$E_{XC}^{LDA}\rho(r) = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\, dr^3 \qquad (21.II)$$

تقسم طاقة تبادل-إرتباط إلى قسمين :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \qquad (22.II)$$

$\varepsilon_C(\rho)$: مساهمة الإرتباط.

$\varepsilon_X(\rho)$: مساهمة التبادل.



الشكل (II . 1): مخطط لحل معادلات كوهن - شام.

II-5. 4. تقريب التدرج المعمم GGA (*Generalized Gradient Approximation*):

يسمح إستخدام تقريب GGA بزيادة تدقيق الحسابات مقارنة بـــ LDA وتحسين معاملات الشبكة البلورية و طاقة التماســك [14] ، و ذلك لأن التقريب الموضـــعي LDA يعتمد على الكثافة (r) فقط في كمون التبادل – إرتباط بينما في تقريب GGA يتم التعبير عن الكمون كدالة للكثافة الإلكترونية الموضعية (r) في التدرج $\nabla\rho(r)$ وبهذا تصبح وظيفة التبادل-إرتباط متعلقة بتدرج الكثافة الإلكترونية ونكتب:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r).\nabla\rho(r)]dr^3 = \int f[\rho(r).\nabla\rho(r)]d^3r \qquad (23.II)$$

II-5. 5. تقرييب GGA-PBE ($Perdew - Burke - Ernzerhof$) :

تم اقتراح تقريب GGA-PBE سنة 1966 من قبل أرنزرهوف و بيرك و باراديو (Burke ، Perdew ، Ernzerhof) [15]، وهو تطوير لتقريب GGA، وينص على أن طاقة التبادل جزء لا يتجزء من كثافة التبادل.

$$E_x^{PBE}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_x^{PBE}\left(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})\right)dr \qquad (24.II)$$

$$\varepsilon_X^{PBE}\left(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})\right) = \varepsilon_x^{LDA}\left((\vec{r})xF_x^{PBE}\left(s(\vec{r})\right)\right) \qquad (25.II)$$

$$F_x^{PBE}(s) = -\frac{8}{9}\int_0^{\infty} y\, J^{PBE}(s,y)dy \qquad (26.II)$$

J^{PBE} : هو جزء تبادلي من تقريب PBE

و هو التقريب المتبع في عملنا الحالي لتقييم تأثير تبادل -إرتباط كونه مناسب تماما لدراسة النظم الصلبة.

II-6. طريقة الموجة المستوية PW ($plane\ waves$):

تعمل نظرية بلوخ على تقديم حلول لمعادلة شرودينغر من أجل كمون دوري معين [16-18]، بحيث أنه في حالة بلورة مثالية وفي درجة حرارة ($0K$) تكون الذرات مرتبطة بطريقة دورية [19]، عند النقطة **r** نكتب:

$$V(r) = V(r+R) \qquad (27.II)$$

نكتب دالة الموجة الإلكترونية $\Psi_i(\vec{r})$ بدلالة الموجة المستوية $U_i(\vec{r})$:

$$\Psi_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad (28.II)$$

$$U_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r} + \vec{R}) \qquad (29.II)$$

$\vec{k}$: شعاع الموجة $\vec{R}$: شعاع الشبكة المباشرة.

حيث تعطى دالة الموجة المستوية بالعبارة:

$$U_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \qquad (30.II)$$

$\vec{G}$: شعاع الشبكة المعكوسة

وبتعويض عبارة $U_i(\vec{r})$ في دالة الموجة نجد:

$$\Psi_{iK}(\vec{r}) = \sum_G C_{i(\vec{G}+\vec{K})} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \qquad (31.II)$$

لكتابة دالة الموجة بشكل جيد نحتاج إلى عدد لا نهائي من الأمواج المستوية، لكن هذا العدد عمليا محدود بطاقة القطع E_{cut} التي تسمح بتحديد القاعدة بالنسبة للأمواج المستوية حيث يتحقق ما يلي:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{G} + \vec{K}\right| \leq E_{cut} \qquad (32.II)$$

يمكن تقليل هذه الأمواج، ولكن هذا يؤدي إلى تقليل دقة حساب الطاقة الكلية، ولذلك من الضروري زيادة قيمة طاقة القطع حتى نتمكن من التحكم في دقة الحساب إلى أن تقترب من الطاقة الكلية.

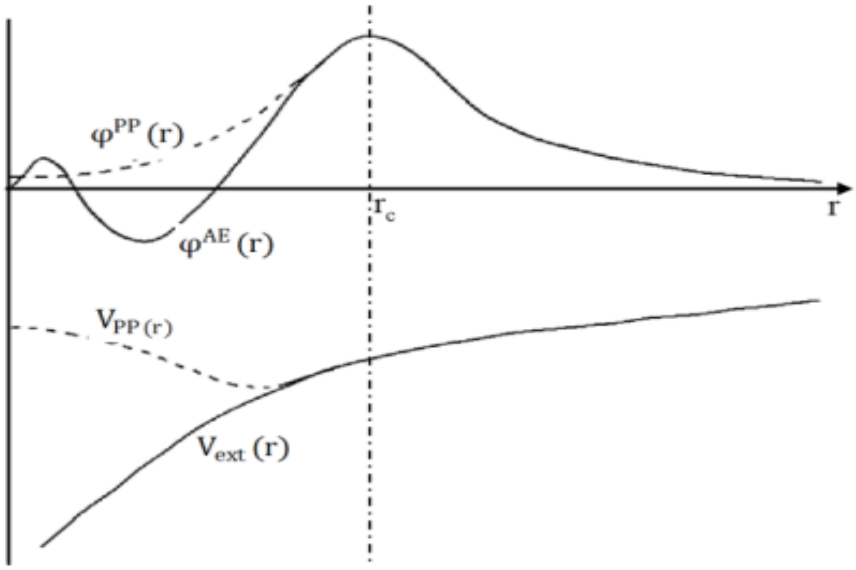
ومع ذلك، يظل أساس موجة المستوى هذا مستمرًا ويجب اخذ عينات منه بشكل دقيق إلى حد ما اعتمادًا على الدقة المطلوبة للحساب. من الناحية العملية، يعد اختيار شبكة k-point نقطة حاسمة في الحساب [20]. يتناسب حجم الشبكة المتبادلة بشكل عكسي مع الشبكة المباشرة و بالتالي إذا اختزلنا نظام الخلية الأولية، يجب أن يعوض عدد نقاط k عن هذا التخفيض للحصول على وصف متقارب بما فيه الكفاية للدالة $U_i(\vec{r})$

وأسلوب أخذ العينات الأكثر انتشارا هو الأسلوب الذي اقترحه مونخورست و باك، والذي يسمح بالحصول على شبكة موحدة من نقاط k ذات البعد المختار [21].

II-7. طريقة شبه-الكمون PP (*pseudo potentiels*) :

طريقة شبه- الكمون وضعت من أجل تبسيط الحسابات، حيث يتم فيها استبدال النظام الذري (نواة + الكترونات) بنظام أيوني فعال يتفاعل مع الكترونات التكافؤ. هذا الكمون الفعال ناتج عن كمون النواة والإلكترونات التي ترتبط بها أو ما يعرف بإلكترونات القلب.

شبه -الكمون $V_{PP}(r)$ يعطي تأثير على الدوال الموجة $\Psi^{AE}(r)$، التي يتم استبدالها بشبه-دوال الموجة $\Psi^{PP}(r)$. وبالتالي يصبح لدينا $V_{PP}(r) = V_{ext}(r)$ و $\Psi^{PP}(r) = \Psi^{AE}(r)$ داخل منطقة القلب كما يوضح الشكل (II . 2)



الشكل (II . 2): شبه- الكمون وشبه- دوال الموجة.

II-8. تعريف برنامج *CASTEP*:

تم استخدام برنامج $CASTEP$ $(Cambridge\ Serial\ Total\ Energy\ Package)$ لإجراء جميع الحسابات المقدمة في هذا العمل. تم وضعه سنة 1988. وهو رمز حساب *ab initio* ينتمي إلى مجموعة من برامج المحاكاة الحسابية $Material\ Studio\ (MS)$ التي يتم تسويقها بواسطة $Accelrys$ ©. و هو برنامج يعتمد على ميكانيك الكم، متخصص في دراسة المواد الصلبة. يستخدم برنامج $CASTEP$ طريقة شبه الكمون للموجات المستوية المدمج في نظرية دالية الكثافة (DFT) لحل معادلة شرودينغر بإستعمال الظروف الدورية و التكامل في منطقة بريلوان ZB من أجل تحديد الخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية والمرونية.

قائمة المراجع

[1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926), p. 361

[2] B. Saadi, thèse de doctorat, Physique, Université Farhat Abbas Sétif 2003.

[3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927), p. 457.

[4] W. Pouli Jr, Z,Physik 31 (1925), p. 765

[5] J. C. Slater, A Simplification of the Hartree - Fock Method, Phys, Rev 81, (1951) , p. 385-390

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

[7] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928), p. 73

[8] W. Khon, L. J. Sham, phys.Rev. A 140 (1965), p. 1133

[9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, (1964), p. 864

[10] D. Souad, thèse de doctorat, Physique, Université M'sila 2020.

[11] L.H. Thomas. Proc. Combridge philogesoc 23 (1928), p. 2466.

[12] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review. 136.(1964), p. 864- 871.

[13] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B45 (13) (1992), p. 244

[14] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55 (1985), p. 1665

[15] J. P. Perdew, W. Wang, Accurate and simple analytic representation of The electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B 45 (1992), p. 13244-13249

[16] H. Zenasni, Thèse de doctorat, Université de Abou Bakr Belkaid, Telemcen, 2013

[17] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, Condensed Matter 18 (2006), p. 2905.

[18] A. Garcia and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 47 (1993), p. 4215

[19] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics. Saunders College (2022)

[20] N. Richard, Thèse de doctorat, CEA/DAM ˆIle-de-France (2002).

[21] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976), p. 5188

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

III-1. مقدمة:

عرفت السنوات الأخيرة اهتماما كبيرا من طرف الباحثين بدراسة مركبات البيروفسكايت، ويرجع هذا لاستعمالاتها في العديد من المجالات. ولدراسة هذه المركبات نلجأ الى الطرق الحسابية لمعرفة الخواص الفيزيائية والكيميائية التي تميزها. في هذه الدراسة نقوم بدراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية و المرونية لمواد البيروفسكايت $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$.

III-2. الطريقة الحسابية:

نقوم في هذا العمل، بإجراء حسابات المبادئ الأولية للخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية والمرونية لمركبات البيروفسكايت $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ ذات البنية المكعبة، باستخدام طريقة الأمواج المستوية في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) والمدمجة في برنامج CASTEP. استخدمنا تقريب التدرج المعمم $GGA-PEB$ الذي اقترحه $Perdew-Burke-Ernzerhof$ لحساب طاقة التبادل - إرتباط داخل الإلكترونات مع شبه الكمون فائق النعومة $(ultrasoft)$. عملية الحساب تمت في شبكة متكونة من $(9\times 9\times 9)$ نقطة من$(k-points)$ موزعة بانتظام في منطقة بريلوان الأولى وذلك باستعمال الطريقة المعيارية $Monkhorst-Pack$.

التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية يعطي بالشكل التالي:

العنصر1: البريليوم Be: $1s^2\underbrace{2s^2}$

العنصر2: الكلور Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 \underbrace{3s^2 3p^5}$

العنصر3: الكالسيوم Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underbrace{4s^2}$

العنصر4: الفضة Ag: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underbrace{4d^{10} 5s^2}$

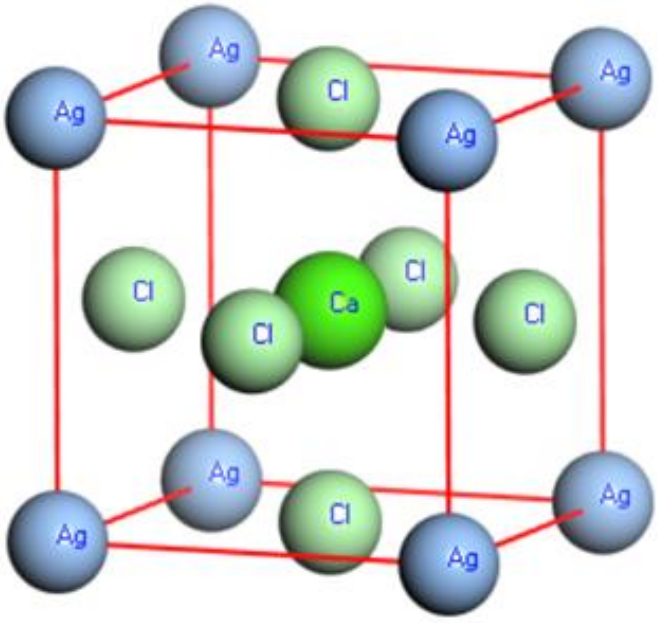
إلكترونات التكافؤ

لإجراء هذا الحساب نحدد الطاقة الحركية $E_{Coupure}=400\ eV$. وتم ضبط شروط التقارب بالنسبة لتغيرات الطاقة، القوى، الضغط و الإزاحة بالإضافة لعتبة التقارب SCF على النحو التالي:

Energy change	$5.10^{-6} eV/atom$
Maximum Force	$0.01\ eV/atom$
Maximum Stress	$0.02\ GPa$
Maximum Displacement	5.10^{-4}Å
SCF (convergence threshold)	$5.10^{-7} eV/atom$

III-3. دراسة الخواص البنيوية:

تتبلور مركبات البيروفسكايت ذات الصيغة الكيميائية $AgXCl_3$ ، $(X = Be،Ca)$ في بنية بلورية مكعبة تنتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ (الرقم 221 في الجداول البلورية). الشكل $(1.III)$ يمثل البنية البلورية للمركب $AgCaCl_3$، حيث تتموضع ذرات الفضة Ag في رؤوس المكعب وفق الاحداثيات $(0;0;0)$ وذرات الكالسيوم Ca في مركز المكعب $(1/2;1/2;1/2)$ و ذرات الكلور Cl في منتصف كل وجه من المكعب $(0;1/2;1/2)$.



الشكل $(1.III)$: البنية البلورية للمركب $AgCaCl_3$

لتحديد الخواص البنيوية البلورية في حالة التوازن، والمتمثلة في ثابت الشبكة البلورية a_0، الطاقة عند حالة التوازن E_0، الحجم عند حالة التوازن V_0 ، معامل التسامح t، معامل الانضغاطية B_0 ومشق معامل الانضغاطية B' . تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ هذا الحساب تم باستعمال تقريب $GGA-PBE$ الشكل (2. III) باستعمال معادلة الحالة لمرنغان $(Murnaghan)$ [1].

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

E_{tot}: الطاقة الإجمالية بدلالة الحجم

E_0: الطاقة الكلية عند الاستقرار (الضغط يساوي الصفر).

V_0: حجم الشبكة الأولية عند الاستقرار.

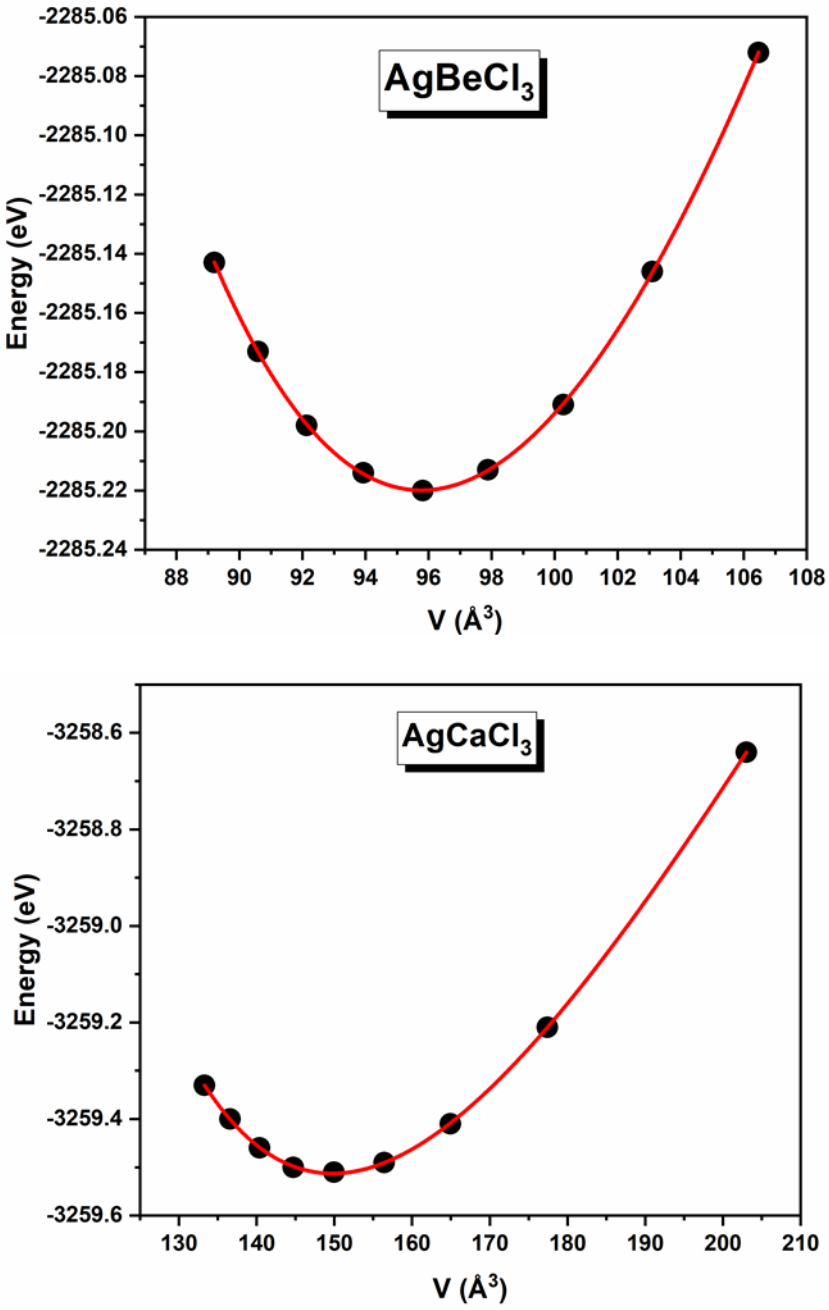
معامل الانضغاطية B_0 يحدد بالعلاقة [1] :

$$B_0 = V\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right) \qquad (2.III)$$

مشتق معامل الإنضغاطية يعطي بالعلاقة:

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \qquad (3.III)$$

توضح الرسوم البيانية للطاقة مقابل الحجم في الشكل (2. III) أن بنيتها البلورية لها طاقة سالبة، مما يشير إلى أن كلا المركبين مستقران كيميائيًا [2]، $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ لهما حالة مستقرة عند طاقة $-2285.22eV$ و $-3259.513\ eV$ على التولي.



الشكل (2. III): منحني تغيرات الطاقة الكلية مقابل الحجم للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$

يعطى في الجدول (1. III) القيم المحسوبة لهذه المركبات، حيث نلاحظ توافق جيد بين النتائج المتحصل عليها وبعض النتائج لدراسات سابقة سواء لنفس المركبات او لمركبات لها تشابه كبير خاصة من ناحية البنية البلورية [3-6]. بالنسبة للبنية المكعبة لمركبات البيروفسكايت، يجب أن يكون معامل التسامح t محصور بين 0.7 و 1.0 حتي تكون البنية البلورية مستقرة [6] . من خلال هذه النتائج يمكن القول ان المواد التي نحن بصدد دراستها أظهرت بنية بلورية مستقرة.

الجدول(III.1) : قيم ثابت الشـــبكة $a_0(Å)$ ، الطاقة عند حالة التوازن $E_0\ (eV)$ ، الحجم عند حالة التوازن $V_0(Å^3)$ ،معامل الانضغاطية B_0 ، مشتق معامل الانضغاطية B' ومعامل التسامح t للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$

Parameter	Materials			
	$AgBeCl_3$		$AgCaCl_3$	
	Present	Other	Present	Other.
$a_0(Å)$	4.576	4.510[c]	5.313	5.320[a]
$B_0(GPa)$	48.155	40.24[b], $KSrF_3$	26.050	26.670[a]
B'	4.495	4.24[b], $KSrF_3$	4.593	4.650[a]
$E_0(eV)$	-2285.220	---	-3259.513	---
$V_0(Å^3)$	95.770	---	149.772	---
t	0.760	0.600[a], $AgSrCl_3$	0.810	0.770[a]

a[6] , b[5], c[3]

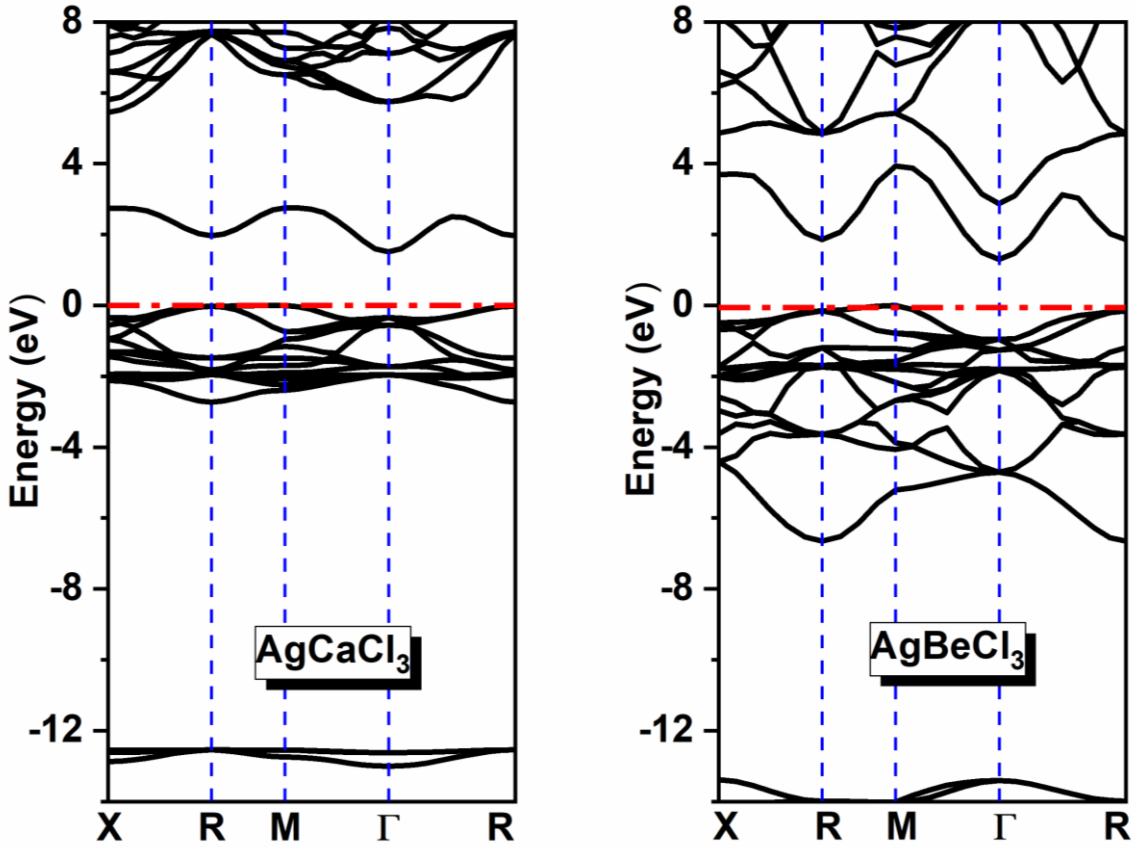
من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن ثابت الشبكة للمركب $AgBeCl_3$ أصغر من ثابت الشبكة للمركب $AgCaCl_3$ وقد يعود هذا للقطر الذري للكالسيوم $(r_{Ca} > r_{Be})$. أما عن معامل الإنضغاطية بالنسبة للمركب $AgBeCl_3$ فهو تقريبا ضعف قيمته بالنسبة للمركب $AgCaCl_3$، مما يدل على أن $AgBeCl_3$ أكثر صلابة من $AgCaCl_3$ بسبب الخواص الفيزيائية للبريليوم مقارنة بالكالسيوم. بالنسبة لمشتق معامل الانضغاطية فالقيم متقاربة جدا بالنسبة للمركبين. لم نجد نتائج تجريبية للمقارنة لكن الذي حصلنا عليه يتوافق جيدا مع الدراسات النظرية السابقة.

III-4. دراسة الخواص الالكترونية:

III.4.1. عصابات الطاقة:

فجوة الطاقة $(Band - gap)$ هي الفرق الطاقوي بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل. وتظهر فجوة الطاقة المواد العازلة أو نصف الناقلة حيث تحدد الكثير من الخواص الإلكترونية والضوئية للمواد.

يوضح الشكل (3.III) عصابات الطاقة للمركبات البيروفسكايت AgCaCl3 و $AgBeCl_3$. نلاحظ أن المركبين عبارة عن أنصاف نواقل. كما يمكن تحديد أعلى قيمة لعصابة التكافؤ عند النقطة عالية التناظر بريلوان الأولى R. وأدنى قيمة في عصابة النقل عند النقطة عالية التناظر بريلوان الأولى Γ، وبالتالي يمتلك كلا المركبين فجوة طاقة غير مباشرة $R - \Gamma$. وهذا أثبت في دراسة أنجزت من طرف $U.A.Khon\ et\ al$ [6]. وبحث أنجز على مركب مشابه $KSrCl_3$ للباحث $A.A.Mousa\ et\ al$ [5].



الشكل(3.III): بنية عصابات الطاقة للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$

مقارنة مع النتائج المتوفرة في الدراسات العلمية، لفجوة الطاقة للمواد المدروسة. نلاحظ توافقها مع التي تم حسابها في هذه الدراسة، كما هو مبين في الجدول (III. 2).

الجدول(III. 2) : فجوة الطاقة للمركبين $AgCaCl_3$ و $AgBeCl_3$

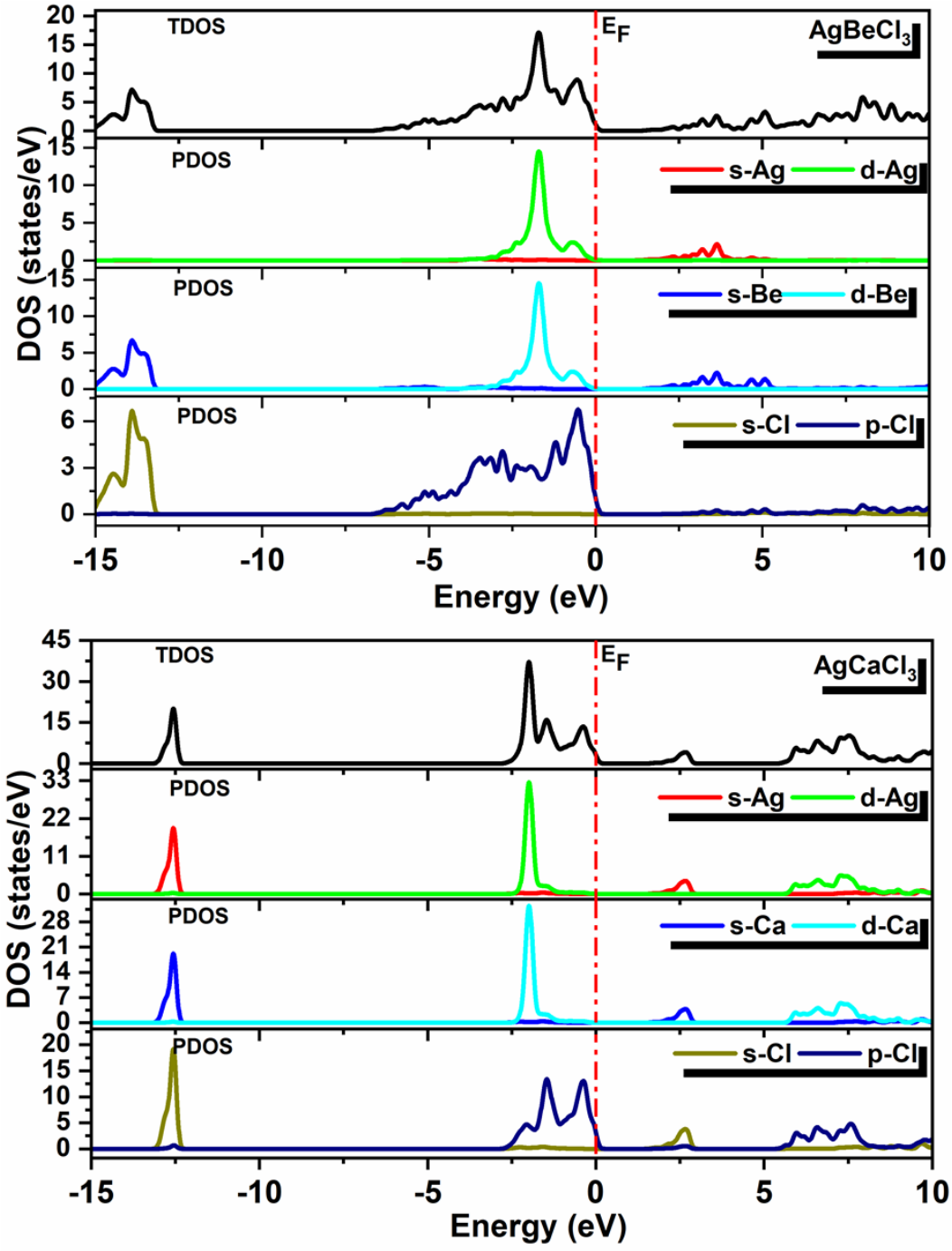
	$AgBeCl_3$		$AgCaCl_3$	
	Present	Others	Present	Others
Eg (eV)	1.303	0.9[a]	1.511	1.44[b]

a[5]،b [6]

III-4.2. كثـافة الحالات الكـلية والجـزئية:

قمنا في هذه الدراسة بحساب كثافة الحالات الكليـة (TDOS) والجـزئية (PDOS) ، وهذا من أجل فهم بنية عصابات الطاقة. يبين الشكل (III. 4) كثافة الحالات الكـلية والجـزئية للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ في المجال الطاقوي من(15eV−) الى (10 eV) .

من خلال كثافة الحالات الجـزئية، من الواضح أن المدار الذري $Ag-d$ مساهمته كبيرة في المجال من $-2.8\ eV$ الى $0\ eV$ ومن $-2.3\ eV$ الى $-1.4\ eV$ في عصابة التكافؤ للمركبين $AgCaCl_3$ و$AgBeCl_3$ ، على الترتيب. كما له تأثير في عصابة النقل بعيدا على مستوي فارمي في المركب $AgCaCl_3$. بالنسبة للحالات $Ag-s$ لها مساهمة في عصابة النقل قريبا من مستوي فارمي بالنسبة للمركبين، بينما تظهر مساهمتها في عصابة التكافؤ عند المجال الطاقوي $[-13.2\ eV\ ،\ -12.2\ eV]$ للمركب $AgCaCl_3$. فيما يخص ذرة الكلور Cl، الحالات الناتجة عن $Cl-p$ لها مساهمة في عصابة التكافؤ قريبا من مستوي فارمي بالنسبة للمركبين الإختلاف فقط في المجال الطاقوي الذي ينشط فيه، المركب $AgBeCl_3$ في المجال $[-6.3\ eV\ ،0\ eV]$، أما المركب $AgCaCl_3$ فيكون في المجال $[-2.6\ eV\ ،0\ eV]$. كما له مساهمة في عصابة النقل بعيدا على مستوى فارمي. بينما المستوي الذري $Cl-s$ فتأثيره بعيد على مستوي فارمي من جهة عصابة التكافؤ. وتظهر مساهمته في عصابة النقل للمركب $AgCaCl_3$ قريبا من مستوى فارمي في المجال الطاقوي $[2.18\ eV\ ،3\ eV]$ الحالات $Be-s$ في المركب $AgBeCl_3$ لها مساهمة في عصابة التكافؤ في المجال الطاقوي $[-15\ eV\ ،\ -13.2\ eV]$ ، وعصابة النقل قريبا من مستوي فارمي. أما الحالات $Be-d$ فتظهر نشاط في المجال الطاقوي $[-2.8\ eV\ ،0\ eV]$. المركب $AgCaCl_3$ ، الحالات $Ca-s$ مساهمتها في عصابة التكافؤ وعصابة النقل عند المجال $[-13.2\ eV\ ،\ -12.2\ eV]$ و$[2.18\ eV\ ،3\ eV]$، على الترتيب كما نلاحظ مساهمة الحالات $Ca-d$ في عصابتي النقل و التكافؤ.



الشكل (4. III): كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$.

من خلال تحليل كثافة الحالات الالكترونية الجزئية $(PDOS)$ ، فإن عصابة التوصيل فوق مستوي فارمي مباشرة مشغول جزئيا بالحالات $Be-s$ و $Ag-s$ للمركب $AgBeCl_3$، والحالات $Ag-s$ ، $Ca-s$ و $Cl-s$ بالنسبة للمركب $AgCaCl_3$.

III-5. دراسة الخواص الضوئية:

III-5.1. دالة السماحية $\varepsilon(\omega)$:

تعتبر دالة السماحية $\varepsilon(\omega)$ ضرورية لوصف سلوك المواد المعرضة لتأثيرات الضوئية الخارجية وتكتب هذه الدالة على الشكل التالي:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \qquad (4.III)$$

حيث:

$\varepsilon_1(\omega)$: الجزء الحقيقي والذي يعبر عن تشتت الضوء (الانتشار)

$\varepsilon_2(\omega)$: الجزء التخيلي و الذي يعبر عن الامتصاص.

يوضح الشكل (5. III) أطياف الجزء التخيلي لدالة السماحية $\varepsilon_2(\omega)$ للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ *في المجال الطاقوي* $[0، 30\ eV]$، نلاحظ أن عتبة الإنتقال الضوئي بين أعلى نقطة في عصابة التكافؤ وأدنى نقطة في عصابة التوصيل تبدأ عند الطاقة $1.40\ eV$ للمركب $AgBeCl_3$، أما بالنسبة للمركب $AgCaCl_3$ فهي تبدأ من $1.04\ eV$. يوضح أيضا أن $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ أظهرو قيم قصوى عند $6.5\ eV$ و $6.8\ eV$ على التوالي، بالإضافة إلى مجموعة من أطياف الامتصاص وهذا أمر جيد بالنسبة للتطبيقات الضوئية.

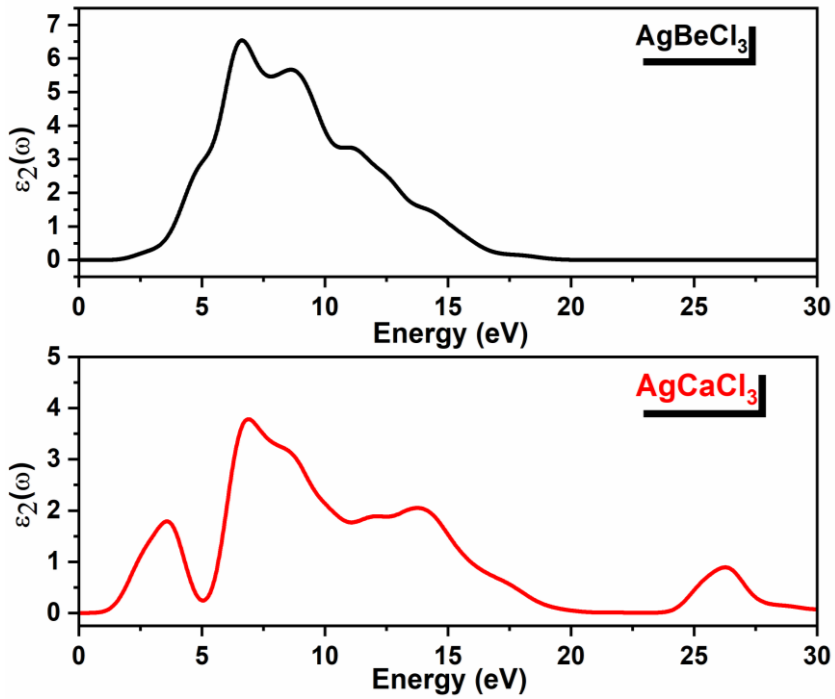
يمكن تفسير هذه القمم بالإنتقالات الإلكترونية الحاصلة بين عصابتي النقل والتكافؤ. من قمم الإمتصاص الضوئي لأطياف الجزء التخيلي لدالة السماحية $\varepsilon_2(\omega)$ تنتمي إلى مجال الأشعة فوق البنفسجية (UV) مما تبين أن هذه المواد أكثر امتصاصا للفوتون في نطاق الأشعة فوق البنفسجية، كما أن هناك نقاط إمتصاص أخرى لكلا المركبين بنسب أقل في مجال الأشعة المرئية.

أما أطياف الجزء الحقيقي $\varepsilon_1(\omega)$ فهي مبينة في الشكل (6. III)، حيث أمكننا تحديد ثابت العزل السكوني $\varepsilon_1(\omega = 0)$ للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ وهي 4.46 و 3.60 على التوالي.

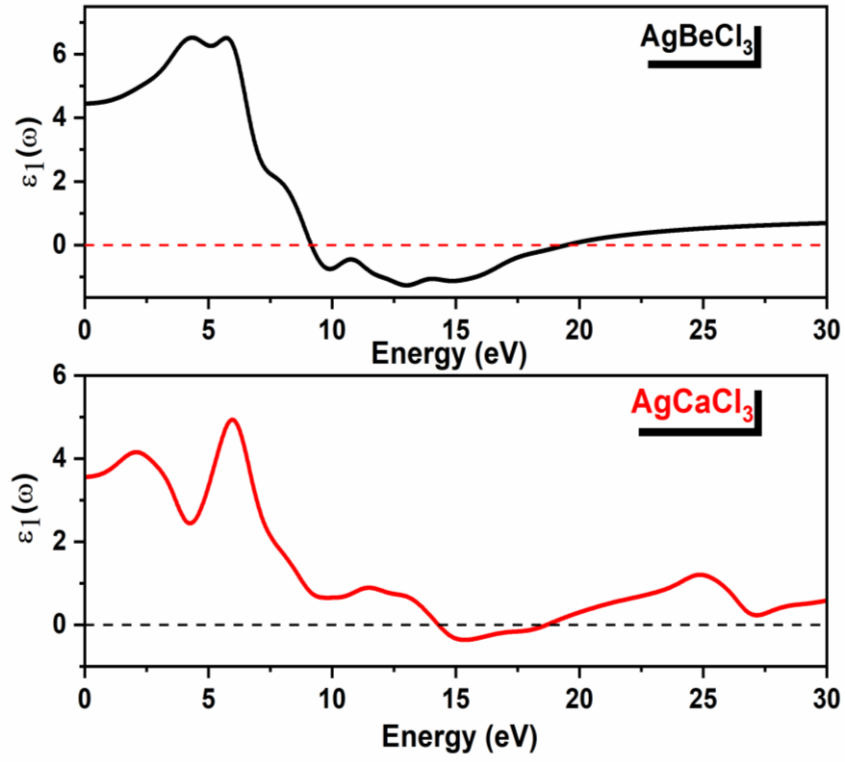
كما نلاحظ انعدام $\varepsilon_1(\omega)$ مما يدل على أن انتشار الضوء منعدم عند هذه القيم للطاقة وبالتالي الامتصاص عندها يكون أعظمي.

يكون إنتشار الضوء نتيجة فقدان إلكترونات أدنى مستوى عصابة التوصيل طاقة على شكل فوتون تنتقل هذه الإلكترونات إلى مستوى عصابة التكافؤ. نلاحظ أن أكبر قيم إنتشار للضوء لمادتي البيروفسكايت $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ تكون في المجال $[0، 6.2\ eV]$.

تنخفض قيمة $\varepsilon_1(\omega)$ إلى ما دون الصفر للـ $AgCaCl_3$ و $AgBeCl_3$ عند 8.7 eV و 14.9 eV على التوالي مما يدل على الطبيعة المعدنية لهذه المواد.



الشكل (III.5): أطياف الجزء التخيلي لدالة السماحية $\varepsilon_2(\omega)$ للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$.



الشكل (III.6): أطياف الجزء الحقيقي لدالة السماحية $\varepsilon_1(\omega)$ للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$.

III-6. دراسة الخـواص المرونية:

من أجل التنبؤ بالخواص الميكانيكية للمواد البيروفسكية $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$. ذات البنية البلورية المكعبة قمنا بحساب الثوابت المرنة لهذه المواد، لكونها تعطي معلومات مهمة عن معاملات الحالة الأساسية، الضغط الخارجي، درجة حرارة ديباي، طبيعة الروابط بين المستويات الذرية المتجاورة و درجة القساوة و الليونة في هذه المواد.

III-1.6 الثوابت المرنة و الخواص المتعلقة بها:

- **الثوابت المرنة**

تعرف ثوابت المرونة C_{ij} بأنها الإجهاد المطبق على التشوه الناتج، تتميز الخواص المرنة في البنية البلورية المكعبة بثلاثة ثوابت مرنة مستقلة وهي: C_{11} و C_{12} و C_{44} [7]، يتم من خلالها تحديد السلوك الميكانيكي للبلورات بتطبيق قوة خارجية بواسطة الثوابت المرنة ، تم حساب هذه الثوابت المرنة باستعمال طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب المدمجة في البرنامج الحسابي CASTEP بناءا على نظرية دالة الكتافة (DFT) باستعمال تقريب GGA-PBE.

يميز الثابت C_{11} مقاومة البلورة لكل ضغط أحادي الاتجاه وفق الاتجاهات البلورية الأساسية [100] أما معامل المرونة C_{44} فيميز المقاومة لتشوه القص، ترد القيم المحسوبة للثوابت المرنة في الجدول (3.III) ، نلاحظ أن قيمة C_{44} أخفض من قيمة C_{11} مما يعني سهولة تشوه المواد المدروسة بالقص أكبر مقارنة بتشويهها بضغط أحادي الاتجاه [8].

تتزايد قيم الثوابت المرنة C_{ij} المتحصل عليها مع تناقص حجم وحدة الخلية في المركبين $AgBeCl_3$ و$AgCaCl_3$.

تعتبرالمواد البيروفسكية المدروسة مستقرة ميكانيكيا عند الضغط المعدوم (P= 0 GPa) وهذا لأنها تحقق شروط الإستقرار في البلورة المكعبة لبورن و هونغ $(Born\ and\ Huang)$ [9].

$$C_{11} > 0 \quad ، \quad C_{44} > 0 \quad ، \quad C_{11} > C_{12} \quad ، \quad (C_{11}+2C_{12}) > 0 \qquad (5.III)$$

- **معامل الإنضغاطية**

هو مقياس لقابلية المادة للإنضغاط، أي أنها مجرد مقلوب معامل المرونة الحجمية. بحيث يسمح هذا المعامل بوصف استجابة المادة للتغير في الحجم، يمكن حساب معامل الإنضغاطية B الذي يقيس مقاومة المادة الصلبة لتغير الحجم بواسطة الثوابت المرنة باستخدام العلاقة التالية:

$$B = \frac{(C11+2C12)}{3} \quad (6.III)$$

- **معامل القص**

يعرف معامل القص على أنه نسبة إجهاد القص على إنفعال القص، يعرف أيضا باسم معامل الصلابة و يمكن حساب معامل القص G من خلال استخدام التقريبات فويت-روس-هيل $(Voigt - Reuss - Hill)$ [12–10].

$$G_V = \frac{[(C_{11}-C_{12})+3C_{44}]}{5} \quad (7.III)$$

$$G_R = \frac{[5(C_{11}-C_{12})C_{44}]}{(4C_{44}+3C_{11}-3C_{12})} \quad (8.III)$$

$$G_H = \frac{(G_V+G_R)}{2} \quad (9.III)$$

حيث : G_H يمثل تقريب هيل ، G_V تقريب فويت ، G_R تقريب روس .

- **معامل يونغ**

معامل يونغ E هو الآخر مهم في تحديد درجة الصلابة في المواد فكلما زادت قيمته زادت درجة صلابة المادة، يتم حساب قيمة معامل يونغ E باستخدام معامل الانضغاطية B ومعاملات القص G، على النحو التالي:

$$E = \frac{9GB}{(3B+G)} \quad (10.III)$$

القيمة المحسوبة لمعامل يونغ E في الجدول (3. III) للمواد $AgBeCl_3$ و$AgCaCl_3$ هي 44.56 و 19.69 بالـ (GPa) على التوالي، مما يعني أن موادنا المدروسة لها صلابة ضعيفة

يمكن أيضا تحديد الطبيعة الهشة و اللينة للمواد من خلال قيمة معامل بويسون فإذا كان أقل من 0.33 فالمادة هشة، وأكبر منها تكون المادة لدنة، يتم تحديد معامل بواسون بالعلاقة:

$$\nu = \frac{(3\ B - 2\ G)}{2(3\ B + G)} \quad (11.III)$$

بالإضافة إلى ذلك يوفر معامل بواسون معلومات عن خواص طبيعة الروابط بين الذرات في المواد الصلبة، هينز وآخرون [13]، بحيث تكون قيمته 0.1 في المواد ذات الروابط التساهمية و تساوي أو تفوق

0.25 في المواد ذات الروابط الأيونية، قيمة معامل بواسون للمركبين $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ هي 0.32 و 0.38 على التوالي أي أن المواد المدروسة لها طبيعة لدنة و الرابطة الكيميائية بين الذرات هي أيونية.

وانطلاقا من معامل يونغ E و معامل بواسون ν يمكن حساب معاملات لامي μ، λ التي تحدد قساوة المادة بالعلاقات التالية :

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \qquad (12.III)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\sigma)} \qquad (13.III)$$

- **معامل التباين المرن**

يحدد التباين المرن للمواد البلورية طبيعة الترابط في اتجاهات مختلفة من المواد، وللتباين المرن دور هام للغاية في فهم العديد من الخواص الميكانيكية بما في ذلك الاحتكاك الداخلي، وتحويلات الطور، وأوضاع الفونون غير العادية، وديناميكيات الخلع، وعدم الاستقرار المرن، وسلوك التصدع، ، والتشوه البلاستيكي متباين الخواص [14]. وفي الآونة الأخيرة تبين أيضا أن التباين المرن أظهر تأثيرا كبيرا في فهم النسيج النانوي للسبائك [15].

يرتبط معامل تباين المرونة A باحتمالية حدوث تشققات ميكروسكوبية في المواد [16]، و بذلك يصبح من المفيد معرفة قيمة هذا المعامل المعرف بالعلاقة التالية [17]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \qquad (14.III)$$

يأخذ معامل تباين المرونة قيمة مساوية للواحد في البلورات المتماثلة المناحي بالنسبة لخاصية المرونة ومقدار انحراف معامل تباين المرونة عن الواحدة يقيس درجة عدم التماثل المروني.

من الجدول (3. III) نلاحظ أن قيمة معامل التباين A تنحرف عن الواحد في كلا المركبين مما يشير أن لهذه المواد تباين مروني.

- **معامل بيغ**

يتم التنبأ بالطبيعة اللينة و الهشة للمادة من خلال قيمة معامل بوغ $Pugh$ (B/G) فعندما تزيد قيمة معامل بوغ عن 1.75 تكون المادة ذات طبيعة لدنة، وهشة في القيم الأقل [18]، ومن الجدول (3. III) قيم معامل بوغ أكبر من 1.75 في كلا المركبين و بالتالي يمكن تصنيف مادتي البيروفسكايت المدروستين ضمن المواد اللدنة.

الجدول (3.III): يوضح قيم الثوابت المرنة (GPa) C_{11} ، C_{12} ، C_{44} ، معامل الانضغاطية (GPa) B ، معامل القص (GPa) G معامل يونغ (GPa) E ، معامل بويسون ν ، معاملات لامي λ ، μ بـ (GPa) وعامل القص متباين الخواص A، للمركبين $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$.

Parameter	Materials			
	$AgBeCl_3$		$AgCaCl_3$	
	Present	Other.	Present	Other.
C_{11}	66.12		69.65	56.45[b]
C_{12}	52.68		9.570	12.17[b]
C_{44}	30.54		0.968	10.04[b]
B	42.4		29.596	26.93[b]
G_R	12.63		1.5794	-
G_V	21.012		12.5968	-
G_H	16.821		7.088	1.015[b]
B/G	2.52		4.1755	26.6[b]
E	44.569		19.692	3.008[b]
A	4.545		0.032	0.45[b]
ν	0.3248		0.389	0.71[b]
λ	31.184		24.842	-
μ	16.821		7.088	0.36[b]

b[6]

III-2.6 سرعة الأمواج المرنة:

ترتبط الثوابت المرنة أحادية البلورة بدقة بسرعة الأمواج الصوتية والتي بدورها ترتبط ارتباطًا وثيقًا بالتوصيل الحراري، تعطى السرعة الطولية و العرضية لمركبات البيروفسكايت وفق الاتجاهات البلورية [100] ، [110] و [111] باستخدام العلاقات التالية :

$$V_L^{[100]} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}; \quad V_{T1}^{[100]} = V_{T2}^{[100]} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \qquad (15.III)$$

$$V_L^{[110]} = \sqrt{\frac{(C_{11}+C_{12}+2C_{44})}{2\rho}}; V_{T1}^{[110]} = \sqrt{\frac{(C_{11}-C_{12})}{\rho}}; \; V_{T2}^{[110]} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \qquad (16.III)$$

$$V_L^{[111]} = \sqrt{\frac{(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})}{3\rho}}; \quad V_{T1}^{[111]} = V_{T2}^{[111]} = \sqrt{\frac{(C_{11}-C_{12}+C_{44})}{3\rho}} \qquad (17.III)$$

يوضح الجدول (4.III) النتائج المتحصل عليها لسرعات الموجة حيث لاحظنا أن قيم ثابت المرونة كبيرة لكلا المركبين، في حين أن قيم كثافة الكتلة صغيرة، كما تظهر أن قيم السرعة ضعيفة للمركب $AgBeCl_3$ ذو كثافة كتلية كبيرة وثوابت مرونة صغيرة، وبالنسبة للمركب $AgCaCl_3$. فإن قيم سرعة الامواج الصوتية ضعيفة وبالتالي يمكن القول بأن المركب $AgBeCl_3$ له سرعة أمواج صوتية أعلى مقارنة بالمركب $AgCaCl_3$.

الجدول (4.III): كثافة الكتلة ρ (g/cm3) وسرعة الامواج الصوتية $V(ms^{-1})$ عند الضغط صفر في الإتجاهات [100] ، [110] و [111] ، محسوبة من الثوابت المرنة بالنسبة للمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$.

Compound	XC	ρ	v_L^{100}	v_T^{100}	v_L^{110}	v_{T1}^{110}	v_{T2}^{110}	v_L^{111}	v_T^{111}
$AgBeCl_3$	*GGA* –PBE	**4.0984**	**4016**	**2757**	**4684**	**1811**	**2729**	**4887**	**1891**
$AgCaCl_3$	*GGA* –PBE	**2.9933**	**4824**	**569**	**3682**	**4480**	**569**	**3212**	**2607**

3.6-III درجة حرارة ديباي:

إلى جانب حساب العديد من الخواص الميكانيكية، قمنا بحساب درجة حرارة ديباي θ_D لأهميتها في دراسة العديد من الخواص الديناميكية الحرارية بما في ذلك درجة حرارة الذوبان والقدرات الحرارية المحددة والتوصيل الحراري ومعامل التمدد الحراري للمواد. ، يتم حساب درجة حرارة ديباي عن طريق حساب متوسط سرعة الموجة المرنة (v_m) كما هو موضح في العلاقة التالية:

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B}\right)\left[\left(\frac{3n}{4\pi}\right)\left(\frac{N_A\rho}{M}\right)\right]^{1/3} v_m \qquad (18.III)$$

بحيث:

h: ثابت بلانك

K_B: ثابت بولتزمان

n: عدد الذرات في وحدة الحجم

N_A: عدد أفوجادرو *Avogadrue*

M: الكتلة المولية

تعطى كل من السرعة الموجية المتوسطة v_m و السرعة الطولية v_l و السرعة العرضية v_t بالعلاقات التالية:

$$v_m = \left[\left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{2}{v_t^3}+\frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3} \quad (19.III)$$

$$v_l = \left[\left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)\right]^{1/2} \quad (20.III)$$

$$v_t = \left[\left(\frac{G}{\rho}\right)\right]^{1/2} \quad (21.III)$$

الجدول (5.III): الكثافة ρ (g/cm3) والسرعة الموجية الطولية والعرضية والمتوسطة (ms^{-1}) v_t ، v_l، v_m على التوالي ودرجة حرارة ديباي *Temperature Debye* θ_D (K) محسوبة بدلالة متوسط سرعة الموجة للمركبين $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$

Parameter	Materials	
	$AgBeCl_3$	$AgCaCl_3$
	Present	Present
ρ	4.0984	2.9933
V_l	3977	3612
V_t	2026	1538
V_m	2270	1738
θ_D	274	180

قائمة المراجع

[1] A. Djamel, thèse de doctorat, Physique, Université Farhat Abbas Sétif 2017.

[2] A .Rehman, M.B. Tahir, N. Khan, N.R. Khalid, F. Ali, Computational Condensed Matter, 33 (2022), p. e00742.

[3] J. Gómez-Peralta, X. Bokhimi, Materials Chemistry and Physics, 267 (2021), p. 124710.

[4] N. Chouit, S.A. Korba, M. Slimani, H. Meradji, S. Ghemid, R. Khenata, Physica Scripta, 88 (2013), p.035702.

[5] A. Mousa, M. Abu-Jafar, D. Dahliah, R. Shaltaf, J. Khalifeh, Journal of Electronic Materials, 47 (2018), pp. 641-650

[6] U.A. Khan, N.U. Khan, A.H. Alghtani, V. Tirth, S.J. Ahmed, M. Sajjad, A. Algahtani, T. Shaheed, A. Zaman, Journal of Materials Research and Technology, 20 (2022), p. 3296-3305.

[7] D. M. Hoat, J. R. Silva, A. Blas. Physica B: Condensed Matter 545 (2018), p. 55-61.

[8] M, Husain. N, Rahman. H, Albalawi. S, Ezzine. M, Amami. T, Zaman. A, Khan. Rsc Advances,12 (2022), p. 32338-32349.

[9] M, Born. K, Huang; M. Lax. American Journal Of Physics, 23 (1955), p. 474-474.

[10] W. Voigt. Lehrburch der Kristall Physik. Leipzig: Teubner; (1928).

[11] Hill, R. First-Principles Elastic Constants For The Hcp Transition Metals Fe, Co, And Re At High Pressure. In: Proc. Phys. Soc. 1952, p. 350.

[12] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929), p. 49-58

[13] J, Haines. J.M, Leger. G, Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Sci. 31 (2001), p. 1-23.

[14] Ledbetter, Hassel; Migliori, Albert. A General Elastic-Anisotropy Measure. Journal Of Applied Physics, 100 (2006), p. 063516.

[15] P, Lloveras, et al. Physical review letters, 100(2008), p. 165707.

[16] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasñadi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, Phys. Rev. B 79 (2009), p. 125122.

[17] C. Zener, Elasticity And Anelasticity Of Metals, Chicago, University Of Chicago Press (1948).

[18] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954), p. 823-843

خلاصة عامة:

قمنا في هذا العمل بدراسة الخواص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية و المرونية لمواد البيروفسكايت AgBeCl3 و AgCaCl3 التي تتبلور في البنية المكعبة، وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية و شبه الكمون (PP-PW) المدمجة في البرنامج الحسابي CASTEP وفق النظام العام لنظرية دالية الكثافة (DFT) و باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA-PBE لمعالجة كمون تبادل-إرتباط. و بالتالي يمكن أن نلخص النتائج الحسابية المتحصل عليها في النقاط التالية :

- **الخواص البنيوية:**

بينت نتائج الدراسة أن القيم المحسوبة لثابت الشبكة a_0 و معامل الإنضغاطية B و مشتق معامل الإنضغاطية B' و معامل التسامح t متوافقة مع النتائج النظرية المدروسة سابقا، و من خلال قيمة عامل التسامح t تبين أن البنية البلورية مستقرة لكلا المركبين.

- **الخواص الإلكترونية:**

وجدنا بأن طبيعة المواد المدروسة نصف ناقلة ذات مانع طاقي غير مباشر $\Gamma - R$ ، (1.303(eV و (1.44 (eV للـ $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ على التوالي. وهي قيم قريبة من نتائج تحصلنا عليها من دراسات اخرى. كما قمنا بتحديد الحالات الالكترونية المساهمة من خلال تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية و الجزئية المدروسة.

تم تحديد كثافة الحالات الكلية (TDOS) لهذه المواد في تقريب $GGA\text{-}PBE$ ، و من خلال تحليل كثافة الحالات الالكترونية الجزئية $(PDOS)$ ، فإن عصابة التوصيل فوق مستوي فارمي مباشرة مشغول جزئيا بالحالات $Be-s$ و $Ag-s$ للمركب $AgBeCl_3$، والحالات $Ag-s$ ، $Ca-s$ و $Cl-s$ بالنسبة للمركب $AgCaCl_3$.

- **الخواص الضوئية:**

قمنا بدراسة دالة السماحية $\varepsilon(\omega)$ و تحديد أطياف الإمتصاص و الإنتشار في مجال طاقوي $[0، 30\ eV]$ ، وجدنا ان عتبة الانتقال الضوئي بين أعلى نقطة في عصابة التكافؤ وأدنى نقطة في عصابة التوصيل تبدأ عند الطاقة 2.1 eV للـ $AgBeCl_3$، و الطاقة 1.8 eV بالنسبة للـ $AgCaCl_3$.

و اظهار المجال الاكثر إمتصاص للضوء يكون في مجال الاشعة فوق البنفسجية و المرئية والتي يمكن أن تكون مفيدة في التطبيقات الضوئية، تنخفض قيمة $\varepsilon_1(\omega)$ إلى ما دون الصفر للـ $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ عند 8.7 eV و 14.9 eV على التوالي مما يدل على الطبيعة المعدنية.

تم وجود مجموعة واسعة من اطياف الامتصاص وهذا امر جيد بالنسبة للتطبيقات الضوئية.

ثابت العزل السكوني $\varepsilon_1(0)$ لمركبات $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ هو 4.48 و3.66 على التوالي.

- **الخواص المرونية:**

في هذا الجزء قمنا بدراسة الخواص الميكانيكية لهذين المركبين بحساب ثوابت المرونة في البنية البلورية المكعبة C_{11}، C_{12}، C_{44}.

قيم معاملات المرونة C_{12}،C_{44} أقل من قيمة معامل المرونة C_{11} أي سهولة تشويه المواد المدروسة بالقص مقارنة بتشويهها بالضغط أحادي الإتجاه.

تصنف المواد المدروسة ضمن اللدائن وفقا لمعامل بيغ (Pugh).

من قيم معامل التباين A المدروسة يتضح أن هذه المواد لها تباين مروني.

تم حساب معاملات المرونة للطور المتعدد البلورات معامل يونغ (E) و معامل القص (G) و معامل بواسون (ν) و درجة حرارة ديباي (θ_D) من معاملات الطور البلوري باستخدام تقريبات فويت- روس- هيل.

قمنا بتحديد طبيعة الرابطة الذرية بين المستويات الذرية على أنها ايونية في كلا المركبين من معامل بواسون (ν)

تم حساب سرعة الامواج الصوتية في الإتجاهات البلورية [100] و [110] و [111] من ثوابت المرونة المتحصل عليها.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخواص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية و المرونية لمواد البيروفسكايت القائمة على الفضة في الطور المكعبي AgXCl3 (X= Be,Ca)، المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ (221)) باستعمال برنامج CASTEP في إطار نظرية دالية الكثافة DFT ، تكشف الدراسة البنيوية عن استقرار هذه المواد، تشير بنية النطاق وكثافة الحالات إلى الطبيعة شبه الموصلة لهذه المواد، يتم تقدير الثوابت المرنة أحادية البلورة (Cij) لهذه المركبات عن طريق الإجهاد- تشوه. باستخدام قيم Cij المحسوبة، يتم استنتاج العديد من معاملات المرونة مختلفة للتجمعات متعددة البلورات للـ $AgBeCl_3$ و $AgCaCl_3$ ، بما في ذلك معامل الإنضغاطية، ومعامل يونغ، معامل القص، ومعاملات لامي، معامل بواسون و درجة حرارة ديباي. القيم الضوئية المحسوبة في نطاق الطاقة من 0 eV إلى 30 eV، تكشف دراسة هذه المواد عن إمكانية الإستعمال كمرشحات للأجهزة الضوئية الإلكترونية.

الكلمات الرئيسية: نظرية دالية الكثافة ؛ هاليد بيروفسكايت ؛ معاملات البنية ؛ الثوابت المرنة ؛ الخواص الإلكترونية.

Abstract:

In this work, structural, electronic, optical and elastic properties of cubic silver based perovskite AgXCl3 (X= Be,Ca; space group pm-3m (221)) are studied by CASTEP package within Density Functional Theory (DFT). The structural investigation reveals the stability of these compounds. The band structure and density of states indicates the semiconducting nature of all compounds. The monocrystalline elastic constants (C_{ij}) for these compounds are estimated via the strain-stress method. Using the predicted C_{ij} values, various elastic moduli for $AgBeCl_3$ and $AgCaCl_3$ polycrystalline aggregates are deduced, including bulk modulus, Young's modulus, shear modulus, Lame coefficients, Poisson's ratio, and Debye temperature. Optical parameters calculated in the energy range of 0 eV - 30 eV. The study of these compounds reveals their potential as candidates for optoelectronic devices.

Keywords: Density Functional Theory; Halide perovskites; Structural parameters; Elastic moduli; Electronic properties.

Résumé:

Dans ce travail, les propriétés structurelles, électroniques, optiques et élastiques de la pérovskite à base d'argent cubique $AgXCl_3$ (X= Be,Ca; space group pm-3m (221)) sont étudiés par le package CASTEP dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'étude structurale révèle la stabilité de ces composés. Les constantes élastiques monocristallines (*Cij*) de ces composés sont estimées par la méthode déformation-contrainte. En utilisant les valeurs *Cij* prédites, divers modules élastiques pour les agrégats polycristallins $AgBeCl_3$ et $AgCaCl_3$ sont déduits, y compris le module de masse, le module de Young, le module de cisaillement, les coefficients de Lame, le coefficient de Poisson et la température de Debye. Les propriétés optiques calculés dans la gamme d'énergie de 0 eV - 30 eV. L'étude de ces composés révèle leur potentiel en tant que candidats pour des dispositifs optoélectroniques.

Mots clés : DFT ; pérovskites halogénures ; Paramètres structurels ; Modules élastiques ; Propriétés électroniques.