

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

ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء تطبيقية



كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: Ph APP 13/2020

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): بوشمبة سميرة مباركة

تحت عنوان

دراسة الخصائص الفيزيائية لمركب البيروفسكيت $KMgF_3$

تمت المناقشة يوم / 09 / 2020 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	بوعريسة نذير
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	إبرير ميلود
ممتحنا	أستاذ محاضر أ	بري السعدي

السنة الجامعية: 2020/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

التشكرات

اشكر الله عز وجل على توفيقه لنا في اتمام هذا العمل واخص
شكري الكبير الاستاذ ابرير ميلود على كل ما منحه لنا من جهد و
وقت في انجاز هذا العمل

كما اخصص شكري الكبير الى رئيس اللجنة بوعريسة نذير استاذ
بجامعة المسيلة واتقدم بالشكر الجزيل للاستاذ الفاضل بري
السعدي على قبولهم تقييم هذا العمل وكأعضاء في لجنة المناقشة.

كما اشكر الاستاذ مقلالي عمر

الاهداء

الى الوالدين الكريمين

الى اخوتي واخواتي نزيهة، نوال، احمد، طارق، مصطفى، سفيان

الى زوجت الاخ نجاة

الى ابناء اخوتي القذافي، أية، نوال، صهيب

الى الاصدقاء حنيفة، بشرى، سعاد، عبلة

الفهرس

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

1 مقدمة عامة

الفصل I : نظرية دالية الكثافة DFT وطريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون لكامل FP-LAPW

3	1.1	مقدمة.....
3	2.1	معادلة شرودنغر للبلورة.....
5	3.1	التقريب الاديابتيكي (الكاظم)
5	4.1	تقريب هارتي-فوك.....
7	5.1	نظرية دالية الكثافة DFT.....
8	1.5.1	نظرية توماس- فارمي
9	2.5.1	نظرية هوهنبارغ-كوهن.....
10	3.5.1	معادلة كوهن- شام.....
11	4.5.1	حلول معادلة كوهن- شام
12	6.1	وظائف تبادل-ارتباط.....
12	1.6.1	تقريب كثافة الموضع LDA.....
13	2.6.1	تقريب التدرج المعمم GGA.....
13	3.6.1	التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ.....
15	7.1	طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW.....
15	1.7.1	طريقة APW.....
17	2.7.1	طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا LAPW.....
18	8.1	برنامج Wien2K.....
19	1.8.1	مميزات برنامج Wien2K.....
19	2.8.1	الأنظمة الابتدائية للحساب.....
22		المراجع.....

الفصل II : عموميات حول مركبات البيروفسكيت

24	1.11	مقدمة.....
----	------	------------

24 البيروفسكيت. 2.ii
24 وصف بنية البيروفسكيت. 3.ii
26 شروط استقرار بنية البيروفسكيت. 4.ii
26facteur de tolérance معامل التحمل 1.4.ii
28 أيونية الروابط. 2.4.ii
28(antipérovskit) بنية ضد البيروفسكيت. 5.ii
30 تصنيع مركبات الفلورو_بيروفسكيت 6.ii
31 خصائص البيروفسكيت. 7.ii
32 تطبيقات البيروفسكيت. 8.ii
33المراجع

الفصل iii : النتائج والمناقشة

38 الخصائص البنيوية. 1.iii
40 الخصائص الالكترونية. 2.iii
41 عصابات الطاقة. 1.2.iii
43 كثافة الحالات. 2.2.iii
45 الخصائص الضوئية. 3.iii
48المراجع
50 خلاصة عامة.

ملخص

قائمة الجداول

27	الجدول II.1: يوضح قيم معامل التحمل t
38	الجدول III.1: قيم أنصاف أقطار الذرات للمركب $KMgF_3$
40	الجدول III.2: قيم كل من ثابت الشبكة a (Å) ومعامل الانضغاطية B ومشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B' للمركب $KMgF_3$
42	الجدول III.3: قيمة الفاصل الطاقي للمركب $KMgF_3$ في كل من التقريبات GGA و mBJ

قائمة الأشكال

15	الشكل I.1: مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT.....
16	شكل I.2: شكل كمون M.T.....
25	الشكل II.1 : البنية المثالية للبيروفسكيت.....
25	الشكل II.2 : البنية البلورية للبيروفسكيت.....
29	الشكل II.3: البنية البلورية لضد البيروفسكيت.....
30	الشكل II.4: مبدأ عمل طريقة شوكرالسكي czohralski.....
31	الشكل II.5: عينة أحادية البلورة من مركب (a) $KMgF_3$ و (b) $BaLiF_3$
38	الشكل III.1: البنية البلورية للمركب $KMgF_3$
39	الشكل III.2: تغير الطاقة الكلية للمركب $KMgF_3$ بدلالة الحجم.....
41	الشكل III.3: منطقة بريليون الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر.....
42	الشكل III.4: عصابة الطاقة للمركب $KMgF_3$ في التقريبات GGA و mBJ.....
43	الشكل III.5: مقارنة بين كثافة الحالات الكلية للمركب $KMgF_3$ بالتقريبات GGA و mBJ.....
44	الشكل III.6 كثافة الحالات الكلية للمركب $KMgF_3$ البوتاسيوم، الفلور والمغنيزيوم بالتقريبات GGA و mBJ.....
45	الشكل III.7 كثافة الحالات الكلية والجزئية للفلور.....
47	الشكل III.8 الخصائص الضوئية للمركب $KMgF_3$ بدلالة الطاقة محسوبة بتقريب GGA و mBJ...م

مقدمة عامة

مقدمة:

تعتبر فيزياء الجسم الصلب من أهم المجالات التي تختص في دراسة الاجسام وتحديد طبيعتها سواء ناقلة عازلة او نصف ناقلة... الخ حيث ترتبط دراسة المواد ووصفها وتحديد خصائصها بالتطور التكنولوجي.

من أهم المواد التي اعطيت بعدا اخر للتطور التكنولوجي هي مواد البيروفسكيت التي اكتشفت سنة 1839 ذات الصيغة الكيميائية ABX_3 حيث العنصر A من المعادن القلوية أو الترابية، B من المعادن الانتقالية و X من الهالوجينات وتشمل مواد البيروفسكيت المعادن، العوازل و أنصاف النواقل... الخ وهي من أكثر المركبات تنوعا من حيث الخصائص الفيزيائية وتمتلك عدة تطبيقات صناعية مهمة مما أعطاها أهمية كبيرة في المجال العلمي والتكنولوجي.

في هذا العمل سوف نقوم بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والخصائص الضوئية باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW والمدججة في برنامج Wien2K في إطار دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) وحساب كمون تبادل-ارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) والتقريب المعدل لبريك-جونسون (mBj) بهدف الحصول على نتائج جيدة للفواصل الطاقوي وكذلك تحسين نتائج الخصائص الإلكترونية والخصائص الضوئية.

تم تقسيم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول، تناولنا في الفصل الأول نظرية دالية الكثافة (DFT) بتقريباتها تقريب كثافة الموضع (LDA)، تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب المعدل لبريك-جونسون (mBj) بالإضافة إلى طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW، تطرقنا في الفصل الثاني إلى بعض الخصائص الفيزيائية لمركبات البيروفسكيت وكذلك تطبيقاتها المختلفة، أما الفصل الأخير فقد خصص للنتائج المتحصل عليها وكذا مناقشتها وهي :

الخصائص البنيوية: ثابت الشبكة معامل الانضغاطية B ومشتقة معامل الانضغاطية B'

الخصائص الإلكترونية: بنية عصابة الطاقة، كثافة الحالات الكلية والجزئية.

الخصائص الضوئية: دالة ثابت العازل، معامل الامتصاص، الانعكاسية، معامل الانكسار، معامل التوهين الضوئي والامتصاصية الضوئية.

وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة للنتائج المتحصل عليها.

الفصل الاول

نظرية دالية الكثافة DFT وطريقة الامواج
المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

FP-LAPW

1.I: مقدمة:

من الطرق الكمية الأكثر استعمالا في ميدان فيزياء المواد، وهذا لايجاد القيم الفيزيائية الكمية لنظام معين (نظام يحتوي على عدد كبير من الالكترونات)، نظرية دالية الكثافة DFT. الهدف الاساسي من هذه الأخيرة هي تعويض دالة الموجة المتعددة الالكترونات بدالة موجة معرفة بكثافة الكترونية على اساس مكمم لحساب ومحاولة ايجاد حل لمعادلة شرودنغر. سنقوم في هذا الفصل بتقديم نظرة عن نظرية دالية الكثافة DFT تعتمد على نظرية هوهانبرغ وكوهن والتي سيتم استخدامها كجانب نظري في هذا العمل، بعد هذا سنقوم بتقديم شرح خاص بمعادلات كوهن وشام مع طرح مختلف التقريبات المستعملة من اجل ايجاد حل لمعادلة شرودنغر وتحديد قيمة الطاقة الكامنة للتبادل-الارتباط.

2.I: معادلة شرودنغر للبلورة:

تعتبر معادلة شرودنغر [1] منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، ولحساب الطاقة الكلية في نظام

مكون من جسيمات (ايونات والالكترونات) متفاعلة يجب حل المعادلة التالية:

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

حيث: H : مؤثر هاميلتون، E : الطاقة الكلية للنظام، ψ : دالة الموجة

يتكون الهاملتون الكلي للحملة من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وعند الاقتضاء طاقة التفاعل

مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتون الجملة كالتالي:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2.1)$$

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i^2)$$

الطاقة الحركية للالكترونات

$$T_N = \sum_i \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} (\nabla_\alpha^2)$$

الطاقة الحركية للأنوية

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون

$$V_{eN} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i\alpha} \frac{e^2 z_\alpha e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$$

طاقة تفاعل إلكترون-نواة

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha;\beta} \frac{e^2 z_{\alpha} z_{\beta}}{(\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta})}$$

المعاملات i و j خاصة بالالكترونات

المعاملات α و β خاصة بالانوية

m و M كتل الالكترونات والانوية على الترتيب

$Z_{\alpha}e$ شحنة الانوية

$(\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta})$ المسافة بين النواتين α و β

$(\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha})$ المسافة بين النواة α والالكترون i

$(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ المسافة بين الإلكترونين i و j

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

في حالة السكون معادلة شرودنغر تكون مستقلة عن الزمن

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3.1)$$

حيث ψ تمثل دالة الموجة وتتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (الالكترونات + انوية)، E تمثل القيم الذاتية الموافقة

معادلة شرودنغر ل N ذرة تحوي $N(Z+1)$ متغير، مثلا عندما $Z=14$ في 1 سم³ يصبح لدينا $2 \cdot 10^{24}$ مجهول تقريبا، أي

أن معادلة شرودنغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها:

I.3: التقريب الادياتيكي (الكازم):

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الالكترونات عن الانوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الالكترونات وكتل الانوية حيث أن كتلة الإلكترون اقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الالكترونات اكبر بكثير من سرعة النواة [2] معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الالكترونات ويؤخذ حد التفاعل الانوية فيما بينها

$$\text{ثابت أي: } V_{NN}=cte \text{ و } T_{NN}=0$$

أي يصبح الهاملتون الكلي للجمله على الشكل التالي:

$$H=V_{NN}+H_e \quad (4. I)$$

حيث

$$H_e=T_e+V_{ee}+V_{eN} \quad (5. I)$$

ويسمى H_e بهاملتون الالكترونات

إذن معادلة شرودنغر للالكترونات هي:

$$H_e \psi_e(r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e(r, R) \quad (6. I)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارتي-فوك.

I.4: تقريب هارتي-فوك:

يعتمد تقريب هارتي-فوك [3] على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الانوية وباقي الالكترونات الأخرى، أي نقوم بدراسة إلكترون واحد بدل عدد كبير من الالكترونات وبالتالي يكتب هاملتون للجمله على الشكل:

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

مع أن :

$$H_i = \frac{-\lambda^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (8.I)$$

$$U_i(r_i) = - \sum_j \frac{Z_k e^2}{4\pi |r_i - r_j|}$$

R_K^0 يمثل موضع الانوية.

$$V_i(r_i) = - \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

وتكتب المعادلة 8.I على النحو التالي:

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (9.I)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوال الحالة لكل الالكترونات على الشكل:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (10.I)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (11.I)$$

إذن معادلة شرودينغر للالكترونات تصبح:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (12.I)$$

قام فوك بتحسين [4] تقريب هرتري وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات بحيث توجد! N احتمال لوضع

$$N \text{ الكترون على } N \text{ موضع } \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N,$$

مثلا أول إمكانية هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (13. I)$$

وثاني إمكانية هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (14. I)$$

عند تطبيق كل التباديلات نحصل على N! حد لنفس النوع.

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين للاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد يدعى محدد سلتر.

$$\psi(r_1 r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (15. I)$$

والمعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت التعامد.

ومن بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة.

5.1: نظرية دالية الكثافة DFT

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون دالة الموجة، وذاك لحساب الطاقة

الكلية للنظام E، فيما يلي نستخدم في كتابة كل المؤثرات شكل الكمون ودالة موجة لتحديد الطاقة E عنصر الكثافة

الالكترونية $\rho(\mathbf{r})$ ، والتي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z).

تكتب الطاقة الكلية E لنظام الالكترونات بالشكل:

$$E = E(\rho) \quad (16. I)$$

1.5.I: نظرية توماس-فارمي :

في سنة 1927 صاغ توماس-فارمي الطاقة الكلية لغاز الالكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الالكترونات المعروفة لغاز متجانس [5 - 6]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريليون، ويعتبر الكثافة الالكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق بريليون المقسمة.

اذن تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (17.I)$$

تعطى كثافة غاز متجانس ب:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (18.I)$$

E_f طاقة فارمي.

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (19.I)$$

من المعادلتين 18.I و 19.I نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/2} \text{ و } E_f = \frac{\rho^{2/3}}{2m_e/h^2} \left(3\pi^2 \right)^{2/3} \quad (20.I)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2) \int \rho^{5/3} dr \quad (21.I)$$

نظرية توماس-فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الالكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الالكترونات، إذن الطاقة الكلية لنظام الالكترونات في تقريب توماس-فارمي تأخذ الشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r)}{|r-r|} drdr \quad (22.1)$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية:

أولاً- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (23.1)$$

ثانياً - فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز:

$$E_c[\rho] = \frac{0.056\rho^{4/3}}{0.079 + \rho^{1/3}} \quad (24.1)$$

نعود لنذكر إن تقريب توماس-فارمي هو تقريب موضعي لكثافة الالكترونات.

2.5.I: نظرية هوهنبارغ-كوهن:

أخذ هوهنبارغ-كوهن [7]، الطاقة الكلية لنظام الالكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الانوية) كدالية

وحيدة لكثافة الالكترونات $\rho(r)$ اي:

$$E=E(\rho) \quad (25.1)$$

حيث قام ببرهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل خصائص الحالة

الأساسية هي دالية لكثافة الالكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (26.1)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة ب:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (27.1)$$

بحث:

$$F_{H.k}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (28.1)$$

حيث U, T كمون التفاعل والطاقة الحركية للالكترونات على الترتيب.

باستخدام تقريب هرتري نجد:

$$F_{H.k}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r)}{|r-r|} drdr + G(\rho) \quad (29.1)$$

$$= F_{H.k}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للالكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل وطاقة تفاعل هرتري، كما اثبت هوهنبارغ-كهون

إن كثافة الحالة الأساسية هي الحد الأدنى F_{HK}

3.5.I: معادلة كوهن - شام:

في 1965 كتب كوهن-شام [8] كثافة الالكترونات كمجموع لكثافة الجسيمات مع استخدام مبدا التغيرات

للحصول على طاقة الحالة الاساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة ب:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (30.1)$$

دالية الطاقة الكلية للالكترونات $E_e(\rho)$ و $E_{H.k}(\rho)$ طاقة هرتري-فوك تعطى ب:

$$E_e = T + V \quad (31.1)$$

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (32.1)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V كمون التفاعل إلكترون-إلكترون

V_H كمون هرتري.

T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة

$V_x = V - V_H$ كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف ب:

$V_c = T - T_0$ كمون ارتباط الإلكترونات والذي يعرف ب:

إذن تصبح $F_{H,k}$ دالية كالتالي:

$$\begin{aligned} F_{H,k} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V_H + (V_x + V_c) \end{aligned} \quad (33.I)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل-ارتباط.

أي أن دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (34.I)$$

معادلة كوهن-شام هي:

$$(T + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (35.I)$$

4.5.I: حلول معادلة كوهن-شام :

ترتكز مختلف حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على DFT وترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون

والمدارات كوهن-شام [9]، الطريقة الموجية المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW.

تعتمد على مدارات كوهن-شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\psi_i(R) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (36.I)$$

بحيث أن $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

عمليا لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعاملات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1.I) بحيث تؤخذ طاقة النظام اصغرية:

حلول معادلة كهون-شام هي:

$$(H - \epsilon_i O) C_i = 0 \quad (37.I)$$

H هاملتون كهون-شام و O مصفوفة التغطية.

6.I : وظائف تبادل-ارتباط:

إن جودة نظرية دالية الكثافة تعتمد على مدى دقة ووصف كمون التبادل-ارتباط فالعييب الرئيسي في نظرية كهون-شام هو عبارة كمون التبادل-ارتباط (المعادلة (38.I)) مما يجعل حل المعادلات صعبا.

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (38.I)$$

لذلك تم اعتماد العديد من كمونات التبادل-ارتباط التقريبية. فلحد الآن لم يتم التوصل إلى الشكل المضبوط لهذا الكمون.

1.6. I : تقريب كثافة الموضع LDA:

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الالكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانس [10] بحيث تعطى طاقة تبادل-ارتباط في هذا التقريب ب:

$$E_{xc}^{LDA}(r) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (39.I)$$

باستخدام مبدأ سبين تكتب عبارة تبادل-ارتباط ب:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (40.I)$$

مع العلم أن طاقة تباديل-ارتباط تقسم إلى قسمين

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (41.I)$$

$$\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1} \text{ و } \varepsilon_x = \frac{-0.4582}{r_s} \text{ وذلك باستخدام الوحدات الذرية و } \varepsilon_x \text{ طاقة تباديل هي}$$

$$\varepsilon_x = \frac{-0.44}{r_s + 7.8} \text{ طاقة ارتباط هي}$$

ولحساب كثافة الالكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة اي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (42.I)$$

2.6.I: تقريب التدرج المعمم GGA:

تصحیحات LDA المستخدم حاليا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الالكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج

$[\nabla\rho(r), 11 - 12]$ إذ طاقة تباديل-ارتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(r) = \int (\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad (43.I)$$

$\nabla\rho(r)$ يعبر عن تدرج الكثافة الالكترونية.

3.6.I: التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ:

في سنة 2009 قدم Tran-Blaha [13] أطروحة حول نسخة معدلة لدالية بريك جونسن، حيث برهنة هذه

الأخيرة بسرعة نجاعتها بالنسبة لطرق الحساب الأكثر استعمال LDA و GGA، وذلك من اجل حساب فجوة الطاقة في

كمون لبريك جونسن على الشكل:

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (44.I)$$

حيث

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i;\sigma}|^2$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i;\sigma}^* \nabla \psi_{i;\sigma}|^2$$

Becke-Roussel الكمون ل $v_{x;\sigma}^{BR}$

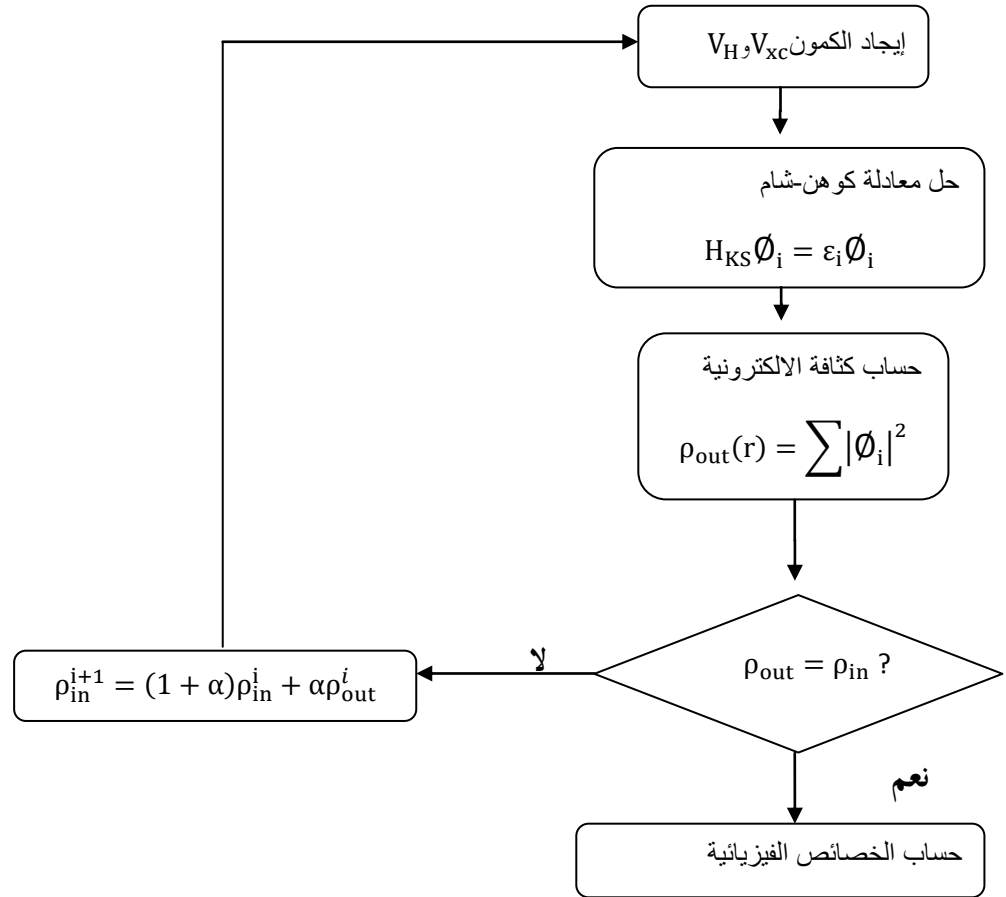
نشير إلى أن إذا اخترنا لدالية بريك جونسن [14]. الثابت المختار c يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي ل $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$

والشكل المقترح ل c يكون كالتالي:

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

α و β ثوابت، V_{cell} حجم الخلية العنصرية للنظام.

يوضح الشكل (1.I) مخطط توضيحي للإيجاد الخصائص الفيزيائية باستعمال نظرية دالية الكثافة.



الشكل (1. I): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

7.I. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

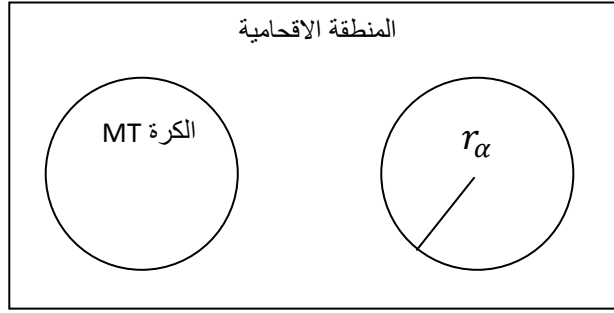
1.7.I. طريقة APW:

في سنة 1937 نشر سلتر [15] طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، بعد ذلك عرض اندرسون [16] طريقة

الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW، وهذه الطريقة أساسا تحسين لطريقة APW.

ولكتابة دالة الموجة الالكترونية اخذ سلتر شكل دالة الالكترونية الخاصة بكمون M.T أو ما يسمى كمون (خلية

النحل)، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات الى منطقتين الشكل 2.I



شكل I.2: شكل كمون M.T.

المنطقة الأولى داخل كرة (M.T) تشمل كل من الانوية والكترونات شديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية منطقة اقحامية تحيط بالكرات وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالانوية.

حيث r_α يمثل نصف قطر الكرة M.T

و الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$(V_x + V_C) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (43.I)$$

حيث: Ω حجم الخلية الموحدة

Y_{lm} الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية، C_G معاملات النشر.

وتكون حلول معادلة شرودنغر كالأتي:

1- حلول شعاعية داخل الكرة (MT).

2- موجة مستوية في المنطقة الاقحامية.

و $U_l(r)$ هي حلول منتظمة لمعاداة شرودنغر للجزء الشعاعي الذي يكتب كما يلي:

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (44. I)$$

حيث:

Vr الكمون الكروي، E_1 الطاقة الخطية، في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة 44.I تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية، تنتهي شروط التعامد عند حدودها من اجل الدوال الشعاعية U_1 و U_2 الموافقة للقيم الذاتية E_1 و E_2 تصبح معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 U_2}{d^2 r} \quad (45. I)$$

ولضمان استمرار الدالة $\emptyset(r)$ على سطح الكرة (MT) تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالامواج المستوية في المنطقة الاقحامية ، بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_l)} \sum_G C_G J_L(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (46. I)$$

2.7.I طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا LAPW:

في الطريقة LAPW الدالة الأساسية داخل كرة (MT) تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية

$$U_l(r) Y_{lm}(r) \text{ وتمتاز باشتقاق } U_l^{(1)}(r) Y_{lm}(r) \text{ بالنسبة للطاقة [17]}$$

$$\emptyset(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^{(1)}(r) \} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (47. I)$$

الدالة l تعرف مثل دالة الطريقة (APW)، والدالة $U_l^{(1)}(r) Y_{lm}(r)$ تخضع لشروط التالي:

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

في حالة الانسيبية الدوال U_l و $U_l^{(1)}$ المستمرة على سطح كرة (MT) أي مستمرة مع الموجة المستوية في الخارج، إذن

الدالة LAPW تصبح دالة آسية للطريقة LPW اين المعاملات B_{lm} المكافئة للدالة $U_l^{(1)}$

لها نفس طبيعة الدوال LPW هي الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الاقحامية، داخل الكرة LAPW تعتمد على الدالة

APW لان E_l تختلف قليلا عن عصابة الطاقة E الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية معناه أن الدالة U_l يمكن أن

تنشر على شكل الدالة المشتقة والطاقة E_l بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + 0(E - E_l)^2 \quad (48.1)$$

حيث $0((E - E_l)^2)$ تمثل الخطأ الرباعي للطاقة.

8.I. برنامج Wien2K:

تم تطوير برنامج المحاكاة wien2k في معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فينا من طرف (p. Schwarz.

) Blaha) وقد أجريت عدة تحديثات وقد وضعت الإصدارات من برنامج wien الأصلي ومنها wien93، wien95

wien97 حيث سميت حسب سنة نشرها إلا أن نسخة wein2k لعام 2000 شهدت استخداما كبيرا وهذا للتحسن

الكبير الذي عرفته لاسيما من حيث السرعة وسهولة الاستخدام، ويعمل هذا البرنامج تحت نظام التشغيل LUNIX [18].

يتكون هذا البرنامج من عدة برامج مستقلة لإجراء عملية حسابية للبنية الالكترونية في المواد الصلبة اعتمادا على نظرية دالية

الكثافة (DFT) فيمكن من خلاله حساب:

✓ عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فرمي.

✓ الكثافة الالكترونية وكثافة السبين.

✓ تدرج الحقل الكهربائي.

✓ توازن الذرات في الفضاء (تحسينات البنيوية).

✓ الخصائص البصرية.

✓ انبعاثات وامتصاصات الأشعة السينية RX [18].

1.8.I. مميزات برنامج Wien2K:

يتم العمل على Wien2K بإدخال بيانات البنية البلورية ومواقع الذرات في البلورة ونوعها ثم نقوم بتحديد بعض الاختيارات على طريقة الحساب كشيء الكمون المستعمل ودقة الحساب، ونشغل دورة SCF ونباشر في حساب الخصائص البنوية والالكترونية للمادة. [18]

يمكن إضافة برامج مرفقة لـ Wien2K كبرنامج XceysDen الذي يسمح بمشاهدة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة والكثافة الالكترونية وغيرها.

يقوم البرنامج برسم المنحنيات تلقائيا مع وضع البيانات اللازمة لذلك واستنتاج بعض المعاملات الفيزيائية تلقائيا بفضل قاعدة بياناته التي تحوي معلومات حول عناصر الجدول الدوري.

2.8.I. الأنظمة الابتدائية للحساب:

NN-1 (أبعاد الجوار الأقرب): هذا البرنامج يستعمل الملف case.Struct والذي تكون فيه المواقع الذرية في الخلية الواحدة محددة، من اجل حساب أبعاد الجوار الأقرب لكل الذرات ، ويتحقق من أنها لا تتجاوز أنصاف الأقطار الذي المرافقة إذا كان هناك تجاوز ، فان رسالة تظهر على الشاشة خطأ .بالإضافة إلى هذا فان أبعاد الجوار الأقرب الموالي الأعلى بـ $\sqrt{2}$ مرة من بعد الجوار الأقرب . فلا بد أن تكون محددة تلقائيا تكتب في المخرجات الذي يسمى case.outputnn قطر المجال الذري يسمح بإضافة ملف التحكم (cas.struct) وملف الإخراج لهذا يسمى (case.outputnn)

SGROUP-2: يحدد مجموعات الفضاء للبنية المعرفة في الملف cas.Struct الذي تكون فيه معلومات عن (نوع الشبكة، ثابت الخلية الذرات المركبة) ويحدد فضاء المجموعات ويستخدم الشحنات النووية لإنتاج الاختلاف للذرات

الاستثنائية، كما يمكنه إيجاد اصغر خلية الوحدة، ويجعل ملف الإخراج هو cas.struct sgroup اعتماد على الملف السابق cas.struct، ينفذ هذا البرنامج على الأوامر التالية:

Sgroup-wi cas.struct(-wo case.struct sgroup) case.outputsgen

3- التماثل (SYMMETRY): هو البرنامج الذي يسمح بحساب عمليات التناظر للمجموع الفضائي حيث الملوحة الواردة تكون في الملف (cas.struct) الذي يعطي معلومات عن نوع الشبكة، مواضع الذرات... الخ. كما يمكن أن نحدد من خلاله المواقع النووية المختلفة والمصفوفة التناوب المقابلة.

4- برنامج LSTART: ينتج الكثافة الالكترونية للذرات الحرة ويحدد كيفية التعامل مع المدارات المختلفة في عصابة الطاقة. حيث أن هذا النظام ينتج الكثافات الذرية التي يستخدمها dstart حتى يجد كثافة الحالات الذرية الأولية من خلال الحسابات.

5-KGEN: يولد شبكة في نقطة k غير قابل للاختزال المنطقة بريليون الأولى (Z.B) وهي تحدد عدد العناصر في جميع أنحاء ZB K الأولى.

6-DSTART: يتكون من خمسة برامج فرعية يصدر الكثافة الأولية لحلقة SCF من خلال تراكم كثافة ذرية تنتج في Lstart كما يسمح بتهيئة حساب تم إنشاؤه باستخدام كل القوائم لحلقة SCF ثم تبدأ العملية مع التكرار حتى ملاقاتة الحل هذه الحلقة يتم استدعاؤها بواسطة run_lapw (Blaha p. et al2001)

LAPW0: بحسب الكمون الكلي انطلاقا من الكثافة

LAPW1: بحسب عصابات التكافؤ المقدار الخاص والشعاع الخاص

LAPW2: يستخدم ملف cas.vector ليحسب طاقة فارمي وتوسعات الكثافة الالكترونية للتكافؤ

LORE: يحسب الحالات القلبية للكمون في الجزء الكروي.

MIXER: برنامج فرعي يستخدم الكثافة الالكترونية القلبية الحالات النصف قلبية وحالات التكافؤ تخلط لإنتاج الكثافة

كلية جديدة تستخدم في التكرار [19]

مراجع الفصل الأول

- [1] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [4] V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930) 795.
- [5] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [6] E. Fermi. Z.Phys 48 (1928) 73.
- [7] P.Kohenberg and W. Kohn , Phys. Rev.136 (1964) B864.
- [8] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561.
- [9] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a stepbystep introduction Belgium August 6, 2004.
- [10] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13)(1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P.
- [11] J. P. Perdew, S. Burke and M.Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [12] Z. Wu, R.E. Cohen,Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [13] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [14] A.D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [15] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [16] J. Hubbard, Prec. Roy. Soc. (London), A276 (1963) 238.
- [17] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science. 287 (2000) 1019.
- [18] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ
- [19] Blaha P., Schwarz K., and Luitz J., Wien2k; an improved and updated version of unix original copyrighted Wien2k code, which was published by Blaha P., Schwarz K. Sorintin, P. and Trickey S. Comput, B. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).

الفصل الثاني

عموميات حول مركبات البيروفسكيت

1.II. مقدمة:

لمركب البيروفسكيت أهمية كبيرة في التكنولوجيا المعاصرة، حيث يجلب الانتباه بسبب التنوع الكبير في الظواهر الفيزيائية التي يظهرها كجسم صلب، وتشمل مركبات البيروفسكيت عدة ميادين صناعية مهمة من بينها ميدان الطاقة النظيفة. نتطرق في هذا الفصل إلى تعريف والخصائص الفيزيائية بشكل مختصر للمركبات البيروفسكيت.

2.II. البيروفسكيت:

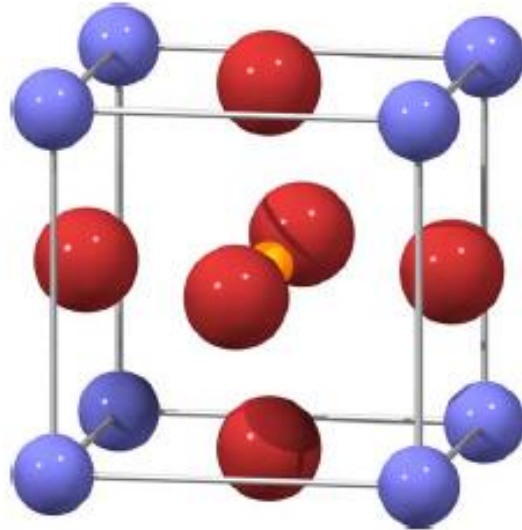
أطلق هذا الاسم نسبتاً للعالم الروسي ليف الكسفيش فون بروفسكي (Lev Aleksevich Von Perovski) حيث تعتبر عائلة البيروفسكيت من أوسع عائلات الأكاسيد البلورية، البيروفسكيت في الأصل يشير إلى معدن أكسيد كالسيوم التيتانيوم CaTiO_3 الذي اكتشف عام 1839 في جبال اللاورلن طرف العالم غوستافو روز [1] وأصبح هذا الاسم يستعمل للدلالة على أي فرد من العائلة الواسعة التي تملك التركيبة البنوية ذات الصيغة الكيميائية العامة ABX_3 وهي تشمل العديد من المركبات التي تملك العديد من الخواص الملفتة للانتباه حيث تشمل المعادن، العوازل، المواد المغناطيسية وأنصاف النواقل بالإضافة إلى تشكيلة واسعة من الظواهر الفيزيائية في فيزياء الحالة الصلبة [2 – 6]

3.II. وصف بنية البيروفسكيت:

البنية المثالية للبيروفسكيت تملك التركيبة ABX_3 حيث A كاتيون من المعادن القلوية أو الترابية ($\text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \dots$) و B كاتيون من المعادن الانتقالية ($\text{Ti}^{+4}, \text{Zr}^{+4}, \dots$) بالإضافة إلى انيون X عموماً يكون الأكسجين، الفلور أو من الهالوجينات (كلور Cl^- بروم Br^-).

ويتميز ببنية بلورية مكعبة أو شبه مكعبة وزمرة فضائية $\text{pm}3\text{m}$ كما تحتوي البنية البلورية على 5 ذرات في الحالة المثالية ومن أجل تشكيل بنية البيروفسكيت يجب أن يكون مجموع تكافؤ $\text{A}^{+m}\text{B}^{+n}$ مساوي لـ $(m+n=k)$ من أجل أن تكون

الشحنة الكلية معدومة حيث k هو شحنة الانيون X الشكل 1.II

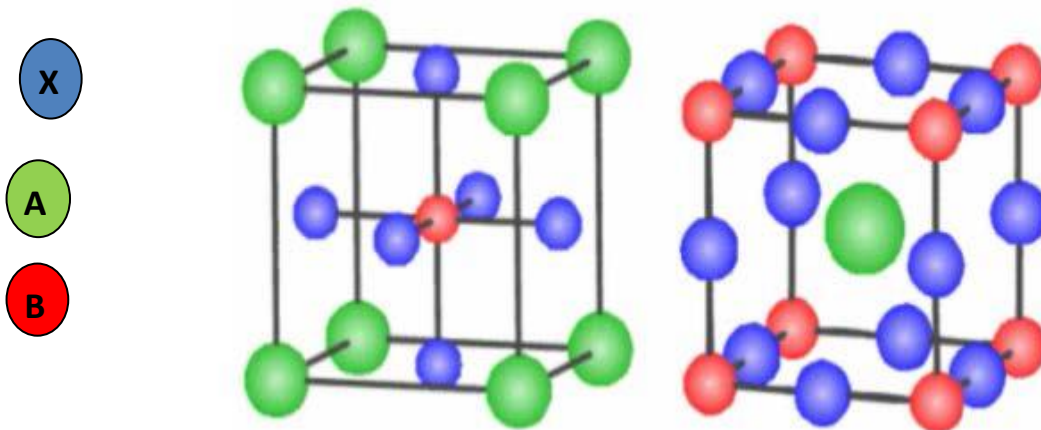


الشكل II.1 : البنية المثالية للبيروفسكيت

واستنادا إلى مواقع X،B،A فان البنية تنقسم إلى فئتين :

الأولى حيث تحتل الذرات A الرؤوس $(0,0,0)$ أما ذرات الموقع B تحتل منتصف المكعب بالإحداثيات $(1/2,1/2,1/2)$ و نجد ذرات الموقع X في منتصف الأوجه بالإحداثيات $(0,1/2,1/2)$ ، أما بالنسبة للفئة الثانية نجد A في منتصف المكعب،

B في الرؤوس أما X فتكون في منتصف الأضلع الشكل II.2



الشكل II.2 : البنية البلورية للبيروفسكيت

الكاتيون A عموما يكون عبارة عن ذرات ذات نصف قطر كبير ذو عدد تناسقي (جوار اقرب) يساوي 12، B كاتيون ذو نصف قطر اقل من الكاتيون A بجوار اقرب يساوي 6 وكذلك الجوار الأقرب ل X هو 6 (4 ذرات من الكاتيون

$$A \text{ و } 2 \text{ من } B) [10 - 7]$$

تنقسم بنية البيروفسكيت إلى قسمين حسب عدد ذرات الموقع A والموقع B [11]:

✓ البنية البسيطة:

في هذه الحالة الكاتيونان A و B يكونان مشغولان من طرف نوع واحد من الذرات

مثل (KNbO₃, SrTiO₃, CsPbF₃, KCuF₃, NaMgF₃)

✓ البنية المعقدة:

هنا نجد أن المواقع A و B تحتل من طرف نوعين من الذرات مثل (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃)

(, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃)

II.4. شروط استقرار بنية البيروفسكيت:

استقرار بنية البيروفسكيت تعتمد على عاملين أساسيين هما معامل التحمل *facteur de tolérance* و أيونية الروابط

Ionicité des liaisons

II.4.1. معامل التحمل *facteur de tolérance*:

معامل يعبر عن مقدار بعدي يتعلق بأبعاد الخلية كما عرفه العالم غولدشمث سنة 1928 [12] على انه معامل يسمح

بتقدير درجة التشوه للبنى البلورية لأنه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية، بالإضافة إلى انه يمكن اعتباره مؤشر لمعرفة نوع

الخلية كما تختلف قيمته من بنية إلى أخرى هذه القيم موضحة في الجدول التالي:

الجدول II.1: يوضح قيم معامل التحمل t

$T < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$			$t > 1.06$
Ilménite	Pérovskite			Hexagonal
	$0.75 < t < 0.96$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	
	Distorsion orthorhombique	Distorsion rhomboédrique	cubique	

- استقرار البنية البيروفسكيتية يكون عندها معامل التحمل محصور بين القيمتين 0.75 و 1.02 [13 – 14]
 - $T > 1$ البنية سداسية hexagonale
 - تكون البنية معينة Orthorhombique عندما يكون $t = 0.88$
 - البنية المثالية للبيروفسكيت تتوافق مع قيمة $t = 1$ فإذا كان الكاتيون A اصغر أو أكبر من القيمة المثالية فإن t يصغر كذلك بقيمة تقل عن 1 نتيجة لذلك يميل ثماني الأسطح BX_6 لأجل ملء الفضاء، حيث انخفاض قيم t تخفض من تناظر التركيب البلوري وبالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية، وكذلك نشير إلى تواجد تشوهات بنيوية أخرى، فعند كبر الكاتيون A أو صغر الكاتيون B عندها يكون $t > 1$ في هذه الحالة يتم تكديس الطبقات القريبة وترتيبها بطريقة سداسية مقارنة مع البنية المثالية مما يؤدي إلى تشارك ثماني الأسطح أوجهها [15 – 19].
- كما يعرف معامل التحمل بالعلاقة التالية:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{A-X}}{d_{B-X}}$$

d_{A-X} البعد بين الكاتيون A و الانيون X

d_{B-X} البعد بين الكاتيون B و الانيون X

بصفة عامة فإن هذه النسبة تتعلق بأبعاد الخلية وبالتالي فإنها تختلف من بنية إلى أخرى ويمكن التعبير عنها بالشكل التالي:

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

حيث: R_X, R_B, R_A أنصاف أقطار الذرات X, B, A على التوالي.

II.4.2. أيونية الروابط:

المعامل الثاني الذي يحدد معيار الثبات هي أيونية الروابط كاتيون-انيون حيث يتم تحديد الطابع الايوني لهيكل البيروفسكيت من الاختلاف في الطابع الايوني وفقا لمقياس بولنج [20]

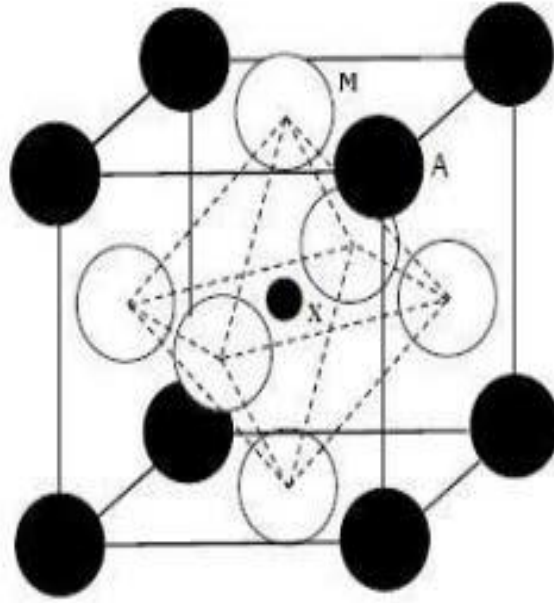
الاختلاف في الكهروسلبية بين ايونات بنية البيروفسكيت A و X ، B و X على التوالي يسمح باستقرار البنية [21]، أيونية الروابط تعرف بالعلاقة التالي:

$$\bar{X} = \frac{X_{A-x} + X_{B-x}}{2}$$

مع: X_{A-x} و X_{B-x} الفرق في الكهروسلبية بين الكاتيون A و B و الانيون X

II.5. بنية ضد البيروفسكيت (antipéroveskit):

مركب انتروفسكيت يكون من البور، النيتريل أو الفلور... الخ حيث الصيغة العامة لبنية انتروفسكيت هي AMX_3 على غرار بنية البيروفسكيت الشائع في الطبيعة (مجموعة فضائية $pm3m$ وزمرة فرعية 221) مع تكافؤ الكاتيون A بين 1 و 3+ وتكافؤ الانيون X بين 3+ و 6+ حيث يتموضع الكاتيون A في رؤوس المكعب والانيون X في مركز المكعب أما الذرة M نجدها في منتصف الأوجه في الحالة المثالية ، وهكذا تتكون بنية انتروفسكيت من شبكة ثماني الأسطح حيث تكون مرتبطة ببعضها البعض بواسطة القمم وتحيط بها الكاتيونات A حيث يعتبر انتروفسكيت من المواد المثيرة للاهتمام لأنها تتميز بخصائص فيزيائية غير موجودة في المواد الأخرى



الشكل II.3 البنية البلورية لضد البيروفسكيت

استنادا على الاعتبارات الكيميائية تم تقديم التشابه بين المركبات القائمة على الأكسيد أو الهالوجين بواسطة غولدسميث [22]

- التشابه في نصف القطر الأيوني للأوكسجين O^{+2} و الفلور F^{-1}

- تماثل نصف القطر الايواني في المركب القائم على الأكسيد أو الهالوجين.

- انطباق النموذج الايوني المتوازن (rigid) على المركبات التي تحتوي على الايونات O^{+2} و F^{-1} حيث الاستقطابية

النسبية تكون ضعيفة لان نصف القطر الأيوني مستقل على العدد التناسقي

كمثال على ذلك نذكر $LiF-MgO$, (CaF_2-ThO_2 structure rocksalt),

(MgF_2-TiO_2 structure fluorite) ($rutil$ structure)

كما اقترح غولدسميث [22] انه بسبب ضعف شحنتها الأيونية المنخفضة، المركبات القائمة على الفلور تعتبر ضعيفة من تلك

القائمة على الأكسيد ولذا تتميز بانخفاض درجة الانصهار، صلابة اقل ومؤشر انكسار اقل.

يمكننا الاستشهاد ببعض المواد التي تعتمد هذا الهيكل: $NaMgF_3$, $KMgF_3$, $BaPbO_3$, $SrSnO_3$

[23 - 24] $KMnCl_3$ بالإضافة إلى الهاليدات، هناك بعض الأمثلة على بيروفسكيت هيدريد ($X=H$) حيث يكون A

معدنا فلويا أحادي التكافؤ والمعدن الأرضي القلوي ثنائي التكافؤ B، هذا الأخير له أهمية كبيرة للتخزين

[25 - 26 - 27]. وقد أجريت دراسات أخرى لتوصيف هياكل البيروفسكيت بناء على الخصائص الالكترونية،

البصرية والحرارية

[28 - 30].

لونا وآخرون [31] قدموا تحليلاً منهجاً لخصائص طوبولوجيا الكثافة الالكترونية لعائلة البلورات الأيونية هاليدات

البيروفسكيت AMX_3 .

6.II تصنيع مركبات الفلورو_بيروفسكيت:

توجد طرق مختلفة لتصنيع الفلورو_بيروفسكيت نذكر منها التفاعلات الصلبة ونمو البلورة زوكرالسكي czohralski حيث

تعتبر هذه الأخير الأكثر استخداماً لأنها تسمح بالحصول على عدد كبير من أحادية البلورة

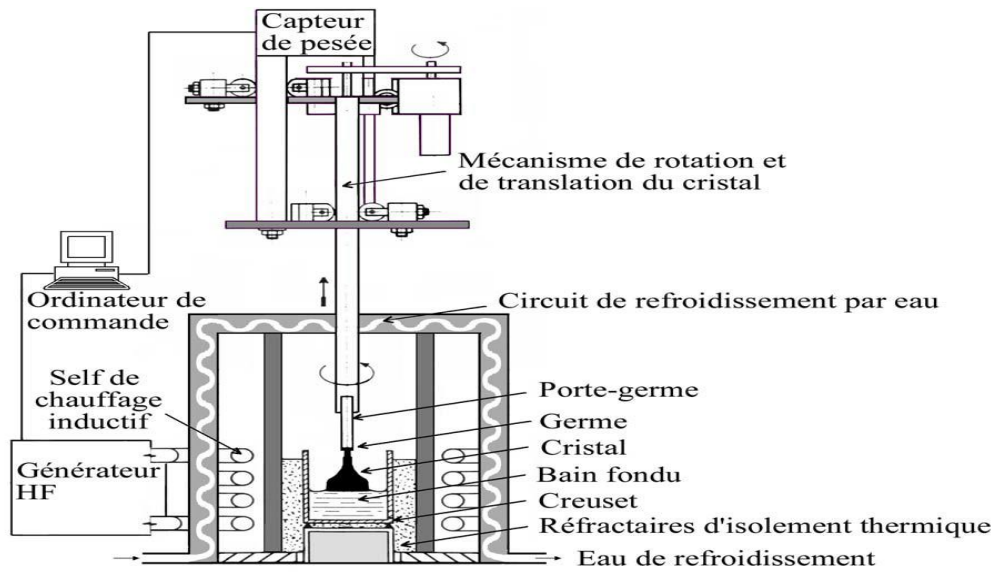
✓ طريقة شوكرالسكي czohralski:

تعتمد هذه الطريقة على إحضار جرم أحادي التبلور من نفس المادة أو من البلاتين يدور على سطح المادة المنصهرة في بوتقة

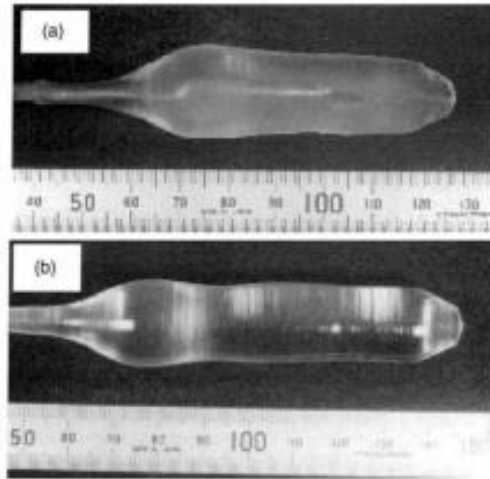
ثم يتم سحب الجرم الذي يدور ببطء للأعلى بسرعات في نطاق 0.6 إلى 2.5 مم/ساعة وهكذا تتشكل المادة صلبة طبقة

فوق طبقة بالقرب من السطح المنصهر بحيث يجمد السائل المستخرج ويتبلور على الجرم في ظل ظروف جيدة

[27-32] الشكل II.4



الشكل II.4: مبدأ عمل طريقة شوكرالسكي czohralski

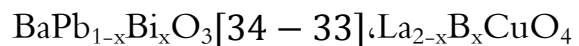


الشكل II.5 عينة أحادية البلورة من مركب (a) $KMgF_3$ و (b) $BaLiF_3$

7.II خصائص البيروفسكيت:

✓ خصائص العزل، شبه موصل، موصله وفائقة التوصيلية

يظهر البيروفسكيت سلوكا عازلا بسبب غياب الالكترونات الحرة في عصابة النقل مثل $KMgF_3$ كما تعرض بعض هذه المواد مجموعة واسعة من خصائص التوصيل وأشبه الموصلات المحفزة والمفيدة، نذكر على سبيل المثال $KNbO_3$ شبه موصل في حين أن $LaNiO_3$ عبارة عن موصل يمكن تعريف هذا من خلال معرفة تكوين الالكترونوني للايون B، مثل $NaMgF_3$ مع ايون Mg^{+2} (d^0) عازل لعدم وجود الكترونات في طبقة التوصيل بينما $KCuF_3$ مع Cu^{+2} (d^9) ناقل بعض المواد البيروفسكيتية فائقة الناقلية في درجات الحرارة العالية تم ملاحظة هذه الخاصية في المركبات التالية:



✓ الخصائص الكهروضوئية:

الخصائص الالكترونية والضوئية للمادة مهمة لمعرفة أهمية هذه المواد في الالكترونيات الضوئية والأجهزة الضوئية، حيث توفر هذه الخصائص أيضا معلومات معاينة المادة، عند سقوط طاقة ضوئية على عينة تمتص هذه الأخيرة طاقة الفوتونات حيث الالكترونات تنتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، بسبب الاستقرار الحراري العالي والعوائق الواسعة لمعظم البيروفسكيت اكتسب أهمية كبيرة في الالكترونيات الضوئية، $SrThO_3$ عبارة عن شبه ناقل حيث عصابة المنع كبيرة [35]، بينما $RbCaF_3$ الفاصل الطاقي أكبر من $10eV$ [36] مما يجعل هذه المواد جذابة للتطبيقات الالكترونية الضوئية

8.II تطبيقات البيروفسكيت:

يعتبر البيروفسكيت احد أهم الركائز التكنولوجية الحديثة، حيث تمس العديد من المجالات، يتم استخدامها في المكثفات وأجهزة الميكروويف والالكترونيات فائقة السرعة بالإضافة إلى المواد فائقة التوصيلية في درجة الحرارة العالية، محول للضغط الميكانيكي أو الحراري إلى كهرباء تسريع التفاعلات الكيميائية (محفز) [37] وفي السنوات الأخيرة معدن ABF_3 كان محل اهتمام كبير بسبب استخداماته كموصلات بروتينية عالية الحرارة كما أنها تملك تطبيقات مهمة في مجال الطاقات المتجددة خلايا الوقود وكاشفات الهيدروجين [38-41] الخلايا الشمسية بالإضافة إلى استخداماتها الواسعة في الليزر والمجال البصريات.

مراجع الفصل الثاني

- [1] Z. Cheng, J. Lin, Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering, *CrystEngComm*, 12 (2010) 2646-2662.
- [2] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev* 6, 4718 (1972).
- [3] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* 100, 545 (1955).
- [4] F. L. Battye, H. HÄochst, and A. Goldman, *Solid State Commun.* 19, 269 (1976).
- [5] M. Cardona, *Phys. Rev.* 140, A651 (1965).
- [6] P. A. Lightsey, *Phys. Rev. B* 8, 3586 (1973).
- [7] C. Tabares-Munoz, PhD thesis, N°2191, Université de Genève (1986)
- [8] R. Przenioslo, M. Regulski, I. Sosnowska, *Journal of The Physical Society of Japan*, 75, N°8, 084718-1 (2006)
- [9] Y. P. Wang, G.L. Yuan, X.Y. Chen, J.-M. Liu, Z.G. Liu, *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39, 2019(2006)
- [10] ARAR Rabie, "Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF₃ (X=Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW". thèse de Doctorat, Université DJillali Liabes, Sidi bel Abbas (2018).
- [11] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71 (1969).
- [12] J. P. Charvillat et al. *Le Journal de physique et le radium*, 465, 2373 (1974).
- [13] J.M. Haussonne, *Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique*, 272, 114 (2002).
- [14] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, *Phys. Rev. B* 68, 13 (2003).

- [15] Yu. F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, *Ferroelectrics*, 162, 135 (1994)
- [16] A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorobev, *JETP Letters*, 79 N°11, 571 (2004)
- [17] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15, 4835 (1982)
- [18] K. Belakroum, *Habilitation Universitaire, Université Kasdi Merbah-Ouargla* (2014)
- [19] M. Lamrani, N. Amaouz, "Synthèse et caractérisation de matériaux Diélectriques a Structure Perovskite complexe de Type $1-x \times 1-y \times 3 \text{ Ca A Ti B O A} = \text{Sr, B} = \text{Zr...}$ ", thèse doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, (2011).
- [20] B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* 70, 212 (2004).
- [21] Jérôme Lelièvre, " Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(\text{A,A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A,A}')(\text{BB}')\text{O}_3$ ", thèse de Doctorat, Université de Limoges, Le 12 octobre 2017
- [22] V. M. Goldschmidt, *Skifter Norske Videnskaps-Akad.Oslo I. mathemat.Naturwiss.Klasse N°8* (1926)
- [23] O. Fukunaga et T. Fujita, *J. Sol. Stat. Chemistry* 8, 331 (1973).
- [24] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao et Z. Guo, *Acta Crystal. B*64, 702 (2008).
- [25] H. H. Park, M. Pezat, B. Darriet, *Rev. Chim. Min.* 23, 323 (1986), *C. R. Acad. Sc.* 306, 963 (2008).
- [26] R. Schuhmacher, A. Weiss, *J. Less-Common Met.* 163,179 (1990).
- [27] C. E. Messer, J. C. Eastman, R. G. Mers, A. J. Maeland, *Inorg. Chem.* 3, 776 (1964).
- [28] R. I. Eglitis, E. A. Kotomin, G. Borstel, S. E. Kapphan and V. S. Vikhnin, *Computational Materials Science* 27, 81, (2003)

- [29] M. Akaogi, H. Kojitani, H. Yusa, R. Yamamoto, M. Kido and K. Koyama, Phys.Chem. Minerals, 32, 603, (2005).
- [30] T. Nakamura, J. Solid State Chemistry, 38, 229, (1981).
- [31] V. Luana, A. Costales and A. Martin Pendas, Phys. Rev. B, 55, 4285, (1997).
- [32] [7] L. Chonghe, T. Yihao, Z. Yingzhi, W.Chunmei et W. Ping, J. Phys. Chem. Sol. 64, 2147(2003).
- [33] G. Bednorz and K. A. Muller, Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ : An XY quantum ferroelectric with transition to randomness," Phya. Rev. Lett.52, 2289 (1984)
- [34] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, aud J. L, Bernstein, 'Ferroelecirie lithium niobate. 3.Single crystal X-ray diffraction study J. Chem. Phys. Solids 27, 997 (1966)
- [35] I.R. Shein., K.I. Shein., A.L. Ivanovskii.,Journal of Nuclear Materials 361 (2007)69–77.
- [36] A. N. Belsky. P. Chevallier, E. N. Melchakov, C. Pedrini. P. A. Rod-nyi, and A. N.Vasilev, "Fast luminescence of undoped PbWO₄ crystal," Chemical Physics Letters 278, 369-372 (1997)
- [37] BENAÏSSA CHERIF Youcef, " Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principel". thèse de Doctorat, Universite de Mostaganem (2018).
- [38] R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand, H. Aourag, Phys. Status Solidi B 242 (2005) 1054.
- [39] C.E. Runge, A. Kubo, B. Kiefer, Y. Meng, V.B. Prakapenka, G. Shen, R.J. Cava, T.S. Duffy, Phys. Chem. Miner. 33 (2006) 699
- [40] S. Cabuk, H. Akkus, A.M. Mamedov, Physica B 394 (2007) 81.
- [41] H. Wang, B. Wang, R. Wang, Q. Li, Physica B 390 (2007) 96.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

يملك المركب KMgF_3 بنية بلورية من الشكل CaTiO_3 وهي بنية بلورية مكعبة ممرزة الأوجه مع تناظر Pm-3m وزمرة فرعية 221، كما هو موضح في الشكل III.1، تحتوي على ثلاث ذرات تحتل المواقع التالية:

K:(0, 0, 0)

F:(0.5, 0.5, 0)

Mg:(0.5, 0.5, 0.5)

لدراسة هذه الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW والتي تكون مبنية على كمون M.T كمون خلية النحل، الذي يأخذ دالة موجة الكترونات الحالة القلبية على شكل دالة شعاعية والكترونات الحالة البينية كدالة موجة مستوية والمدمجة في برنامج Wein2k. تم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية DFT حيث انه لحساب كمون تبادل-ارتباط استخدمنا التقريبات التالية:

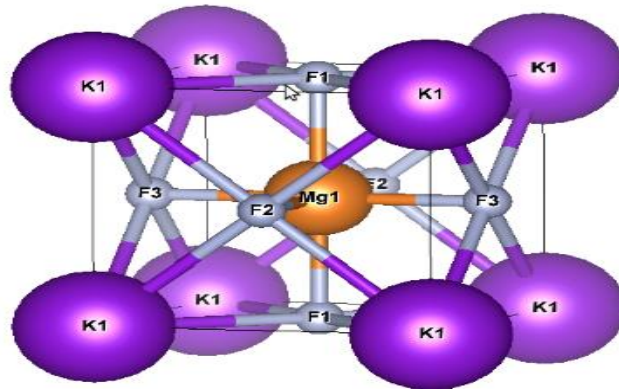
تقريب GGA والتقريب mBJ وهو تحسين للتقريب المعمم GGA.....

أما التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية كالتالي:

التوزيع الإلكتروني بالنسبة للعنصر K هو: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$

التوزيع الإلكتروني بالنسبة للعنصر Mg هو: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

التوزيع الإلكتروني بالنسبة للعنصر F هو: $1s^2 2s^2 2p^5$



الشكل III.1: البنية البلورية للمركب $KMgF_3$

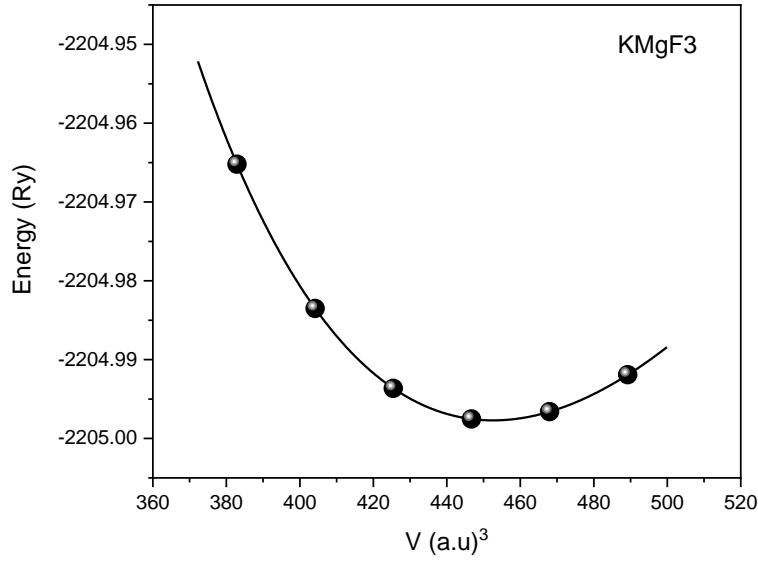
في جميع التقريبات تم انتقاء اختباري للحساب الخصائص الفيزيائية حيث $R_{mt} * K_{max} = 10$, $K_{point} = 3000$ ماعدا في حساب الخصائص الضوئية فأخذنا $K_{point} = 8000$ أما $G_{max} = 14$ وأخذنا أنصاف أقطار كرة MT لكل ذرة بالقيم المدونة في الجدول III.1.

الجدول III.1. قيم أنصاف أقطار الذرات للمركب $KMgF_3$

atom	Rmt-Vol	Rmt-prop
K	2,5	2,5
F	1.86	1,96
Mg	1.77	1,86

III.1 الخصائص البنيوية:

لدراسة مادة يجب حساب الخصائص البنيوية لأنها مهمة جدا إذ تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى، هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة E وكذلك حساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول B'.
قمنا بحساب الطاقة الكلية بدلالة الحجم باستعمال التقريب GGA الموضحة في الشكل III.1.



الشكل III.2: تغير الطاقة الكلية للمركب KMgF_3 بدلالة الحجم

لحساب ثابت الشبكة a (\AA) ومعامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B' استخدمنا معادلة لمرنقهان [1]

التي تعطى بالعلاقة التالية:

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

V_0 : حجم الحالة الأساسية.

E_0 : طاقة الحالة الأساسية

B معامل الانضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2. III)$$

B' المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية:

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

أما فيما يخص النتائج المتحصل عليها بالنسبة لثابت الشبكة a ومعامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى بالنسبة للضغط B'

موضحة في الجدول 2.III

النتيجة المتحصل عليها لثابت الشبكة a (Å)، معامل الانضغاطية B ومشتقة معامل الانضغاطية B' فكانت جيدة مقارنة

مع النتائج التجريبية الجدول 1.I

الجدول III. 2: قيم كل من ثابت الشبكة a (Å) ومعامل الانضغاطية B ومشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B' للمركب

$KMgF_3$

	a (Å)	B (GPa)	B'
عملنا $KMgF_3$	4.063	65,813	4,585
$KMgF_3[2]$	4.052	67.53	4.422
$KMgF_3[3]$	4.040	72.15	4.68

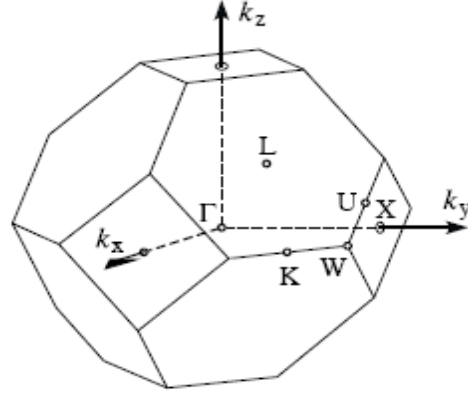
2.III الخصائص الالكترونية:

تكمن أهمية الخصائص الالكترونية في المادة في معرفة نوعية المادة المدروسة وطبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر

المختلفة للمادة، حيث تشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة، كثافة الحالة وكثافة الشحنة). هذه العصابة تمثل في

منطقة بريليون الأولى للبنية المكعبة في فضاء الشبكة المعكوسة وفق خطوط واصلة بنقاط عالية التناظر موضحة في

الشكل 2.III



الشكل III.3: منطقة بريليون الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر

III.1.2 عصابات الطاقة:

باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW تحصلنا على عصابات الطاقة

وفق خطوط واصلة بين النقاط عالية التناظر في منطقة بريليون الأولى للبنية للمركب $KMgF_3$ في التقريبات التالية

GGA و mBJ الشكل III.3

نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للإلكترون بدلالة الشعاع الموجي K في الفضاء المعكوس لإيجاد المانع الطاقي الذي يمثل

الفرق بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ والقيمة الحدية الصغرى لعصابة النقل في نفس النقطة أو نقطتين مختلفتين. إذ

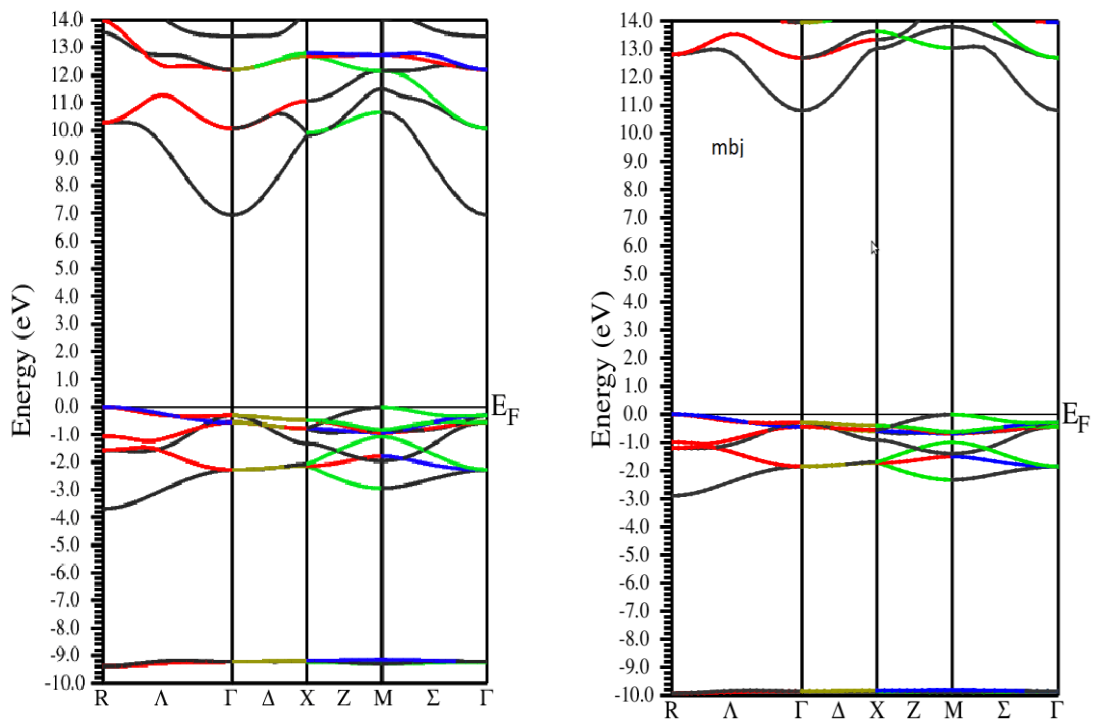
نلاحظ القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ BV تكون في النقطة M والقيمة الحدية الصغرى لعصابة النقل BC في النقطة

Γ أي أن الانتقال يكون غير مباشر، وعند حساب الفاصل الطاقي في التقريبين GGA و mBJ ومقارنته مع النتائج

التجريبية أو النظرية السابقة وجدنا أن المركب $KMgF_3$ يملك خاصية العوازل النتائج مدونة في الجدول III.3.

الجدول III.3: قيمة الفاصل الطاقي للمركب KMgF_3 في كل من التقريبات GGA و mBJ

	GGA	mBJ
$E_g \text{ KMgF}_3$ عملنا	6.990eV	10.867eV
$E_g \text{ KMgF}_3[2]$	7.37eV	
$E_g \text{ KMgF}_3[3]$	12.4eV	



الشكل III.4: عصابة الطاقة للمركب KMgF_3 في التقريبات GGA و mBJ

III.2.2 كثافة الحالات:

✓ بالمقارنة بين التقريبين GAA و mBJ فإن كثافة الحالات الكلية للمركب $KMgF_3$ لها نفس الشكل العام

مع زيادة في كثافة الحالات الكلية لـ mBJ مقارنة مع GGA الشكل III.4.

✓ كثافة الحالات الكلية لكل من المركب $KMgF_3$ ، وكذلك كثافة الحالات الكلية لذرات الفلور، المغنيزيوم

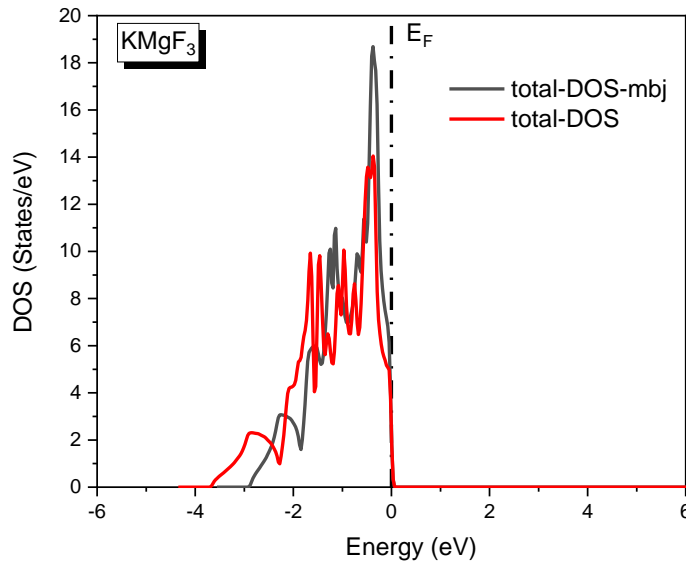
والبوتاسيوم موضحة في الشكل III.5 لكل من التقريبين GGA و mBJ العام إذ تظهر منطقة واحدة

لعصابة التكافؤ في المجال $-4eV$ إلى $0eV$ مع زيادة ملحوظة في التقريب mBJ مما عليه في GGA مع

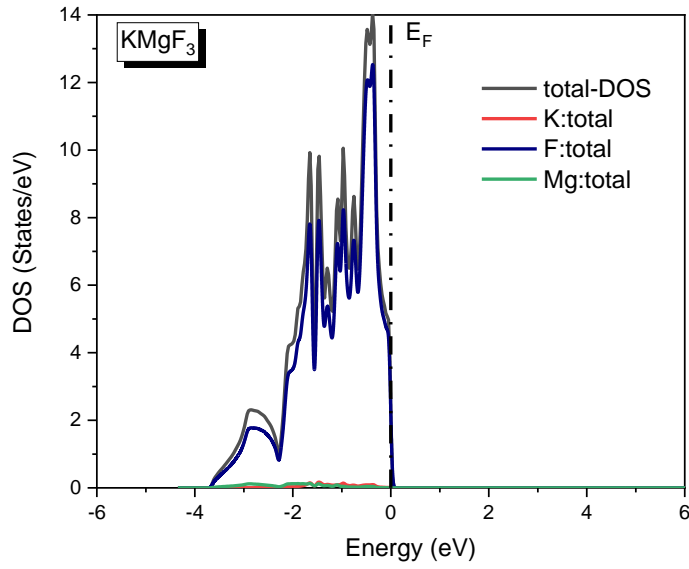
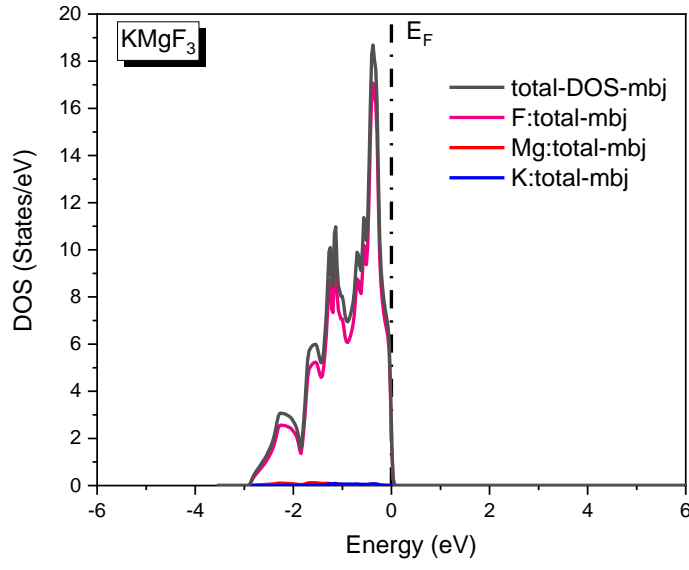
هيمنة مطلقة للكثافة للحالات الكلية للفلور في هذا المجال.

✓ كثافة الحالات الجزئية للفلور تبين بأن كثافة الحالات $2p$ هي الغالبة يليها كثافة الحالات $PX+PY$ ثم

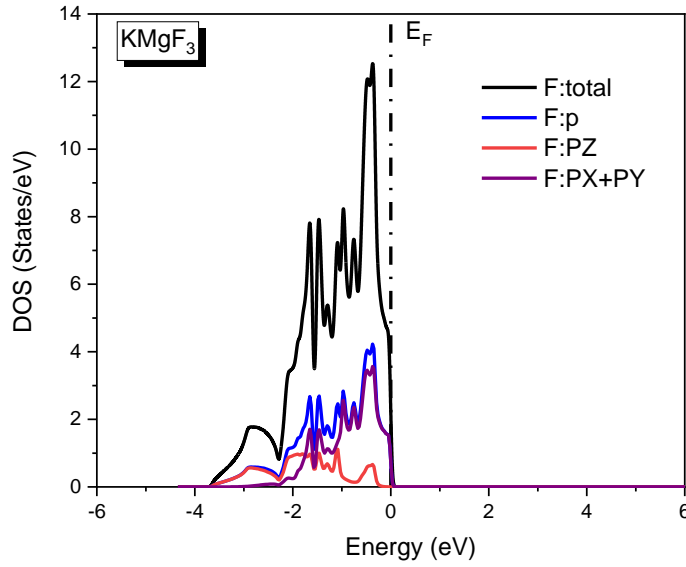
PZ أما بقية الحالات فهي تقريبا ليست لها مساهمات إلكترونية الشكل III.6.



الشكل III.5: مقارنة بين كثافة الحالات الكلية للمركب $KMgF_3$ بالتقريبين GGA و mBJ



الشكل III.6: كثافة الحالات الكلية للمركب KMgF_3 البوتاسيوم، الفلور والمغنيزيوم بالتقريبين GGA و mBJ



الشكل III.7: كثافة الحالات الكلية والجزئية للفلور

III.3 الخصائص الضوئية:

توفر دراسة الخصائص الضوئية للمادة معلومات مفيدة حول تطبيقاتها في الأجهزة الالكترونية والبصرية. في هذا العمل تم حساب دالة ثابت العازل، معامل الامتصاص، الانعكاسية وفقدان الطاقة، معامل الانكسار بالإضافة إلى معامل الإسقاط والامتصاصية الضوئية باستخدام التقريبات GGA و mBJ في المجال (0-15eV). يوضح الشكل III.7(a-h). حساب دالة ثابت العزل ϵ (الجزء الحقيقي والتخيلي)، معامل الامتصاص، الناقلية الضوئية، الانعكاسية الضوئية، قرينة الانكسار، معامل الخمود والضياع في الطاقة الضوئية بدلالة طاقة الضوء الساقط. حيث يمكن أن نستنتج ما يلي:

ثابت العزل ϵ هو نتيجة لاستقطابية الالكترونية داخل المادة حيث تعطى بالعلاقة:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

حيث: $\epsilon_1(\omega)$ الجزء الحقيقي

$\epsilon_2(\omega)$ الجزء التخيلي

ومن خلال الشكل 7.III(a) يمكن أن نستنتج ثابت العزل الستاتيكي أي عند حقل كهربائي ثابت ووجدنا أن

$$\epsilon_1(0) \text{ يساوي } 1.4 \text{ و } 1.1 \text{ لتقريب GGA و mBJ علي التوالي.}$$

أما الجزء التخيلي ϵ_2 يكون معدوم ويبدأ ظهوره عند 7eV و 10.9eV لتقريب GGA و mBJ علي التوالي وهي طاقات توافق تقريبا الفاصل الطاقي المحسوب بـ GGA و mBJ.

كما نلاحظ أن امتصاص هذه المادة للضوء يظهر عند بداية الفاصل الطاقي وهو يشابه تماما تغيرات معامل الخمود الشكل

7.III (g, c) إذ يرتبط معامل الامتصاص α بمعامل الخمود K والطول الموجي للضوء الساقط بالعلاقة التالية:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega)$$

حيث λ الطول الموجي للضوء في الفراغ

حيث يبدأ الامتصاص 7eV و 10.9eV لتقريب GGA و mBJ علي التوالي.

أما الانعكاسية R الشكل 7.III (e) فنلاحظ أنها ضعيفة جدا فهي معدومة عند الترددات الصغيرة ولا تتعدى قيمتها

القصى 4% و 1.5% لتقريب GGA و mBJ علي التوالي عند الترددات العالية.

أما معامل الانكسار والذي يرتبط بثابت العزل الكهربائي وفق العلاقة التالية:

$$n(\omega) = \frac{1}{2} [(\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \epsilon_1(\omega)]^{1/2}$$

فنلاحظ عند الحالة الستاتيكية فإن $n(0)$ يساوي 1.185 و 1.037 لكل من GGA و mBJ على التوالي حيث يحقق لنا

$$n(0) = \sqrt{\epsilon(0)}$$

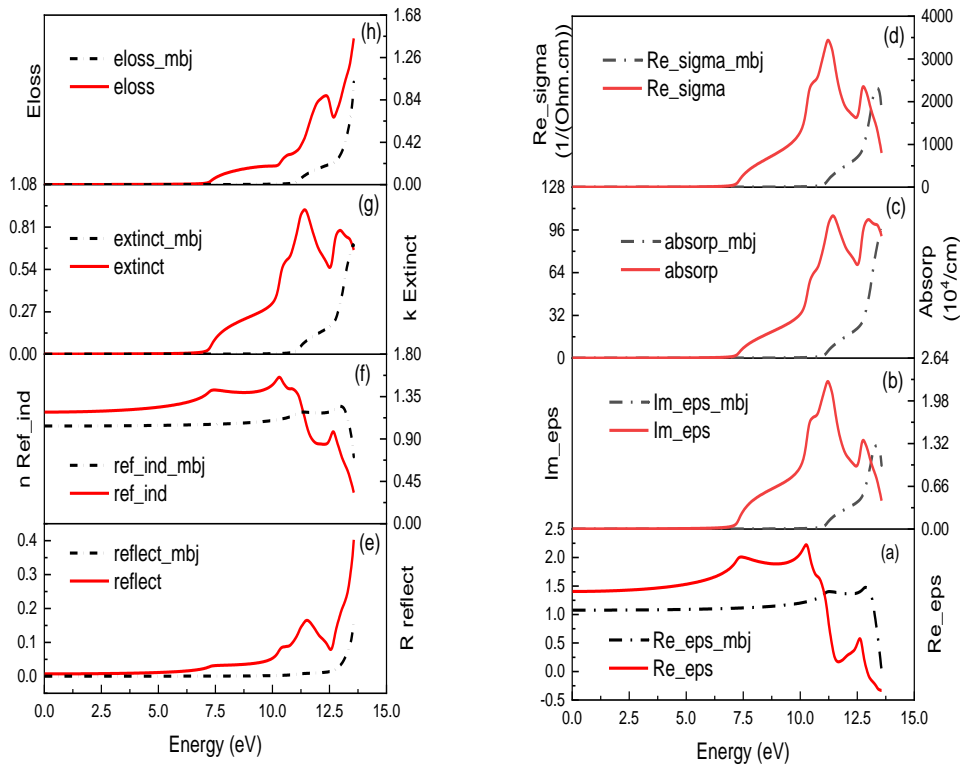
أما الموصلية الضوئية σ الشكل 7.III (d) فهي ترتبط بثابت العزل والتردد وفق العلاقة التالية:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon(\omega)$$

يتضح من الشكل أن الموصلية تبدأ في الاستجابة عند بداية الامتصاص أي انتقال الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط

النقل أما الاستجابة العظمى فكانت عند 11.25 في التقريب GGA و 13.42eV في التقريب mBJ.

أما الضياع في الطاقة e_{loss} الشكل 7.III (h) فيظهر فقط عند الترددات العالية ويكون ضعيف.



الشكل III.8: الخصائص الضوئية للمركب $KMgF_3$ بدلالة الطاقة محسوبة بتقريب GGA و mBJ.

مراجع الفصل الثالث

- [1] X.J. Chen, V.V. Struzhkin, Z.G. Wu, M. Somayazulu, J. Qian, S. Kung, A.N.Christensen, Y.S. Zhao, R.E. Cohen, H.K. Mao, R.J. Hemley, PNAS 102 (2005) 3198.
- [2] B Bakri, [Z Driss](#), [S Berri](#), [R Khenata](#) - Indian Journal of Physics, 2017 – Springer
- [3] G Pilia and V Sharma J. Mater. Sci.487635 (2013)

خلاصة عامة

خلاصة عامة

في هذا العمل، تمت دراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية للمركب $KMgF_3$ باستعمال الموجة المستوية المتزايدة خطياً والمدججة في برنامج wien2k في إطار نظرية دالية الكثافة من خلال تقريب التدرج المعمم GGA والتقريب المعدل لبريك - جونس mBJ.

أهم النتائج المتحصل عليها كانت كما يلي:

- بخصوص الخصائص البنيوية فإن ثابت الشبكة a (Å)، معامل الانضغاطية B ومشتقة معامل الانضغاطية B' كانت جيدة مقارنة مع القيم التجريبية.

- بينت دراسة الخصائص الالكترونية أن طبيعة المركب عبارة عن عازل مع فاصل طاقي غير مباشر M-Γ ذو القيمة 6.990eV و 10.867eV في كلا التقريبين GGA و mBJ على الترتيب.

- وجدنا أن كثافة الحالات الكلية للمركب $KMgF_3$ لها نفس الشكل العام مع زيادة في كثافة الحالات الكلية لتقريب mBJ مقارنة مع GGA.

- كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب $KMgF_3$ تظهر منطقة واحدة لعصابة التكافؤ في المجال 4eV إلى 0eV مع هيمنة مطلقة للكثافة للحالات الكلية للفلور في هذا المجال كما ان كثافة الحالات 2p للفلور هي المهيمنة على كثافة الحالات الأخرى.

- أما فيما يخص الخصائص الضوئية:

امتصاص الضوء يظهر عند بداية الفاصل الطاقي وهو يشابه تماماً تغيرات معامل الخمود R فنلاحظ أنها ضعيفة جدا وهي معدومة عند الترددات الصغيرة.

تبدأ الموصلية الضوئية σ في الاستجابة عند بداية الامتصاص أي انتقال الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط النقل أما الاستجابة العظمى فكانت عند 11.25eV في التقريب GGA و 13.42eV في التقريب mBJ.

أما الضياع في الطاقة elos فيظهر فقط عند الترددات العالية ويكون ضعيف.

من خلال هذه الدراسة يمكن أن نستنتج أن تقريب mBJ أعطى نتائج مقارنة إلى النتائج التجريبية المتاحة، كما أن هذه المادة يمكن استعمالها كمرشحات ضوئية وفي الاستعمالات الكتروضوئية.

ملخص

قمنا، في هذا العمل، بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية للمركب KMgF_3 حيث تم حساب ثابت الشبكة البلورية عند التوازن، ثابت الانضغاطية ومشتقتها بالنسبة للضغط، كثافة الحالات، بنية عصابات الطاقة باستعمال الطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل المدججة في برنامج WIEN2K في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) في التقريبن GGA و mBJ وجدنا أن المركب يسلك سلوك عازل بقيمة فجوة الطاقة gap تساوي 6.990eV و 10.867eV على الترتيب، كما تم تحليل الخصائص البصرية، ومناقشة ثابت العزل الكهربائي ومعامل الانكسار ومعامل الخمود. بينت النتائج المتحصل عليها أن تقريب mBJ يعطي نتائج قريبة مما هو متحصل عليه تجريبيا.

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de KMgF_3 , où la constante cristalline à l'équilibre, la constante de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, la densité d'état et la structure des bandes d'énergie ont été calculées en utilisant la méthode FP-LAPW incorporée dans le programme WIEN2K dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) avec les approximations GGA et mBJ. Nous avons constaté que le composé se comporte comme un isolant avec un gap de 6.990eV et 10.867eV respectivement. Les propriétés optiques sachant que la constante diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont analysées et discutés. Les résultats obtenus ont montré que l'approximation de mBJ donne des résultats proches de ceux obtenus expérimentalement.

Abstract

In this work, we have carried out a theoretical study on the structural, electronic and optical properties of KMgF_3 , where crystal constant at equilibrium, the compressibility constant and its derivative, the state density and the energy band structure have been calculated using the FP-LAPW method incorporated in the WIEN2K program within the functional density theory (DFT) with the approximations GGA and mBJ. We found that the compound behaves as an insulator with a gap of 6.990eV and 10.867eV respectively. The optical properties such as the dielectric constant, refractive index and extinction coefficient are analyzed and discussed. The results obtained showed that approximation of mBJ gives results close to that obtained experimentally.