

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: 2023/Ph/APP/05/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): نورة دراس

تحت عنوان

الدراسة النظرية للخصائص الفيزيائية لمركب

البيروفسكايت $KCdBr_3$

تمت المناقشة يوم 20 / 06 / 2023 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	ميلود ابرير
مشرفا و مقررا	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	نفيسة مفاق
مناقشا	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	السعدي بري

السنة الجامعية: 2022/2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تشكرات

قال تعالى (وَمَنْ يَشْكُرْ فَإِنَّمَا يَشْكُرُ لِنَفْسِهِ) لقمان 12

وقال رسوله الكريم صلى الله عليه وسلم: " مَنْ لَمْ يَشْكُرِ النَّاسَ، لَمْ يَشْكُرِ

الله " أحمد الله تعالى حمداً كثيراً طيباً مباركاً ملئ السماوات والأرض
على ما أكرمني به من إتمام هذه الدراسة التي أرجو أن تنال رضاها.
ثم أتوجه بجزيل الشكر وعظيم الامتنان إلى كل من:

*الدكتورة الفاضلة: نفيصة مقاق، حفظها الله وأطال في عمرها،
لتفضلها الكريم بالإشراف على هذه الدراسة، وتكرمها بنصحي
وتوجيهي حتى إتمام هذه الدراسة.

*إلى أساتذتنا الكرام لجنة المناقشة " ابرير ميلود و بري السعدي
" لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا
بتوجيهاتهم القيمة.

* الأخ الحبيب: صابر دراس لما قدمه من عطاء وحماس وتوجيه طيبة
إنجاز هذا العمل.

*كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل ولو بكلمة طيبة
بعثت في نفسي حسن العمل والمواصلة.

ة: دراس نورة

إهداء

أهدي هذا العمل إلى من قال الحق فيهما:

(وَقُلْ رَبِّ ارْحَمْنَاهُمَا كَمَا رَبَّيَانِي صَغِيرًا)

* إلى أعز الناس وأقربهم إلى قلبي، إلى روح والدي الطاهرة تعتمدما الله برحمته وأدخلها فسيح جناته، إلى والدي حفظه الله ورعاه، اللذان كانا عوناً وسنداً لي، وكان لدعائهما المبارك أعظم الأثر في تسيير سفينة العلم طوال هذه السنوات، حتى ترسو على هذه الصورة.

* إلى من ساندتني وخطت معي خطواتي، ويسرت لي الصعاب، إلى أختي الغالية التي تحملت الكثير وعانت، ووقوفني في هذا المكان ما كان ليحدث لولا تشجيعها المستمر لي.

* إلى قرة عيني، وجميع إخواني وأخواتي، الذين كانوا الكفاية وقت الحاجة، والطمانينة وقت الخوف، والسند الذي لا يميل.

* إلى كل أفراد عائلتي صغيرها وكبيرها وكل الصديقات وأخص بالذكر نور الهدى.

* وأخيراً إلى كل من ساعدني، وكان له دور من قريب أو بعيد في اتمام هذه الدراسة سائلة المولى عز

وجل أن يجزي الجميع خير الجزاء في الدنيا والآخرة، ثم إلى كل طالب علم سعى بعلمه ليفيد الإسلام

والمسلمين بكل ما أعطاه الله من علم ومعرفة

وراسي نورة

المحتوى

2.....	مقدمة عامة
4.....	مراجع المقدمة العامة
الفصل I : نظرية دالية الكثافة وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل	
6.....	1. I نظرية دالية الكثافة DFT
6.....	1.1. I مقدمة
6.....	2.1. I معادلة شوندرغر للبلورة Schrödinger équation
7.....	3.1. I تقريب بورن_أوبنهايمر Born-Oppenheimer approximation
8.....	4.1. I تقريب هارترى_فوك Hartree-Fock approximation
9.....	5.1. I نظرية دالية الكثافة (DFT) Density Functional Theory
10.....	6.1. I نظرية هوهنبرغ-كوهن Hohenberg-Kohn théorèmes
10.....	7.1. I معادلة كوهن – شام The Kohn-Sham équation
11.....	8.1. I حلول معادلة كوهن-شام The Kohn-Sham Solution
12.....	9.1. I دالية تبادل-ارتباط Exchange-correlation energy
13.....	10.1. I تقريب كثافة المحلية (LDA) Local Density Approximation
13.....	11.1. I تقريب التدرج المعمم (GGA) Generalized Gradient Approximation
13.....	12.1. I دالية بيك وجونسون المعدلة mBJ (mBJ) Potentiel de Becke et Johnson modifié
14.....	2.I طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل
14.....	1.2. I طريقة APW
16.....	2.2. I مبدأ طريقة FP-LAPW
17.....	2.2.I دور الطاقات الخطية E_l
17.....	3.2.I بنية الدوال الشعاعية
18.....	4.2.I الدوال الشعاعية اللانسيبية
19.....	5.2.I الدوال الشعاعية النسبية
21.....	6.2.I تحديد الكمونات
22.....	7.2.I برنامج Wien2K
25.....	8-2-I خاتمة
26.....	المراجع
الفصل II : خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت	
31.....	1.II مقدمة

31.....	2.II. تعريف مركبات البيروفسكايت
32.....	3.II. البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت
33.....	4.II. شروط استقرار بنية البيروفسكايت
34.....	1.4.II. عامل التسامح Facteur de tolérancet
35.....	2.4.II. أيونية الروابط
35.....	5.II. تصنيف مركبات البيروفسكايت
35.....	1.5.II. عائلة الاكاسيد
36.....	2.5.II. عائلة الهالوجينات
36.....	6.II. التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت
37.....	7.II. مركب $KCdBr_3$
37.....	8.II. الخاتمة
38.....	المراجع

الفصل III: النتائج والمناقشة

43.....	1.III. مقدمة
43.....	2.III. طريقة الحساب
44.....	3.III. الخواص البنيوية للمركب
46.....	III.4. الخواص الالكترونية للمركب $KCdBr_3$
46.....	5.III. بنية عصابة الطاقة الإلكترونية
47.....	6.III. كثافة الحالات الإلكترونية Density Of States DOS
48.....	7. III. الخواص الضوئية للمركب $KCdBr_3$
48.....	1.7. III. دالة العزل الكهربائي La fonction diélectrique
50.....	2.7.III. معاملي الانكسار والتخامد L'indice de Réfraction et D'extinction
51.....	3.7.III. معامل الامتصاص Le Coefficient d'absorption
52.....	8. III. خصائص المرونة للمركب $KCdBr_3$ Proprietes Elastiques
52.....	1.8. III. العلاقات التي تربط معاملات المرونة مع ثوابت المرونة
53.....	2.8. III. الاستقرار الميكانيكي وعلاقته بمعاملات المرونة
54.....	9. III. خصائص النقل الكهروحراري لمركب $KCdBr_3$
55.....	1.9. III. معامل سيباك S Coefficient de Seebeck
56.....	2.9. III. ناقلية كهربائية σ Conductivité électrique
57.....	3.9. III. الناقلية الحرارية κ Conductivité Thermique
58.....	4.9. III. معامل الجدارة ZT Facteur de mérite
59.....	9. III. الخاتمة
60.....	المراجع

الخاتمة العامة

64.....	الخاتمة العامة
---------	----------------

65.....	قائمة الاشكال
67.....	قائمة الجداول
68.....	ملخص:



مقدمة عامة

تعتبر فيزياء المواد المكثفة بصورة عامة والصلبة بصورة خاصة من أهم المجالات التي تختص في دراسة المواد وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقلة، نصف ناقلة أو معدنية أو غير ذلك. ففي السنوات الأخيرة، تم توجيه العديد من الأبحاث العلمية نحو استخدام المواد لأنها تلعب دوراً مهماً للغاية في التطبيقات التكنولوجية، وتم تركيز معظم الأعمال البحثية على تطوير مواد صلبة جديدة بفضل خصائصها المحددة. قبل استخدام المواد الصلبة في الصناعة، من الضروري ضمان جودة خصائصها الفيزيائية الكيميائية. يتطلب فهم هذه الخصائص معرفة أساسية باستقرارها ومختلف خواصها البنيوية والإلكترونية والميكانيكية... إلى غير ذلك [1].

كما يعتمد تصنيف المواد على التطبيقات المطلوبة. على وجه الخصوص، بالنسبة للتطبيقات الكهروضوئية أو الفوتوضوئية، نحن مهتمون بأنصاف النواقل التي أثارت اهتماماً شديداً في كل من تحليلها التجريبي وتطورها النظري. أتاحت أنصاف النواقل بديلاً جديداً للإلكترونيات الحديثة، والواقع أن الطبيعة المباشرة لفجوة الطاقة لمعظم هذه المواد هي التي تمنحها مكاناً متميزاً في مجال الإلكترونيات الضوئية [2].

من بين المواد النصف ناقلة أثارت المواد ذات بنية البيروفسكايت اهتماماً كبيراً لأكثر من عقدين بسبب خصائصها الكهربائية والمغناطيسية الفريدة وكذلك سلوكها البصري الخاص [3]. تم استخدام كلمة بيروفسكايت لأول مرة من قبل عالم المعادن الألماني غوستاف روز [4] في عام 1831، للإشارة إلى تيتانات الكالسيوم من الصيغة $CaTiO_3$. كان اختيار هذا الاسم هو إحياء ذكرى عالم المعادن الروسي ألكسيفيتش بيروفسكي (1858-1712). ثم تم توسيع هذه الكلمة لتعيين مجموعة من أكاسيد الصيغة العامة ABO_3 ، التي لها نفس بنية تيتانات الكالسيوم. وقد تمت دراسة أكاسيد البيروفسكايت على نطاق واسع منذ ذلك الوقت، نظراً للتنوع الواسع من الخصائص التي تحتوي عليها هذه المواد. يتم توجيه البحث نحو فئة أخرى من مواد البيروفسكايت، وهي بيروفسكايت الهاليد التي تختلف عن البيروفسكايت المؤكسد في أن أنيونات الهاليد تحل محل أنيون الأكسيد (ABX_3 ؛ A = كاتيون، B = كاتيون معدني ثنائي التكافؤ، X = أنيون الهالوجين). أظهرت هذه المركبات خصائص أنصاف النواقل المرغوبة للتطبيقات الكهروضوئية، وقد أثار مجال الكهروضوئية القائم على معدن بيروفسكايت الهاليد اهتماماً كبيراً على مدى العقد الماضي. ويمكن ملاحظة ذلك في الزيادة السريعة في كفاءة تحويل الطاقة، والتي تتجاوز حالياً %23 [5،6].

من بين مواد البيروفسكايت الهاليد اجتذب $KCdBr_3$ اهتماماً كبيراً بسبب فجوة الطاقة الضيقة التي تقدر بـ (2.34eV) في الحالة المكعبة البسيطة، وهو مرشح واعد بشكل خاص للخلايا الشمسية [7]. وهذا ما جعلنا نركز دراستنا على هذا المركب والتي تهدف إلى فهم خصائصه البنيوية والإلكترونية والضوئية والكهروحرارية، من خلال العمليات الحسابية التي تم إجراؤها بواسطة البرنامج الحسابي (Wien2K) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT).

وتنقسم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول:

❖ الفصل الأول :

تتم في هذا الفصل تعرف على الأساليب والطرق التقريبية لحل المشاكل التي تواجهها ميكانيك الكم في دراسة الأنظمة الفيزيائية، كتقريب بورن-اوبنهايمر وتقريب هارترى-فوك، كما فصلنا في دراستنا نظرية دالية الكثافة (DFT) التي تعتمد على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً، والكمون الكامل لحساب طاقة الحالات الأساسية للأنظمة الذرية، كما سنتعرف على البرنامج الحسابي (Wien2K).

❖ الفصل الثاني:

أما في هذا الفصل سنتعرف على مركبات البيروفسكايت وبنيتها وأنواعها إضافةً إلى أهم تطبيقاتها. وعلى الخصوص مركب $KCdBr_3$ ، الذي سنقوم بدراسة خصائصه في الفصل الثالث.

❖ الفصل الثالث:

في هذا الفصل نعرض مختلف النتائج المتحصل عليها وهي: الخواص البنيوية، والإلكترونية، والضوئية والخصائص الكهروحرارية ثم قمنا بتفسيرها ومقارنتها ببعض الأعمال المتوفرة. وسوف ننهي هذه المذكرة بملخص عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها والآفاق المستقبلية لمركبات البيروفسكايت.

مراجع المقدمة العامة

- [1] Benamer, Ali. Etude des propriétés physiques de quelques composés intermétalliques binaires : APt₃ (A= Mg, Sc, Y et Zr). Effet du bore et de la pression hydrostatique. Diss. 2018.
- [2] CHOUIAH, Mr A. Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites. Diss. Université de Mostaganem, 2019.
- [3] CHOUIAH, Mr A. Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites. Diss. Université de Mostaganem, 2019.
- [4] Souza, Eduardo Caetano Camilo de, and Reginaldo Muccillo. "Properties and applications of perovskite proton conductors." *Materials Research* 13 (2010): 385-394.
- [5] Igbari, Femi, Zhao-Kui Wang, and Liang-Sheng Liao. "Progress of lead-free halide double perovskites." *Advanced Energy Materials* 9.12 (2019): 1803150.
- [6] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 26, pp. 427-436, 2018.
- [7] Wang, Chujie, Anthony SR Chesman, and Jacek J. Jasieniak. "Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI₃ nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid." *Chemical communications* 53.1 (2017): 232-235.



الفصل I

نظرية دالية الكثافة

وطريقة الأمواج المستوية

المتزايدة خطيا والكمون

الكامل

I.1. نظرية دالية الكثافة DFT

I.1.1. مقدمة

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

I.2.1. معادلة شوندرنغر للبلورة Schrödinger équation

إن معادلة شرودنغر تعد ركن من الأركان الأساسية للدراسات الكمية لأي نظام كوني للبلورات، إذا يتم وصف النظام المكون من جسيمات (أيونات + إلكترونات) والتي تتفاعل فيما بينها بالمعادلة التالية [3].

$$H \psi = E \psi \quad (1 - I)$$

حيث:

H : الهاملتونيات

ψ : الموجة دالة

E : طاقة النظام .

وإذا اعتبرنا الهاملتونيان الكلي لهذه الجملة يتكون من الطاقة الحركية لهذه الجسيمات مضافاً إليها طاقة التفاعل فيما بينها، وعند الضرورة طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، ليكتب بذلك الهاملتونيان عند غياب الحقل الخارجي بالشكل التالي.

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{eN} \quad (2 - I)$$

حيث:

$$T_N = \sum_a \frac{P_a^2}{2M_a} = - \sum \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_a^2) \quad \text{الطاقة الحركية للأنوية}$$

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = - \sum \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \quad \text{الطاقة الحركية للإلكترونات}$$

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

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

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

m و M : كتل الإلكترونات والأنوية على ترتيب.

eZ_α : شحنة النواة α .

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$: المسافة بين النواتين α و β .

$|\vec{R}_i - \vec{R}_\alpha|$: المسافة بين النواة α والإلكترون i .

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: المسافة بين الإلكترونين i و j .

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{مؤثر لابلاص.}$$

في حالة معادلة شرود ينغر تكون مستقلة عن الزمن حينئذ تكتب المعادلة على الشكل التالي:

$$E\psi(r, R) = \mathcal{H}\psi(r, R) \quad (3 - I)$$

حيث يعبر ψ عن دالة الموجة وهي متعلقة بمواقع الجسيمات (الإلكترونات + أنوية) كما أن E تعبر عن القيم الذاتية الموافقة، ولقد توصل إلى أن معادلة شرود نغر للتركيب البلوري فيها مشكلة والمتمثلة في أن معادلة شرودنغر لـ N ذرة تحتوي $3N(Z+1)$ متغير، فمثلا قد يصل $2 \cdot 10^{24}$ مجهول في 1 cm^3 ، أي أن المعادلة تحتوي على عدد كبير من المجاهيل، الأمر الذي يجعلها مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها:

3.1. I. تقريب بورن_أوبنهايمر Born-Oppenheimer approximation

هذا التقريب يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتل الإلكترونات وكتل الأنوية، بحيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [4]. معناها إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات ويؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت. يصبح لدينا هاملتون جديد، يسمى هاملتون الكلي للجملة بهاملتون إلكتروني He ويكتب على الشكل التالي:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (4 - I)$$

$$V_{NN} = cte$$

$$T_N = 0$$

اذن تصبح معادلة شرودنغر الإلكترونات:

$$H_e \psi_e(r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e(r, R) \quad (5 - I)$$

4.1. I تقريب هارترِي_فوك Hartree-Fock approximation

1.4.1. I تقريب هارترِي Hartree approximation

يعتمد هذا التقريب [5] على أن الإلكترون المتواجد مستقل (منفرد) في البداية، ليتم بذلك إهمال حد تفاعل (إلكترون-إلكترون)، ليكتب بذلك الهاملتونيان الكلي للجملة على النحو التالي:

$$H = \sum_i H_i \quad (6 - I)$$

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (7 - I)$$

$$U_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - r_i|}$$

تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية k .

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

يمثل الكمون الفعلي لهاتري.

ومنه يكتب :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (8 - I)$$

وتكتب دالة الموجة الكلية للنظام كجداء دوال الحالة لجميع الإلكترونات على الشكل:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (9 - I)$$

وبنفس الشكل فإن الطاقة الكلية للنظام تعتبر كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية وهي كالتالي:

$$E = \sum E_i \quad (10 - I)$$

إذن معادلة شرودنغر للإلكترونات تكتب على الشكل التالي:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (11 - I)$$

فالحلول الناتجة تمثل القيم المتوسطة للطاقة لاختيار كفي لـ ψ_i وذلك حسب مبدأ التغيرات الذي ينص على أن ψ_i المفضلة هي الموافقة لقيمة E الأصغر.

معنى هذا أن الإلكترون J يأخذ الموضع r_j ويخضع لكمون الشبكة U_i ، زائد الكمون كولومبي ودالة الموجة تكون ضد تناظرية بالنسبة لتبادل العنصرين.

$$\psi = (r_1, r_2, \dots, r_j, r_k \dots) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_j, r_k \dots) \quad (12 - I)$$

I. 2.4.1. Fook approximation تقريب فوك

للتغلب على أوجه القصور في تقريب هارترى، بين فلاديمير فوك في عام 1930 [6] أن دالة الموجة لهارترى تنتهك مبدأ الاستبعاد لباولي، لأن الإلكترون عبارة عن فرميون وبالتالي دالة الموجة ضد متناظرة بالنسبة لتبادل أي إلكترونين وهذا ما أهمله هارترى، فقام بتصحيح هذا العيب عن طريق استبعاد دالة الموجة لهارترى بـ "محدد سلاتر" [7].

$$\psi_e = \psi_e(r_1 + r_2 + r_3 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (13 - I)$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: ثابت التوحيد (النظامية).

باستخدام هذا التقريب يصبح الحساب ثقيلًا نوعًا ما، لا سيما أنه غير دقيق ففي الواقع يهمل تقريب هارترى فوك تفاعلا كميًا هامًا وهو طاقة الارتباطات بين الإلكترونات ذات السبينات المتعاكسة: يعتمد احتمال وجود إلكترون في الموضع r على وجود الإلكترونات في الموضع r' . ونتيجة لذلك فإن الطاقة التي يتم الحصول عليها بواسطة هارترى فوك E_{HF} دائما مبالغ فيها. هناك بديل فعال وواعد للغاية للتغلب على هذه الصعوبات وهي طريقة عملية تعرف بنظرية دالية الكثافة [8].

I. 5.1. Density Functional Theory (DFT) نظرية دالية الكثافة

المفهوم الأساسي لنظرية دالية الكثافة هو أنه يمكن التعبير عن طاقة نظام إلكتروني بدلالة كثافته.

$$E = E(\rho) \quad (14 - I)$$

وهو إعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة عن طريق التخلي عن التعامل مع دالة الموجة والاستعانة بدالية الكثافة الإلكترونية التي يمكن قياسها مخبريا ذات 3 متغيرات فقط وجعلها كقاعدة للحساب، والدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب [9].

ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية عام 1927م على يد العالمان (توماس وفيرمي)، حيث تعتمد طريقة توماس فيرمي على نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات، هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة لأنهما أهملتا الارتباط بين الإلكترونات [10].

وفي عام 1964م قام كل من العالمات هوهنبارغ (Hohenberg) وكوهن (Kohn) وضع القاعدة الأساسية للنظرية من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدأ به وأوجد تطبيقا لها.

6.1. I. نظرية هوهنبارغ-كوهن Hohenberg-Kohn théorèmes

أخذ هوهنبارغ-كوهن [11] الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات أي:

$$E=E(\rho) \quad (15 - I)$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (16 - I)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة:

$$E(\rho)=\langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (17 - I)$$

وتعطي دالية الكثافة لهوهنبارغ بالشكل التالي:

$$F_{H.K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (18 - I)$$

حيث T، U، كمون تفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب.

باستخدام تقريب هارترى نجد:

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (19 - I)$$

حيث G(ρ) تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات مضافا إليها الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارترى، كما أثبت هوهنبارغ-كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK} .

7.1. I. معادلة كوهن – شام The Kohn-Sham équation

استنادا على مبدأ التغيرات قام كل من كوهن وشام [12]، بكتابة كثافة الإلكترونات كمجموعة لكثافة الجسيمات وذلك للحصول على طاقة الحالة الأساسية وتعط لذلك كثافة احتمال تواجد الشحنة بالشكل التالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (20 - I)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (21 - I)$$

طاقة هاتري_فوك:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_X) \quad (22 - I)$$

T : الطاقة الحركية في حالة التفاعل.

V : كمون التفاعل.

V_H : كمون هارثري.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات.

V_X : كمون تبادل الإلكترونات والمعروف بـ $V_X = V - V_H$.

V_C : كمون ارتباط الإلكترونات والمعروف بـ $V_C = T - T_0$.

إذا دالية $F_{H,K}$ هي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V_H + (V_C + V_X) \quad (23 - I)$$

$V_{XC} = V_X + V_C$: هو كمون (تبادل-ارتباط).

أي أن دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{XC} + V_{ext}(\rho) \quad (24 - I)$$

ومنه تكون معادلة كوهن-شام بالشكل التالي:

$$(T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho))\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (25 - I)$$

8.1. I. حلول معادلة كوهن-شام The Kohn-Sham Solution

ترتكز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على DFT وترتب حسب استخداماتها للكثافة،

للكمون ولمدارات كوهن-شام [13] طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-

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

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (26 - I)$$

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

عمليا لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1 -

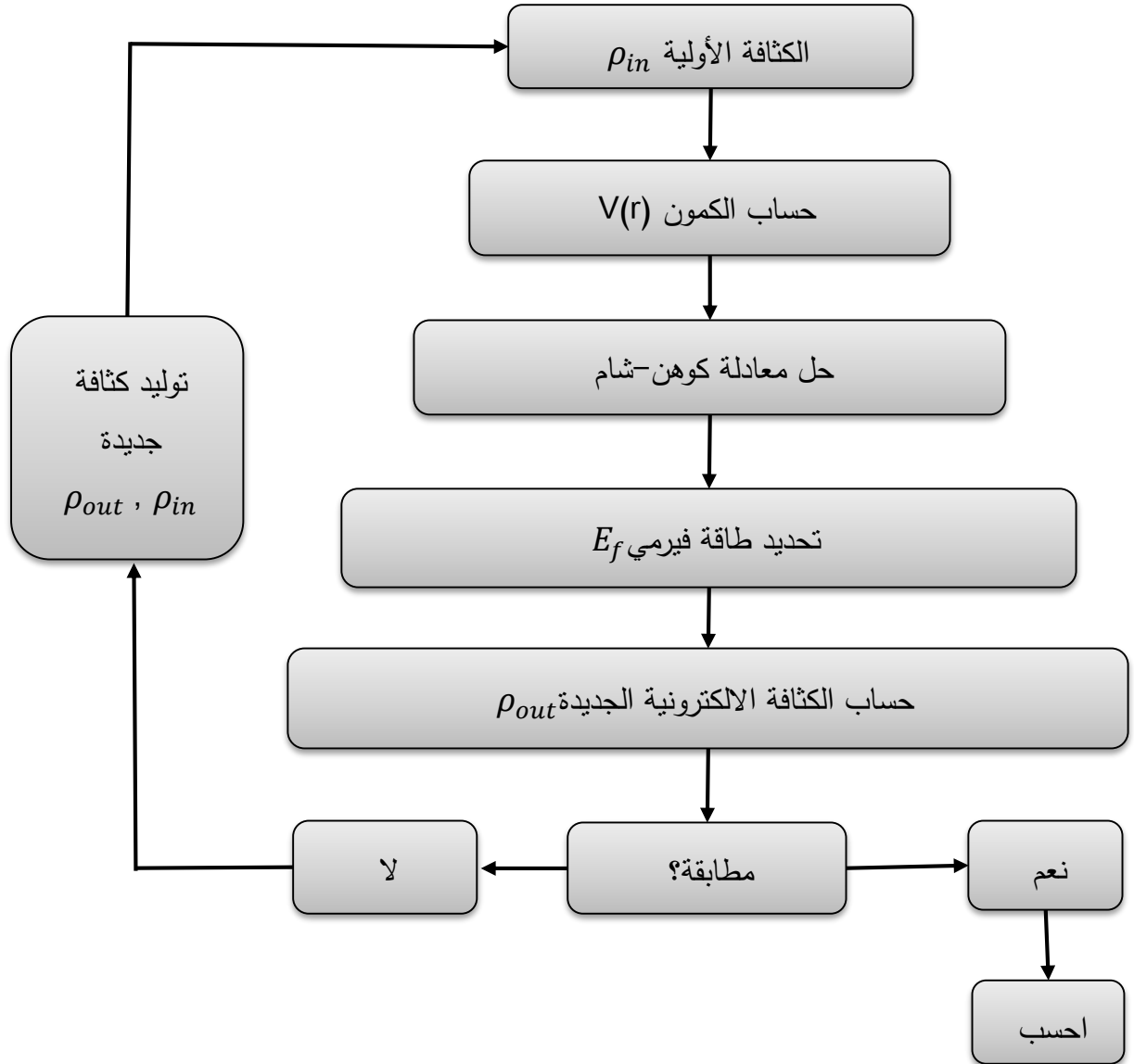
2) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغرية:

حلول معادلة كوهن-شام هي:

$$(H - \varepsilon_i O) C_i = 0 \quad (27 - I)$$

H : هميلتونيان كوهن-شام.

O : مصفوفة التغطية.



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

9.1. I دالية تبادل-ارتباط Exchange-correlation energy

الدالة تطبق في المجال القريب من تقريب كوهن شام ولكن تبقى غير قابلة للتطبيق لأن دالية تبادل-ارتباط $E_{xc}[\rho]$ غير معلومة القيمة أو العبارة حيث إذا كانت قيمة الطاقة تبادل ارتباط محددة فإن الكثافة E_{xc} تصبح بقيمة دقيقة، وهذا يعني أن قيمة طاقة تبادل ارتباط في الحالة العامة غير محددة مما يجبرنا على الانتقال إلى تقريب آخر [15].

10.1. I. تقريب كثافة المحلية (LDA) Local Density Approximation

يكون تقريب كثافة المحلية تقريبا لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانسا [16] يعبر عن طاقة التبادل والارتباط لجزء ϵ_{xc} بالشكل:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (28 - I)$$

تقريب LDA يعتبر ϵ_{xc} طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (29 - I)$$

حيث ϵ_x طاقة الارتباط و ϵ_c طاقة التبادل، هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم ونعلم أنه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة محليا (في منطقة معينة) لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم (GGA) [17].

11.1. I. تقريب التدرج المعمم Generalized Gradient Approximation

(GGA)

التقريب (GGA) جاء لتصحيح كثافة المحلية (LDA) المستخدم حاليا وذلك بإدخال تحسين من خلال أخذ بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر التدرج $\nabla\rho(r)$ أي أن النتيجة المتحصل عليها في تقريب كثافة المحلية (LDA) نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم (GGA) [19]، [18]. إذن طاقة التبادل-إرتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(r) \nabla\rho(r)) dr^3 \quad (30 - I)$$

حيث $\nabla\rho(r)$: يعبر عن تدرج الكثافة الإلكترونية.

12.1. I. دالية بيك وجونسون المعدلة Potentiel de Becke et Johnson modifié

(mBJ)

الدالية Blaha وTran [28] المسماة mBJ هي نسخة معدلة من دالية Beck وJohnson أثبتت فعاليتها وسرعتها مقارنة بطرق الحساب الأكثر استعمالا (LDA -GGA) [29.30.31]. حيث اقترحا نسخة معدلة لدالية Beck و Johnson [32] والتي تم تنفيذها في برنامج (Wien2k) حيث اختبر Blaha وTran [33] كمون التبادل المقترح من طرف Beck و Johnson [32] والتي تم تصميمها لإعادة انتاج كمون التبادل الدقيق، لاحظ أن استخدام كمون (BJ) مركب مع كمون الارتباط (LDA) [34] يعطى دائما طاقات فجوة أقل من الواقع. من أجل تحسين هذه النتائج قاما بإدخال تعديل بسيط للكمون الأصلي (BJ) وحصلوا على توافق جيد مع تقريبات أخرى محسنة (الدوال المهجنة [35.36]، طريقة GW [37]) [39].

الكمون mBJ المقترح من Blaha وTran يعطى على الشكل الآتي:

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (31 - I)$$

حيث

$$\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2 \text{ هي كثافة الإلكترونات.}$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r) \text{ هي كثافة الطاقة الحركية.}$$

هي $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ كمون Beck وRoussel [38] المقترح من أجل نمذجة كمون كولون الناتج عن الثقوب التبادل

العبارة $x_\sigma(r)$ في العلاقة (31 - I)، تم الحصول عليها انطلاقا من $\rho_\sigma(r), \nabla \rho_\sigma(r), \nabla^2 \rho_\sigma(r), t_\sigma(r)$

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (32 - I)$$

بينما $b_\sigma(r)$ حُسبت باستعمال العلاقة التالية:

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (33 - I)$$

σ تشير إلى السبينين.

في المعادلة (24-I)، اختيرت قيمة c لكي تتوافق خطيا مع الجذر التربيعي مع $\frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)}$ [33]

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (34 - I)$$

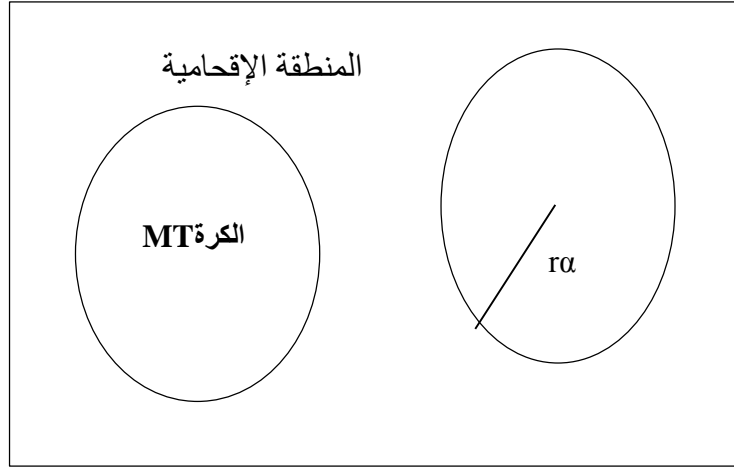
أي V_{cell} الحجم العنصري للخلية.

α و β هوما مقدران مستقلان أين: α تأخذ القيمة $\alpha = -0.02$ (بدون وحدة) و $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ تم الحصول على المقدارين تجريبيا [40].

2.I طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

1.2. I طريقة APW

في 1937م نشر سلتر [20] طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، بعد ذلك عرض أندرسون [22] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW، وهذه الطريقة هي أساسا تحسين لطريقة APW. ولكتابة دالة الموجة الإلكترونات أخذ سلتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون M.T أو ما يسمى كمون (خلية النحل)، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل (2-1).



شكل (2.1): شكل كمون M.T.

المنطقة الأولى داخل كرة M.T تشمل كل من الأنوية والالكترونات شديدة الارتباط بها المنطقة الثانية المنطقة الإقحامية تحيط بالكرات، وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية. حيث r_α يمثل نصف قطر كرة M.T. والذي يعطى بالعلاقة:

$$\phi(r) \begin{cases} \frac{1}{1/2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm}^\Omega U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (35 - I)$$

حيث:

Ω : يمثل حجم الخلية الموحدة.

Y_{lm} : الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية.

C_G : معاملات النشر.

وحلول معادلة شرودينغر تكون:

أولاً: حلول شعاعية داخل الكرة M.T.

-ثانياً: موجة مستوية في المنطقة الإقحامية في حين أن $U_l(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي الذي يكتب:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (36 - I)$$

$V(r)$ مثل الجزء الخاص بالكمون الكروي و E_l يمثل الطاقة الخطية، في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة (36 - I) تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية، تنتهي شروط التعامد عند حدود كرة M.T من أجل الدوال الشعاعية U_1 و U_2 الموافقة للقيم الذاتية E_1 و E_2 تصبح معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 U_2}{d^2 r} \quad (37 - I)$$

ولضمان إستمرارية الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة M.T تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات A_{lm} الخاصة بالأمواج المستوية في الإقحامية، المعاملات الطاقوية E_l تسمى معاملات التغير في الطريقة APW بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (38 - I)$$

الدوال الذاتية المعرفة ب: G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة M.T وبالتالي نتحصل على دالة أساسية APWs .

الدوال APWs هي حلول معادلة شرودينغر داخل كرة M.T الموافقة للطاقة E_l ، أي نتحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G .

في الطريقة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال $U_l(r_\alpha)$ لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ كون معدومة على سطح كرة M.T وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية، ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ [23] وأندرسون [22] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة M.T بترتيبات خطية $U_l(r)$ إمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $U_l(r)$ ، سمية بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW.

2.2. I. مبدأ طريقة FP-LAPW

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW الدالة الأساسية داخل كرة M.T تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $U_l(r) Y_{lm}(r)$ وتمتاز باشتقاق $U_l(r) Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة، الدالة U_l تعرف مثل دالة الطريقة، APW (2.II) و الدالة $U_l(r) Y_{lm}(r)$ تخضع لشروط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (39 - I)$$

في الحالة اللانسيبية الدوال U_l و \dot{U}_l مضمونة الاستمرارية على سطح كرة M.T أي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T)، إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة ($LAPW_S$) تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} \{A_{lm} U_l(r) + \dot{U}_l(r)\} Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (40 - I)$$

أين المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة \dot{U}_l لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} .
الدوال $LAPW_S$ تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية مثل حالة الطريقة APW، داخل كرة M.T الدوال $LAPW_S$ أفضل من الدوال APW_S ، باختلاف E_l قليلا عن عصابة الطاقة E الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APW_S والدالة U_l يمكن أن تنتشر على الدالة المشتقة والطاقة E_l بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (41 - I)$$

أين $0((E - E_l)^2)$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي .

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة M.T

2.2.I دور الطاقات الخطية E_l

الدوال U_l و \dot{U}_l متعامدتان مع الحالات القلبية بدقة متناهية على سطح كرة M.T، لكن هذه الشروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة E_l ، ومن جهة أخرى نأخذ خطر الخلط بين الحالات نصف القلبية مع حالة التكافؤ، فهو غير معالج في الطريقة APW، إذن الدوال الغير معامدة لأي حالة من الحالات القلبية في طريقة FP-LAPW يلزم اختيار دقيق للطاقة E_l ، في هذه الحالة من غير الممكن إجراء الحسابات دون تغيير E_l ، أحسن حل يكون باستخدام النشر على مدارات الموضع فقط و يختار أكبر نصف قطر ممكن لكرة M.T مع العلم أن هذه الخاصية غير واردة في كل البرامج. مع أنه يجب ملاحظة أن مختلف الطاقات الخطية E_l يجب أن تعرف على أنها مستقلة عن بعضها البعض. لإجراء حساب دقيق جدا للبنية الإلكترونية، E_l يمكن أن تختار عصابة الطاقة الموافقة لنفس العصابة I.

3.2.I بنية الدوال الشعاعية

الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تكون موجة مستوية في المنطقة الإقحامية، والتي تنتشر على شكل دالة شعاعية داخل كرة M.T، تحت شرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمر على سطح كرة M.T فبنية الدوال الأساسية للطريقة FP-LAPW تصبح تحدد بـ:

أولا -دوال شعاعية $U_l(r)$ بالنسبة للطاقة $\dot{U}(r)$.

ثانيا -المعاملات a_{lm}, b_{lm} تحقق الشروط الحدودية.

لشروط الحدودية تسمح بتحديد العزم الزاوي القطع L_{max} ، الممثل للكرات في حدود معاملات الأمواج المستوية، G_{max} يمثل أكبر طول موجة في كرة M.T من أجل نصف قطر الكرة r_α ، من الملائم نختار حدود القطع المغلق

FP - $CutOff$ $\rightarrow L_{max} r_\alpha G_{max} =$ ، تقنيا التقارب مضمون في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا -

LAPW إذا كان $r_\alpha G_{max}$ يتغير بين 7 و9.

4.2.I. الدوال الشعاعية اللانسية

في الحالة اللانسية الدوال الشعاعية $U_l(r)$ حلول معادلة شرودينغر التالية للكمون الكروي والطاقة

الخطية E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (42 - I)$$

أين $V(r)$ هو جزء الكمون الكروي لكرة M.T في $L=0$ الشروط الحدودية $rU_l(0) = 0$ حالياً مطبقة، الاشتقاق بالنسبة للطاقة E_l هو:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (43 - I)$$

الحلول الشعاعية تصبح مقننة في كرة M.T:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (44 - I)$$

حيث أن U_l هو حل متجانس للمعادلة لا متجانسة (8-2) على شكل:

$$h_l U_l - E U_l = U_l \quad (45 - I)$$

باستخدام شروط التقنين (9-2) يتضح أن الدالة U_l ومشتقاتها تكونا متعامدتان.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (46 - I)$$

والدالة \dot{U}_l تكون مقننة.

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr \quad (47 - I)$$

شروط التقنين في طريقة FP-LAPW يمكن تعويضها بالمعادلة التالية:

$$R_\alpha^2 \left(U'_\alpha(R_\alpha) \dot{U}_\alpha(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_\alpha(R_\alpha) \right) = 1 \quad (48 - I)$$

مع أن:

$$U'_\alpha(E, r) = \frac{\partial U'_l(E, r)}{\partial r} \quad \text{و} \quad \dot{U}_l(E, r) = \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E}$$

يمكن حلها المعادلة عدديا، الدوال U_l و \dot{U}_l من شروط التقنين يمكن أن ننشر U_l على الشكل:

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}(E) + \dots \quad (49 - I)$$

مع هذا الاختيار، تقنين $U_l(r)$ أي $\|\dot{U}(r)\|$ يشير لرتبة عرض الطاقة E_l على الطاقة الخطية يكون مقبول حسب أندرسن [35] عندما:

$$\|\dot{U}(r)\| |E_l - E| \leq 1 \quad (50 - I)$$

إذا كان هذا الاختيار غير ممكن، نلجأ إلى:

- يقسم المجال الطاقى إلى نوافذ طاقة و يعالج كل نافذة طاقية مفصولة، مع أخذ طاقة كل حالة.
- نستخدم النشر على مواضع المدارات.

5.2.I. الدوال الشعاعية النسبية

عندما تقترب سرعة الإلكترون من سرعة الضوء تُصحح الدالة الشعاعية اللانسية إلى دالة شعاعية نسبية، بحيث أن التأثيرات النسبية تدخل في الحساب داخل كرة M.T و تهمل في المنطقة الإقحامية، التغييرات النسبية تعتمد أساسا بتعويض (43 - I) و (44 - I) معادلة ديراك المكافئة [24] تقنياً تعرض عدة علماء [24-25] لحل معادلة ديراك مع أخذ الكمون كروي و إهمال في البداية تأثير فعل سبين-مدار و إدراجه فيما بعد.

هاميلتونيان ديراك يعطى بـ:

$$H_D = Cap + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (51 - I)$$

α, β تأخذ الشكل المصفوفي التالي:

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Ψ الشعاع الذاتي لهاملتونيان ديراك H_D ويكتب:

$$\Psi \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (52 - I)$$

حيث ϕ : تدعى المركبة الكبيرة للدالة الموجة و χ المركبة الصغيرة .

إذن معادلة شرودينغر تصبح:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (53 - I)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (54 - I)$$

من المعادلتين (53 - I) و (54 - I) ينتج:

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p) + V\phi = \varepsilon\phi \quad (55 - I)$$

باستخدام التقريب:

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (56 - I)$$

ومع العلاقة:

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (57 - I)$$

ينتج:

$$(\nabla\sigma V)(\sigma p) = (\nabla\sigma p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (58 - I)$$

نعود لنحصل على معادلة تفاضلية تحقق الدالة ϕ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\phi) = \varepsilon\phi \quad (59 - I)$$

في حالة الكمون يقبل تناظر كروي:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (60 - I)$$

لما يكون الحد الأخير دالة ذاتية للعزم السبين حلول معادلة ديراك داخل كرة M.T هي:

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (61 - I)$$

في حين أن الدوال g_k و f_k تحقق المعادلة الشعاعية الآتية:

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (62 - I)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k-1)}{r}g_k + 2Mc f_k \quad (63 - I)$$

6.2.I. تحديد الكمونات

كمون المستخدم في معادلة K.S يشتمل على حد تبادل-ارتباط و حد الكمون الكولمبي $V_c(r)$ ، حد الكمون الكولمبي هو مجموع كمون هرتري $[V_H(r)]$ ، و كمون النواة $V_c(r)$ الذي يحسب من معادلة بواسن من كثافة الشحن (إلكترونات و أنوية) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (64 - I)$$

تكامل هذه المعادلة يكون فقط ممكن في فضاء الشبكة المعكوسة، طريقة الحل تسمى شبه-الشحنة [27,26] و تتركز على ملاحظتين:

أولا-كثافة الشحنة مستمرة وتتغير ببطيء في المنطقة الإقحامية وسريعة جدا داخل الكرة. ثانيا-الكمون الكولمبي في المنطقة الإقحامية متعلق مرة بالشحنة الإقحامية ومتعددة الشحن داخل الكرة. في المنطقة الإقحامية كثافة الشحن تنشر كسلسلة فورييه:

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (65 - I)$$

دوال الموجة e^{iGr} تحسب انطلاقا من معادلة باسل J_e

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(G.r) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(G.r)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (66 - I)$$

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{iGr} \sum_{lm} i^l J_l(|G| |r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (67 - I)$$

حيث:

r : الإحداثيات الكروية.

r_α : نصف قطر كرة α .

يصبح الكمون الكولومبي على الشكل الآتي:

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (68 - I)$$

نحصل على (68 - I) نكامل المعادلة:

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (69 - I)$$

V_{PW} يمثل الكمون المنطقة الإقحامية.

لما

$$K_V(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (70 - I)$$

باستخدام معادلة غرين نحسب الكمون داخل الكرة MT.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^{\chi} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r^l \int_{\chi}^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{\chi} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \quad (71 - I)$$

حيث $\rho_V(r)$: يمثل الجزء الشعاعي لكثافة الشحنة.

7.2.I. برنامج Wien2K

استخدمنا في حساباتنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا المدمجة في برنامج [21] Wien2K،

البرنامج تشمل مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة الشكل رقم (I-3):

NN: يعمل هذا البرنامج على تحديد المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطار الذرات.

LSTART: يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية وبحسب الفرق في طاقة المدارات و بالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

SYMMETRY: يولد عمليات التناظر في الجملة, يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات, يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

KGEN: يولد المكعبات K في منطقة بريليون.

DSTART : يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من
. LSTART

في حين أن دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية:

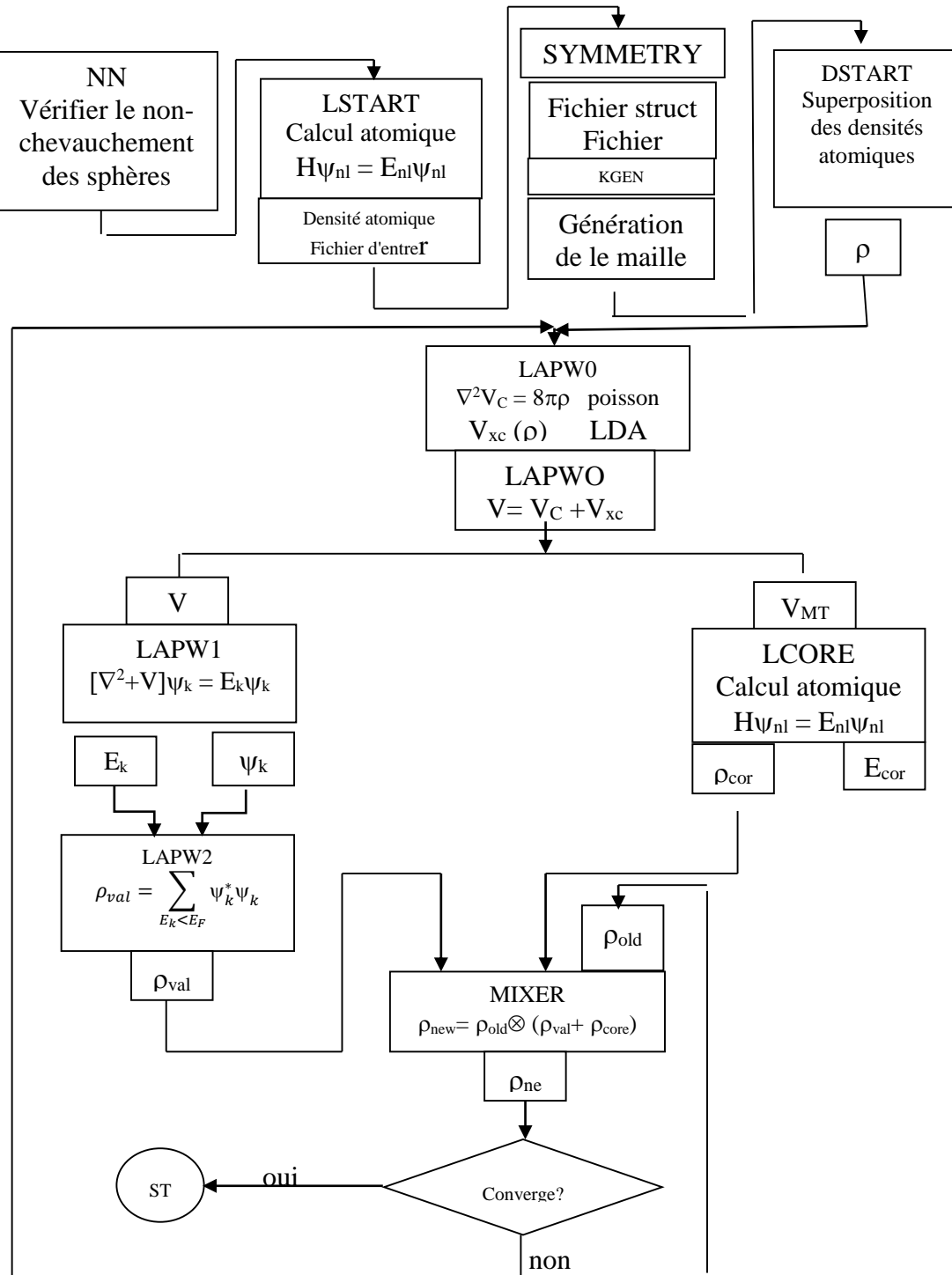
LAPW0 : يولد الكمون انطلاقا من الكثافة.

LAPW1 : حساب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.

LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : حساب الحالات القلبية والكثافة.

MIXER : يخطط الكثافة الداخلة و الخارجة (الكترونات التكافؤ والالكترونات القلبية)



الشكل (3. I) : بنية برنامج Wien2K

8-2-I خاتمة

في هذا الفصل قدمنا أهم النظريات والتقريبات التي وضعها العلماء لدراسة الأنظمة الفيزيائية والتي لم تستطع ميكانيك الكم دراستها وواجهت صعوبات في ذلك. من أهم هذه التقريبات تقريب هار تري-فوك او بنهايمر، وكذلك تطرقنا بالشرح المفصل لنظرية دالية الكثافة (DFT) والتي جاءت بهدف تبسيط معادلة شرودينغر من خلال استعمال الطاقة كدالية لكثافة الإلكترونات الكلية، حيث من مميزات هذه النظرية إجراء الحسابات وإعطاء قيم دقيقة في وقت قصير مقارنة بالتقريبات الأخرى السابقة. توجد عدة برامج للمحاكاة تستند لهذه النظريات ومن بينها نذكر برنامج Wien2k وهو برامج محاكاة يستخدم في مجال فيزياء الجسم الصلب والكيمياء الكمية الذي يعمل في اطار الامواج المستوية و الكمون الكامل.

المراجع

مراجع الفصل الأول

المراجع الأجنبية

- [1] El Khakani, M. A., and M. Chaker. "Physical properties of the x-ray membrane materials." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 11.6 (1993): 2930-2937.
- [2] MEZIANI, Amel. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃. Diss. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2012.
- [4] Pisana, Simone, et al. "Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene." *Nature materials* 6.3 (2007): 198-201.
- [5] D. R. Hartree 'the Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proc. Cambridge philos. Soc.* 24,89 (1928).
- [6] Fock, Vladimir. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems." *Zeitschrift für Physik* 61 (1930): 126-148.
- [7] Slater, John C. "Note on Hartree's method." *Physical Review* 35.2 (1930): 210.
- [8] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A (1965): A1133.
- [9] Cohen, Morrel H., et al. "Total energy density as an interpretative tool." *The Journal of Chemical Physics* 113.8 (2000): 2990-2994.
- [11] Masumoto, Hakaru, and Kiyoshi Watanabe. "New compounds of the Clb, Cl types of RhMnSb, IrMnSn and IrMnAl, New L21 (Heusler) type of Ir₂MnAl and Rh₂MnAl alloys, and magnetic properties." *Journal of the Physical Society of Japan* 32.1 (1972): 281-281.

- [12] Sham, Lu Jeu, and Walter Kohn. "One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas." *Physical Review* 145.2 (1966): 561.
- [13] Cottenier, Stefaan. "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium* 4.0 (2002): 41.
- [16] Perdew, John P., and Yue Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy." *Physical review B* 45.23 (1992): 13244.
- [18] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [19] Wu, Zhigang, and Ronald E. Cohen. "More accurate generalized gradient approximation for solids." *Physical Review B* 73.23 (2006): 235116.
- [20] Slater, John C. "Wave functions in a periodic potential." *Physical Review* 51.10 (1937): 846.
- [21] Blaha, Peter, et al. "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60.1 (2001).
- [22] Hubbard, John. "Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 277.1369 (1964): 237-259.
- [23] Slater, John C. "Wave functions in a periodic potential." *Physical Review* 51.10 (1937): 846.
- [24] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060
- [25] Wood, J. H., and A. Michael Boring. "Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems." *Physical Review B* 18.6 (1978): 2701.
- [26] Takeda, T. "Linear methods for fully relativistic energy-band calculations." *Journal of Physics F: Metal Physics* 9.5 (1979): 815.
- [27] MacDonald, A. H., W. E. Pickett, and D. D. Koelling. "A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions." *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13.14 (1980): 2675.

- [28] Tran, Fabien, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. "Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential." *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.19 (2007): 196208.
- [29] Arras, Rémi. *Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO (001)*. Diss. Toulouse 3, 2010.
- [31] R.M. Ceperly and B.J.Provincia, Plenum, New York (1985).
- [32] Tran, Fabien, and Peter Blaha. "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential." *Physical review letters* 102.22 (2009): 226401.
- [33] Becke, Axel D., and Erin R. Johnson. "A simple effective potential for exchange." *The Journal of chemical physics* 124.22 (2006).
- [34] Mamoun, Souheyla. "Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (linbo₃) stœchiométrique." *L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE* (2013).
- [35] Heyd, Jochen, et al. "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional." *The Journal of chemical physics* 123.17 (2005).
- [36] Paier, Joachim, et al. "Screened hybrid density functionals applied to solids." *The Journal of chemical physics* 124.15 (2006).
- [37] Shishkin, Maxim, Martijn Marsman, and Georg Kresse. "Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW calculations with vertex corrections." *Physical review letters* 99.24 (2007): 246403.
- [38] Becke, Axel D., and Marc R. Roussel. "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model." *Physical Review A* 39.8 (1989): 3761.
- [39] CHOUIAH, Mr A. *Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites*. Diss. Université de Mostaganem, 2019.

المراجع باللغة العربية

[3] بري السعدي مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ $(X_2 \text{GdIn})X = \text{Au, Ag, Cu}$ جامعة سطيف (2013)

[10] عميرات مسعودة دراسة الخصائص المغناطيسية بواسطة المبادئ الأولية جامعة ورقلة (2015)

[14] حفاف نوال. مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ KAg_2SbS Diss. Université .

Mohamed BOUDIAF de M'Sila

[15] عبد المجيد, and اعمر. "الخصائص البنيوية والالكترونية لبعض مركبات هسلر."

[17] العمري، وردة. دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب نتريد البورون BN بنظرية دالية الكثافة.

Diss. جامعة قاصدي مرباح ورقلة.



الفصل II
خواص و تطبيقات
مركبات البيروفسكايت

سيقدم هذا الفصل جزءًا مهمًا من الدراسة، وهو مركب البيروفسكايت. نشرح أهم المعارف التي يجب مراعاتها، بما في ذلك التعريفات والتراكيب والأنواع وأهم التطبيقات. يحتل البيروفسكايت مكانة خاصة في كيمياء الحالة الصلبة [1]، وذلك بسبب نطاق تطبيقاته التكنولوجية وبسبب اهتمامه الأساسي، الذي اشتق اسمه من معدن طبيعي: تيتانات الكالسيوم (CaTiO_3). ولكنه أصبح أيضًا الاسم العام لبلورات ABO_3 لها نفس البنية الأم. تم اكتشاف هذا المعدن لأول مرة في عام 1839 من قبل الجيولوجي جوستاف روز، وسمي بيروفسكايت تكريمًا لعالم المعادن الروسي (1792-1856) الصيغة الكيميائية العامة لمركبات بنية البيروفسكايت هي ABX_3 .

2.II. تعريف مركبات البيروفسكايت

تعتبر البيروفسكايت ذات أهمية كبيرة بسبب خصائصها الكهربائية والمغناطيسية والبصرية، هذه الخصائص حساسة لدرجة الحرارة والضغط وتغيير الطور [2]. تشكل البيروفسكايت عائلة كبيرة من المواد البلورية التي اشتق اسمها من معدن طبيعي، تيتانات الكالسيوم (CaTiO_3) [3]، الذي اكتشف لأول مرة في عام 1831 من قبل الجيولوجي غوستاف روز، وأطلق عليها اسم بيروفسكايت تكريمًا لعالم المعادن الروسي ليف ألكسيفيتش بيروفسكي (1712-1856) [1].



الشكل (1.II): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم (CaTiO_3).

تم إنتاج أول بيروفسكايت صناعي سنة 1126 من قبل (GOLDSCHIMDT) في جامعة أوسلو (النرويج)، مما أدى إلى استخدام مصطلح البيروفسكايت لوصف جميع البنيات المماثلة للمركب (CaTiO_3) [4]، والممثلة في الصيغة الكيميائية ABX_3 ، حيث A كاتيون ذات قطر ايني كبير ينتمي بشكل عام إلى سلسلة من التراب النادر أو التراب القلوي، أما B فهو كاتيون ذات قطر ايني صغير يكون بشكل عام

خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

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

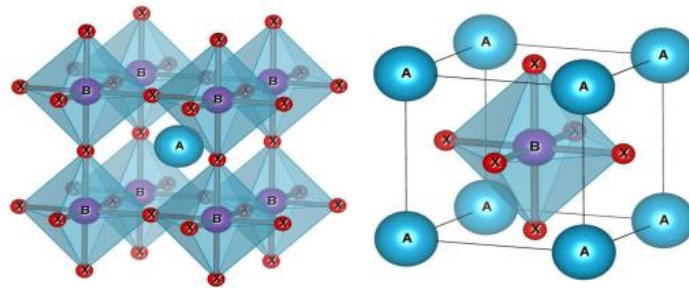
Tableau périodique des éléments chimiques

The image shows a standard periodic table of elements. The element Iron (Fe) is highlighted in yellow, and the element Oxygen (O) is highlighted in red. The table includes atomic numbers, symbols, and names in French. The element Fe is located in the 8th column and 4th row, and the element O is located in the 16th column and 2nd row.

الشكل (2.II): يوضح الشكل العام لمركبات البيروفسكايت البسيطة ABX_3 .

3.II. البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت

بنية البيروفسكايت المثالية هي مكعب بسيط ينتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ رقم (221) يتم وصفها بواسطة شبكة مكونة من كومة ثلاثية الأبعاد من ثماني الأسطح (BX_6) مرتبطة ببعضها البعض عن طريق ربط ذرات X كما يبين الشكل (7 I). فالشكل البلوري للبيروفسكايت ABX_3 يحتوي على 5 ذرات [6].



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

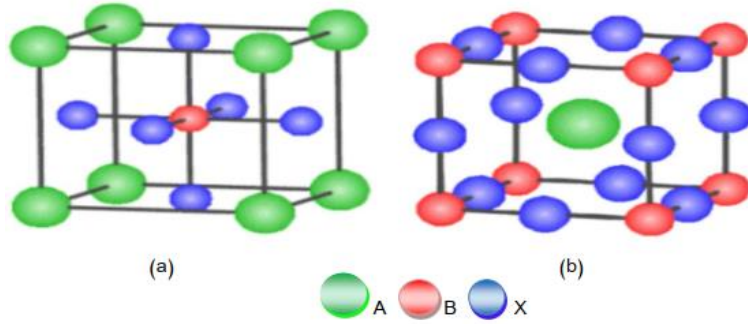
حيث يتم التنسيق في الشبكة البلورية كالآتي:

✓ الكاتيون محاط ب 12 ذرة من الانيون X.

✓ الكاتيون B محاط ب 6 ذرات من الانيون X.

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

اعتمادا على اختيار المنشأ، هناك طريقتان لوصف بنية البيروفسكايت، أولا تكون ذرات A في الأصل في الموضع (0,0,0)، ذرات B في وسط المكعب في الموضع (1/2,1/2,1/2) و ذرات X في منتصف كل وجه (1/2,1/2,0) كما هو موضح في الشكل (II. 4). أما في الطريقة الثانية يتم تحريك الأصل بواسطة شعاع () مما يجعل A يشغل الموضع (1/2,1/2,1/2) و B في الموضع (0,0,0) و X في منتصف كل ضلع (1/2,0,0) كما هو موضح في الشكل (II. 4) [7].



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

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

• **البيروفسكايت البسيط:** الذي تشغل مواقعه A و B على التوالي بنوع واحد من الكاتيون مثل (CaTiO₃، KMgF₃، CsPbI₃).

• **البيروفسكايت المعقد:** حيث يشغل أحد الموقعين A أو B اثنين من الكاتيونات المختلفة مثل

(CsPb_xSn_yI₃ ، Na_xB_yTiO₃، PbMg_xNb_yO₃) حيث : x + y = 1.

• **البيروفسكايت المزدوج:** سمي مزدوج لان حجم الشبكة هو ضعف حجم البيروفسكايت البسيط مثل (Cs₂TiI₆ ، Sr₂MnMoO₆).

4.II شروط استقرار بنية البيروفسكايت

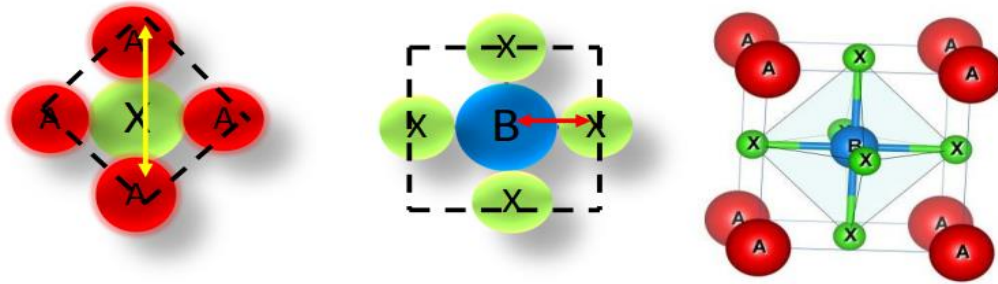
إن اختيار الذرات الموضوعة على موقع الكاتيونات A و B في التركيب البلوري لمركبات البيروفسكايت أمر ضروري في استقرارها، وخاصة العلاقة بين أطوال نصف قطر الأيونات للكاتيونات A و B والأنيون X بواسطة أيونية الروابط وكذلك الاختلاف في الكهروسلبية بين الكاتيونات والانيونات التي تلعب

خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

دورا حاسما في تحديد خصائص المواد [8] ومن هذا نجد معيارين لاستقرار بنية البيروفسكايت وهما عامل التسامح (t) وأيونية الروابط الأيونية الموجبة.

1.4.II عامل التسامح Facteur de tolérancet

عامل التسامح t هو معيار يقيس استقرار وتشوه البنية البلورية [9] أو بمفهوم آخر هو مقياس الانحراف البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت، ويعبر عن التوازن بين الروابط (A-X) و (B-X) وضع في الأصل لوصف بنية البيروفسكايت من طرف مؤسس علم الكيمياء البلورية (Goldschmidt) [10.4]. والذي يعتمد في حسابه على نصف القطر الأيوني لكل من الكاتيونات A و B والأنيون X. حيث طول الرابطة (B-X) هي $\frac{a}{2}$ وطول الرابطة (A-X) هي الشكل $(\frac{a}{\sqrt{2}})$ الشكل (5.II) وهذا في حالة البنية المثالية المكعبة ومن هنا نجد المساواة التالية :

$$(A + X)/\sqrt{2} (B+X)=1$$


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

الشكل (5.II) : الحصول على التعبير عن عامل التسامح لهيكل بيروفسكايت بسيط.

(a) شبكة البيروفسكايت البسيط.

(b) منتصف الشبكة المكعبة.

(c) وجه الشبكة المكعبة.

يعطى عامل التسامح بالعلاقة الآتية:

$$t = \frac{R_A+R_X}{\sqrt{2}(R_B+R_X)} \quad (1 - II)$$

علما أن:

R_A : نصف قطر ايوني من الكاتيون A.

R_B : نصف قطر ايوني من الكاتيون B.

R_X : نصف قطر ايوني من الانيون X.

خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

يصف هذا العامل الهندسي الانحراف على مثالية البيروفسكايت، حيث تكون بنية البيروفسكايت مستقرة في المجال $0.75 < t < 1.06$ ، ويكون على شكل شبكة مكعبة مثالية لما $t = 1$ وعندما تتحرك بعيدا عن هذه القيمة يمكن أن تتعرض البنية لتشوهات مختلفة، فمثلا إذ كان عامل التسامح موجود في المجال $0.75 < t < 0.96$ سيكون تشوه تقويمي و في المجال $0.99 < t < 1.06$ ستكون البنية مكعبة، لذلك يمكن تمييز العديد من المواقع وفقا لقيمة عامل التسامح كما هو موضح في الجدول (1.II) [11].

جدول (1.II): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح [38].

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

2.4.II. أيونية الروابط

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

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

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

II. 5. تصنيف مركبات البيروفسكايت

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

II. 1.5. عائلة الأكاسيد

تشتمل عائلة البيروفسكايت على عدد كبير من الأكاسيد المختلطة الممثلة في الصيغة الكيميائية (ABO_3) ، حيث A و B عبارة عن كاتيونات ذات أحجام مختلفة كما ذكرنا سابقا و O هو أنيون الأكسجين [31]، من أجل تشكيل بنية أكسيد البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ في الكاتيونات A و B مساويا إلى (+6) وهذا للتعويض عن تكافؤ الأكسجين الثلاثي (-6) الذي يبقى ثابتا، ومنه تكون الشحنة

خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

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

2.5.II عائلة الهالوجينات

الهالوجينات هي عناصر من الجدول الدوري وتتمثل في الفلور (F)، الكلور (Cl)، البروم (Br)، اليود (I)، فالخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر موضوع دراسات متعمقة، وهي جزء من المجموعة السابعة للجدول الدوري التي لديها تكافؤ (-1) وتتحد مع المعادن لتشكيل هاليدات [33]. حتى عام 2005، يشير مصطلح البيروفسكايت بشكل عام إلى أكاسيد فلزية لها هيكل من البيروفسكايت وتم تصنيف معظمها على أنها مواد كهربائية عازلة أو كهروضغطية. للتطبيقات الكهروضوئية [34] في حين أن بيروفسكايت الهالوجينات التي تختلف عن بيروفسكايت الأكاسيد بحقيقة أن أنيون الهالوجين تحل محل أنيونات الأكسيد (ABX_3) ؛ A كاثيون أحادي التكافؤ ، B = كاثيون معدن ثنائي التكافؤ ، X = أنيون الهالوجين)، اعتمادا على العنصر الذي يحتل الموقع A لبيروفسكايت الهالوجين يمكن تصنيف نوعين وهما:

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

البيروفسكايت المهجن العضوي-غير العضوي: يشكل فصيلة فرعية من هالوجينات البيروفسكايت التي يتم فيها استبدال الكاثيون A غير العضوي بجزيء عضوي من النوع ($R-NH_3$) أو (NH_3-RNH_3) [15]. حيث تظهر بيروفسكايت الهالوجين خصائص أشباه الموصلات المرغوبة وذات فائدة كبيرة بالنسبة للتطبيقات الضوئية. يعود اكتشاف بيروفسكايت الهالوجين إلى تسعينيات القرن التاسع عشر، ففي عام 1813 أجرى (Wells) وآخرون دراسة متعمقة حول تخليق مركبات هالوجين الرصاص من محاليل تشتمل على هالوجين الرصاص وسيزيوم $CsPbX_3$ (Cl, Br, I=X) [16] وفي سنة 1957 اكتشف الباحث الدنماركي (C.K. MOIIR) أن هيكل ($CsPbBr_3$) و ($CsPbI_3$) لها بنية البيروفسكايت [17]. في عام 1978 قدم (Weber) أول دراسة بلورية على البيروفسكايت الرصاص. وقد أظهرت هذه الدراسات وغيرها إمكانية استخدام بيروفسكايت الهالوجين في البصريات، وبدأ عمل (Kojima Akihiro) وآخرون في عام 2005 من خلال إظهار إمكانية استخدام هاليدات البيروفسكايت في مجال الخلايا الشمسية ذات المردود المقبول [18]، حاليا يعمل باحثون في أكثر من 1000 معهد حول العالم على تقنيات الخلايا الكهروضوئية والإلكترونيات الضوئية المتعلقة بهالوجينات البيروفسكايت، والتي أنتجت أكثر من 8000 مقالة علمية في هذا المجال [19].

6.II التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت

تلعب البيروفسكايت دورا مهما في تكنولوجيا الصناعة، يتم استخدامها في المكثفات وذاكرات [20] وأجهزة الميكرو وند [21] الترانزيستور [22] الثنائيات الباعثة لضوء والكاشف الضوئي [23] وتستخدم في المجال الطبي مثل الفلوروبيروفسكايت التي تستخدم في قياس الجرعة أثناء العلاج الإشعاعي والتي يمكن استخدامها أيضا في تصنيع لوحات التصوير الشعاعي للأشعة السينية [24] ولها المزيد من التطبيقات في

خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

السيراميك الشفاف [25] والخلايا الكهروضوئية [26] وخلايا الوقود [27] وهي فائقة التوصيل في درجات حرارة عالية نسبيا [28] وتغير مقاومتها الكهربائية فجأة عند وضعها في مجال مغناطيسي [29]. وللبيروفسكايت إمكانية استخدام عالمية تقريبا لأنه من الممكن تغيير خصائصه ضمن حدود واسعة جدا لهذا السبب أطلق عليها اسم «بيروفسكايت الحبراء الكيميائية» [30].

7.II. مركب $KCdBr_3$

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

8.II. الخاتمة

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

المراجع

مراجع الفصل الثاني

- [1] CHOUIAH, Mr A. Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites. Diss. Université de Mostaganem, 2019.
- [2] BENMHIDI, Hafida. Étude du premier Principe sur les propriétés électroniques, mécaniques et de transport des fluors pérovskites $LiXF_3$ ($X= Be, Ba, Ca, Mg, Sr$). Diss. 2018.
- [3] T. Laniri, Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite $AMnO_3$ ($A=Ca, Sr$ et Ba) : Etude de premier principe, diplôme de magister, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2014.
- [4] Djoudi, Lynda. Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [5] Jemli, Khaoula. Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage. Diss. Université Paris Saclay (COMUE); Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie), 2016.
- [6] MEZIANI, Amel. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites $CsCdF_3$ et $KZnF_3$. Diss. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2012.
- [7] Boumala, Fatima, and S. Encadreur Boufligha. Élaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé $La_{0.7}Sm_{0.5}Ca_{0.05}Ba_{0.2}MnO_3$. Diss. Université de Jijel, 2019.
- [8] Mohammed, Mr HOUARI. Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes. Diss. Université de Mascara, 2020.

- [9] SOUIDI, Amel. Etude des propriétés spintroniques du double Perovskite type ABCO₆. Diss. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [10] Berkane Wissam, Boudershem Gihad. "Élaboration et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite."
- [11] Philipp, J. B., et al. "Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A₂CrWO₆ (A= Sr, Ba, and Ca)." *Physical Review B* 68.14 (2003): 144431.
- [12] Boehm, Hans P. "Chemical identification of surface groups." *Advances in catalysis*. Vol. 16. Academic Press, 1966. 179-274.
- [13] BENAICHA, Abdelhakim. Synthèse et propriétés des oxydes LaFe_{1-x}Cu_xO₃. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [14] Yuan, Yongbo, et al. "Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices." *Journal of Materials chemistry A* 2.17 (2014): 6027-6041.
- [15] Jemli, Khaoula. Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage. Diss. Université Paris Saclay (COMUE); Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie), 2016.
- [16] H. L. Wells, "Über die Cäsium-und Kalium-Bleihalogenide," *Zeitschrift für anorganische Chemie*, vol. 3, pp. 195-210, 1893
- [17] Møller, Chr Kn. "Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides." *Nature* 182.4647 (1958): 1436-1436.
- [18] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (5)," in *Meeting Abstracts*, 2007, pp. 352-352 .
- [19] Jena, Ajay Kumar, Ashish Kulkarni, and Tsutomu Miyasaka. "Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects." *Chemical reviews* 119.5 (2019): 3036-3103.
- [20] Desgardin, G., H. Bali, and B. Raveau. "COMPOSITE CERAMICS MADE FROM LEAD PYROCHLORIDES AND PEROVSKITES PZN (PBZN_{1/3}NB_{2/3}) O₃, PFN (PBFN_{1/2}NB_{1/2}) O₃ AND PMN (PBMG_{1/3}NB_{2/3}) O₃ FOR

MULTILAYER CAPACITORS AT A HIGH DIELECTRIC-CONSTANT."

Materials Chemistry and Physics 8.5 (1983): 469-491.

[21] Demazeau, Gérard. "Un siècle de Hautes Pressions: Développements technologiques et scientifiques." *Comptes Rendus Chimie* 12.9 (2009): 933-942.

[22] Xing, Guichuan, et al. "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃." *Science* 342.6156 (2013): 344-347.

[23] Che, Xiaoyang. *Étude théorique de matériaux pérovskites halogénées*. Diss. Rennes 1, 2018.

[24] Murtaza, G., et al. "Elastic and optoelectronic properties of RbMF₃ (M= Zn, Cd, Hg): A mBJ density functional calculation." *Physica B: Condensed Matter* 410 (2013): 131-136.

[25] Courty, Ph, et al. "Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes." *Powder Technology* 7.1 (1973): 21-38.

[26] Kunioka, A., and Y. Sakai. "Optical and electrical properties of selenium-cadmium sulfide photovoltaic cells." *Solid-State Electronics* 8.12 (1965): 961-965.

[27] Minh, Nguyen Q. "Ceramic fuel cells." *Journal of the American Ceramic Society* 76.3 (1993): 563-588.

[28] Abdul-Kader, K., et al. "Index des auteurs/Author index tome 12, 2011."

[29] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149 (2009) 334

[30] Kim, Hyojung, et al. "Halide perovskites for applications beyond photovoltaics." *Small Methods* 2.3 (2018): 1700310.

[32] Zhou, Hong, et al. "Vapor growth and tunable lasing of band gap engineered cesium lead halide perovskite micro/nanorods with triangular cross section." *ACS nano* 11.2 (2017): 1189-1195.

[33] Liu, Feng, et al. "Highly luminescent phase-stable CsPbI₃ perovskite quantum dots achieving near 100% absolute photoluminescence quantum yield." *ACS nano* 11.10 (2017): 10373-10383.

[34] Wang, Chujie, Anthony SR Chesman, and Jacek J. Jasieniak. "Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI₃ nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid." *Chemical communications* 53.1 (2017): 232-235.

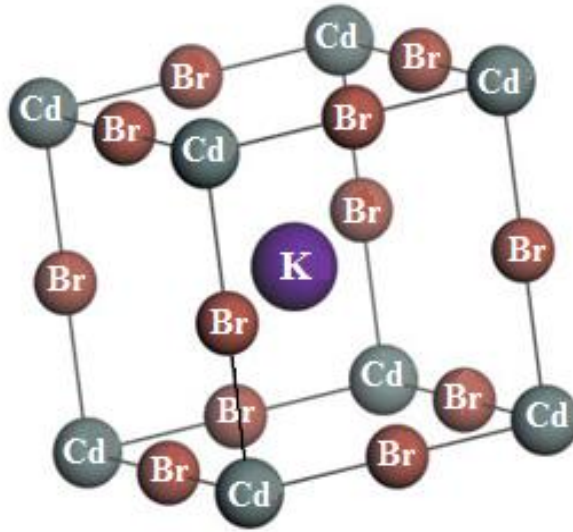


الفصل III النتائج والمناقشة

1.III. مقدمة

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

المركب الذي تناولناه في دراستنا هو (KCdBr_3) يوديد رصاص السيزيوم، يتبلور هذا المركب في هيكل مكعب ينتمي إلى المجموعة الفضائية $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ رقم (221) حيث تتموضع ذرات البوتاسيوم (K) في مركز المكعب (0.5،0.5،0.5) وذرات الكاديوم (Cd) في رؤوس المكعب (0،0،0) والبروم (Br) في أنصاف أضلع المكعب (0،0،0.5) كما هو موضح في الشكل (1).

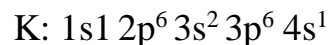


الشكل (1.III): بنية ثلاثية الأبعاد لمركب البيروفسكايت KCdBr_3 .

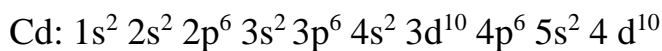
2.III. طريقة الحساب

تم إجراء الحسابات الحالية باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل في إطار نظرية دالية الكثافة DFT المدمجة في برنامج Wien2K. باستخدام طاقة قطع (0.0001 Ry) كما أخذ التقريب النسبي لدالة الموجة داخل كرة M.T، حيث تم اختيار انصاف اقطارها لضمان وجود كامل الالكترونات القلبية و التكافؤ داخل الكرة و منع تداخل الكرات فيما بينها من اجل تفادي أخطاء في الحساب لذا من الضروري اختيار قيم مناسبة للـ R_{MT} [1]، اختيارنا قيمة العزم الزاوي $L_{\text{max}}=12$ ، وفي الأخير تم انتقاء اختياري للنقاط الخاصة $K_{\text{point}}=3000$ ، $R_{\text{MT}}*K_{\text{max}}=8$ وذلك حسب كل من تقريبي كثافة الموضع و التدرج المعمم وذلك باستخدام الحساب الذاتي (Self Consistent). ثم استخدامنا GGA ثم mBJ لحساب كمون تبادل_ارتباط الذي يعالج تفاعلات الالكترونات مع أنوية الأيونات، يوصف هذا الارتباط باستخدام الكمون الكامل.

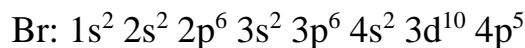
بالنسبة لعنصر البوتاسيوم التوزيع الإلكتروني هو :



وتوزيع الالكتروني لعنصر الكاديوم هو:



أما توزيع الالكتروني لعنصر البروم فهو:



3.III. الخواص البنيوية للمركب

حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة، لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة E ، وكذلك حساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول B' وذلك باستخدام معادلة مرنقهان، تعطى هذه المعادلة كتالي:

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

حيث:

$E(V)$: الطاقة الإجمالية كدالة للحجم V .

E_0 : الطاقة الكلية في حالة التوازن (الضغط ودرجة الحرارة عند الصفر).

V_0 : حجم توازن الشبكة الأولية.

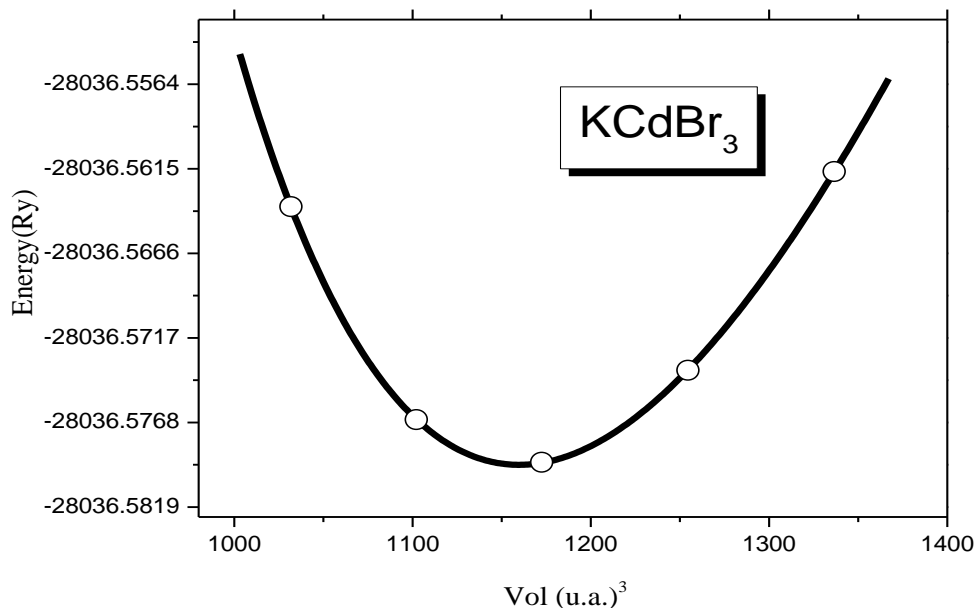
B : معامل الانضغاط. المعرف بالمعادلة:

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

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

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

قمنا بحساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول B' وذلك باستخدام نفس الطريقة المستعملة في المرجعين [3,2] يمثل الشكل (2. III) تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $KCdBr_3$.



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

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

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

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

قيمة ثابت الشبكة (a) الذي حصلنا عليه من أجل المركب $KCdBr_3$ هو (5.58A°) تم هذا الحساب باستعمال الكمون الكامل والامواج المستوية اعتمادا على تقريب GGA. بما أنه ليس لدينا معلومات سابقة عن المركب، سنقوم بمقارنته بمركبات أخرى مشابهة له في البنية وفي الذرات المكونة للمركب وتختلف فقط في الذرة الأولى التي تنتمي إلى نفس العمود ($RbCdBr_3$) و ($CsCdBr_3$).

نتائجنا منطقية لأن قيمة (a) للمركب الذي أجرينا عليه الدراسة $KCdBr_3$ أقل من قيمة ثابت الشبكة للمركبين السابقين، وهذا راجع لعدد الإلكترونات الكلي للمركبات حيث أن السحابة الإلكترونية للمركبين اللذين

تمت المقارنة بينهما أكبر من السحابة الإلكترونية للمركب $KCdBr_3$ ، المركبات الثلاثة تشترك في عدد إلكترونات التكافؤ إذ أن هذه الأخيرة تُعتمد في تحديد الخصائص.

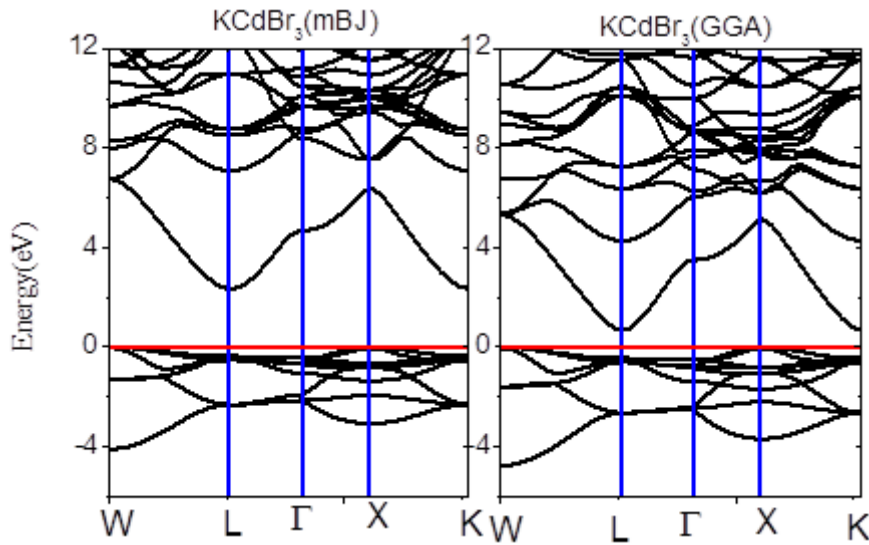
أما بالنسبة لمعامل الانضغاط ومشتقاته الأولى فإن النتائج كانت متوقعة، ذلك بسبب تواجد العناصر K و Rb و Cs في الجدول الدوري في نفس العمود وأسفل بعضها تالياً.

4.III. الخواص الإلكترونية للمركب $KCdBr_3$

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

5.III. بنية عصابة الطاقة الإلكترونية

تعرف عصابة الطاقة على أنها تمثيل لقيم الطاقة بالنسبة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة في الشبكة المعكوسة، وللتبسيط يتم التعامل فقط مع اتجاهات التناظر الأعلى في منطقة بريليون الأولى ويمكن تعريف المانع الطاقى على أنه الفرق بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل في نقاط تناظرية محددة. الشكل (3.III) يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب $KCdBr_3$ بتطبيق تقريب (GGA) و (mBJ).



الشكل (3.III): بنية عصابة الطاقة الإلكترونية لمركب $(KCdBr_3)$ باستعمال تقريبي GGA و mBJ.

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

ومما هو متعارف عليه فإن تقريب (GGA) يقلل من قيمة العصابة الممنوعة المحسوبة مقارنة بالقيمة التجريبية، لذا قمنا بالاعتماد على تقريب mBJ من أجل تصحيح قيمة المانع الطاقى، حيث نعرض نتائج

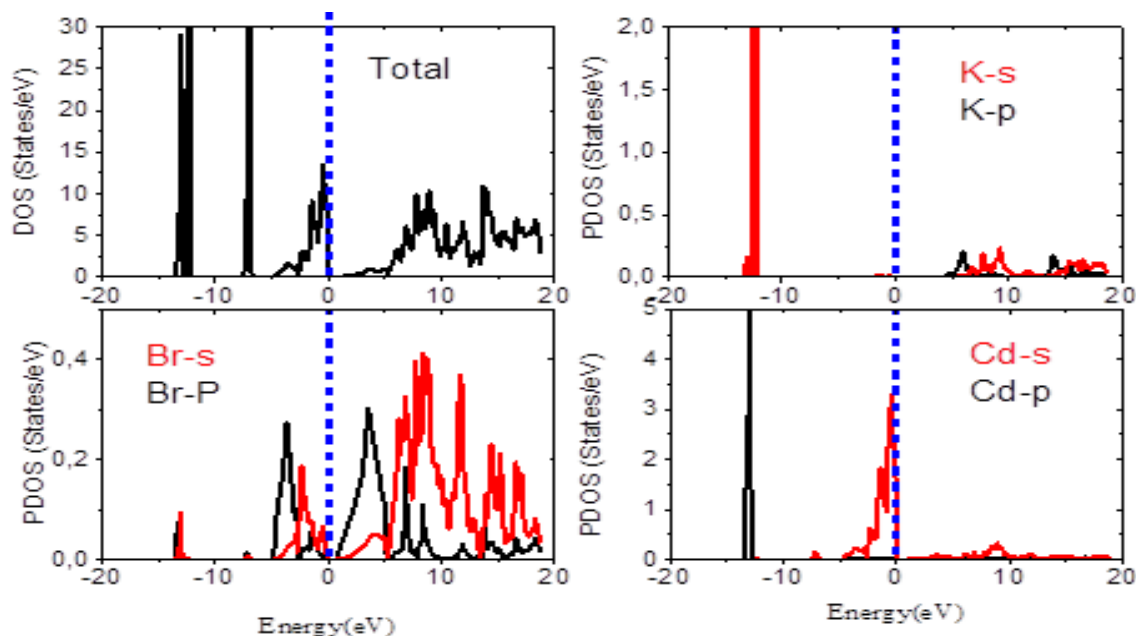
العصابة الممنوعة التي وجدناها للمركب في الجدول (III.2)، مع مقارنتها بالقيم النظرية لمركبات أخرى مشابهة لها في البنية [4]. القيمة الموافقة للعصابة الممنوعة للمركب $KCdBr_3$ تساوي (0.67eV) عند استعمالنا تقريب (GGA) و (2.34eV) عند استعمالنا تقريب (mBJ). باستعمال تقريب (GGA) و (mBJ) كانت قيمة عصابة الطاقة الممنوعة للمركبات الثلاثة متقاربة، وكما هو معروف فإن تقريب (mBJ) نتائجها تكون أقرب للتجربة.

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

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

6.III. كثافة الحالات الإلكترونية Density Of States DOS

كثافة الإلكترون للحالات (DOS) هي واحدة من أكثر الخصائص الإلكترونية إثارة للاهتمام في فيزياء الصلبة. في الواقع، تسمح لنا حسابات الكثافة الإلكترونية للحالات بتحديد التوزيع العام للحالات كدالة للطاقة، ومعرفة الطبيعة والحالات المسؤولة عن الروابط، ونوع التهجين، لتحديد الصفة السائدة لكل منطقة ويمكنها أيضا تحديد قيمة الطاقة لفجوة نطاق أشباه الموصلات [5-6] لفهم بنية النطاق الإلكتروني للمركب بشكل أفضل، نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية والجزئية (PDOS، TDOS) الممثلة في الشكل (III.4) للمركب $KCdBr_3$.



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

من خلال تمثيل كثافة الحالات يمكن ملاحظة النتائج التالية:
 عصابات طاقوية تتكون من 3 مجموعات كبيرة واقعة في عصابة التكافؤ واثنان في عصابة النقل وهي كالتالي:
 - المجموعة الأولى تتمركز في حوالي $13(eV)$ ناتجة عن الحالات $Br-s$ و $Cd-p$.
 - المجموعة الثانية هي مجموعة ناتجة من خليط للحالات $Cd-s$ و $K-p$ تتمركز في حوالي $7(eV)$.
 - المجموعة العليا لعصابة التكافؤ من حوالي $5 eV$ إلى غاية مستوي فارمي E_F ، تشكلت أساسا من الحالات s المهجنة بين الذرات Br و Cd مع توزيع ضئيل للمدارات $K-s$.
 - بالنسبة لعصابة النقل فنلاحظ وجود منطقة وحيدة تقع في المجال الطاقوي $(18eV - 2.2eV)$ وهي متشكلة أساسا من $Br-s$ و $Br-p$ ، وبنسبة أقل للـ $K-p$ و $K-s$ وبنسبة ضئيلة لـ $Cd-p$ و $Cd-s$.

III. 7. الخواص الضوئية للمركب $KCdBr_3$

تعتمد أهمية فيزياء الحالة الصلبة للمواد على الخواص الضوئية مثل الامتصاص، الانعكاس، الانتشار والانبعاث [7-8].

III. 1.7. دالة العزل الكهربائي $La\ fonction\ di\epsilon lectrique$

تعتمد جميع المقاييس والخواص الضوئية على خاصية دالة العزل الكهربائي، هذه الخاصية تترجم استجابة الكترونات المادة الصلبة للإشعاع الكهرومغناطيسي، ويمكن وصفها كدالة معقدة $\epsilon(K, \omega)$ من الناحية المجهرية والتي تربط شعاع الحقل الكهربائي \vec{E} والتحريض الكهربائي \vec{D} في المادة الصلبة [9,10].

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

$\epsilon(\omega)$: هي الدالة العازل المعقدة، والتي تتم كتابتها على الشكل التالي [31,32]:

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

حيث:

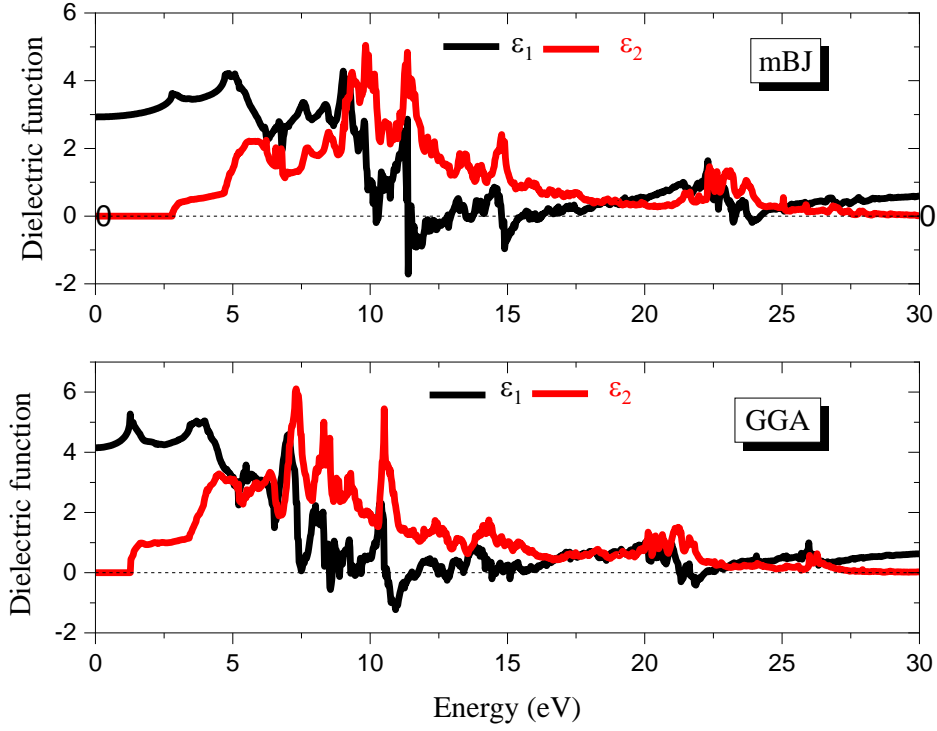
$\epsilon_1(\omega)$: الجزء الحقيقي ويرتبط باستقطاب الوسط.

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

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

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

الشكل (III. 5) يوضح نتائج ثابت العزل لمركب $KCdBr_3$.



الشكل (5.III): ثابت العزل لمركب KCdBr_3

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

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

حيث:

$\hbar\omega_p$: تمثل طاقة البلازما.

E_g : هي فجوة الطاقة.

$$[mBJ] \epsilon_1(0) = 2.92$$

$$[GGA] \epsilon_1(0) = 4.14$$

أكبر قيمة لثابت العزل في جزئه الحقيقي تكون عند القيمة 4.34eV، يتزايد الجزء الحقيقي لدالة العزل ويأخذ قيم عظمى عند 4.34eV ثم 9.20eV ثم يبدأ بالتناقص ليصل إلى الصفر عند 11.50eV ويأخذ القيم سالبة 12.82eV، في هذا المجال يعكس المركب KCdBr_3 الضوء كلياً ويسلك سلوك معدن، ونستطيع استعمالها كحاجز واقعي ضد هذه الأشعة في هذا المجال الطاقوي.

الجزء التخيلي لدالة العزل ϵ_2 يرتبط مباشرة بالبنية الطاقوية الالكترونية ويُحسب بجمع كل الانتقالات الممكنة من الحالات المشغولة إلى الحالات غير المشغولة بالإلكترونات:

$$Im\epsilon(\omega) = \epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |i\langle M \rangle j|^2 - (f_i(1-f_j)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (7 - III)$$

الشكل (5. III) يوضح أيضا تغير ε_2 بدلالة طاقة الاشعاع، قم المنحنى ε_2 توافق الانتقالات الالكترونية بين عصابة التكافؤ وعصابة النقل، نلاحظ أن طاقة العتبة المقابلة للنقطة الحرجة الأولى هي حوالي 1.26eV المحسوبة بتقريب (GGA) بينما بتقريب (mBJ) تحصلنا على القيمة 2.79eV وهو ما يتوافق مع طاقة الفجوة 2.34eV. قبل هذه العتبة تكون المادة شفافة وبعد عتبة الامتصاص يبدأ ظهور سلسلة متوالية من القمم، توجد أربع قمم بشكل أساسي في 6.21eV و 9.34eV و 9.83eV، وكذلك 11.36eV، ومنها يبدأ بالتناقص إلى أن يندمج عند الطاقات الكبرى دائما باستعمال تقريب (mBJ).

بما أن تقريب (mBJ) هو التقريب الذي أعطى نتائج أحسن مقارنة (GGA)، وبالتالي سنعتمده في حساب باقي الخصائص.

2.7.III. معامل الانكسار والتخامد و L'indice de Réfraction et D'extinction

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

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

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

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

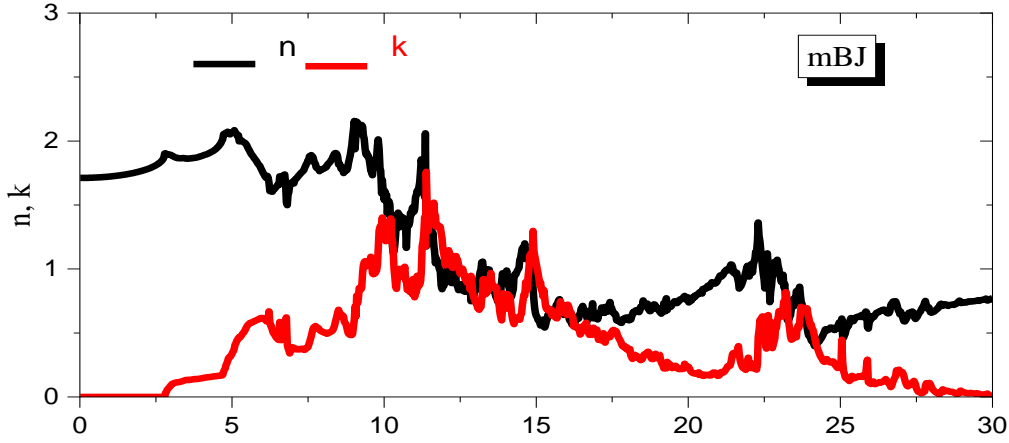
$K(\omega)$: الجزء التخيلي لمعامل الانكسار المعقد وهو معامل الخمود ويعطي بالعلاقة:

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

ويتم تحديد الارتباط الموجود بين دالة العزل الكهربائي ومؤشر الانكسار المعقد من خلال علاقة-Kramer (Kronig [15] وهي:

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

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



الشكل (6. III): معامل الانكسار والتخامد لمركب $KCdBr_3$ باستخدام تقريب (mBJ)

يوضح الشكل (6. III) تغير قرينة الانكسار ومعامل التخامد بدلالة الطاقة للمركب $KCdBr_3$ ، نلاحظ أن الجزء الحقيقي لدالة العزل يتناسب مع قرينة الانكسار، قيمة $n(\omega)$ من أجل الترددات المنخفضة و يمكن تقديرها على أنها الجذر التربيعي لدالة العزل عند المستوى الطاقوي الممدوم أي أن: $n = \sqrt{\varepsilon(0)}$

$$n(0) = \sqrt{2.92} = 1.70$$

يصل معامل التخامد إلى قيمته القصوى حيث يكون الجزء الحقيقي من دالة العزل معدوما وتوافق طاقة مقدارها 11.38eV.

3.7.III. معامل الامتصاص Le Coefficient d'absorption

يعتبر معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ وحدة رئيسية وأساسية لتقييم المواد الالكتروضوئية، يمثل جزء من الطاقة الممتصة في وحدة من السطح فيقال انه هناك امتصاص عندما يتسبب الفوتون الممتص من طرف المادة في قفزة الكترونية من حالة مشغولة في حزمة لتكافؤ إلى حالة فارغة من حزمة التوصيل، لذلك فان العلاقة بين فجوة الطاقة E_g ومعامل الامتصاص α هي كالاتي [17,16]:

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

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

E : طاقة الإشعاع بـ eV.

h : ثابت بلانك.

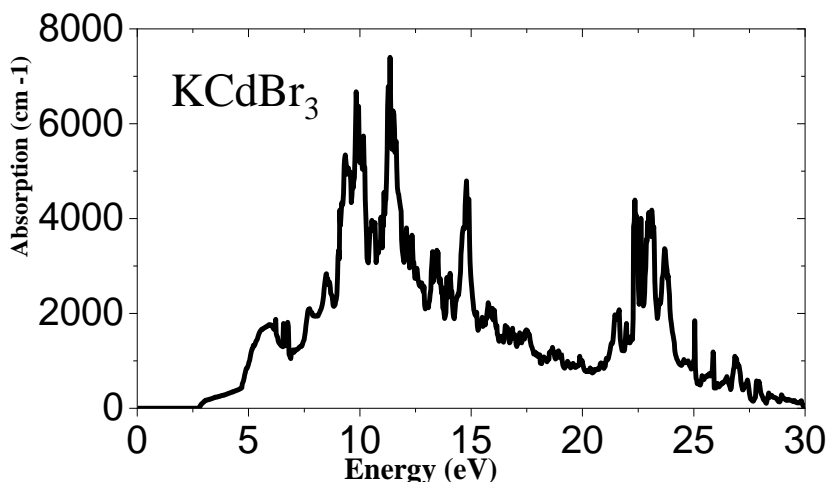
ν : تردد الإشعاع.

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

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

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

الشكل (7. III)



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

يوضح الشكل طيف معامل الامتصاص البصري للمركب المدروس. تم حساب الأخير كدالة لطاقة الفوتونات عند الظروف العادية من ضغط ودرجة الحرارة. يبدأ الامتصاص عند العتبة 2.77eV ثم يبدأ بالتزايد كلما زادت طاقة الفوتون، يزداد معامل الامتصاص ليصل إلى أعلى القيم عند $11.36, 9.84\text{eV}$ و 14.78eV والتي توافق أطوال الأمواج على التوالي $109.1\text{nm}, 126\text{nm}$ و 83.74nm ، وتوجد مجموعة من القمم المنتالية متمركزة عند القيمة 22.35eV ما يوافق طول موجة قدر 55.74nm . أي الامتصاص يكون في المجال فوق البنفسجي.

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

تقدم معرفة الثابت العديد من الاهتمامات لأنها تتعلق بخصائص الأساسية المختلفة للحالات الصلبة مثل معادلة الحالات والاستقرار البنيوي [18]. مجموعة النتائج المتعلقة بالثوابت المرنة (C_{44}, C_{11}, C_{12}) ومعامل الانضغاط (B_0) ومعامل التباين (A)، معامل القص (G)، معامل يونغ (Y)، النسبة (B_0/G) ومعامل بواسن (ν) أدرجت في الجدول (3. III).

1.8. III العلاقات التي تربط معاملات المرونة مع ثوابت المرونة

من أجل حساب معاملات المرونة نستعمل المعادلات الآتية انطلاقاً من ثوابت المرونة (C_{44}, C_{11}, C_{12}) [19].

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

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

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

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

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

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

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

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

الجدول (3. III): قيم معاملات المرونة للمركب KCdBr₃ المحسوبة بتقريب (GGA)

حيث:

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

C_{12} يمثل الاجهاد الطولي في اتجاه واحد للتوتر في اتجاه آخر.

يعكس الثابت C_{44} مقاومة إجهاد القص المطبقة على المستويات (100) على طول الاتجاهات [100].

III. 2.8. الاستقرار الميكانيكي وعلاقته بمعاملات المرونة

شروط الثبات الميكانيكي اللازمة للنظام المكعب ($C_{11}-C_{12}>0$), ($C_{44}>0$), ($C_{11}+2C_{12}>0$),

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

تم تلخيص القيم الموجودة لـ C_{ij} في الجدول (3. III)، ويتم استيفاء المعايير المذكورة أعلاه ما يجعل KCdBr₃

مستقرا ميكانيكيا، نلاحظ أيضا أن معامل الانضغاط المحسوب من الثوابت المرنة بالعلاقة (III - 14) له

نفس قيمة تعديلات معادلة الحالة EOS لبيرش مورغان، من وجهة نظر الليونة والهشاشة، فإن نسبة (B_0/G)

التي يقدمها Pugh [20.21].

هناك قيمة حدية لنسبة (B₀/G) تفصل بين الدونة والهشاشة. كقاعدة عامة تكون المادة هشة إذا كان (B₀/G) أقل من 1.75 وتكون مرنة إذا كان (B₀/G) أكبر من 1.75. قيمة (B₀/G) لـ KCdBr₃ هي 3.57 هذا يشير إلى أن المركب قابل للانضغاط في الطبيعة.

توفر قيمة نسبة بواسن هناك معلومات عن خصائص وطبيعة الروابط المواد الصلبة، وقد أبلغ عنها Haines [22]، أن نسبة بواسن مقابل المواد التكافئية لها قيمة منخفضة تبلغ 0.1 وهي أكبر من أو يساوي 0.25 للمركبات الأيونية قيمة ν المحسوبة لمركب KCdBr₃ هي 0.37 مما يؤكد الرابطة الأيونية السائدة لهذا المركب.

قمنا أيضا بحساب معامل التباين المرن (A)، إذا كانت له قيمة مساوية للواحد أو أعلى منها تشير إلى تباين الخواص وفقا للجدول (3. III) فإن قيمة معامل التباين هي 46.01 هذا يشير إلى أن المركب متباين الخواص في الطبيعة لدينا أيضا معامل يونغ (Y) والذي يستخدم لتوفير مقياس الصلابة في المادة الصلبة بلورية، فكلما زادت قيمة معامل يونغ كانت المادة أكبر صلابة في حالتنا وجدنا $Y = 212.92 \text{ GPa}$ لذلك يمكن أن نستنتج أن مادتنا شديدة الصلابة.

III. 9. خصائص النقل الكهروحراري لمركب KCdBr₃

Les propriétés de transport thermoélectrique

يعتمد المبدأ الأساسي لتوليد الكهرباء على تحويل المادي المباشر للحرارة إلى كهرباء لهذا السبب فإن الباحثين ملزمون بالبحث عن مواد لها خصائص كهروحرارية (الناقلية الحرارية المنخفضة κ ، الناقلية الكهربائية العالية σ ومعامل سيبك الجيد S).

لحساب هذه الخصائص نستعمل العلاقات الآتية:

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

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

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

حيث:

κ : تمثل الناقلية الحرارية ($W / (m \cdot K)$)

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

S : تمثل معامل سيبياك ($V.K^{-1}$)

T : تمثل درجة الحرارة

μ : الكمون الكيميائي

f : دالة توزيع لفيرمي ديراك

Ω : حجم الخلية الاساسية

ε : القيم الذاتية لطاقة

e : شحنة الالكترون

تُقاس خواص المادة الكهروحرارية بمقدار الأبعاد يُسمى عامل الجدارة ZT من خلال العلاقة:

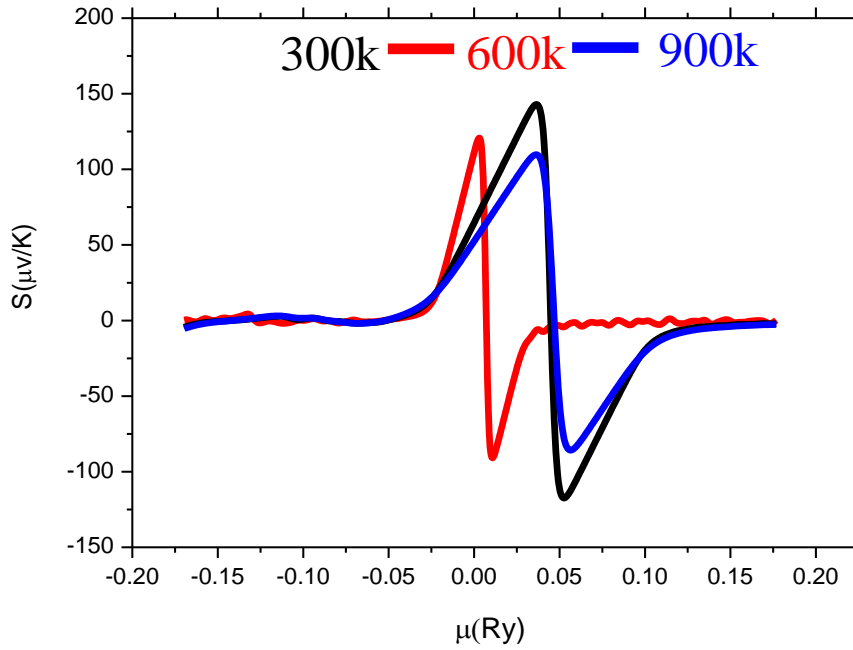
$$ZT = T.S^2 \frac{\sigma}{\kappa} \quad (24 - III)$$

III. 1.9. معامل سيبياك S Coefficient de Seebeck :

التأثير الكهروحراري هو عملية عامة تعتمد على ثلاثة مبادئ معروفة مثل تأثير سيبياك وتأثير بلتيير وتأثير طومسون. في هذه الدراسة، يعتبر تأثير سيبياك ذا أهمية بالنسبة لنا حيث أن مشكلتنا تركز على استعادة الحرارة المهذرة. يلعب تأثير سيبياك وأنصاف النواقل المطعمة والبنية الطاقوية للمركب أدوارًا مهمة معًا في التحقيق الكهروحراري في المادة الصلبة. تتأثر حركة الإلكترونات بحدثين مختلفين؛ الأول هو القوة الدافعة بسبب الحقل الكهربائي الخارجي والآخر هو ضياع الطاقة بسبب اصطدامات الإلكترون بواسطة الفونونات وعيوب البنية. تم توضيح التفاعل بين الحدثين من خلال معادلة النقل Boltzmann. يتعامل النموذج المقدم في هذه العمل مع تقريب زمن الاسترخاء الثابت من أجل حل معادلة Boltzmann. في عملنا نفرض أن $\tau = 5 \times 10^{-15} \text{s}$ [23].

معامل سيبياك هو نسبة فرق الكمون المتولد على تغير درجة الحرارة. يفضل استخدام المواد الكهروحرارية ذات المعاملات العالية من سيبياك. تم رسم وتوضيح تغيير S مع الكمون الكيميائي ودرجة الحرارة في الشكل (III. 8). ومن الواضح أن S لها ذروة مرتفعة عند 300 كلفن تنخفض عند 600 و900 كلفن على التوالي. عندما ترتفع درجة الحرارة، يحصل الإلكترون على طاقة حرارية كافية ويشار إلى نطاق النقل الذي ينتج عنه انخفاض في S. ومن المعروف أن معامل

سبياك وتركيز حاملات الشحن متناسبان عكسياً في الواقع، يُظهر معامل سبياك الأصغر تركيزاً أعلى والعكس صحيح [24].



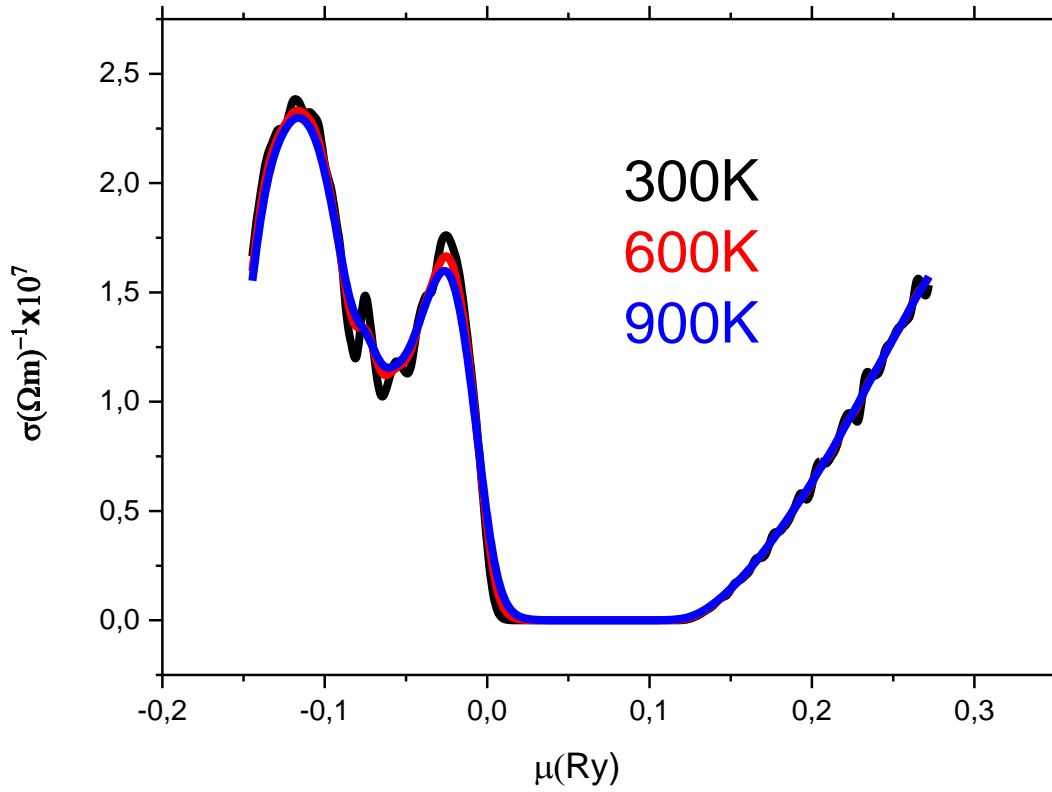
الشكل (8. III): يمثل تغير معامل سبياك لـ $KCdBr_3$ كدالة للكمون الكيميائي عند درجات الحرارة 300K، 600K و 900 K.

من خلال الشكل (8. III) الذي يمثل تغير معامل سبياك لـ $KCdBr_3$ كدالة للكمون الكيميائي، يمكن ملاحظة أن قيم معامل سبياك تتناقص مع زيادة درجة الحرارة. من الواضح أنه بجوار مستوى فيرمي هناك قيمتين عظيمتين تمثلان لمعامل سبياك لـ $KCdBr_3$. يمكن ملاحظة أن هاتاه القيم تكون عند درجة حرارة 300K من أجل كمون قيمته $0.036Ry$ الذي يوافق $143.37 \mu V/K$ لمعامل سبياك، وهنا يعتمد النقل على الثقوب (نصف ناقل من نوع p). أما القمة الثانية عند درجة حرارة 300K قدرت قيمة الكون الكيميائي بـ $0.052 Ry$ ما يوافقه $117.34 \mu V/K$ - لمعامل سبياك في هذه الحالة النقل يعتمد على الالكترونات (نصف ناقل من نوع n).

III. 2.9. ناقلية الكهربائية σ Conductivité électrique

يوضح الشكل (9. III)، التغير في الناقلية الكهربائية σ عند درجات حرارة مختلفة والكمون الكيميائي. في المجموعات الثلاث، تبدأ الناقلية الكهربائية للمركب من مجال درجة الحرارة المنخفضة بنفس الناقلية الكهربائية تقريباً. فيما يتعلق بالكمون الكيميائي السالب، تقدم σ قيماً عظمى عند $2.38(\Omega m)^{-1} \times 10^7$ و $1.76(\Omega m)^{-1} \times 10^7$ ما توافقه قيمة كمون $-0.11Ry$ و $-0.025Ry$ على التوالي، والذي يرجع إلى الكثافة العالية للحالات. تنخفض قيم σ حول صفر كمون كيميائي وتركيز النواقل وهو واضح أيضاً من المنحنيات. والسبب في ذلك يرجع إلى قلة

العصابات في هذه المنطقة. بالانتقال إلى الكميات الموجبة، تتزايد بسرعة، وهو ما يؤدي ارتفاع كثافة الحالات (DOS) وتركيز الناقل.



الشكل (9.III): التغير في الناقلية الكهربائية σ للمركب $KCdBr_3$

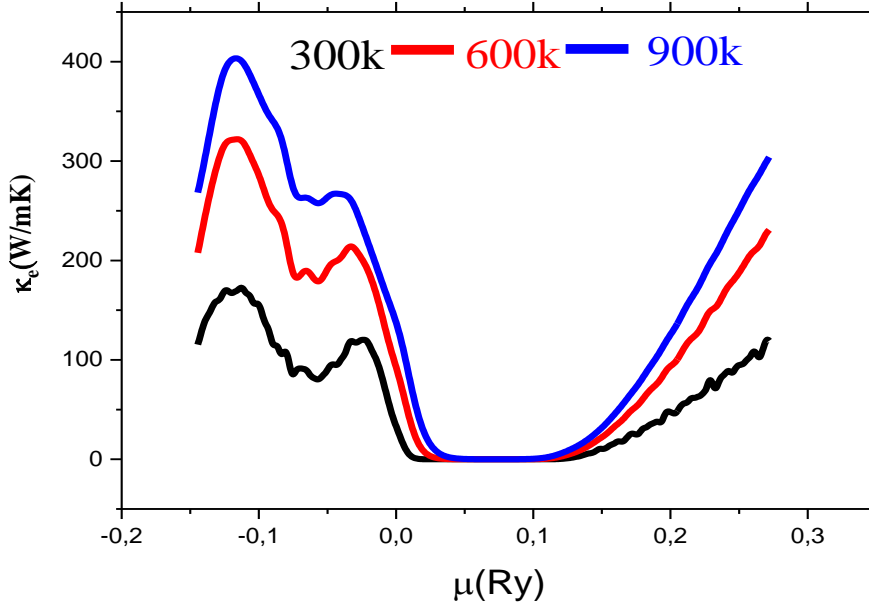
عند درجات حرارة 300K و600K و900 K.

III. 3.9 الناقلية الحرارية κ Conductivité Thermique

لدراسة نظام نقل الإلكترون لمادة معينة، من الضروري جدًا حل معادلة نقل بولتزمان وجعلها أكثر

ملاءمة لتحليل الخاصية الكهروحرارية للمادة.

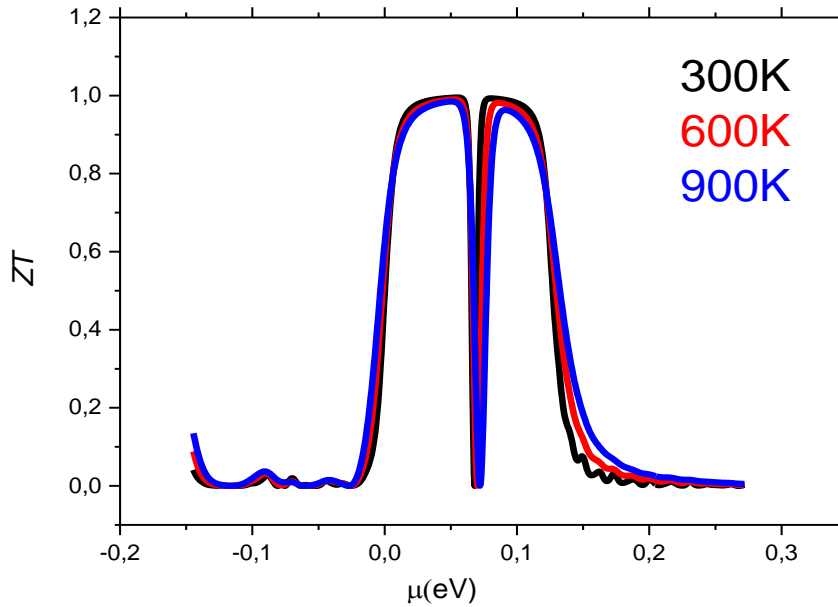
يرجع سبب الناقلية الحرارية في مادة ما إلى تذبذبات الإلكترونات والفونونات. كلا النوعين من التذبذبات يعتمدان على طبيعة المواد سواء أكانت أنصاف نواقل أو معادن. في أنصاف نواقل، يحدث انتقال الحرارة بواسطة الفونون، بينما يحدث في المعادن بسبب الإلكترونات الحرة [25]، كما في $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ في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



الشكل (10. III): التغير في الناقلية الحرارية κ_e للمركب $KCdBr_3$ عند درجات حرارة 300K و600K و900 K.

III 4.9 معامل الجدارة ZT

يمثل الشكل (11. III) تغير معامل الجدارة (ZT) لـ $KCdBr_3$ كدالة للكيمياء، بالقرب من مستوى فيرمي وفي درجة حرارة الغرفة توجد ذروة مقابلة للقيمة الأعلى ($ZT = 0.99$) ما يقابله قيمة كمون كيميائي قُدر بـ 0.055eV (نصف ناقل من نوع p) والقيمة 0.079eV (نصف ناقل من نوع n). بما أن قيمة ZT قريبة من الواحد فان المركب مرشحاً للاستعمالات الكهروحرارية.



الشكل (11. III): تغير معامل الجدارة (ZT) لـ $KCdBr_3$ كدالة للكيمياء عند درجات حرارة 300K و600K و900 K.

III. 9. الخاتمة

قمنا في هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية، والالكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية) والضوئية (دالة العزل الكهربائي ومعامل الانكسار والتخامد ومعامل الامتصاص)، وخصائص المرونة والكهروحرارية (معامل سيبك وناقلية الحرارية والكهربائية ومعامل الجدارة ZT) معتمدين على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا مع كمون الكامل المدمجة في برنامج Wien2k في الإطار العام لنظرية دالية الكثافة DFT وذلك باستعمال التقريبي GGA و mBJ.

الخصائص البنيوية تم تحديدها عند درجة الصفر المطلق والمتمثلة في كل من ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية B_0 والمشتق الأول للانضغاطية بالنسبة للضغط B' وتحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة حيث كانت النتائج المتحصل عليها لكل من ثابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاطية متوافقة مع القيم المتوفرة.

المراجع

مراجع الفصل الثالث

- [1] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical review B* 13.12 (1976): 5188.
- [2] Zerroug, S., F. Ali Sahraoui, and N. Bouarissa. "Ab initio calculations of yttrium nitride: structural and electronic properties." *Applied Physics A* 97 (2009): 345-350.
- [3] Gueddim, A., N. Bouarissa, and A. Villesuzanne. "First-principles determination of structural properties of MgO." *Physica Scripta* 80.5 (2009): 055702.
- [4] Berri, Saadi, and Nadir Bouarissa. "Ab initio study of fundamental properties of ACdX₃ (A= K, Rb, Cs; and X= F, Cl, Br) halide perovskite compounds." *Emergent Materials* (2023): 1-17.
- [5] BENTEBOULA, DOUNYA. "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites." (2022).
- [6] Algarni, H., et al. "Crystal structure and electronic properties of wurtzite Mg_xZn_{1-x}O: Ab initio study." *Results in Physics* 15 (2019): 102694.
- [7] Ali, M. Ouled, and B. Amrani. "Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques." *Mémoire de Magister en physique, école Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran* (2010).
- [8] Bouarissa, Nadir. "Pressure dependence of refractive index, dielectric constants and optical phonon frequencies of indium arsenide." *Optik* 138 (2017): 263-268.
- [9] Mohammed, Mr HOUARI. *Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes.* Diss. Université de Mascara, 2020.
- [10] T. Laniri, *Structures électroniques, optiques et magnétiques des composés de type Pérovskite AMnO₃ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe, mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2014, Algérie*

- [11] Wooten, Frederick. Optical properties of solids. Academic Press, 1972.
- [12] Penn, David R. "Wave-number-dependent dielectric function of .semiconductors." Physical review 128.5 (1962): 2093
- [13] Bouarissa, N. "Energy gaps and refractive indices of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$." Materials .chemistry and physics 72.3 (2001): 387-394
- [14] Kasap, Safa O. Electronic materials and Devices. McGraw-Hill New York, .2006
- [15] Riedl, H. R., and R. B. Schoolar. "Dispersion of the refractive index near the .fundamental absorption edge in PBS." Physical Review 131.5 (1963): 2082
- [16] Meglali, Omar. "Etude de L'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces CuXY_2 (X: Al, In; Y: Se, Te)." (2014).
- [17] Peng, T., and J. Piprek. "Refractive index of AlGaInN alloys." Electronics .letters 32.24 (1996): 2285-2286
- [18] Wallace, Duane C., and Herbert Callen. "Thermodynamics of crystals." American Journal of Physics 40.11 (1972): 1718-1719.
- [19] Hill, Richard. "The elastic behaviour of a crystalline aggregate." Proceedings of the Physical Society. Section A 65.5 (1952): 349.
- [20] Blundell, Stephen. Magnetism in condensed matter. OUP Oxford, 2001.
- [21] Frantsevich, I.N., Voronov, F.F., Bokuta, S.A., Frantsevich, I.N. : Naukova Dumka, Kiev 60(1983)
- [22] Haines, J., J. M. Leger, and G. Bocquillon. "Synthesis and design of superhard materials." Annual Review of Materials Research 31.1 (2001): 1-23.
- [23] S. Berri, D. C. Gupta, N. Bouarissa, Comput. Condensed Matter 32 (2022) e00716
- [24] Duan, Jiangjiang, et al. "Aqueous thermogalvanic cells with a high Seebeck coefficient for low-grade heat harvest." Nature communications 9.1 (2018): 5146.
- [25] Zhang, Yanpeng, Jucai Yang, and Lin Cheng. "Probing structure, thermochemistry, electron affinity and magnetic moment of erbium-doped silicon

clusters ErSi_n (n= 3–10) and their anions with density functional theory." Journal of Cluster Science 29 (2018): 301-311.



الخلاصة

العامة

الخاتمة العامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والالكترونية والضوئية والكهروحرارية لمركب البيروفسكايت المكعب ($KCdBr_3$)، وذلك باستعمال الكمون الكامل والموجة المستوية المتزايدة خطيا في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) المدرجة في برنامج (Wien2k)، مع اعتماد تقريبي GGA و mBJ. النتائج المتحصل عليها من هذا العمل هي كالتالي:

❖ الثوابت البنيوية المحسوبة (مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية) للمركب التي تمت دراستها تتفق جيداً مع النتائج المتوفرة.

❖ تحليل بنية العصابة المحسوبة بينت بأن البلورة هي نصف ناقل ذو فجوة طاقة غير مباشرة مساوية إلى 2.34eV .

❖ مصدر الحالات الالكترونية لعصابة التكافؤ والنقل تم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الالكترونية الكلية والجزئية.

❖ القيم السكونية لوظيفة العزل الحقيقي $\epsilon_1(0)$ ومعامل الانكسار $n(0)$ هي (2.92) و (1.70) على التوالي.

❖ يبدي المركب المدروس طاقة امتصاص قريبة من (10^4 cm^{-1})، ويصل عند الذروة إلى القيمة (9.84eV) وهو ما يجعله جيد لاستخدامات الكهروضوئية.

❖ من خلال الحساب معاملات المرونة استنتجنا أن المركب $KCdBr_3$ مستقر ميكانيكياً، وقابل للانضغاط، والرابطة السائدة هي رابطة أيونية، ووجدنا أيضاً أن المركب المدروس ذو طبيعة قاسية جداً.

❖ حساب معامل سيبك لهذا المركب أوضح أنه يمكن استعماله كنصف ناقل من نوع p (قيمة معامل سيبك كانت كبيرة في نوع p ($S=143.37\mu\text{V/K}$) ، مقارنة بنصف ناقل من نوع n ($S=117.34\mu\text{V/K}$)).

❖ يقدم هذا المركب ناقلية كهربائية عالية، وناقلية حرارية منخفضة مما يجعله مرشحاً جيداً لاستعماله في الخواص الكهروحرارية.

❖ المركب $KCdBr_3$ يتمتع بـ معامل سيبك مرتفع، ناقلية كهربائية جيدة وناقلية حرارية منخفضة، وبالتالي فان معامل الجدارة ZT قريب من الواحدة هذا يعني أن المركب يصلح لتطبيقات الكهروحرارية.

هذه النتائج النظرية المتحصل عليها في هذه المذكرة لمركب البيروفسكايت ($KCdBr_3$) باستخدام طريقة المحاكاة، ستساعد وتسهل العمل عليها تجريبياً بإعطائها أفكاراً خصوصاً الخواص البنيوية والالكترونية والضوئية خصائص المرونة، والكهروحرارية، وإن مساهمتنا في دراسة هذا المركب ليست سوى البداية لدراسة الخصائص الفيزيائية الأخرى، وكنظرة مستقبلية نأمل في تحسين المركب وتحكم في استقرار بنيته في درجات حرارة مختلفة، كما نأمل في دراسة مواد البيروفسكايت يا المزدوج.

قائمة الأشكال

الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة DFT
وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

12	مخطط لنظرية دالية الكثافة	الشكل (1- I)
15	شكل كمون M.T	شكل: (2.I)
24	بنية برنامج Wien2K	الشكل (3. I)

الفصل الثاني: خواص وتطبيقات مركبات البيروفسكايت

30	بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم (CaTiO_3)	الشكل (1.II)
31	يوضح الشكل العام لمركبات البيروفسكايت البسيطة ABX_3	الشكل (2.II)
31	يمثل البنية المثالية للبيروفسكايت ABX_3 والتي تشكل شبكة من ثماني الوجوه (BX_6)	الشكل (3. II)
32	بنية البيروفسكايت بطريقتيها (a) ذرات تقع A في الأصل (0,0,0)، (b) ذرات تقع B في الأصل (0,0,0)	الشكل (4. II)
33	الحصول على التعبير عن عامل التسامح لهيكل بيروفسكايت بسيط	الشكل (5.II)

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

41	بنية ثلاثية الأبعاد لمركب البيروفسكايت KCdBr_3	الشكل (1.III)
43	تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب KCdBr_3	الشكل (2.III)
44	بنية عصابة الطاقة الإلكترونية لمركب (KCdBr_3) باستعمال تقريبي GGA و mBJ	الشكل (3. III)
45	كثافة الحالات الإلكترونية (PDOS، TDOS) للمركب KCdBr_3	الشكل (4. III)
47	ثابت العزل لمركب KCdBr_3	الشكل (5.III)
49	معامل الانكسار لمركب KCdBr_3	الشكل (6.III)
50	معامل الامتصاص لمركب KCdBr_3	الشكل (7.III)
54	يمثل تغير معامل سيبياك لـ KCdBr_3 كدالة للكمون الكيميائي عند درجات الحرارة 300K و 600K و 900 K	الشكل (8.III)
55	التغير في الناقلية الكهربائية σ للمركب KCdBr_3 عند درجات حرارة 300K و 600K و 900 K	الشكل (9.III)
56	التغير في الناقلية الحرارية κ_e للمركب KCdBr_3 عند درجات حرارة 300K و 600K، 900K	الشكل (10.III)

56	تغير معامل الجدارة (ZT) لـ $KCdBr_3$ كدالة للكمون الكيميائي عند درجات حرارة 900 K، 600K و 300K	الشكل (11. III)
----	------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------

قائمة الجداول

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

ملخص:

تعالج هذه الدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية والمرونية، كهروحرارية لمركب البيروفسكايت المكعب KCdBr_3 . الهدف من هذا العمل هو دراسة بعض خصائص مركب KCdBr_3 تمهيدا لمعرفة إمكانية استخدام هذا المركب قيد الدراسة في التطبيقات الالكتروضوئية والكهروضوئية والكهروحرارية. لهذا الغرض تم استخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل التي تم تنفيذها في برنامج Wien2K ضمن تقريبي (GGA) و (mBJ) توافقت نتائج البحث مع النتائج المتوفرة، وأشارت حسابات بنية النطاق الإلكتروني أن المركب المدروس عبارة عن نصف ناقل مع فجوة نطاق غير مباشرة بقيمة (2.34eV)، علاوة على ذلك وجد أن هذا المركب ذو معامل امتصاص قريب من (10^4 cm^{-1}) وتشير الخصائص الضوئية والكهروحرارية المدروسة للمركب قيد الدراسة أن هذه المادة يمكن أن تكون مرشحا جيدا للتطبيقات الالكتروضوئية والكهروضوئية و الكهروحرارية.

Résumé :

Cette étude porte sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermoélectriques du composé pérovskite cubique KCdBr_3 . Le but de ce travail est d'étudier certaines des propriétés du composé KCdBr_3 en vue de la possibilité d'utiliser ce composé à l'étude dans des applications optoélectroniques, photovoltaïques et thermoélectriques., pour ce but , on a utilisé la méthode des ondes planes linéarisées avec le potentiel complet, qui a été implémentée dans le programme Wien2K dans les approximations de (GGA) et (mBJ). Les résultats de la recherche concordent avec les résultats disponibles et les calculs de la structure de la bande électronique ont indiqué que le composé étudié est un semi-conducteur avec une bande interdite indirecte de (2.34 eV). De plus, il a été constaté que ce composé a un coefficient d'absorption proche de (10^4 cm^{-1}). Les propriétés optiques et thermoélectriques étudiées du composé à l'étude indiquent que ce matériau peut être un bon candidat pour des applications optoélectroniques, photovoltaïques et thermoélectriques.

Summary :

This study focuses on the structural, electronic, optical, elastic and thermoelectric properties of the cubic perovskite compound KCdBr_3 . The purpose of this work is to study some of the properties of the compound KCdBr_3 with a view to the possibility of using this compound under study in optoelectronic, photovoltaic and thermoelectric applications. For this purpose, the method used is linearized augmented waves planes with the full potential, which has been implemented in the Wien2K program in the approximations of (GGA) and (mBJ). The search results were consistent with the available results and electronic band structure calculations indicated that the investigated compound is a semiconductor with an indirect bandgap of (2.34 eV). Moreover, it was found that this compound has an absorption coefficient close to (10^4 cm^{-1}). The studied optical and thermoelectric properties of

ملخص

the compound under study indicate that this material may be a good candidate for optoelectronic, photovoltaic and thermoelectric applications.

.