

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف المسيلة

ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد



كلية: العلوم

قسم: الفيزياء

رقم: PH/MAT/02/2025

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: عشوش راند

تحت عنوان

دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية

لمركب  $CdLiCl_3$

تمت المناقشة يوم: 2025/06/23 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ	علاي جمال
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر- ب-	بوخاري عمار
مساعد المشرف	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر- أ-	عماري الربيع
مناقشا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر- أ-	بن رزقة الحاج

السنة الجامعية: 2025/2024

## الإهداء

بكل فخر وامتنان، أتوجه بأسمى عبارات الشكر والعرفان إلى أهلي الكرام الذين كانوا الدعامة الأساسية في مسيرتي العلمية والعملية. إلى والدي العزيز، رمز العطاء والصبر، الذي لم يبخل يوماً بالنصح والدعم. وإلى والدتي الحبيبة، نبع الحنان والدعاء، التي كانت كلماتها وابتسامتها دافعاً قوياً لي في كل لحظة، لكما مني كل الحب والتقدير، فأنتم سر هذا النجاح. وإلى إخوتي وأخواتي، شركاء الروح والدرب، الذين كانوا دوماً إلى جانبي، دعماً وسنداً في أوقات التعب والفرح، أقول: إن وجودكم في حياتي نعمة عظيمة، ووقوفكم بجانبني كان له بالغ الأثر في تجاوزي للصعوبات وتحقيقي لهذا الإنجاز.

كما لا أنسى أصدقائي الأوفياء، الذين شاركوني الطريق بكل ما فيه من تحديات وطموحات، وكانوا مصدر دعم وتحفيز في كل محطة. لقد كانت صحبتكم نوراً في درب الإنجاز، ووقوفكم إلى جانبي زادني ثقة وعزيمة.

إليكم جميعاً أهلي، إخوتي، أصدقائي أهدي هذا النجاح، فبفضل دعمكم ومحبتكم واحتوائكم تحقق ما كنت أصبو إليه. فلكم مني كل الشكر والتقدير، ومهما قلت فلن أفيكم حقكم.

الأستاذ: عشوش رائد

## شكر وتقدير

الحمد لله أولاً وآخراً، ظاهراً وباطناً، الذي بنعمته تتم الصالحات، وبفضله يُنال التوفيق والسداد . نحمده سبحانه وتعالى حمداً طيباً مباركاً يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه، ونصلي ونسلم على من لا نبي بعده، نبينا محمد، وعلى آله وصحبه أجمعين .امثالاً لقول النبي ﷺ: " من لا يشكر الناس لا يشكر الله "، فإنه من الوفاء وردّ الجميل أن أُعبر عن خالص امتناني وعظيم شكري لكل من كان له دور في إنجاز هذا العمل العلمي.

أتقدم بأسمى آيات الشكر والعرفان إلى الأستاذ الدكتور ﴿بوخاري عمار﴾ المشرف الكريم، الذي كان نعم الأستاذ والموجه، لم يخل عليّ بوقته وجهده، وحرص على تقديم النصح والإرشاد في كل مراحل إعداد هذا البحث. فله مني كل التقدير، وأسأل الله أن يجزيه عني خير الجزاء، وأن يبارك له في علمه وعمره.

كما أتشرف بأن يكون ضمن لجنة المناقشة الدكتور ﴿عماري الربيع﴾ الذي أقدّر له قبوله مناقشة هذا البحث، فجزاه الله خيراً على جهوده المباركة، وملاحظاته العلمية القيمة التي ستثري هذا العمل. ولا يفوتني أن أتوجه بخالص الشكر والتقدير إلى الدكتوران ﴿علاي جمال وبن رزقة الحاج﴾ اللذان شرفاني بقبولهما مناقشة هذه الرسالة، راجياً أن أستفيد من علمهما وخبرتهما وتوجيهاتهما النيرة، وأسأل الله أن يجزيهما عني خير الجزاء.

وختاماً، أدعو الله أن يجعل هذا العمل خالصاً لوجهه الكريم، وأن ينفع به، إنه وليّ ذلك والقادر عليه.

## الملخص:

تمت دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والبصرية لمركب  $CdLiCl_3$  الذي ينتمي إلى عائلة البيروفسكايت. تم إجراء الحسابات باستخدام طريق الامواج المستوية المزادة مع الكمون الزائف في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) مع الاعتماد على تقريب التدرج المعمم GGA. أشارت النتائج أن المركب المدروس مستقر ضمن بنية مكعبة غير مثالية مما يدل على ثباته الهيكلي، مع وجود توافق بين نتائج البحث والنتائج النظرية، وأشارت حسابات بنية النطاق الإلكتروني وكثافة الحالات أن  $CdLiCl_3$  يتمتع بتداخل بين النطاقات، ما يصنفه كمادة ناقلة ذو فجوة طاقة سالبة. كما بيّنت الدراسة الضوئية أن المركب يتمتع بمعامل إمتصاص قيمته:  $3 \times 10^5 cm^{-1}$ ، كما بلغ ثابت العزل الكهربائي 9.8 ومعامل الانكسار 3 eV، مما يشير إلى قدرة المركب على الإمتصاص في نطاق طيفي واسع يشمل المجال فوق البنفسجي. تشير الخصائص المدروسة إلى إمكانية استخدام المركب المدروس في التطبيقات الكهروضوئية والضوئية المتقدم.

## Summary:

In this study, the structural, electronic and optical properties of  $CdLiCl_3$ , a member of the perovskite family, were investigated using the augmented plane wave method with pseudopotentials, within the framework of density functional theory (DFT) employing the generalized gradient approximation (GGA). The results demonstrated that the compound is structurally stable in a non-ideal cubic phase, with strong agreement between theoretical predictions and computational outcomes. Electronic band structure and density of states analyses revealed interband overlap, classifying  $CdLiCl_3$  as a negative band gap material. Furthermore, optical calculations indicated a high absorption coefficient of  $3 \times 10^5 cm^{-1}$ , a dielectric constant of 9.8 and a refractive index of approximately 3 eV. These findings suggest that  $CdLiCl_3$  exhibits strong absorption across a broad spectral range, including the ultraviolet region. Collectively, these properties highlight the compound's potential for use in advanced optoelectronic and photovoltaic applications.

فهرس المحتويات

I.....	الإهداء
II.....	الشكر والتقدير
III.....	الملخص
III.....	Summary
IV.....	فهرس المحتويات
VIII.....	قائمة الأشكال
X.....	قائمة الجداول
1.....	مقدمة عامة
3.....	قائمة المراجع

الفصل الأول: أنصاف النواقل ومركبات البيروفسكايت

5.....	1.I. مقدمة
5.....	2.I. المعادن وأشباه المعادن
5.....	1. 2.I. تعريف المعادن
5.....	2. 2.I. تعريف أشباه المعادن
6.....	3. 2. I. طرق التمييز بين المعادن وأشباه المعادن
7.....	3.I. أنصاف النواقل
7.....	1. 3.I. تعريف
7.....	2. 3.I. أنواع أنصاف النواقل
7.....	1.2.3.I. أنصاف النواقل الذاتية (النقية)
8.....	2.2.3.I. أنصاف النواقل الغير ذاتية (المطعمة)
10.....	4.I. مركبات البيروفسكايت
10.....	1.4.I. تعريف مركبات البيروفسكايت

11.....	2.4.I البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت
12.....	3.4.I أنواع بنية البيروفسكايت
12.....	1.3.4.I البيروفسكايت البسيط
12.....	2.3.4.I البيروفسكايت المعقد
13.....	4.4.I شروط استقرار البيروفسكايت
13.....	1.4.4.I عامل التسامح t
14.....	2.4.4.I أيونية الروابط
15.....	5.4.I تطبيقات البيروفسكايت
15.....	1.5.4.I الإلكترونيات
15.....	2.5.4.I الخلايا الشمسية
15.....	3.5.4.I تخزين الطاقة والبطاريات
15.....	4.5.4.I التطبيقات المغناطيسية
16.....	6.4.I أهمية البيروفسكايت
17.....	قائمة المراجع

## الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة، الأمواج المستوية و الكمون الزائف

20.....	1.II مقدمة
20.....	2.II معادلة شرودنجر للبلورة
22.....	3.II المستوى الأول: تقريب بورن - أوبنهايمر (الكاسم)
23.....	4.II المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT
23.....	1.4.II نظريتي هوهنبارغ وكوهن
24.....	2.4.II معادلات كوهن - شام
27.....	5.II المستوى الثالث: حلول معادلة كوهن - شام
27.....	6.II دالية تبادل-ارتباط
27.....	1.6.II تقريب كثافة الموضع LDA

28.....	2.6.II تقريب التدرج المعمم GGA
29.....	7.II طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف
29.....	1.7.II نظرية بلوخ والموجات المستوية
30.....	2.7.II طريقة الكمون الزائف
31.....	2.7.II 1 الكمونات الزائفة مع المعايير المحفوظة
32.....	8.II توليد كمون زائف ذري
34.....	9.II تفاصيل الحساب
34.....	1.9.II برنامج CASTEP
35.....	قائمة المراجع

### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

38.....	1.III مقدمة
38.....	2.III الطريقة الحسابية
39.....	3.III دراسة الخواص البنيوية
41.....	4.III دراسة الخواص الإلكترونية
42.....	1.4.III عصابات الطاقة
43.....	2.4.III كثافة الحالة الكلية والجزئية
45.....	5.III دراسة الخواص الضوئية
45.....	1.5.III دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$
47.....	2.5.III قرينة الانكسار $N(\omega)$ ومعامل الخمود $K(\omega)$
48.....	3.5.III طيف الانعكاس $R\omega$
49.....	4.5.III معامل الإمتصاص $\alpha\omega$
50.....	5.5.III دالة ضياع الطاقة الإلكترونية $L\omega$
51.....	6.5.III الناقلية الكهربائية $\sigma\omega$
53.....	قائمة المراجع

55.....	خاتمة عامة
57.....	الملخص

الصفحة	العنوان	الشكل
09	نصف ناقل مطعم نوع p.	الشكل 1.I
09	نصف ناقل مطعم نوع n.	الشكل 2.I
10	مركب بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم.	الشكل 3.I
11	البنية المثالية للبيروفسكايت $ABX_3$ و التي تشكل شبكة من ثماني الوجوه $(BX_6)$ .	الشكل 4.I
12	الشكل البلوري للبيروفسكايت حال تغيير المرجع: (a) الكاتيون A في المبدأ ، (b) الكاتيون B في المبدأ.	الشكل 5.I
14	اتجاهات التشوه الناتجة عن إزاحة الأيون B داخل ثماني الأوجه.	الشكل 6.I
26	مخطط انسيابي للحل التكراري لمعادلات كون-شام.	الشكل 1.II
33	طريقة توليد الكمون الزائف	الشكل 2.II
39	البنية البلورية لمركب $CdLiCl_3$ .	الشكل 1.III
40	منحنى تغيرات الطاقة الكلية مقابل الحجم للمركب $CdLiCl_3$ .	الشكل 2.III
34	بنية عصابات الطاقة للمركب $CdLiCl_3$ .	الشكل 3.III
44	كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب $CdLiCl_3$ .	الشكل 4.III
46	أطياف الجزء الحقيقي لدالة السماحية $\epsilon_1(\omega)$ للمركب $CdLiCl_3$ .	الشكل 5.III
47	أطياف الجزء التخيلي لدالة السماحية $\epsilon_2(\omega)$ للمركب $CdLiCl_3$ .	الشكل 6.III
48	معامل الانكسار المعقد لمركب البيروفسكايت $CdLiCl_3$ .	الشكل 7.III
49	طيف الانعكاس لمركب البيروفسكايت $CdLiCl_3$ .	الشكل 8.III
50	معامل الامتصاص لمركب البيروفسكايت $CdLiCl_3$ .	الشكل 9.III

51	دالة ضياع الطاقة الإلكترونية لمركب البيروفسكايت $\text{CdLiCl}_3$ .	الشكل 10.III
52	الناقلية الكهربائية $\sigma(\omega)$ للمركب $\text{CdLiCl}_3$ .	الشكل 11.III

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
06	مقارنة بين الخصائص المختلفة للمعادن وأشباه المعادن.	الجدول 1.I
38	جدول يوضح شروط التقارب.	الجدول 1.III
41	مقارنة بين القيم البنيوية المحسوبة للمركب $CdLiCl_3$ ودراسات أخرى.	الجدول 2.III
43	مقارنة بين النتائج المتحصل عليها مع النتائج الخاصة بدراسة سابقة.	الجدول 3.III

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

علم المواد هو أحد الفروع الأساسية في العلوم التطبيقية، حيث يركز على دراسة تركيب وخصائص المواد بمختلف أنواعها مثل المعادن، السيراميك، البوليمرات، المواد المركبة، النانوية والبيولوجية، بهدف تصميمها وتطويرها لتحقيق خصائص محددة تناسب التطبيقات التكنولوجية والصناعية. يعتمد هذا العلم على المفاهيم الأساسية في الفيزياء والكيمياء، حيث يدرس البنية الذرية والجزيئية للمواد، إضافة إلى تحليل تراكيبها البلورية وبنيتها المجهرية، مع التركيز على خصائصها الميكانيكية، الحرارية، الكهربائية، المغناطيسية، البصرية، الكيميائية، بالإضافة إلى سلوكها في ظل تغيرات الضغط ودرجة الحرارة [1]. شهد هذا المجال تطوراً كبيراً في العقود الأخيرة بفضل التقدم في تقنيات التحليل والمحاكاة الحاسوبية [2].

من بين المواد التي لاقت اهتماماً متزايداً في الأبحاث الحديثة، المواد البيروفسكايتية، التي تمتاز بخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة، مما جعلها مرشحة لمجموعة واسعة من التطبيقات التكنولوجية. تعرف مركبات البيروفسكايت بكونها مواد بلورية غير عضوية، وسميت بهذا الاسم تكريمًا للعالم الروسي ليف بيروفسكي. الصيغة الكيميائية الأكثر شيوعاً لهذه المركبات هي  $ABX_3$ ، حيث يمثل: A كاتيوناً، B كاتيوناً معدنياً و X ذرة أكسجين. مع ذلك فإن أكاسيد البيروفسكايت لا تظهر دائماً خصائص شبيهة موصلية مثالية للاستخدام في التطبيقات الكهروضوئية، مما دفع الباحثين إلى البحث عن بدائل أكثر كفاءة، مثل هاليد البيروفسكايت، حيث يتم استبدال الأكسجين بذرات هالوجينية مثل (Cl و Br و F) مما يكسبها خصائص إلكترونية مميزة تجعلها مثالية للخلايا الشمسية والأجهزة الكهروضوئية. يعود إكتشاف هذه المركبات إلى أواخر القرن التاسع عشر، حيث تم تصنيع مركب  $CsPbX_3$  من خلال تفاعل هاليدات الرصاص مع السيزيوم [3]. وفي عام 1957، أثبت الباحث مولر (Moller) أن  $CsPbCl_3$  و  $CsPbBr_3$  تمتلكان بنية بيروفسكايتية [4]. وفي عام 1995، نجح دايفيد ميتزر (David Mitzer) في تطوير مركبات هاليد البيروفسكايت باستخدام كاتيونات عضوية.

في دراسة حديثة، استخدم كل من غوميز بيرالتا وبوخيمي (Gómez-Peralta and Bokhimi) [5] الشبكات العصبية الاصطناعية (ANN) [6] لتوقع خصائص مجموعة من بيروفسكايت الهاليد، من بينها مركبات  $CdLiX_3$ ، حيث تمثل X كلاً من Cl ، F وقد تبين أن هذه المركبات من المتوقع أن تتبلور ضمن البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت، ذات المجموعة الفضائية ال  $Pm\bar{3}m$  (رقم في الجداول البلورية 221). تحتوي الخلية الأولية على وحدة صيغة واحدة ( $Z=1$ ) مع توزيع الذرات في مواقع ويكوف (Wyckoff) كما يلي:  $Cd = 1a(0,0,0)$ ،  $Li = 1b(1/2, 1/2, 1/2)$  و  $X = 3c(1/2, 1/2, 0)$ . القيم المتوقعة لثابت

الشبكة البلورية هي:  $4.58 \text{ \AA}$  لمركب  $\text{CdLiCl}_3$ ، في حين تبلغ الفجوة الطاقوية  $0.06 \text{ eV}$  - لنفس المركب  $\text{CdLiCl}_3$ . حتى الآن، لم يتم تصنيع هذا المركب أو دراسته تجريبياً.

توجد أيضاً أنواع أخرى من المواد تتمثل في المواد الصلبة التي تعتبر من الركائز الأساسية في مجالات الفيزياء والكيمياء وعلوم المواد، ومن بين هذه المواد تبرز المعادن وأشباه المعادن، المعادن (Metals) هي عناصر أو مركبات تتميز بقدرتها العالية على توصيل الكهرباء والحرارة ولمعانها المميز. تعود هذه الخصائص إلى طبيعة الرابطة المعدنية التي تسمح للإلكترونات الحرة بالحركة داخل البنية البلورية [7]. في المقابل، أشباه المعادن (Semi-metals) تمتلك خصائص تقع بين خصائص المعادن واللافلزات، إذ يمكن لبعضها أن توصل الكهرباء تحت ظروف معينة مثل إرتفاع الحرارة، مما يجعلها مفيدة جداً في الصناعات الإلكترونية، خاصة في تصنيع أنصاف النواقل [8]، من أشهر الأمثلة على أشباه المعادن مثل: السيليكون والزرنيخ. للتمييز بين المعادن وأشباه المعادن يتم الاعتماد على خصائص فيزيائية وكيميائية مثل التوصيلية الكهربائية، طبيعة الروابط والبنية البلورية، فالمعادن عادة ما تمتلك بنية بلورية منظمة وثابتة، بينما أشباه المعادن قد تتبنى تراكيب أكثر تعقيداً أو مرونة [9]، من الأمثلة البارزة على المركبات ذات البنية المكعبة أكسيد الإندسيوم القصديري (ITO) وكبريتيد البسموث [10].

يتضح مما سبق أن هناك عدداً من الخواص الفيزيائية لهذه المركبات مثل الخواص الإلكترونية، لم تدرس بالتفصيل المطلوب كما أن هناك خواص فيزيائية أخرى، مثل الخواص الضوئية لم تدرس مطلقاً رغم أهمية معرفتها من أجل التطبيقات التكنولوجية. تحتوي هذه المذكرة، إضافة إلى المقدمة العامة والخاتمة، على ثلاثة فصول:

❖ الفصل الأول: دراسة نظرية لأنصاف النواقل ومواد البيروفسكايت.

❖ الفصل الثاني: دراسة مبادئ نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها، تقريب كثافة الموضع LDA، تقريب التدرج المعمم GGA و طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب، التي تركز على DFT والمدمجة في برنامج (CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package code).

❖ الفصل الثالث: النتائج الحسابية (المحسوبة باستعمال الطريقة المذكورة في الفصل الثاني) ومناقشتها مناقشة علمية، بالإضافة إلى مقارنتها مع الدراسات النظرية المتوفرة في المنشورات العلمية، ندرس خواص البنية البلورية للمركب. ونناقش النتائج الحسابية للخواص الإلكترونية لهذه المركبات. وكذلك ندرس الخواص الضوئية دراسة مفصلة. وفي النهاية نختم بخلاصة عامة والتي تلخص أهم النتائج المتحصل عليها في هذا البحث.

## قائمة المراجع

- [1] Gilmore, Charles,(2014). Materials science and engineering properties. Book Cengage Learning, USA.
- [2] Callister, William.D, David G. Rethwisch. (2007). Materials science and engineering: an introduction. New York, John wiley. Sons, pp. 665-715
- [3] Chen, G. Dai, C. Ma, C, (2014). International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-14), Atlantis Press, pp. 746-749
- [4] Igbari, F. Wang, Z. K. Liao, L.S. (2019). Advanced Energy Materials ,9, p. .1803150.
- [5] Gómez-Peralta, J I. and Bokhimi, X. (2021). Mater. Chem. Phys. 267 124710.
- [6] Gómez-Peralta, J I. and Bokhimi, X. (2020). J. Solid State Chem. 285 121253.
- [7] Callister, W.D,& Rethwisch, D.G.(2018).Materials Science and Engineering: An Introduction (10th ed.). Wiley.
- [8] Ashby, M, Shercliff, H.& Cebon, D. (2007). Materials, Engineering, Science, Processing and Design. Butterworth-Heinemann.
- [9] عبد الله بن محمد بن عبد الله العبد الكريم. (2012). علم المواد (الطبعة الثانية). دار الخريجي للنشر والتوزيع.
- [10] Waseda, Y.& Matsubara, E. (2011). X-ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems. Springer.

**الفصل الأول:**

**أنصاف النواقل ومركبات**

**البيروفسكايت**

## 1.I. مقدمة

في هذا الفصل سيتم التطرق إلى ثلاث أقسام أساسية في إطار البحث: المعادن وأشباه المعادن بالإضافة إلى أنصاف النواقل ومركبات البيروفسكايت، في القسم الأول: سيتم استعراض المفاهيم الأساسية المتعلقة بالمعادن وأشباه المعادن، خصائصها وكيفية التمييز بينها. أما القسم الثاني: فسنتعرف فيه على أنصاف النواقل، بدءاً من تعريفها وأنواعها، وصولاً إلى أهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي تميزها عن المواد الأخرى. أما القسم الثالث: فسيخصص لدراسة مركبات البيروفسكايت، حيث سيتم تحليل بنيتها البلورية، تصنيفاتها، شروط استقرارها، بالإضافة إلى استخداماتها وأهميتها في التطبيقات العلمية والصناعية.

## 2.I. المعادن وأشباه المعادن:

## 1. 2.I. تعريف المعادن:

المعادن هي عناصر كيميائية غالباً ما تكون صلبة في درجة حرارة الغرفة وتتميز بخصائص فيزيائية مثل: التوصيل العالي للكهرباء والحرارة، البريق المعدني، القابلية للطرق والسحب والتشكيل، كثافة مرتفعة نسبياً. تنشأ هذه الخصائص نظراً لطبيعة الروابط المعدنية بين الذرات، حيث تتحرك الإلكترونات بحرية في شبكة بلورية منتظمة، مما يفسر قدرتها على توصيل الكهرباء والحرارة [1] مثل: الحديد، النحاس وتستخدم في: الإنشاءات والبنية التحتية (الحديد والصلب)، الصناعات الكهربائية (النحاس في الأسلاك)، المجوهرات (الذهب والفضة).

## 2. 2.I. تعريف أشباه المعادن:

تُعرف أشباه المعادن أحياناً باسم "أشباه الفلزات"، هي عناصر تظهر خواصاً وسطية بين المعادن واللافلزات. من الناحية البنوية تمتلك أشباه المعادن تركيباً بلورياً وقدرات توصيلية، إلا أن هذه التوصيلية عادة ما تكون أقل من المعادن وتزداد مع ارتفاع درجة الحرارة بعكس المعادن [2] مثل: السليكون (Si) الزرنيخ (As)، وتستخدم في: صناعة أنصاف النواقل (السليكون والجرمانيوم)، الخلايا الشمسية، أجهزة الاستشعار الدقيقة والتقنيات النانوية وتلعب أشباه المعادن دوراً حاسماً في تطوير التكنولوجيا الحديثة، خصوصاً في صناعة الإلكترونيات الدقيقة، وتمتلك خصائص معينة نذكر منها: توصيل كهربائي محدود أو متوسط، هشّة وقابلة للكسر، سلوك كيميائي مزدوج.

يمكننا أن نقارن بين الخصائص المختلفة للمعادن وأشباه المعادن في الجدول التالي [3].

الجدول (1.I) مقارنة بين الخصائص المختلفة للمعادن وأشباه المعادن.

الخاصية	المعادن	أشباه المعادن
التوصيل الكهربائي	عالي جدا	متوسط أو متغير
البنية البلورية	منتظمة ومعنوية	بلورية ولكن أقل انتظامًا
القابلية للتشكيل	عالية (مرنة)	منخفضة (هشة)
المظهر الخارجي	بريق معدني واضح	بريق معدني قليل أو باهت
التفاعلية الكيميائية	تفقد إلكترونات بسهولة	سلوك مزدوج

### I. 2. 3. طرق التمييز بين المعادن وأشباه المعادن:

تستخدم هذه الطرق في المختبرات الصناعية والأكاديمية للتمييز الدقيق بين المواد، لا سيما في التصميمات المتقدمة للمواد [1] ، نذكر منها:

- ❖ الاختبارات الفيزيائية : مثل اختبار التوصيلية ودرجة القساوة.
- ❖ التحليل الطيفي : لدراسة التركيب الإلكتروني والبنية الذرية.
- ❖ التجارب الكيميائية : لملاحظة السلوك التفاعلي مع الأحماض أو القواعد.
- ❖ الاختبارات الميكانيكية : لقياس القابلية للكسر أو التمدد.

### 3.I. أنصاف النواقل:

#### 1. 3.I. تعريف:

تصنف بعض المواد تحت مسمى أنصاف النواقل (Semiconductors - S.C) بناءً على موصليتها الكهربائية، والتي تقع في نطاق متوسط بين الموصلات والعوازل. ويعود هذا التباين في الموصلية إلى عدة عوامل فيزيائية، أبرزها درجة الحرارة، التعرض للإضاءة، وجود الشوائب، سواء كانت على شكل منشطات (Dopants) أو عيوب شبكية (Lattice Defects) [4]. تتضمن أنصاف النواقل عناصر المجموعة الرابعة في الجدول الدوري لمندليف، مثل الجرمانيوم (Ge)، بالإضافة إلى ذلك تشمل المركبات الثنائية الناتجة عن دمج عناصر من أعمدة مختلفة مثل:

- عند دمج عنصر من المجموعة الثالثة (III) مع عنصر من المجموعة الخامسة (V)، يتشكل مركب ثنائي من نوع (III-V) مثل: GaAs و InP [5 - 6].
- عند اتحاد عنصر من المجموعة الثانية (II) مع عنصر من المجموعة السادسة (VI) يتكون مركب ثنائي من نوع (II-VI) مثل: ZnS و CdTe [7 - 8].
- بالإضافة إلى المركبات الثلاثية والرابعة، التي تستخدم في التطبيقات الإلكترونية والبصرية المتقدمة.

#### 2. 3.I. أنواع أنصاف النواقل:

##### 1.2.3.I. أنصاف النواقل الذاتية (النقية):

تعرف أنصاف النواقل الذاتية بأنها المواد التي تكون نقية تمامًا، أي خالية من الشوائب الكيميائية أو العيوب الهيكلية، حيث تعتمد خصائصها الكهربائية فقط على بنيتها البلورية الداخلية. عند درجة حرارة الصفر المطلق (0K)، تعمل أنصاف النواقل الذاتية كمواد عازلة، نظرًا لعدم توفر طاقة كافية لتحرير الإلكترونات. ومع ارتفاع درجة الحرارة، يحدث تأين حراري يؤدي إلى كسر الروابط التساهمية، مما ينتج عنه تحرير إلكترونات تتحرك بحرية عبر الشبكة البلورية تاركة خلفها ثقبًا إلكتروني [9].

نتيجة لهذا التأين، يتم إنتاج عدد متساوٍ من الإلكترونات والثقوب، مما يعني أن تركيز الإلكترونات  $n_i$  يكون مساويًا دائمًا لتركيز الثقوب  $p_i$  كما هو موضح في المعادلة التالية [10]:

$$n_i = p_i \quad (1-I)$$

في أنصاف النواقل الذاتية، يكون مستوى فيرمي (Fermi Level) عند منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند درجة حرارة الصفر المطلق (0K) ، مما يعكس التوزيع المتساوي لحاملات الشحنة بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل. يتم تحديد موقع مستوى فيرمي رياضياً باستخدام المعادلة التالية:

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (2-1)$$

بحيث:

$E_f$  : طاقة مستوى فيرمي.

$E_c$  : طاقة حزمة الطاقة.

$E_v$  : طاقة حزمة التكافؤ.

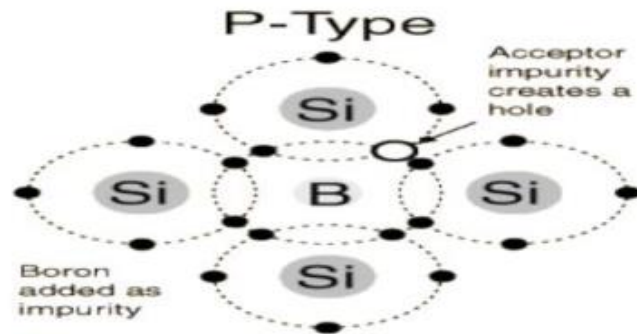
يوضح هذا الموقع المتناظر لمستوى فيرمي أن عدد الإلكترونات في نطاق التوصيل يساوي عدد الفجوات في نطاق التكافؤ في أنصاف النواقل الذاتية، ومع ارتفاع درجة الحرارة يبدأ مستوى فيرمي في الانزياح قليلاً بسبب التأثيرات الحرارية على توزيع حاملات الشحنة.

### I.2.2.3. أنصاف النواقل الغير ذاتية (المطعمة):

يؤدي إدخال شوائب محددة في مادة شبه موصلة نقية إلى تغيير عدد ناقلات الشحنة الحرة داخلها. ونتيجة لذلك يُطلق على هذه المواد اسم أنصاف النواقل المطعمة. وهي عبارة عن أشباه موصلات نقية تمت معالجتها بإضافة شوائب تمنحها خصائص كهربائية محسنة تجعلها مناسبة لمختلف التطبيقات الإلكترونية، مثل: الثنائيات (Diodes) الترانزستورات (Transistors) الدوائر المتكاملة وتنقسم إلى نوعين رئيسيين [11]:

#### ❖ شبه ناقل من النوع p:

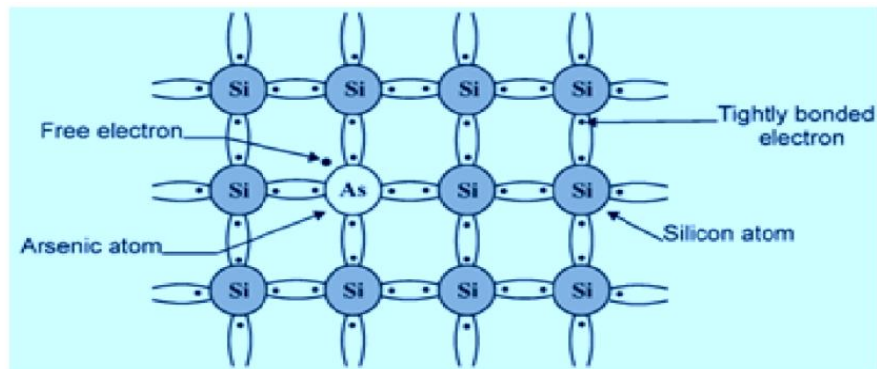
في هذا النوع تكون الفجوات هي حاملات الشحنة الأغلبية بينما تكون الإلكترونات هي حاملات الشحنة الأقلية، يتم تطعيم المادة النقية بشوائب ثلاثية التكافؤ تُعرف باسم الشوائب المستقبلية مثل البورون (B)، الألمنيوم (Al) أو الغاليوم (Ga) على سبيل المثال: عند تطعيم السيليكون (Si) بعنصر البورون فإنه يستقبل إلكترونات من السيليكون مما يترك فجوات إضافية تُسهم في التوصيل الكهربائي [12].



الشكل (1. I): نصف ناقل مطعم نوع p.

❖ شبه ناقل من النوع n:

في هذا النوع تكون الإلكترونات هي حاملات الشحنة الأغلبية بينما تكون الفجوات هي حاملات الشحنة الأقلية، يتم تطعيم المادة النقية بشوائب خماسية التكافؤ تُعرف باسم الشوائب المانحة مثل الزرنيخ (As)، الفوسفور (P) أو الأنتيمون (Sb) على سبيل المثال عند تطعيم السيليكون (Si) بعنصر الزرنيخ (As) فإنه يمنح إلكترونات إضافية إلى المادة مما يزيد من ناقليتها الكهربائية [13].



الشكل (2.I): نصف ناقل مطعم نوع n.

مستوى فيرمي في أنصاف النواقل المطعمة من النوع n ، يقترب من حزمة التوصيل بسبب زيادة تركيز الإلكترونات الحرة. في أنصاف النواقل من النوع p ، يقترب مستوى فيرمي من حزمة التكافؤ نتيجة لزيادة تركيز الفجوات.

## 4.I. مركبات البيروفسكايت :

## 1.4.I. تعريف مركبات البيروفسكايت:

تم استخدام اسم مركب البيروفسكايت للإشارة إلى هذه الفئة من المواد بعد ظهورها لأول مرة عام 1839 في جبال الأورال الروسية، حيث تم اكتشافها من قبل العالم الفيزيائي غوستاف روز. يتشارك هذا المركب في الصيغة الكيميائية العامة مع تيتانات الكالسيوم ( $\text{CaTiO}_3$ ) [14]، كما هو موضح في الشكل (3.I). وقد أطلق اسم البيروفسكايت تكريمًا لعالم المعادن الروسي ليف أليكسييفيتش فون بيروفسكي (1792-1856) تقديرًا لإسهاماته العلمية [15]. في عام 1926 تمكن غولدشميدت (Goldschmidt) من إنتاج أول مجموعة من مركبات البيروفسكايت الصناعية في جامعة أوصلو في النرويج [16]. تتبع مركبات البيروفسكايت الصيغة الكيميائية العامة  $\text{ABX}_3$  :

حيث:

- A: كاتيون أحادي أو ثنائي الشحنة (مثل السيزيوم Cs أو اللانثانوم La).
- B: كاتيون معدني صغير (مثل التيتانيوم Ti أو الرصاص Pb).
- X: أنيون، غالبًا أكسجين (O) أو هاليد (Cl, Br, I, F).



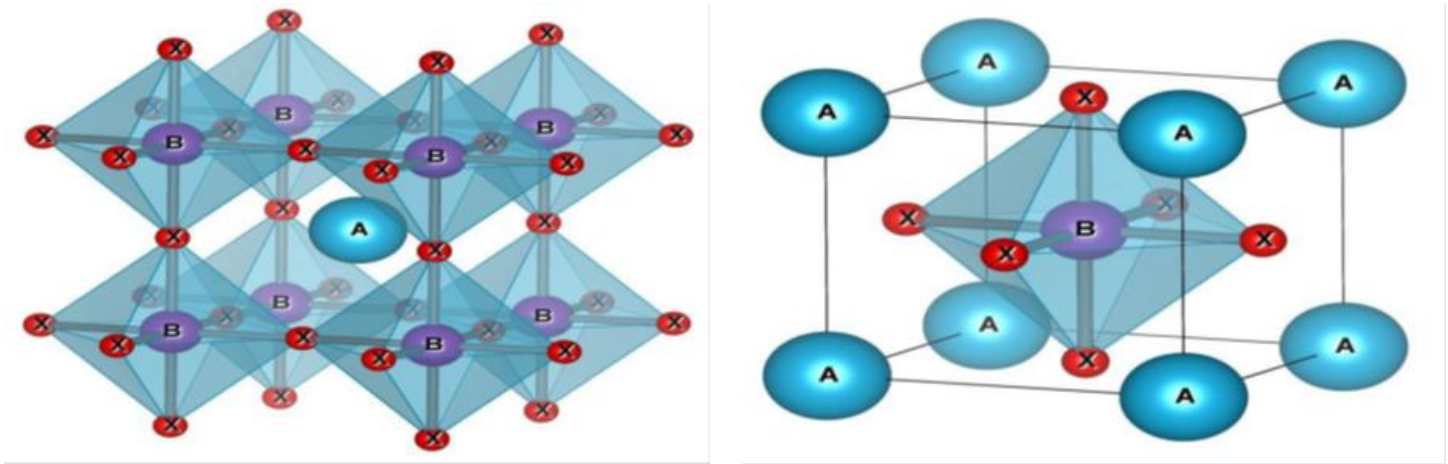
الشكل (3.I) : مركب بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم.

2.4.I. البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت:

تتميز مركبات البيروفسكايت المثالية ببنية مكعبة بسيطة تنتمي إلى المجموعة الفضائية  $Pm\bar{3}m$  رقم (221)، يتم وصف هذه البنية من خلال شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد تتكون من مجموعة من ثماني السطوح ( $BX_6$ )، حيث ترتبط هذه الوحدات ببعضها البعض عبر ذرات X [17] كما هو موضح في الشكل (2.I). في البنية البلورية لمركب  $ABX_3$  تتوزع الذرات كالتالي:

- ذرة A: تقع عند مركز الخلية البلورية.
- ذرات B: تشغل مواقع الشبكة البلورية.
- ذرات X: تشكل روابط مع ذرات B مما يؤدي إلى تكوين بنية ثماني الأوجه ( $BX_6$ ).

تحتوي الوحدة الأساسية لخلية البيروفسكايت البلورية على 5 ذرات، مرتبة بطريقة تجعلها متناظرة وذات استقرار بنيوي مميز مما يمنحها خصائص الكترونية وبصرية فريدة [18].



الشكل (4.I): يمثل البنية المثالية للبيروفسكايت  $ABX_3$  و التي تشكل شبكة من ثماني السطوح ( $BX_6$ ).

يمكن وصف البنية البلورية لمركب البيروفسكايت بطريقتين مختلفتين [19]، بناءً على تموضع الذرات في الشبكة البلورية أنظر الشكل (5.I):

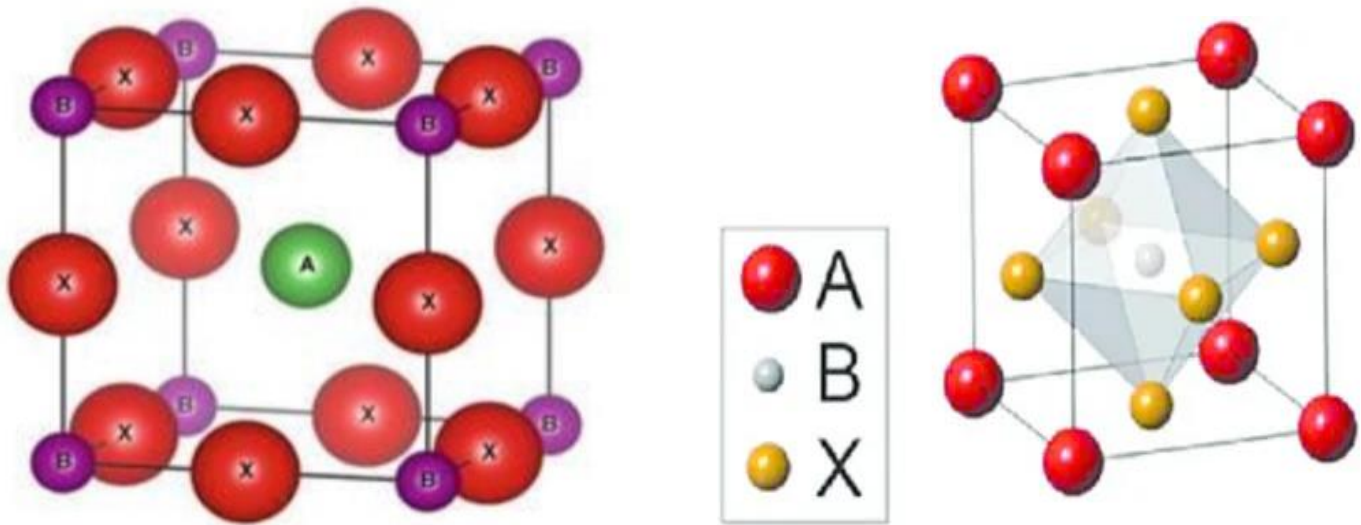
الوصف الأول:

- ذرات A تتواجد في الموضع ذو الإحداثيات (0, 0, 0).
- ذرات B تحتل مركز المكعب في الإحداثيات (1/2, 1/2, 1/2).

- ذرات x (الأكسجين أو الهالوجين) تتموضع في منتصف الأوجه، الإحداثيات (0, 1/2, 1/2). هذا الترتيب يُظهر البنية البلورية التقليدية لمركبات  $ABX_3$ .

الوصف الثاني (بعد تحريك الأصل):

- يتم تحريك ذرات x للأصل بمقدار (1/2, 1/2, 1/2)، مما يؤدي إلى تبادل المواقع بين الذرتين A وB.
- تصبح A في الموقع (1/2, 1/2, 1/2)، بينما تنتقل إلى الموقع (0,0,0).
- أما ذرات x ، فتشغل المواقع (0, 0, 1/2) في منتصف الأضلاع.



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

### 3.4.I. أنواع بنية البيروفسكايت:

هناك نوعان رئيسيان من مركبات البيروفسكايت [20]:

**1.3.4.I. البيروفسكايت البسيط:** وهو النوع الذي تشغل مواقع الكاتيونات فيه نوعًا واحدًا فقط من

الكاتيونات من الأمثلة على ذلك: مركب  $CaTiO_3$  ، مركب  $KMgF_3$  ، مركب  $CsPbI_3$  .

**2.3.4.I. البيروفسكايت المعقد:** في هذا النوع تُشغل المواقع (سواءً موقع A أو موقع B) بأنواع مختلفة

من الكاتيونات، مما يؤدي إلى تكوين مركبات ذات تركيبات أكثر تعقيدًا على سبيل المثال

$PbMg_xNb_yO_3, CsPb_xSn_yI_3$  حيث :  $X+Y=1$ .

#### 4.4.I. شروط استقرار البيروفسكايت:

يعتمد استقرار البنية البلورية للبيروفسكايت بشكل رئيسي على عاملين أساسيين:

##### 1.4.4.I. عامل التسامح $t$ :

يعد عامل التحمل (عامل التسامح  $t$ ) أحد المعايير الأساسية المستخدمة في تقييم استقرار البنية البلورية وتشوهها [21] بحيث: يعرف بأنه مقياس للانحراف عن البنية المكعبة المثالية لمركب البيروفسكايت. تمت صياغة هذا المفهوم من قبل غولدشميت (Goldschmidt)، هو مؤسس علم الكيمياء البلورية، بهدف وصف بنية البيروفسكايت من خلال تحليل التوازن بين الكاتيونات A-X و B-X في البنية المكعبة البسيطة:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (3-I)$$

بحيث:

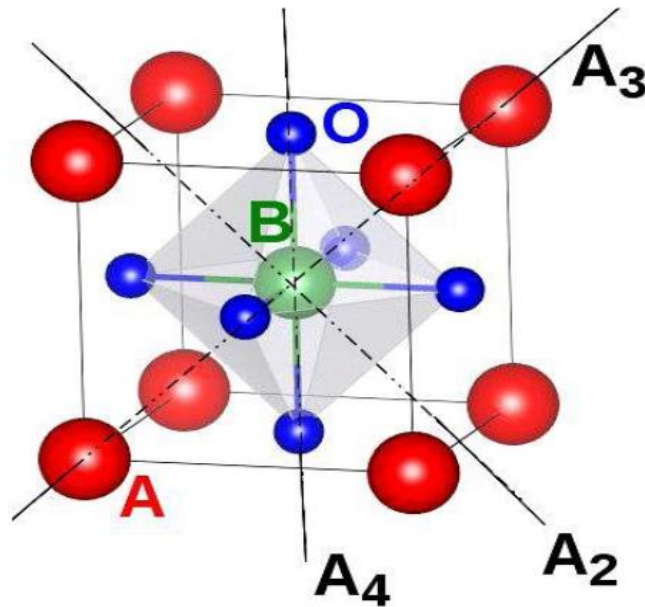
تمثل  $r_A$  و  $r_B$  و  $r_X$  على التوالي أنصاف الأقطار الأيونية للأيونات A، B والأكسجين. يعبر عامل التسامح  $t$  عن التوازن بين أطوال الروابط A-X و B-X، كما يوفر معلومات حول التشوهات التي قد تتعرض لها البنية [21] مثل: التشوه البنيوي، الدوران، انحراف أو ميل ثماني الأوجه ( $BX_6$ )، تشوه المضلع التناسقي للأيون A، والتي ترتبط بظواهر مثل التمدد الحراري وقابلية انضغاط الروابط.

علاقة قيمة  $t$  بالبنية البلورية للبيروفسكايت [22]:

- $t=1$ : تكون البنية مكعبة.
- $t>1$ : تؤدي إلى بنية سداسية مثل:  $\text{NaNbO}_3$ ،  $\text{BaTiO}_3$ .
- $0,95 < t < 1$ : تحافظ على بنية مكعبة مثل:  $\text{BaZrO}_3$ .
- $0,90 < t < 0,95$ : تؤدي إلى بنية معينة (rhombohedral distortion) مثل:  $\text{RbTaO}_3$ .
- $0,80 < t < 0,90$ : تؤدي إلى تشوه معيني قائم (orthorhombic) مثل:  $\text{PbTiO}_3$ ،  $\text{GdFeO}_3$ .

يبدو أن هذه التشوهات ناتجة عن تغير في بنية ثماني الأوجه للأكسجين مع إزاحة لأيون B عن مركزه والتي تحدث وفق اتجاهات محددة يفرضها التناظر البلوري للنظام البلوري الجديد الشكل (6.I). وهذه الاتجاهات هي كما يلي:

- المحاور الثلاثية من الرتبة 4 ( $A_4$ ) في الطور الرباعي.
- المحاور السداسية من الرتبة 2 ( $A_2$ ) في الطور المعيني القائم O.
- المحاور الرباعية من الرتبة 3 ( $A_3$ ) في الطور المعيني (Rhombohedral).



الشكل (6.I): اتجاهات التشوه الناتجة عن إزاحة الأيون B داخل ثماني الأوجه.

يبدو أن إزاحة الأيونات B تعزى بشكل أساسي إلى طبيعة الروابط B-X داخل ثماني الأوجه للأكسجين.

#### 2.4.4.I. أيونية الروابط :

يعد الطابع الأيوني للرابطة الأيونية الموجبة عاملاً أساسياً في تحديد معيار استقرار بنية البيروفسكايت. وفقاً لمقياس بولينغ [23] يتم تحديد طبيعة البيروفسكايت من النوع  $ABX_3$  من خلال حساب فرق الكهروسلبية بين الأيونات المكونة للبنية والذي يُستنتج استناداً إلى التغير في الجهد الكهربائي وفقاً للمعادلة التالية:

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

بحيث:  $X_{A-X}$  و  $X_{B-X}$  هي الاختلافات في الكهروسلبية بين الكاتيونات A، B والأنيون X المجاور لهما. هيكل البيروفسكايت يكون أكثر استقرارا عندما يكون للروابط المعنية طابع أيوني قوي [24].

#### 5.4.I. تطبيقات البيروفسكايت:

تعرف مركبات البيروفسكايت بتنوع هياكلها البلورية مما يؤدي إلى تنوع خصائصها الفيزيائية والكيميائية، الأمر الذي يجعلها ذات أهمية كبيرة في التطبيقات التكنولوجية الحديثة، فهي تتمتع بخصائص كهربائية، ضوئية، مغناطيسية وحرارية متميزة، مما يجعلها موادًا مثالية لاستخدامها في الإلكترونيات، الطاقة الشمسية، أجهزة الاستشعار وذاكرات التخزين.

#### 1.5.4.I. الإلكترونيات:

يستخدم البيروفسكايت على نطاق واسع في مجال الإلكترونيات وخاصة في صناعة الترانزستورات والدوائر الإلكترونية، نظرًا لخصائصها الإلكترونية الفريدة. يتميز هذا المركب بقدرته العالية على تحمل الجهد الكهربائي المرتفع وقدرته على العمل في درجات حرارة منخفضة، مما يجعله خيارًا مثاليًا للاستخدام في الدوائر الإلكترونية المتقدمة [25].

#### 2.5.4.I. الخلايا الشمسية:

تستخدم الخلايا الشمسية البيروفسكايتية كمصدر واعد للطاقة المتجددة بسبب كفاءتها العالية في تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء ومن أبرز مزايا مواد البيروفسكايت أنها قابلة للتصنيع باستخدام طرق بسيطة وبتكلفة منخفضة، إضافةً إلى مرونتها العالية وإمكانية تعديلها لتناسب مع مجموعة واسعة من التطبيقات، مما يعزز استخدامها في مجالات متعددة الطاقة المستدامة [26].

#### 3.5.4.I. تخزين الطاقة والبطاريات :

يستخدم البيروفسكايت في أنظمة تخزين الطاقة نظرًا لأدائه العالي واستجابته السريعة لعمليات الشحن والتفريغ، بالإضافة إلى قدرته الكبيرة على تخزين كميات كبيرة من الطاقة وتشمل التطبيقات الحالية للبطاريات البيروفسكايتية بطاريات الليثيوم، بطاريات النيكل، وبطاريات الرصاص الحمضية مثل مركب  $SrVO_3$  الذي يتميز بموصلية كهربائية عالية، مما يجعله مناسبًا لأنظمة تخزين الطاقة [27].

#### 4.5.4.I. التطبيقات المغناطيسية :

تستخدم بعض مركبات البيروفسكايت في الذاكرة المغناطيسية وأجهزة الحوسبة الكمومية نظرًا لخواصها والإمكانات المثيرة التي تقدمها لتعزيز أداء الكيوبتات [28]. كما تستخدم في تصنيع المستشعرات المغناطيسية التي تعتمد على مقاومة الدوران المغناطيسي [29]، مما يجعلها مثالية للأنظمة المتقدمة في مجالات الاتصالات والذكاء الاصطناعي [30].

## 6.4.I. أهمية البيروفسكايت :

تعد مركبات البيروفسكايت من المواد التي حظيت باهتمام واسع في الأبحاث العلمية نظرًا لخصائصها الفريدة والمتنوعة، فقد تم دراسة العديد من أكاسيد البيروفسكايت بسبب ميزاتها المثيرة، مثل الموصلية الفائقة [31]، الخصائص الفيروكهربائية [32]، العزل الكهربائي [33] والموصلية الإلكترونية. هذه الخصائص تجعلها ذات أهمية كبيرة في مجالات متعددة مثل الإلكترونيات، الخزفيات، المواد الحرارية، علوم المواد، الفيزياء الفلكية، بالإضافة إلى تطبيقاتها المحتملة في مفاعلات الانشطار والانصهار النووي.

## قائمة المراجع

- [1] Shackelford, J. F. (2015). Introduction to Materials Science for Engineers. Pearson.
- [2] Greenwood, N.N. & Earnshaw, A.(2012). Chemistry of the Elements. Elsevier.
- [3] Callister ,W.D.(2018).Materials Science and Engineering, An Introduction .Wile.
- [4] Tinjoux, F. (2003). Mécanismes de formation des boîtes quantiques semi-conductrices, Application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble.
- [5] Bouarissa, N. (2000). Materials Chemistry and Physics, 65, 107.
- [6] Bouarissa, N. (2002). Physica Status Solidi B, 231, 391.
- [7] Hannachi, L. & Bouarissa, N. (2009). Physica B, 404, 3650
- [8] Saib ,S. Bouarissa, N. Rodriguez-Hernández, P. Munoz, A. Eur. (2010). Phys. J. B 73-185
- [9] Kittel, C. (1984). « Physique de l'état solide », Ed. Dunod Université, 5ème édition, 107,817-820
- [10] Doral, A. N. (1992)."Semi-conducteur Physiques and devises", Irwin, USA.
- [11] Beiser, A. (1979). « Physique Appliquée : Cours et Problèmes ». Mc GrawHill, Series Schaum
- [12] Nave, C.R.(n.).(2025). Doping of semiconductors. Hyper Physics. Georgia State, University Retrieved, March19, from.  
<http://hyperphysics.phyastr.gsu.edu/hbase/solids/dope.html>
- [13] Sze, S. M, & Ng, K. K. (2006). Physics of Semiconductor Devices (3rd ed.). Wiley-Interscience.
- [14] Wenk, Hans-Rudolf; Bulakh, Andrei (2004). Minerals: Their Constitution and Origin. New York, NY: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-52958-7.
- [15] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," Materials Research. Vol. 13. (2010). 385-394.
- [16] أحمد كلزية، منار حسن وعال أمير الخوجة،(2020).اصطناع ودراسة الخواص الفيزيائية للبيروفسكيت ( $Co_{1-x}/(Sr_{2-x}/Gd_x)Cu_y$ ) المنتمي الى سلسلة رادلسدين ويوبير، مجلة جامعة تشرين العلوم الإسلامية، المجلد 42، العدد (2)، ص (97).
- [17] Chenine, D.(2019). Etude Ab inition des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamique et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn badis. Mostaganem,

- [18] Soukiassian, A, et al. (2008). Journal of Materials Research, 23.
- [19] Boumala, F. (2019). *Élaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé  $\text{La}_{0.7}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$*  (Mémoire de Master, Université M.S.B. Jijel).
- [20] Kao, W. H., Haberichter, S. L., & Bullock, K. R. J. (n.d). Electrochemical Society, 139, L105–L107.
- [21] Amel, S. (2017). *Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO6* (Thèse de doctorat, Université, Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem).
- [22] Benaïcha, A. (2018). *Synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$*  (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra).
- [23] Pauling. (1967). *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press.
- [24] Chenine. (2019). *Etude* (Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem).
- [25] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Physical Review, 136, 864–871.
- [26] Perdew, J. P., & Wang, W. (1992). Phys. Rev. B, 45(13), 244.
- [27] Zenasni, H. (2013). *Thèse de doctorat, Université de Abou Bakr Belkaid, Telemcen*.
- [28] Lu, H. Beard, M. C. & Vardeny, Z.V. (2025). Spin-dependent charge transport through 2D chiral hybrid lead-iodide perovskites. Science Advances
- [29] Tayari, F. Teixeira, S. S. Graca, M. P. F. & Nassar, K. I. (2025). A Comprehensive Review of Recent Advances in Perovskite Materials: Electrical, Dielectric, and Magnetic Properties. Inorganics, 13(3), 67
- [30] Satapathi, S. Raj, K., & A. Froze, M. A. (2022). Halide-Perovskite-Based Memristor Devices and Their Application in Neuromorphic Computing. Phys. Rev. Applied, 18, 017001.
- [31] Maeno, Y. et al. (1994). Nature, 372, 532–534
- [32] Samara, G. (1971). Ferroelectrics, 2, 277–289.
- [33] G Arlt, G. & Hennings, D. (1985). Journal of Applied Physics, 58, 1619–1625.

## الفصل الثاني:

نظرية دالية الكثافة، الأمواج  
المستوية و الكمون الزائف

## 1.II. مقدمة:

في إطار الميكانيكا الكمومية تعد دالة الموجة من المفاهيم الأساسية التي قدمها العالم النمساوي إروين شرودنغر في عشرينيات القرن العشرين، حيث تشكل الأساس الرياضي لوصف سلوك الأنظمة الكمومية. مع ذلك، يواجه العلماء تحديات كبيرة في إيجاد حلول دقيقة لمعادلة شرودنغر، إذ لا يمكن الحصول على حل مضبوط إلا في حالة الأنظمة النووية التي تحتوي على إلكترون واحد فقط. لمعالجة هذه التحديات، برزت نظرية دالية الكثافة (DFT) كأداة فعالة في فيزياء المواد، حيث توفر نهجًا قويًا لفهم الأنظمة متعددة الإلكترونات. يعد تقديم نظرية هوهنبرغ وكوهن خطوة جوهرية نحو استيعاب طبيعة هذه الأنظمة الكمومية المعقدة، مما يساهم في تطوير نماذج دقيقة لدراسة خصائص المواد على المستوى الذري.

في هذا الفصل سنستعرض الأسس النظرية لنظرية دالية الكثافة، مع التركيز على نظرية هوهنبرغ وكوهن وتحليلها كإطار نظري أساسي، كما سنتناول معادلات كوهن-شام، بالإضافة إلى مناقشة التقريبات المختلفة المستخدمة في هذا السياق، وذلك بهدف فهم حركة الإلكترونات وآليات تحديد قيم الطاقة الكامنة للتبادل والارتباط مع توضيح مبدأ عمل طريقة الأمواج المستوية و طريقة الكمون الزائف وذكر البرنامج الحسابي المستعمل وخصائصه.

## 2.II. معادلة شرودنغر للبلورة:

معادلة شرودنغر واحدة من الركائز الأساسية في ميكانيكا الكم، حيث تُستخدم في وصف سلوك الجسيمات الكمومية، مثل الإلكترونات داخل الذرات والأنظمة الفيزيائية المختلفة [1]. تمت صياغة هذه المعادلة نظريًا من قبل إروين شرودنغر (Erwin Schrödinger) عام 1925، وهي تعبر عن تطور الدالة الموجية للجسيمات، حيث يمكن كتابتها على النحو التالي:

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1-II)$$

بحيث :

- **H**: الهاملتونيان، الذي يصف الطاقة الكلية للنظام.
- **Ψ**: دالة الموجة التي تحتوي على جميع المعلومات الكمومية للنظام.
- **E**: طاقة الحالة الأساسية للنظام.

❖ الهاملتونيان الكلي :

يتكون الهاملتونيان الكلي  $H$  من مجموع الطاقات الحركية للجسيمات و طاقة التفاعل بينها، كما يمكن أن يشمل تأثيرات التفاعل مع الوسط الخارجي عند الضرورة، في حالة غياب الحقول الخارجية يمكن التعبير عن الهاملتونيان بالصيغة التالية :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N} \quad (2-II)$$

بحيث :

$$\hat{T}_e = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \text{ (الطاقة الحركية للإلكترونات)} \quad (3-II)$$

$$\hat{T}_N = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_\alpha^2) \text{ (الطاقة الحركية للأنوية)} \quad (4-II)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j|} \right) \text{ (طاقة التفاعل بين الإلكترونات)} \quad (5-II)$$

$$\hat{V}_{e-N} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \text{ (طاقة التفاعل بين الإلكترونات والأنوية)} \quad (6-II)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \text{ (طاقة التفاعل بين الأنوية)} \quad (7-II)$$

توضيح الرموز والمعاملات:

- $m$  و  $M$  : تمثل كتل الإلكترونات والأنوية على الترتيب.
- $Z_\alpha e$  : شحنة الأنوية.
- $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$  : المسافة بين النواتين  $\alpha; \beta$ .
- $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$  : المسافة بين النواة والإلكترون.
- $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  : المسافة بين الكترونين.
- $\nabla_i^2$  : مؤشر لا بلاس يعطى بالعلاقة :  $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

تحتوي معادلة شرودنغر (1-II) على عدد كبير من المتغيرات عند تطبيقها على بلورة صلبة فعلى سبيل المثال، في بلورة تحتوي على حوالي  $5 \times 10^{22}$  ذرة في كل واحد  $cm^3$  ومع اعتبار العدد الذري  $Z=14$ ، فإن عدد المتغيرات سيكون في حدود  $2 \times 10^{24}$  متغيرًا [2]. إن إيجاد حل عام، سواء تحليلي أو عددي لمعادلة شرودنغر في مثل هذه الحالة هو أمر غير ممكن. في ميكانيك الكم الحديث، لا توجد طريقة عامة تسمح بإيجاد حل دقيق لمسألة تحتوي على هذا العدد الكبير من الجسيمات. ولهذا السبب يتم

عادة إدخال سلسلة من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيط المعادلة (I-II) وجعلها قابلة للحل، في العموم يتم اعتماد عدة تقريبات رئيسية تطبق على ثلاث مستويات مختلفة ضمن المنهج النظري.

### 3.II. المستوى الأول: تقريب بورن - أوبنهايمر (الكاظم)

يعد تقريب بورن- أوبنهايمر إحدى أهم الخطوات في حل المعادلة، حيث يعتمد على الفرضية القائلة بأن كتلة النواة الذرية أكبر بكثير من كتلة الإلكترون مما يؤدي إلى: إهمال الطاقة الحركية للنواة مقارنة بطاقة الإلكترونات، اعتبار طاقة التناثر بين النوى ثابتة، حيث لا تؤثر على الحسابات الإلكترونية مما يسمح بتبسيط الحسابات الكمومية عند دراسة الأنظمة المعقدة ويؤخذ حد تفاعل الأنوية بالعبارة التالية  $\hat{T}_{N-N} = 0$  ،  $\hat{V}_{N-N} = Cte$  . وبذلك يصبح الهاملتونيان الكلي للنظام مكوناً من هاملتونيان إلكتروني وهاملتونيان نووي، ويكتب على النحو التالي [3]:

$$H = \hat{V}_{N-N} + \hat{H}_e \quad (8-II)$$

بحيث  $\hat{H}_e$  هو هاملتونيان الإلكترونات ويعطى بالعلاقة:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} \quad (9-II)$$

ينحصر المشكل الآن في البحث عن القيم والدوال الذاتية من أجل الإلكترونات، أي حل المعادلة التالية:

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

بفضل تقريب بورن-أوبنهايمر، أمكن تبسيط المسألة الأصلية التي تتضمن  $(Z+1)N$  جسيمًا إلى مسألة تحتوي على  $ZN$  جسيمًا، مما يسهم في تقليل عدد المتغيرات في معادلة شرودنغر متعددة الجسيمات ومع ذلك، فإن حل المعادلة (I-II) يبقى غير ممكن، سواء تحليليًا أو عدديًا، نظرًا لتعقيد التفاعلات بين الإلكترونات. ولهذا الغرض، تم تطوير عدد من النظريات للتعامل مع معادلة شرودنغر في الحالات متعددة الإلكترونات، من أبرزها: طريقة هارترى (Hartree) ، طريقة هارترى - فوك وأخيرًا نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory - DFT). في هذا العمل، سنكتفي بعرض المبادئ الأساسية لنظرية دالية الكثافة.

## 4.II. المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT

تعد نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory - DFT) من أبرز طرق المحاكاة العددية المستخدمة في التنبؤ بالخصائص الفيزيائية والكيميائية للجزيئات والمواد. وتعتبر هذه النظرية أداة مثالية لدراسة البنية الإلكترونية للأنظمة متعددة المكونات، حيث تعتمد على تحديد الكثافة الإلكترونية لنظام معين بدلا من التعامل مع الدالة الموجية الكاملة. تعود الجذور النظرية لهذه المنهجية إلى أعمال توماس وفيرمي [5،4]، حيث اقترحا في عام 1927 مفهوماً يعتمد على الطبيعة الأساسية لكثافة الإلكترونات حول الذرات. وفيما بعد قدم ديراك تحسينات على هذا النموذج [6]. لقد تم تطوير ال DFT على مرحلتين:

✓ نظرية هوهنبارغ و كوهن (Hohenberg and Kohn) عام 1965 [7].

✓ معادلات كوهن و شام (Kohn equations – Sham) عام 1965 [8].

### 1.4.II. نظريتي هوهنبارغ وكوهن:

تم تأسيس نظرية دالة الكثافة (DFT) على أساس نظري قوي بفضل نظريتين وضعهما هوهنبارغ وكوهن [7]، هاتان النظريتان تعدان قابلتين للتطبيق على أنظمة متعددة الإلكترونات  $3N$  متغيراً تتفاعل فيما بينها تحت تأثير كمون خارجي  $V_{ext}$  ناتج عن مواقع وأنوية الذرات.

#### ✓ النظرية الأولى:

تنص على أن جميع الخواص الفيزيائية للحالة الأساسية لنظام متعدد الإلكترونات تحدد بشكل فريد بواسطة الكثافة الإلكترونية  $\rho(\vec{r})$  التي تعتمد فقط على الإحداثيات الفضائية الثلاثة (وليس على متغيرات  $3N$ )، بالتالي فإن أي قيمة مرصودة  $\langle \hat{O} \rangle$  في الحالة الأساسية يمكن التعبير عنها بدلالة الكثافة فقط:

$$O\langle \Psi | O | \Psi \rangle = O(\rho) \quad (11-II)$$

مما يسمح بتخفيض التعقيد من  $3N$  متغيراً إلى 3 فقط، باستخدام دالية الكثافة.

#### ✓ النظرية الثانية:

تأكد أن الكثافة الإلكترونية التي تعطي الحد الأدنى للطاقة الكلية هي بالضبط كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، وبالتالي فإن جميع خصائص الحالة الأساسية يمكن التعبير عنها بدلالة كثافة الإلكترونات كما يلي:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (12-II)$$

ويتم التعبير عن دالة الطاقة الكلية للحالة الأساسية من خلال المعادلة:

$$H(\rho) = E_{V_{ext}}[\rho] \quad (13-II)$$

$$F_{HK}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (14-II)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (15-II)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (16-II)$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (17-II)$$

بحيث:

- $F_{HK}[\rho]$ : هي دالية هوهنبرغ وكوهن.
- $E_{V_{ext}}[\rho]$ : هي الطاقة الكلية لـ  $N$  جسيمة متفاعلة في وجود الكمون الخارجي هي  $V_{ext}$ .
- $\hat{T}$ : الطاقة الحركية للإلكترونات.
- $\hat{V}$ : طاقة التفاعل بين الإلكترونات.

الدالية  $F_{HK}$  لا تعتمد على الكمون الخارجي ولا على مواقع النوى، بل تعبر فقط عن خواص التفاعل بين الإلكترونات. وفقاً لمبدأ التباين (Rayleigh- Ritz) فإن الكثافة التي تُحقق القيمة الصغرى للطاقة الكلية  $E_{V_{ext}}[\rho]$  هي الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية [7].

## 2.4.II. معادلات كوهن - شام:

نشرت معادلات كوهن وشام (Kohn-Sham equations) سنة 1965 [8]، وقد مثّلت تقدماً مهماً في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT)، حيث قدّمت طريقة عملية لحساب كلٍّ من الكثافة الإلكترونية والطاقة الكلية لنظام من الإلكترونات المتفاعلة ضمن كمون خارجي. تعتمد هذه الطريقة على فكرة جوهرية تتمثل في تحويل النظام الحقيقي (الذي يتضمن إلكترونات متفاعلة ضمن كمون خارجي) إلى نظام افتراضي مكافئ يتكون من إلكترونات غير متفاعلة، تتحرك ضمن كمون فعال. يشمل هذا الكمون الفعال الكمون الخارجي  $V_{ext}$ ، كمون هارترى الناتج عن التنافر الكهروستاتيكي بين الإلكترونات، وكمون التبادل والارتباط (exchange-correlation potential) الذي يقرب تأثير التفاعل الكمومي بين الإلكترونات. أثبت كوهن وشام أنه يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية لنظام مكون من  $N$  إلكترونات، متفاعلاً في وجود كمون خارجي  $V_{ext}$ ، من خلال حل مجموعة من المعادلات الأحادية الإلكترون ذاتية الاتساق، والتي تشتق منها الكثافة الإلكترونية بالشكل:

$$\rho(\vec{r}) = \sum \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (18-II)$$

حيث تمثل  $\phi_i(\vec{r})$  الدوال المدارية (Kohn-Sham orbitals) التي تحقق المعادلة:

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = (\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_x + \hat{V}_{ext})\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (19-II)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_x + \hat{V}_{ext} \quad (20-II)$$

بحيث:

•  $T_0(\rho)$ : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

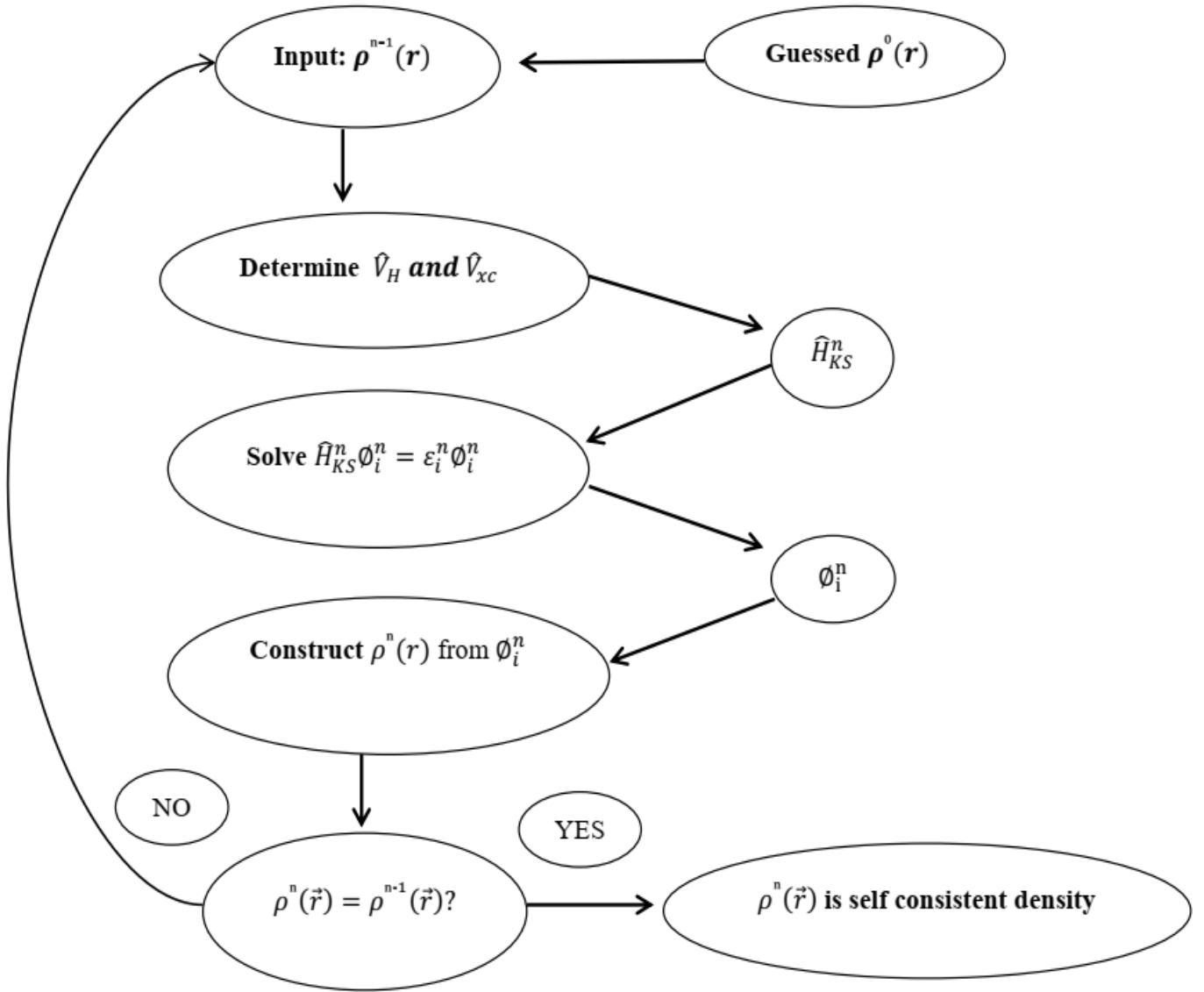
•  $V_H$ : كمون هارترى (التفاعل الكهروستاتيكي بين الإلكترونات).

•  $T_0$ : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

•  $V_{xc}$ : كمون تبادل - الارتباط ويكتب بالعلاقة:

$$V_{xc} = V_x + V_c \quad (21-II)$$

يعتمد كل من مؤثر هارترى  $V_H$  ومؤثر تبادل-ارتباط  $V_{xc}$  على دالية الكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$ ، لكن هذه الكثافة نفسها تعتمد بدورها على المدارات الموجية  $\phi_i(r)$ ، والتي تمثل المجهول الأساسي في معادلات كوهن-شام، هذا الاعتماد المتبادل بين  $\rho(r)$  و  $\phi_i(r)$  يخلق ما يعرف بـ: مسألة التماسك الذاتي، ومن أجل حل المعادلة (18-II) نتبع طريقة الدورات التكرارية. نقوم أولاً بتقدير ابتدائي للكثافة الإلكترونية  $\rho^0$ ، باستخدام هذه الكثافة يتم إنشاء الهاملتونيان الفعال الأول  $H_{KS}^1$ . يتم حل معادلات كوهن-شام للحصول على مجموعة المدارات الموجية  $\phi_i^1(r)$  والتي بواسطتها يتم حساب الكثافة الإلكترونية الجديدة  $\rho^1(\vec{r})$ ، والتي تختلف عادة عن الكثافة الابتدائية  $\rho^0$ ، لذا يتم استخدامها لبناء الهاملتونيان التالي  $H_{KS}^2$ . يتم تكرار نفس العملية لحساب  $\phi_i^2(r)$  و  $\rho^2(\vec{r})$ ، تستمر العملية بهذه الطريقة حيث يتم إدخال الكثافة الجديدة المحسوبة في كل مرة للحصول على مدارات جديدة، إلى أن يتم الوصول إلى كثافة إلكترونية تحقق شرط التقارب المحدد مسبقاً. عند تحقيق هذا الشرط، يقال أن النظام قد وصل إلى حالة تماسك ذاتي، وتستخدم الكثافة النهائية  $\rho^f(\vec{r})$  لإنشاء الهاملتونيان النهائي  $H_{KS}^f$ . يوضح الشكل (1.II) في الوثيقة مخطط للعملية التكرارية المتبعة لحساب التماسك الذاتي في طريقة كوهن-شام.



الشكل (1.II): مخطط انسيابي للحل التكراري لمعادلات كوهن-شام.

## 5.II. المستوى الثالث: حلول معادلة كوهن - شام

يتطلب حل معادلات كوهن- شام عمليًا اختيار مجموعة من دوال الأساس  $\phi_p^b$ ، والتي تستخدم لبناء المدارات الموجية المطلوبة. يتم تمثيل كل دالة موجية من حلول معادلات كوهن- شام على شكل توسع خطي في مجموعة دوال الأساس المختارة كما يلي:

$$\Phi_m = \sum_{p=1}^p c_p^m \phi_p^b \quad (22-II)$$

بحيث:

•  $\phi_m$  : تمثل دوال الأساس.

•  $c_p^m$  : هي معاملات التوسع (Coefficients).

وبالتالي فإن حل معادلات كوهن- شام يختزل إلى إيجاد المعاملات  $c_p^m$  التي تحقق المعادلة التفاضلية عند إدراجها في الصيغة السابقة، يعد اختيار نوع دوال الأساس (مثل موجات مستوية أو دوال ذرية) من العوامل الحاسمة في دقة وكفاءة الحل العددي.

## 6.II. دالية تبادُل- ارتباط :

حتى اليوم، لا توجد صيغة رياضية دقيقة ومحددة لدالية تبادُل-ارتباط  $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$  والتي تعد أحد أهم مكونات نظرية دالة الكثافة. تعقيد التفاعلات الكمومية بين الإلكترونات يجعل من دالة تبادُل-ارتباط موضوعًا مفتوحًا للبحث والتطوير المستمرين ، رغم ذلك طورت عدة تقريبات عملية لحساب كمون ودالية تبادُل-ارتباط، وهي تستخدم على نطاق واسع في الحسابات التطبيقية ضمن إطار DFT فيما يلي أهم التقريبات المستخدمة:

### 1.6.II. تقريب كثافة الموضع LDA:

يستند هذا التقريب بشكل أساسي إلى افتراض أن الكثافة الإلكترونية تتبع سلوك كثافة غاز الإلكترونات المتجانس [9]، يتم التعبير عن طاقة التبادُل والارتباط ضمن هذا التقريب بالعلاقة:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] dr^3 \quad (23-II)$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  : طاقة تبادُل - ارتباط لغاز الإلكترون المتجانس  $\rho$  وتكون بالصيغة التالية:

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (24-II)$$

عند أخذ مبدأ السبين في الاعتبار (في المواد المغناطيسية)، يتم تعديل الصيغة لتصبح:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (25-II)$$

## 2.6.II. تقريب التدرج المعمم GGA:

يعد تقريب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximation - GGA) تصحيحًا محسنًا لتقريب الكثافة الموضوعية LDA حيث يوفر تحسينات واضحة مقارنة بالأخير. يتمثل الفرق الأساسي بين التقريبين في أن (GGA) لا يعتمد فقط على الكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$  بل يأخذ أيضًا تدرج الكثافة  $\nabla\rho(r)$  بعين الاعتبار، مما يسمح بوصف أكثر دقة لتفاعلات التبادل والارتباط [10].

يمكن التعبير عن طاقة تبادل - الارتباط وفق تقريب التدرج المعمم (GGA) على النحو التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla\rho] dr^3 \quad (26-II)$$

حيث يمثل  $\nabla\rho(r)$  تدرج الكثافة الإلكترونية، مما يسمح بأخذ التغيرات المحلية للكثافة بعين الاعتبار وبالتالي تحسين دقة الحسابات المتعلقة بطاقة التبادل والارتباط.

توجد العديد من الصيغ المختلفة لتقريب التدرج العام للكثافة (GGA)، وكل منها تم تطويره من طرف باحثين مختلفين لأغراض محددة نذكر منها ما تم اقتراحه من طرف Becke عام 1988 [11]، تعد من أوائل محاولات إدخال تأثير التدرج في دالة التبادل، GGA91 أو GGA-PW الذي طور من طرف (Wang و Perdew) وهو من الصيغ الكلاسيكية التي تستخدم في الفيزياء الصلبة [12]. GGA96 أو GGA-PBE اقترحتها (Perdew و Burke و Ernzerhof) سنة 1996، تعد من أكثر تقريبات GGA استخدامًا نظرًا لتوازنها بين الدقة والبساطة [13]. GGA-RPBE طورت من طرف Hammer وآخرين كتحسين إضافي لـ PBE خاصة لسطوح الفلزات والتفاعلات الكيميائية [14]. بصفة عامة، تقدم تقريبات GGA تحسينات ملحوظة مقارنة بـ LDA، خصوصًا فيما يتعلق بالطاقة الكلية، طاقة الارتباط والخصائص البنيوية. استعملنا في هذا العمل تقريب التدرج المعمم GGA-WC المقترح من طرف (Cohen و Wu) [15]، الذي قدم نتائج مرضية.

## 7.II. طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف:

طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الزائف (Pseudopotential plane-wave (PP-PW)) هي أحد الطرق الأكثر استخدامًا لحساب خصائص الحالة الأساسية للأنظمة داخل إطار نظرية دالية الكثافة. تؤدي بساطة الموجات المستوية إلى مخططات رقمية فعالة للغاية لحل معادلات كوهن شام، ويضمن استخدام مؤهلات الكمون الزائف توسيع دوال الموجة في مجموعة صغيرة نسبيًا من الموجات المستوية. يتم استبدال تجاذب الكولوم بين الإلكترونات والنواة بكمون زائف لهدفين رئيسيين. أولاً، يتم إدخال إلكترونات التكافؤ فقط في معظم الحسابات، لأنها تشارك في كيمياء النظام بينما تكون كثافة شحنة الإلكترونات الأساسية شديدة الانحدار وتتطلب عددًا كبيرًا جدًا من الموجات المستوية لوصفها. يتمثل الدور الثاني للطاقات الكامنة الزائفة في استبدال مدارات التكافؤ بدوال سلسلة في المنطقة الأساسية، مع الحفاظ على تقريب جيد جدًا لها خارج المنطقة الأساسية [16].

### 1.7.II. نظرية بلوخ والموجات المستوية:

تعد نظرية بلوخ من المبادئ الأساسية في دراسة البنى الإلكترونية للمواد الصلبة الدورية، حيث أثبت فيليكس بلوخ عام 1928 [17] أن دوال الموجة للإلكترونات في البلورات يمكن التعبير عنها بصيغة تأخذ في الاعتبار دورية الشبكة البلورية. وبحسب هذه النظرية فإن دالة الموجة للإلكترون الواحد تأخذ الشكل:

$$\Psi_i(\vec{r}) = f_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (36-II)$$

$$f_k(\vec{r}) = f_k(\vec{r} + \vec{R}) \quad (27-II)$$

حيث  $f_k(\vec{r})$  تمثل دالة دورية تمتلك نفس دورية شبكة برافي، و  $\vec{k}$  هو متجه بلوخ الذي يعمل كعدد كمي يحدد خصائص المدار ضمن البلورة. هذه الصيغة تظهر أن دالة الموجة تتكوّن من جزء متذبذب (موجة مستوية) وجزء دوري (يعكس البنية البلورية)، مما يتيح اختزال حسابات النظام البلوري الكامل إلى خلية أولية فقط بفضل خاصية التناظر، ونظرًا لأن  $f_k(\vec{r})$  دالة دورية فإنه يمكن توسيعها كسلسلة فورييه مكونة من عدد محدود من الموجات المستوية، بحيث تُكتب دالة الموجة الكاملة بالشكل:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (28-II)$$

حيث:  $\vec{G}$  هي متجهات الشبكة العكسية،  $C_i$  هي المعاملات التي يتم تحديدها عدديًا من خلال الحل الذاتي لمعادلات كوهن-شام.

باستعمال نظرية بلوخ، تم إسقاط مسألة عدد لا حصر له من الإلكترونات على مسألة التعبير عن دالة الموجة من حيث عدد لا حصر له من اتجاهات الفضائية العكسية داخل منطقة بريلوان الأولى من الشبكة الدورية  $\vec{K}$ . تتم معالجة هذه المسألة بأخذ عينات من منطقة بريلوان لمجموعات خاصة من النقاط  $\vec{K}$ . يتم الآن التعبير عن دوال الموجة الإلكترونية في كل نقطة  $\vec{K}$  من خلال أساس موجة مستوية منفصلة. من حيث المبدأ، سلسلة فورييه هذه لانهائية. ومع ذلك، فإن لكل من معاملات الموجة المستوية  $C_{\vec{c}}(\vec{k})$  طاقة حركية معينة  $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}|$ . تلعب الموجات المستوية ذات الطاقة الحركية المنخفضة دورًا أكبر بشكل عام من الموجات ذات الطاقة الحركية العالية جدًا. وبالتالي، فإن إدخال "نصف قطر القطع" يجعل من الممكن تقليل القاعدة إلى بُعد محدود. يؤدي إدخال قطع الطاقة الحركية هذا إلى حدوث خطأ في تقدير إجمالي طاقة النظام. ستؤدي هذه الطاقة الحركية المقطوعة إلى خطأ في الطاقة الإجمالية للنظام، ولكن من حيث المبدأ، من الممكن جعل هذا الخطأ صغيرًا جدًا عن طريق زيادة حجم القاعدة المحددة مما يسمح بقطع طاقة أكبر. يعتمد الحد الفاصل المستخدم في الممارسة على الأنظمة المدروسة.

## II.2.7. طريقة الكمون الزائف:

في عام 1934، قدم فرمي (Fermi) منهجية جديدة لدراسة الحالة الذرية، حيث ركز في بحثه على مستويات الطاقة للطبقات الرقيقة، لاحقًا في عام 1950 قام هيلمان (Hellman) بتوسيع هذه المنهجية مما ساعد في تحليل خواص أنصاف النواقل والاستفادة منها في حساب البنية الإلكترونية للمواد، كما تداد لهذه الجهود ظهرت طريقة (OPW) [19،18] والتي استخدمت بشكل فعال في دراسة الألكانات وأنصاف النواقل [20]، تعتمد هذه الطريقة على تمثيل الدالة الموجية  $\Psi_{\vec{k}}$  كمزيج خطي لدوال الموجة للحالات الذرية المشغولة في طبقات الطاقة الداخلية (قلبيًا)  $\phi_{\vec{k}}^C$  وتمثل بالعلاقة التالية:

$$\Psi_{\vec{k}} = \phi_{\vec{k}}^V + \sum_C b_c \phi_{\vec{k}}^C \quad (29-II)$$

بحيث:

- $\Psi_{\vec{k}}$ : تمثل دالة الموجة الكلية للإلكترون عند متجه الموجة  $\vec{k}$ .
- $\phi_{\vec{k}}^V$ : دالة الموجة للحالات الذرية المشغولة أو ما يعرف أحيانًا بدالة الموجة داخل النواة.
- $\phi_{\vec{k}}^C$ : دوال الموجة للحالات الموصوفة خارج النواة (Pseudo-Wave functions).
- $b_c$ : معاملات التراكب أو المزج بين المكونات المختلفة لدالة الموجة.

تكتب معادلة شرودنجر حسب هذه الطريقة بالمعادلة:

$$H\Psi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}\Psi_{\vec{k}} \quad (30-II)$$

نجد أن دالة الموجة  $\Psi_K$  قد تكون متعامدة مع كل الحالات القلبية  $\phi_K^C$ ، وعند التعويض وتبسيط المعادلة نتحصل على:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_e + V_r\right) \phi_K^V = E_K \phi_K^V \quad (31-II)$$

بحيث:

- $P$ : هو مؤثر الزخم.
- $m$ : هي كتلة الإلكترون.
- $V_e$ : الجهد الكهروستاتيكي الناتج عن تفاعل الإلكترون مع النواة.
- $V_r$ : الجهد الإضافي الذي يمثل تأثير الكمون الزائف (Pseudopotential) ، يستخدم لاستبدال التأثيرات القوية للجهد النووي في نواة الذرة.
- $E_K$ : الطاقة الخاصة بالإلكترون عند متجه الموجة.

بدلاً من التعامل مع تعقيدات التفاعل الإلكتروني القوي بالقرب من النواة، يتم تبسيط المسألة باستخدام جهد شبه كمون  $V_r$  الذي يعيد إنتاج الخصائص الصحيحة لدوال الموجة دون الحاجة إلى معالجة التفاصيل الدقيقة للنواة.

## II.2.7.1 الكمونات الزائفة مع المعايير المحفوظة:

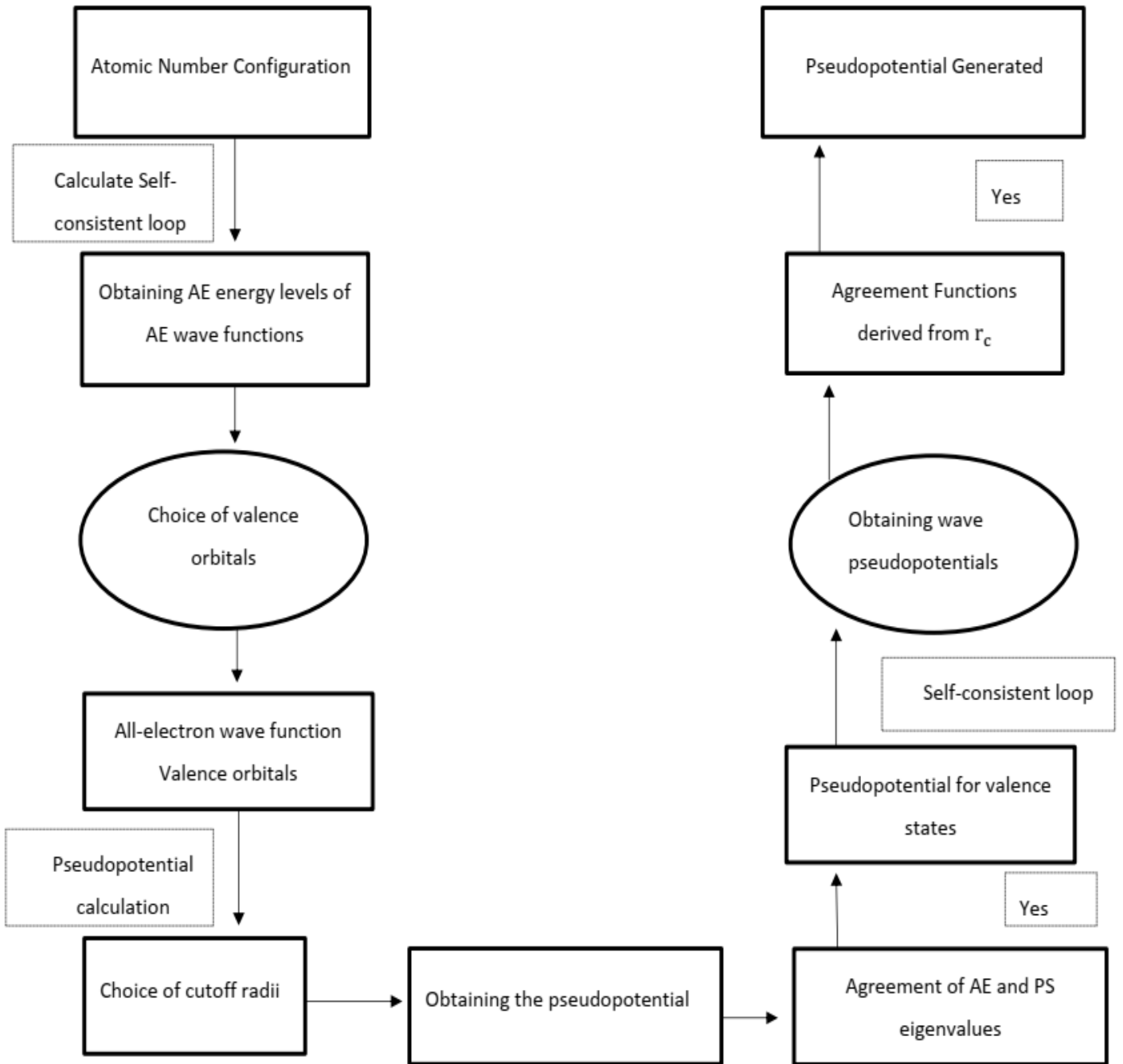
يقال إن الجهد الزائف قد حافظ على المعايير، إذا تم تعديله بطريقة تجعل كثافة الشحنة الزائفة (كثافة الشحنة التي تم إنشاؤها من دوال الموجة الزائفة) مساوية لكثافة التكافؤ. وبالتالي، يجب أن يكون الكمون الزائف سلساً قدر الإمكان، مما يعني أنه يجب أن يسمح بتمثيل دالة الموجة باستخدام أصغر عدد ممكن من الموجات المستوية، ويجب أن تكون قابلة للتحويل قدر الإمكان، مما يعني أن الجهد الزائف المتولد عن الذرة يجب أن يعيد التكوين إنتاج التكوينات الأخرى بالضبط. يعد استخدام الكمون الزائف المعياري المحفوظ مكلفاً للغاية في حالة المعادن الانتقالية أو المواد الترابية النادرة. هذه الذرات لها مدارات موضعية وتتطلب عددًا كبيراً من الموجات المستوية (الطاقة الفاصلة أكبر). من الضروري بعد ذلك استخدام كمون زائف لا يحافظ على القاعدة، وهذا هو كمون فاندربيلت (Vanderbilt) الذي يطلق عليه أيضاً "الكمون الزائف".

## 8.II. توليد كمون زائف ذري:

تم توضيح طريقة توليد الكمون الزائف الذري في الشكل (1.II) بدءًا من العنصر المختار (العدد الذري، التكوين الإلكتروني) ويعطى على شكل دالة التبادل والارتباط، يتم تنفيذ جميع حسابات الإلكترون من خلال إجراء متماسكا ذاتيًا. ثم نحصل على القيم الذاتية لكل مدار ذري ويمكننا اختيار تلك التي سنعتبرها مدارات تكافؤ. تكون على شكل محدد من الكمون الكاذب الأيوني، على سبيل المثال نموذج تروليه-مارتينز (Troullier-Martins) والحفاظ على نفس الشكل لدالة الارتباط التبادلي كما هو الحال في الحساب AE، يتم تعديل مقادير (معاملات) الكمون الكاذب (بشكل أساسي نصف قطر القطع). في هذا المستوى، نتحقق من دقة ما يلي:

✓ دوال الموجة الكاذبة لحالات التكافؤ تساوي بالفعل الدوال الموجية لحالات التكافؤ التي تتجاوز نصف قطر القطع المختار.

✓ القيم الذاتية الكاذبة تساوي القيم الذاتية لحالات التكافؤ. تم التحقق من هذين الشرطين، نحصل على كمون كاذب للعنصر المختار. كل ما تبقى هو اختيار جزء محلي واختباره.



الشكل (2.11): طريقة توليد الكمون الزائف.

## 9.II. تفاصيل الحساب:

## 1.9.II. برنامج CASTEP:

جميع النتائج الحسابية التي سنعرضها في بقية هذه المخطوطة تم الحصول عليها باستخدام كود حسابي تجريبي يعرف باسم "CASTEP" (حزمة الطاقة الكلية المتتابعة للطاقة في كامبريدج). تم تطوير كود CASTEP في الأصل عام 1988 من قبل باين وآخرين [21،23،24]، ويستخدم هذا البرنامج صيغة نظرية للكثافة الوظيفية بالإضافة إلى الموجات المستوية وطريقة الكمون الزائف لحساب الطاقة الكلية وبالتالي الخواص الفيزيائية الكيميائية المختلفة لنظام معين.

في إطار الحسابات الإلكترونية من المبادئ الأولى، يتم وصف تفاعلات الإلكترون-أيون باستخدام كمونات زائفة (Pseudopotentials) وتوجد صيغتان رئيسيتان لهذه الكمونات: الكمونات الزائفة الحافظة للمعايير و الكمونات الزائفة فائقة النعومة. يتم استخدام إجراءات تقليل مباشرة للطاقة الكلية من أجل حساب دوال الموجة الإلكترونية وكثافة الشحنة الإلكترونية بطريقة ذاتية الاتساق بما يتماشى مع إطار نظرية دالة الكثافة (DFT). في هذا السياق، يتم حساب فقط مدارات كوهن-شام (Kohn-Sham) التي تنتمي متجهاتها  $G$  إلى الجزء غير القابل للاختزال من منطقة بريلمان (IBZ) وذلك لأن كثافة الإلكترونات يمكن إعادة بنائها بشكل فريد انطلاقاً من هذه الحالات، مع مراعاة خطوة التماثل (S. Step) باستخدام مصفوفات التماثل الخاصة بالمجموعة الفراغية (Space Group). هذه الخطوة ضرورية أيضاً لحساب القوى والضغوط داخل النظام، مما يضمن أن تكون كثافة الإلكترونات متماثلة بشكل صريح وفقاً للتماثلات البلورية. إن الاستفادة من التماثل تساهم بشكل كبير في تقليل الزمن الحسابي، خصوصاً عند استخدام شبكات  $k$ -نقطة كثيفة، حيث يكون عدد نقاط  $k$  كبيراً. يجدر الذكر أن برنامج CASTEP يتميز بقدرته العالية على التوازي (Parallelization) بكفاءة كبيرة بالنسبة لنقاط  $k$ ، مما يجعله مناسباً للحسابات المكثفة في هذا المجال.

يستخدم برنامج CASTEP طريقة Monkhorst-Pack لأخذ عينات منطقة بريلمان [22]. تولد هذه الطريقة شبكة موحدة على طول المحاور الثلاثة للفضاء المتبادل. يستخدم تناظر النظام لتقليل عدد نقاط  $k$  في الخلية البدائية. تكون القوى المبذولة على الذرات، وموتر الإجهاد، وبالتالي الإزاحات الذرية و التغيرات في معاملات الشبكة البلورية متماثلة دائماً.

## قائمة المراجع

- [1] Schrödinger, E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28, 1049.
- [2] Kiréev, P. (1979). *la physique des semi-conducteurs* (Edition Mir, Moscou).
- [3] Hartree, D. R. (1928). *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 328.
- [4] Thomas, L. H, Proc. (1927). *Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542
- [5] Dirac, P. A. M. Proc. (1930). *Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26, 376-385.
- [6] Hohenberg, P. Kohn, W. (1964). *Phys. Rev. B* 13. 864.
- [7] Hohenberg, P. Kohn, W. (1964). *Phys. Rev. B* 136. 864.
- [8] Kohn, W. Sham, L.J. (1965). *Phys. Rev. A* 140,1133.
- [9] Sham, L.J. Kohn, W. (1966). *Phys. Rev* 145- 561.
- [10] Boumaza ,A. (2014). Thèse de doctorat. Univ. Annaba. Algeria.
- [11] Becke, A.D. (1989). *Phys. Rev. A* 38 ,3098.
- [12] Perdew, J.P. Wang, Y. (1992). *Phys. Rev. B* 45,13244.
- [13] Perdew, J.P. Burke, K. M. Ernzerhof, (1996). *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865.
- [14] Hammer, B. Hansen, L.B. Norskov, J.K. (1999). *Phys. Rev. B* 59 ,7413.
- [15] Cohen, Wu, Z.R.E. (2006) *Phys. Rev. B* 73, 235116.
- [16] Perdew, J.P Wang, Y. (1992) *Phys. Rev. B* 45, 13244.
- [17] Schrödinger, E. *Ann.* (1926). *Phys.* 79, 489.
- [18] Herring, C. (1940). A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Physical Review*, 57(12), 1169.
- [19] Chelikowsky, J. R., & Cohen, M. L. (n.d). Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of semiconductors.
- [20] Hellmann, H. and W. Kassatotschkin, (1936). Die metallische Bindung nach dem kombinierten Näherungsverfahren. *ActaPhysicochim.* 5 pages 23-44.
- [21] Payne, M.C. Teter, M.P. Allan, D.C. Arias T.A. and Joannopoulos, J.D. (1992). *Reviews of Mod. Phy*, 64 (4).
- [22] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976). *Phys. Rev. B* 13 ,5188.

[23] Stewart, C.J. Segall, M.D. Pickard , C.J. Hasnipm, J.P. Probert M.J. Refson K. and Payne, M. C. *Kristallogr. Z.* 220 (2005) 567.

[24] Segall, M.D. Lindan, P.J.D Probert, M.J. Pickard, C.J. Hasnip, P.J. Clark S.J. and Payne, M.C. J. (2002). *Phys. Cond. Matter.* 14 ,2717.

**الفصل الثالث:**  
**النتائج والمناقشة**

### 1.III. مقدمة:

في هذا الفصل، سيتم دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والبصرية لمركب  $CdLiCl_3$  باستخدام نظرية الأمواج المستوية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة DFT والمدمجة في البرنامج الحاسوبي CASTEP أحد البرامج المعتمدة في المحاكاة العددية، تم الاعتماد في الحسابات على تقريب التدرج المعمم GGA و شبه الكمون لحساب طاقة تبادل - ارتباط.

تعد دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والبصرية خطوة محورية في فيزياء المواد، حيث تمكن من فهم سلوك المادة على المستوى الذري والميكروسكوبي. ومن خلال المحاكاة العددية، يمكن الحصول على معلومات دقيقة حول البنية المجهرية للمادة، مثل ثوابت الشبكة، توزيع الإلكترونات، فجوة الطاقة، واستجابة المادة للتفاعل مع الضوء. هذه المعلومات ضرورية لتقييم إمكانات المادة في التطبيقات التكنولوجية، خاصة في مجالات الإلكترونيات، الضوئيات، والخلايا الشمسية  $CdLiCl_3$ .

### 2.III. الطريقة الحسابية:

تم إجراء حسابات المبادئ الأولى باستخدام تقريبات طريقة الموجة المستوية مع شبه الكمون (pseudopotentiels). في عملية المحاكاة التي قمنا بها، تم حساب كمون تبادل- ارتباط ( $V_{XC}$ ) بواسطة التدرج المعمم GGA - WC في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) والمدمجة في برنامج CASTEP. حددنا معامل طاقة القطع  $E_{cut-off} = 650 eV$ . عملية الحساب تمت في شبكة مكونة من  $(12 \times 12 \times 12)$  نقطة من (k - points) موزعة بانتظام في منطقة بريليون الأولى وذلك باستعمال الطريقة المعيارية Monkhorst - Pack. وتم تحديد شروط التقارب كما هم موضح في الجدول (1.III).

الجدول (1.III): جدول يوضح شروط التقارب.

<b>Energie Change</b>	$5.10^{-6} eV/atom$
<b>Maximum Force</b>	$0.01 eV/\text{Å}$
<b>Maximum Stress</b>	$0,02 Gpa$
<b>Maximum Displacement</b>	$5.10^{-4} \text{Å}$
<b>SCF (convergence threshold)</b>	$5.10^{-7} eV/atom$

### 3.III. دراسة الخواص البنيوية :

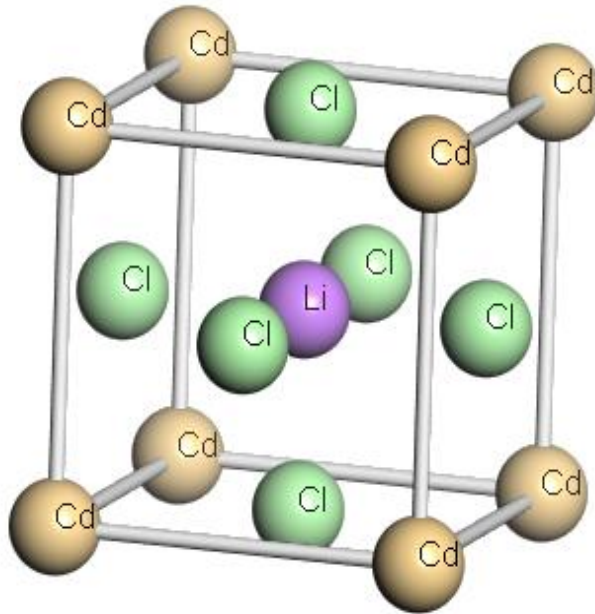
تتبلور مركبات البيروفسكايت ذات الصيغة الكيميائية  $ABX_3$  في بنية بلورية مكعبة بسيطة تنتمي إلى الزمرة الفضائية  $Pm\bar{3}m$  رقم (221). يوضح الشكل (1.III) البنية البلورية لمركب  $CdLiCl_3$ ، حيث تشغل ذرات الكاديوم (Cd) مواقع رؤوس المكعب عند الإحداثيات (0,0,0)، في حين تقع ذرة الليثيوم (Li) في مركز المكعب عند الإحداثيات  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  أما ذرات الكلور (Cl) فتكون في منتصف أوجه المكعب عند المواقع  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  وما يعادلها تماثلًا.

التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية يعطي بالشكل التالي:

العنصر 1: الكاديوم Cd (العدد الذري = 48) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$

العنصر 2: الليثيوم Li (العدد الذري = 3) :  $1s^2 2s^1$

العنصر 3: الكلور Cl (العدد الذري = 17) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



الشكل (1.III) : البنية البلورية لمركب  $CdLiCl_3$ .

من أجل تحديد معاملات البنية البلورية في حالة التوازن الستاتيكي، تم حساب عدة معايير أساسية تشمل: ثابت الشبكة البلورية  $a_0$ ، الطاقة في حالة التوازن  $E_0$ ، الحجم المكافئ في حالة التوازن  $V_0$ ، معامل التسامح  $t$ ، معامل الإنضغاطية  $B_0$ ، والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية  $B$ ، تم تنفيذ هذه الحسابات من خلال حساب طاقات الحالة الأساسية للمركب  $CdLiCl_3$  كدالة لحجم الخلية باستخدام تقريب التدرج المعمم

(GGA-WC) بعد ذلك، تم استنباط القيم البنيوية المطلوبة عن طريق ملاءمة منحنيات (الطاقة- الحجم) باستخدام معادلة الحالة لمرنغان (Murnaghan) [1].

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

$E_{\text{tot}}$ : الطاقة الإجمالية بدلالة الحجم.

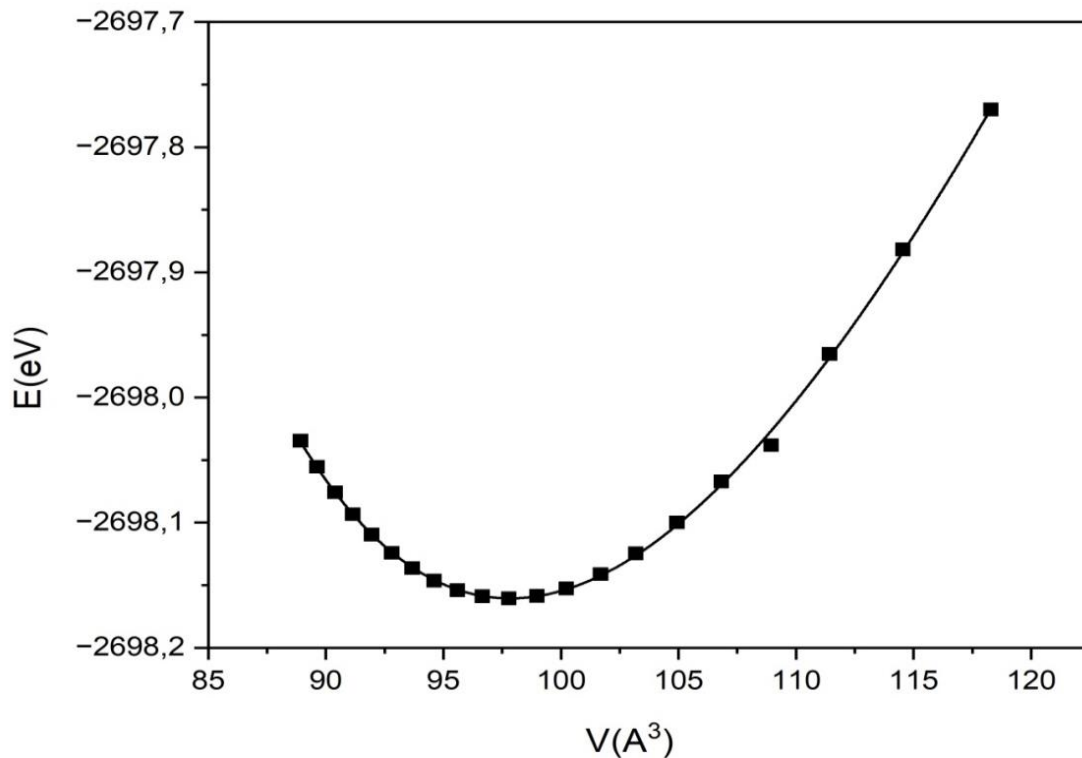
$E_0$ : الطاقة الكلية عند الاستقرار.

$V_0$ : حجم الشبكة الأولية عند الاستقرار.

$$B_0 = V_0 \left( \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right) \quad B_0: \text{معامل الإنضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية:}$$

$$\dot{B} = \frac{\delta B}{\delta P} \quad B': \text{مشتق معامل الإنضغاطية ويعرف بالعلاقة:}$$

يظهر الرسم البياني العلاقة بين الطاقة والحجم المبينة في الشكل (2.III) أن للمركب البلوري طاقة كلية سالبة  $E = -2698.16 \text{ eV}$  وهو ما يدل على الاستقرار الكيميائي للمركب  $\text{CdLiCl}_3$  ، كما نلاحظ وجود توافق جيد بين النتائج المتحصل عليها وبعض النتائج الواردة في دراسات سابقة لمركبات أخرى ذات بنية بلورية مشابهة [2-3].



الشكل (2.III): منحنى تغيرات الطاقة الكلية مقابل الحجم للمركب  $\text{CdLiCl}_3$ .

يعطى في الجدول (2.III) النتائج المتحصل عليها، عند مقارنتها مع النتائج المستخلصة من نظريات ودراسات سابقة يمكن أن نلاحظ أن قيمة ثابت الشبكة  $a$  (بوحدة Å) التي تم الحصول عليها في هذا العمل تظهر تقارباً جيداً مع القيم المحسوبة في دراسات أخرى، مما يعزز موثوقية النتائج البنوية المحققة، كما أن قيمة معامل الانضغاطية  $B$  المستخرجة من حساباتنا جاءت متقاربة مع القيم التي أبلغت عنها حسابات أخرى، مما يدل على دقة المنهجية الحسابية المستخدمة، قيمة عامل التسامح  $t = 0.69$  تعني أن بنية المركب ليست بيروفسكايت مثالية ولكنها تبقى مستقرة في طور المكعب.

الجدول (2.III): مقارنة بين القيم البنوية المحسوبة للمركب  $CdLiCl_3$  ودراسات أخرى.

الثوابت	القيم المتحصل عليها	دراسات سابقة $CsCdCl_3$ [4]
ثابت الشبكة $a(\text{Å})$	4.60	5.21
معامل الانضغاطية $B_0(\text{GPa})$	41.3	31.9
مشتقة معامل الانضغاطية $B'$	4.4	4.3
الحجم في حالة التوازن $V_0(\text{Å}^3)$	97.8	141.5
الطاقة في حالة التوازن $E_0(\text{eV})$	- 2698.160	/
عامل التسامح $t$	0.69	0.89

### 4.III. دراسة الخواص الإلكترونية :

تعد الخصائص الإلكترونية ذات أهمية بالغة في دراسة المركبات، إذ تمكن من فهم طبيعة الروابط المختلفة بين ذرات المادة. كما تتيح هذه الخصائص تحديد طبيعة المركب سواء كان عازلاً، موصلًا أو شبه موصل وذلك بالاعتماد على تحليل بنية عصابات الطاقة وكثافة حالات الإلكترونات.

### 1.4.III. عصابات الطاقة :

تمثل بنية عصابات الطاقة نمذجة لقيم الطاقة التي يمكن أن يشغلها الإلكترون داخل المواد الصلبة. تنقسم عصابات الطاقة إلى نوعين رئيسيين: عصابات مسموحة، تضم عصابة التكافؤ وعصابة النقل، وأخرى ممنوعة تعرف بفجوة الطاقة. تشير فجوة الطاقة إلى مقدار الطاقة اللازمة لنقل إلكترون من قمة عصابة التكافؤ إلى أسفل عصابة النقل، مما يسمح بتحديد طبيعة المادة سواء كانت عازلة، موصلة أو شبه موصلة. توجد نوعان من الفجوات الطاقوية:

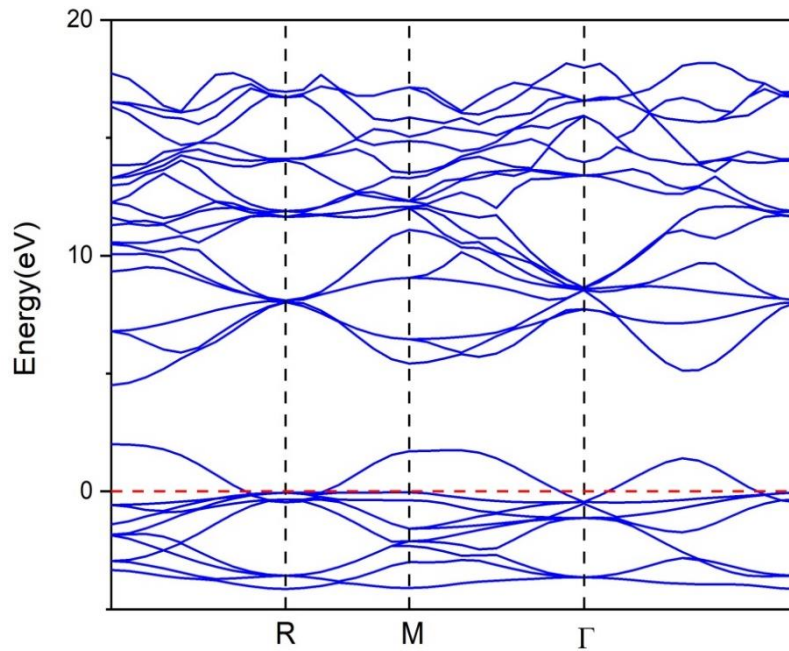
#### • فجوة طاقوية مباشرة:

هي إنتقال الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل أو النقل عند نفس متجه الموجة (نفس النقطة في الفضاء العكسي)، أي أن الإنتقال يتم بصورة عمودية دون تغيير في كمية الحركة البلورية. في هذه الحالة تكون الفجوة الطاقوية مباشرة.

#### • فجوة طاقوية غير مباشرة:

هي إنتقال الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل مع تغيير في متجه الموجة، أي أن الإنتقال يتم بصورة غير عمودية مع تغيير في كمية الحركة، في هذه الحالة تكون الفجوة الطاقوية غير مباشرة.

لقد حسبنا عصابات الطاقة للمركب  $CdLiCl_3$  باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA-WC) كما هو موضح في الشكل (3.III)، نلاحظ أن كل من قمة عصابة التكافؤ تتموضع في النقطة R وقعر عصابة النقل في النقطة  $\Gamma$  للمادة المدروسة في منطقة برييلوان مما يدل على أن لهذه المادة فجوة طاقة أساسية غير مباشرة  $\Gamma-R$ ، بالإضافة إلى أنه توجد العديد من النطاقات (bands) التي تتداخل مع مستوى فيرمي، معناه أن قيمة الفجوة الطاقوية  $E_g = -0.06 \text{ eV}$  (الفجوة السالبة  $E_g < 0$ ) تعني وجود تداخل بين نطاقي التكافؤ والتوصيل)، معناه أنه لا توجد فجوة حقيقية بينهما ومنه فإن المركب المدروس  $CdLiCl_3$  يحتوي على إلكترونات حرة في الحالة الأرضية، مما يجعله ناقلاً كهربائياً حتى عند درجات حرارة منخفضة أي أن الناقلية ( $\sigma$ ) تظهر رغم عدم وجود فجوة موجبة، والسبب هو التداخل النطاقي (Band Overlap) [5].



الشكل (3.III) : بنية عصابات الطاقة للمركب  $\text{CdLiCl}_3$ .

قمنا بإجراء مقارنة بين النتائج المتحصل عليها مع النتائج المتوفرة في الدراسات العلمية السابقة لفجوة الطاقة للمواد المدروسة كما هو مبين في الجدول (3.III)، نلاحظ اختلاف في قيمة فجوة الطاقة بين المركبات، لأن المركب  $\text{LiCdCl}_3$  هو شبه ناقل ذو فجوة طاقة مباشرة بينما المركب  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  هو مركب ناقل للكهرباء ذو فجوة طاقة سالبة غير مباشرة مثل المركب المدروس.

الجدول (3.III): مقارنة بين النتائج المتحصل عليها مع النتائج الخاصة بدراسة سابقة.

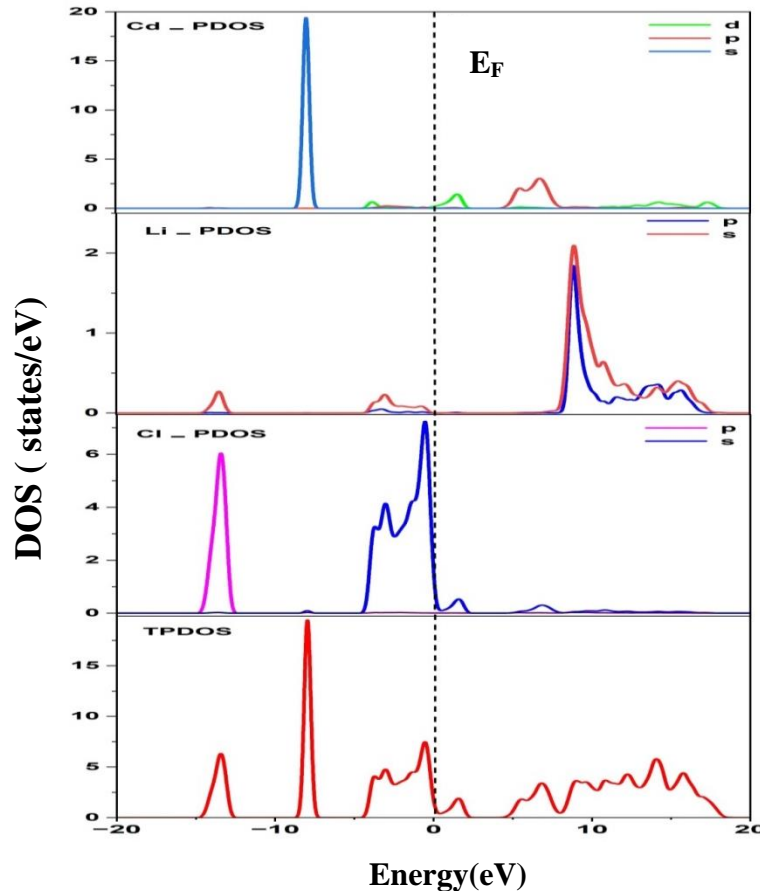
المركب	$\text{CdLiCl}_3$	[6] $\text{LiCdCl}_3$	[5] $\text{Fe}_2\text{VAI}$
فجوة الطاقة ( $E_g$ (eV))	-0.06 eV	2.64 eV	-0.0093 eV

### 2.4.III. كثافة الحالة الكلية والجزئية:

لتوضيح بنية النطاق الإلكتروني بشكل أدق ودراسة حركة الإلكترونات بالقرب من مستوى فارمي عبر منطقة بريليون الأولى، كان من الضروري تحليل جميع الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية للمركب المدروس، باعتبارها العامل الأساسي في تحديد التوزيع الطاقوي لحالات المادة، وتعرف كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) بأنها: عدد الحالات المتاحة التي يمكن أن يشغلها الإلكترون عند طاقة معينة. ومن أجل تحديد مساهمات الذرات في تشكيل عصابتي التكافؤ والتوصيل، وفهم طبيعة الروابط في

مركب  $CdLiCl_3$ ، قمنا بتحليل كل من كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS)، كما هو موضح في الشكل (4.III) باستعمال تقريب ال (GGA-WC).

يمكن تقسيم عصابة التكافؤ ( -20 eV إلى 0 eV ) إلى ثلاث مناطق وهي  $BV1$  ،  $BV2$  و  $BV3$ . تمتاز البنية  $BV2$  و  $BV3$  بضيق عرضها مقارنة مع البنية  $BV1$ . تتمركز البنية  $BV3$  عند  $-13.38$  eV ، وهي تتشكل من مساهمة الحالات الإلكترونية  $Cl-p$  مع مشاركة ضعيفة للحالة  $Li-s$ . يفصل بين المنطقة  $BV2$  و  $BV3$  فجوة طاقة مساوية تقريبا ل  $3.81$  eV. تتمركز المنطقة  $BV2$  عند  $-7.95$  eV وهي تتشكل من مساهمة الحالات الإلكترونية  $Cd-s$ ، يفصل بين المنطقة  $BV1$  و  $BV2$  فجوة طاقة تقدر ب  $2.87$  eV. تمتد المنطقة الأولى  $BV1$  من  $-4.43$  eV إلى مستوى فيرمي، تتشكل من الحالات الإلكترونية  $Cl-s$  مع مشاركة ضعيفة للحالة  $Li-s$ . أما في المجال الطاقى ( 0 eV إلى 20 eV ) الذي يمثل عصابة النقل، نلاحظ أن توزع ذرات  $Li$  على المستوي  $s$  لها أكبر تأثير. عند طاقة فيرمي  $E_f = 0$  eV يظهر من المنحنى أن كثافة الحالات  $N(E_f) = 4.8$  electrons/eV، تشير هذه القيمة إلى أن هناك حالات إلكترونية متاحة للإشغال عند مستوى فيرمي، مما يعني أن المركب المدروس ليس عازل بل على العكس فهو يظهر خصائص ناقلية وقد تكون معدنية. إن وجود كثافة حالة موجبة  $N(E_f)$  عند مستوى فيرمي يدعم إمكانية استخدام هذا المركب في تطبيقات إلكترونية أو طاوقية تعتمد على التوصيل الكهربائي و يشير أيضا إلى تداخل بين نطاقي التكافؤ والتوصيل، مما يفسر القيمة السالبة لفجوة الطاقة.



الشكل (4.III): كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب  $CdLiCl_3$ .

### 5.III. دراسة الخواص الضوئية :

تعتبر دراسة الخصائص الضوئية من أهم الوسائل للحصول على معلومات حول بنية الحزم الإلكترونية للمواد، وتتم هذه الدراسة عبر تعريض المادة إلى حزمة من الفوتونات، المكونة من أشعة كهرومغناطيسية، مما يؤدي إلى ظهور مجموعة من الظواهر: الامتصاص، الانعكاس، الانكسار.

#### 1.5.III. دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$ :

تعد معرفة دالة العزل الكهربائي أمراً أساسياً لفهم الخصائص الضوئية للمادة، إذ أن هذه الدالة تعكس استجابة المادة للتأثيرات الكهرومغناطيسية الخارجية. يمكن كتابة عبارة دالة العزل (دالة السماحية) من الشكل التالي :

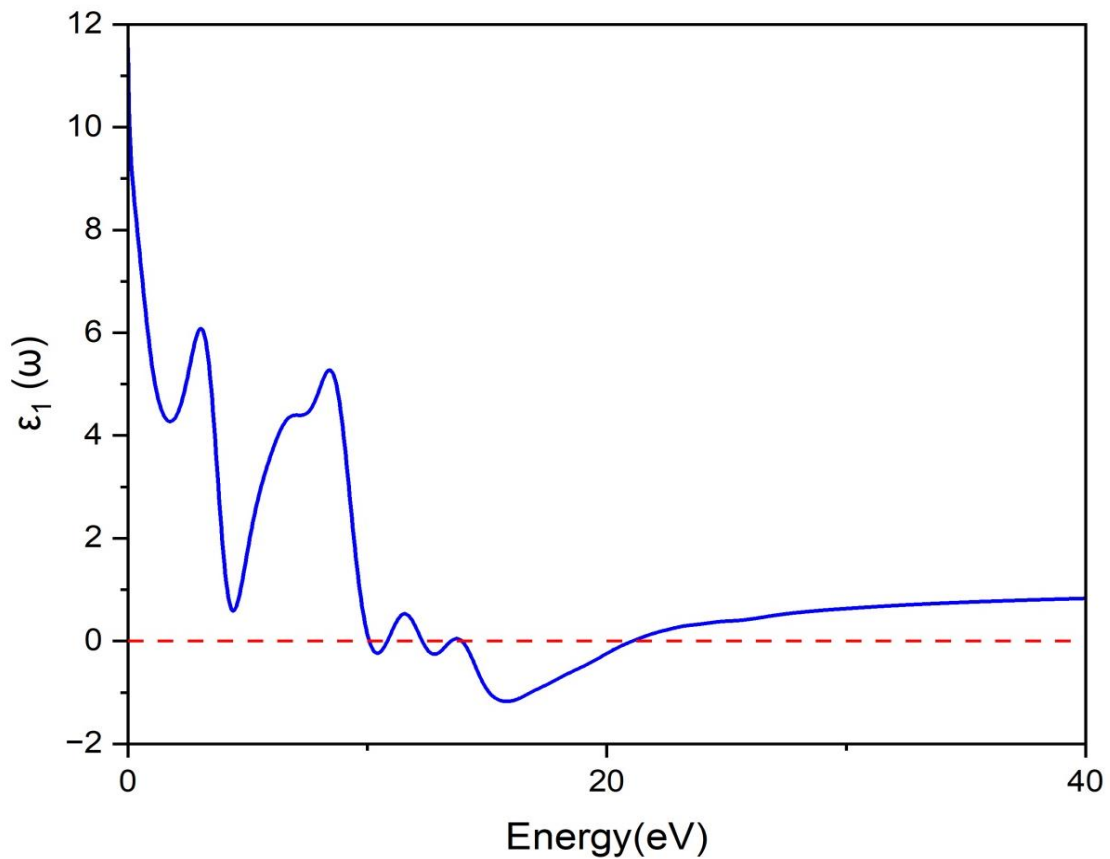
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2-III)$$

حيث:

$\epsilon_1(\omega)$ : الجزء الحقيقي والذي يعبر عن انتشار الضوء داخل المادة.

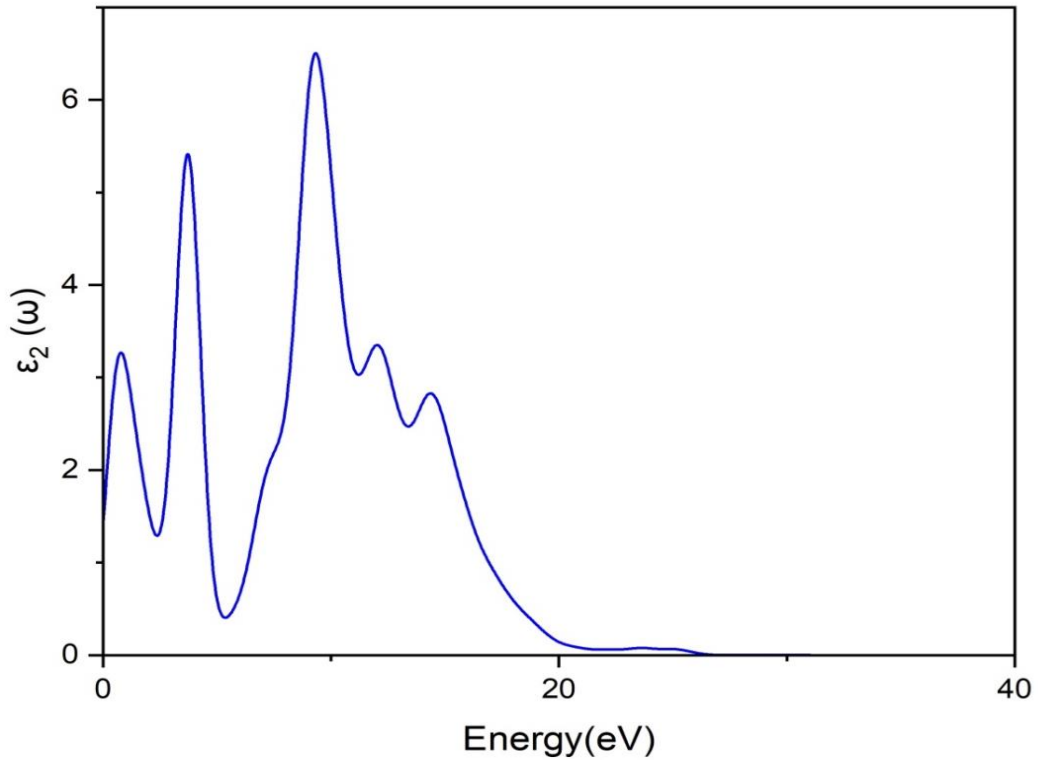
$\epsilon_2(\omega)$ : الجزء التخيلي والذي يعبر عن الامتصاص الطاقوي داخل المادة.

من خلال تحليل الشكل (5.III) الذي يعرض أطياف الجزء الحقيقي لدالة السماحية  $\epsilon_1(\omega)$  تمكنا من تحديد قيمة ثابت العزل السكوني للمركب حيث بلغت قيمته  $\epsilon_1(\omega = 0) = 9.8$ ، كما نلاحظ إنعدام قيم  $\epsilon_1(\omega)$  عند بعض الطاقات مما يشير إلى أن إنتشار الضوء يكون معدوماً عند هذه النقاط ، بينما يكون الإمتصاص في حده الأعظمي. يعود إنتشار الضوء إلى فقدان الإلكترونات لطاقة معينة على شكل فوتونات، بحيث تنتقل الإلكترونات من أدنى مستويات عصابة التوصيل إلى أعلى مستويات عصابة التكافؤ. يتبين من النتائج أن أعلى قيم إنتشار الضوء لمركب البيروفسكايت  $CdLiCl_3$  تكون عند الطاقة 3eV وبالتالي الانتشار يكون أعظمي ، كما لوحظ أن أطياف الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  تنخفض إلى قيم سالبة عند طاقات معينة مما يدل على قدرته على عكس الضوء بكفاءة عالية [6]، من خلال هذه النتائج يوجد احتمال أن يكون هاذ المركب ذو طابع معدني.



الشكل (5.III): أطيف الجزء الحقيقي لدالة السماحية  $\epsilon_1(\omega)$  للمركب  $\text{CdLiCl}_3$ .

نلاحظ من خلال تحليل الشكل (6.III) الذي يمثل أطيف الجزء التخيلي لدالة السماحية  $\epsilon_2(\omega)$  للمركب  $\text{CdLiCl}_3$ ، أنه ضمن المجال الطاقوي [0 eV إلى 40 eV] لا توجد عتبة للانتقال الضوئي والتي تمثل الانتقال من أعلى قمة في عصابة التكافؤ إلى أدنى مستوى في عصابة التوصيل كما يظهر أن المركب يحقق قمة امتصاص قوية عند طاقات [5.4 eV و 9.3 eV]، بالإضافة إلى وجود مجموعة أخرى من قمم الامتصاص. يمكن تفسير هذه القمم بكونها ناتجة عن الإنتقالات الإلكترونية بين عصابتي التكافؤ والتوصيل، ومن خلال تحليل أطيف الامتصاص للجزء التخيلي لدالة السماحية  $\epsilon_2(\omega)$  نجد أن معظم هذه القمم تقع ضمن مجال الأشعة فوق البنفسجية (UV)، مما يدل على أن المركب يمتلك قدرة امتصاص عالية للفوتونات في هذا النطاق، مع وجود امتصاص أقل ضمن مجال الأشعة المرئية، مما يشير إلى أداء جيد لهذه المواد في التطبيقات التي تتطلب امتصاصاً قوياً للضوء في نطاق معين من الطاقة مثل الكواشف الضوئية أو الطلاءات الواقية للأشعة فوق البنفسجية.



الشكل (6.III): أطياف الجزء التخيلي لدالة السماحية  $\epsilon_2(\omega)$  للمركب  $\text{CdLiCl}_3$ .

### 2.5.III. قرينة الانكسار $N(\omega)$ ومعامل الخمود $K(\omega)$ :

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ ( $c$ ) إلى سرعته في الوسط ( $v$ ) أي  $(n = \frac{c}{v})$ ، ويعبر عن سرعة انتشار إشعاع أحادي اللون داخل المادة، كما أنه يرتبط ارتباطاً مباشراً بثابت العزل الكهربائي للمادة [8,7]، ويمثل بالعلاقة التالية:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (3\text{-III})$$

$n(\omega)$ : الجزء الحقيقي لمعامل الانكسار:

$$n(\omega) = \left( [\{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)\}^{1/2} + \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \right) / \sqrt{2} \quad (4\text{-III})$$

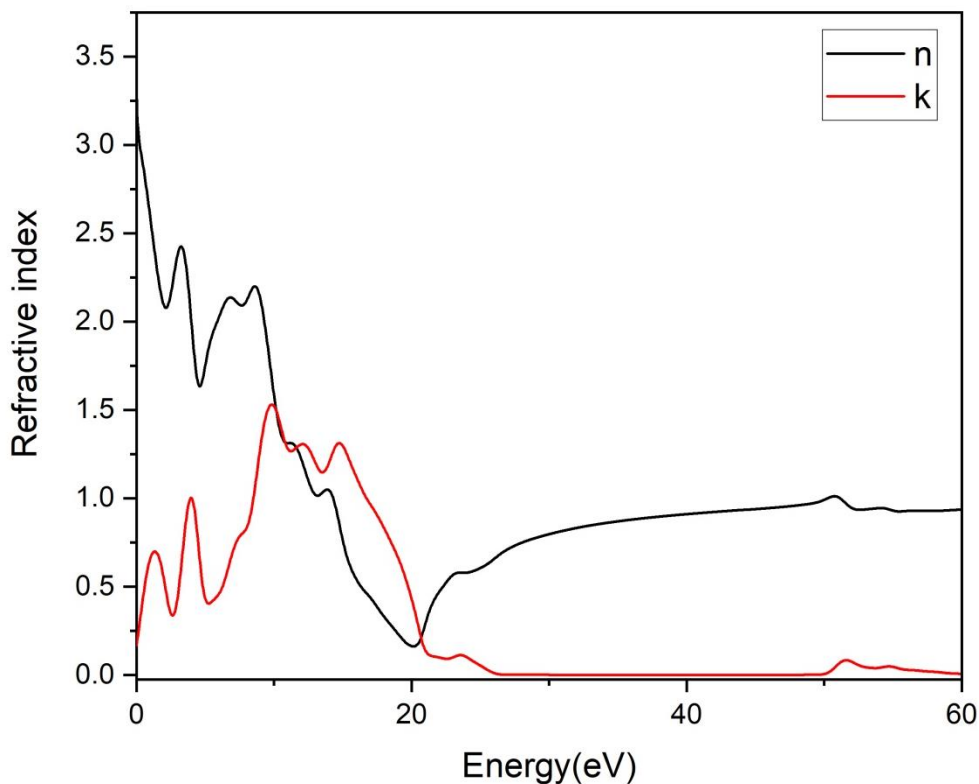
$K(\omega)$ : الجزء التخيلي لمعامل الانكسار وهو معامل الخمود:

$$k(\omega) = \left( [\{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)\}^{1/2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \right) / \sqrt{2} \quad (5\text{-III})$$

يحدد الارتباط بين دالة العزل الكهربائي ومعامل الانكسار من خلال علاقة كرامرز-كرونينغ [9] وهي:

$$\epsilon(\omega) = N^2 \quad (6\text{-III})$$

يوضح الشكل (7.III) أطيف معامل الانكسار لمركب البيروفسكايت  $CdLiCl_3$ ، حيث نلاحظ أن القيمة العظمى لـ  $n$  تتجاوز 3 eV في منطقة الطاقات المنخفضة (0 eV إلى 5 eV)، مما يدل على تفاعل قوي بين المادة والضوء، بينما تظهر قيمة  $k$  قمما واضحة في نفس النطاق، مشيرة إلى وجود امتصاص ضوئي ناتج عن انتقالات إلكترونية داخلية. أما بين (5 eV إلى 20 eV) فنلاحظ تذبذب كلا المعاملين مع وجود قمم وانخفاضات تعكس بنية نطاقات الطاقة للمادة. بعد (20 eV)، تنخفض قيمة  $k$  لتقترب من الصفر، مما يشير إلى انخفاض الامتصاص البصري وشفافية المادة في هذا النطاق الطاقوي، بينما يستقر  $n$  نسبيا عند قيم تقارب 1.2 eV، هذا السلوك يبرز قابلية المادة للتطبيق في الأجهزة الكهروضوئية والبصرية.



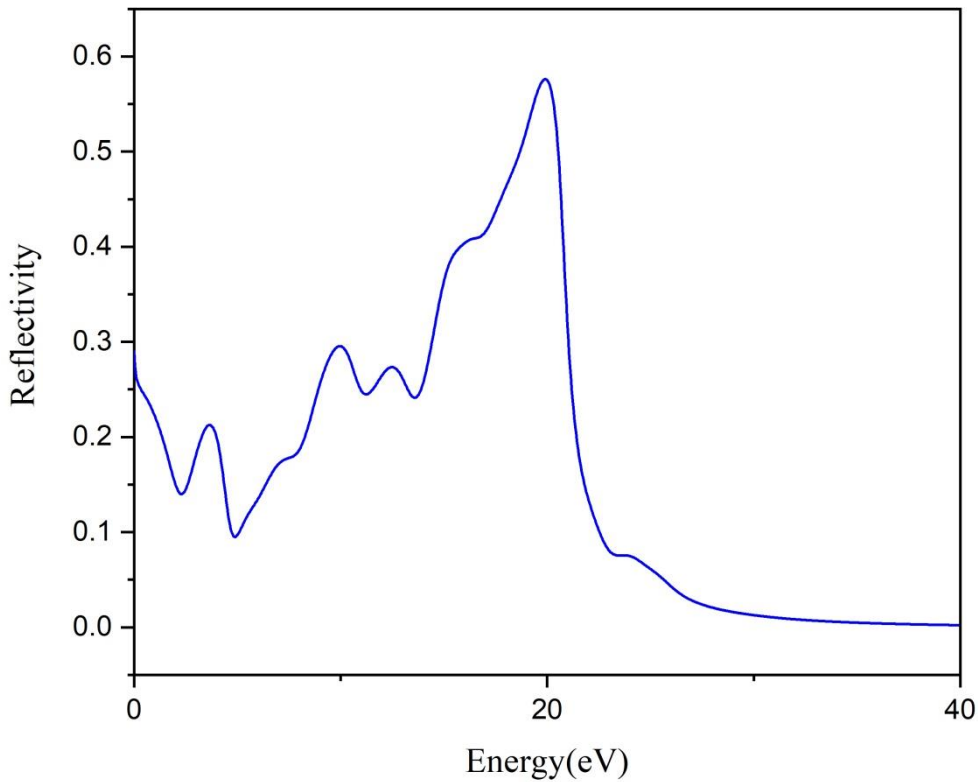
الشكل (7.III) : معامل الانكسار المعقد لمركب البيروفسكايت  $CdLiCl_3$ .

### 3.5.III. طيف الانعكاس $R(\omega)$ :

يعد طيف الانعكاس من الخصائص البصرية الأساسية، إذ يمثل النسبة بين الطاقة المنعكسة والطاقة الساقطة على سطح المادة الصلبة. وعند افتراض أن السطح البلوري موازي للمحور الضوئي، يمكن حساب طيف الانعكاس  $R(\omega)$  مباشرة من خلال علاقة فرينسل، كما يلي [1] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \quad (7-III)$$

يوضح الشكل (8.III) تغير طيف الانعكاس لمركب البيروفسكايت  $CdLiCl_3$  بدلالة الطاقة، حيث تنخفض الانعكاسية انطلاقاً من القيمة 28 % إلى 9 % ثم ترتفع حتى تصل إلى 57 % عند الطاقة 19.89 eV، ثم تبدأ في التناقص بسرعة من أجل الطاقات العليا، مما يدل على أن المادة تصبح شبه شفافة في هذا النطاق الطاقى العالي. تعكس هذه السلوكيات إمكانية استخدام المركب  $CdLiCl_3$  في التطبيقات البصرية مثل المرشحات الضوئية.



الشكل (8.III) : طيف الانعكاس لمركب البيروفسكايت  $CdLiCl_3$ .

#### 4.5.III. معامل الإمتصاص $\alpha(\omega)$ :

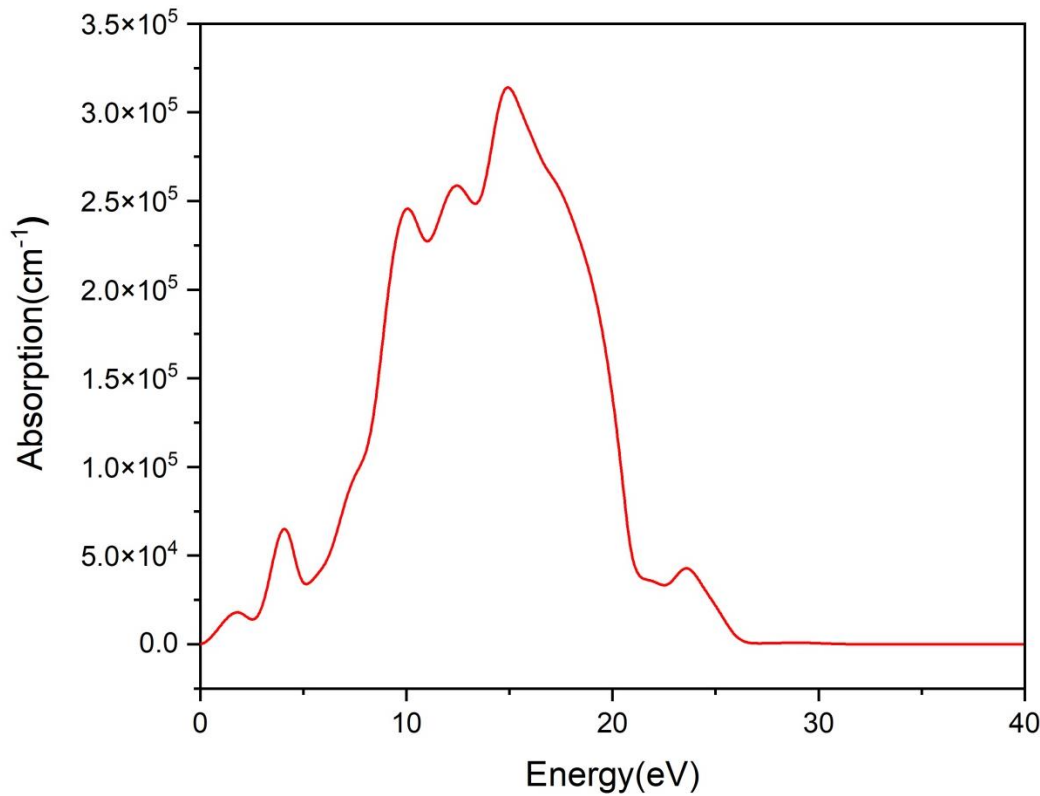
يعتبر معامل الامتصاص  $\alpha(\omega)$  من المعاملات الأساسية لوصف المواد الكهروضوئية، إذ يشير إلى قدرة المادة على إمتصاص الفوتونات، يحدث الإمتصاص عندما يمتلك الفوتون طاقة كافية لنقل إلكترون من حالة مشغولة في حزمة التكافؤ إلى حالة غير مشغولة في حزمة التوصيل. ولذلك، فإن العلاقة بين معامل الإمتصاص  $\alpha(\omega)$  وفجوة الطاقة  $E_g$  تعد جوهرية، حيث لا يبدأ الإمتصاص إلا عندما تتجاوز طاقة الفوتون قيمة  $E_g$  وتعطى هذه العلاقة كما هو موضح في المراجع [12,11]:

$$\alpha = \frac{A[E-E_g]^{1/2}}{hv} \quad (8-III)$$

بحيث يمثل  $\alpha$  معامل الإمتصاص،  $h\nu$  طاقة الفوتون،  $E_g$  فجوة الطاقة و  $A$  ثابت يعتمد على نوع الانتقال الإلكتروني (مباشر أو غير مباشر). وكما ذكرنا سابقاً فإن معرفة دالة العزل تمكننا من حساب معامل الإمتصاص وذلك من خلال العلاقة التالية:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi(\omega)}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\omega) + |\varepsilon|}{2}} \quad (9\text{-III})$$

يعرض الشكل (9.III) منحنى تغيرات أطيايف الإمتصاص للمركب CdLiCl<sub>3</sub> بدلالة الطاقة، حيث نلاحظ أن الإمتصاص يبدأ من قيم طاقة منخفضة، مما يدل على قدرة المادة على إمتصاص الفوتونات ابتداءً من طاقات صغيرة. يرتفع معامل الإمتصاص تدريجياً ليصل إلى أعلى قيمة له عند حوالي 15 eV بما يزيد عن  $3 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$  ما يعكس وجود انتقالات إلكترونية فعالة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل. بعد هذا الحد، ينخفض الإمتصاص بشكل ملحوظ، مما يدل على أن معظم الفوتونات ذات الطاقات الأعلى تمر من خلال المادة دون إمتصاص. يشير هذا السلوك إلى أن المادة تكون شفافة في المنطقة المرئية وامتصة في المنطقة فوق البنفسجية.



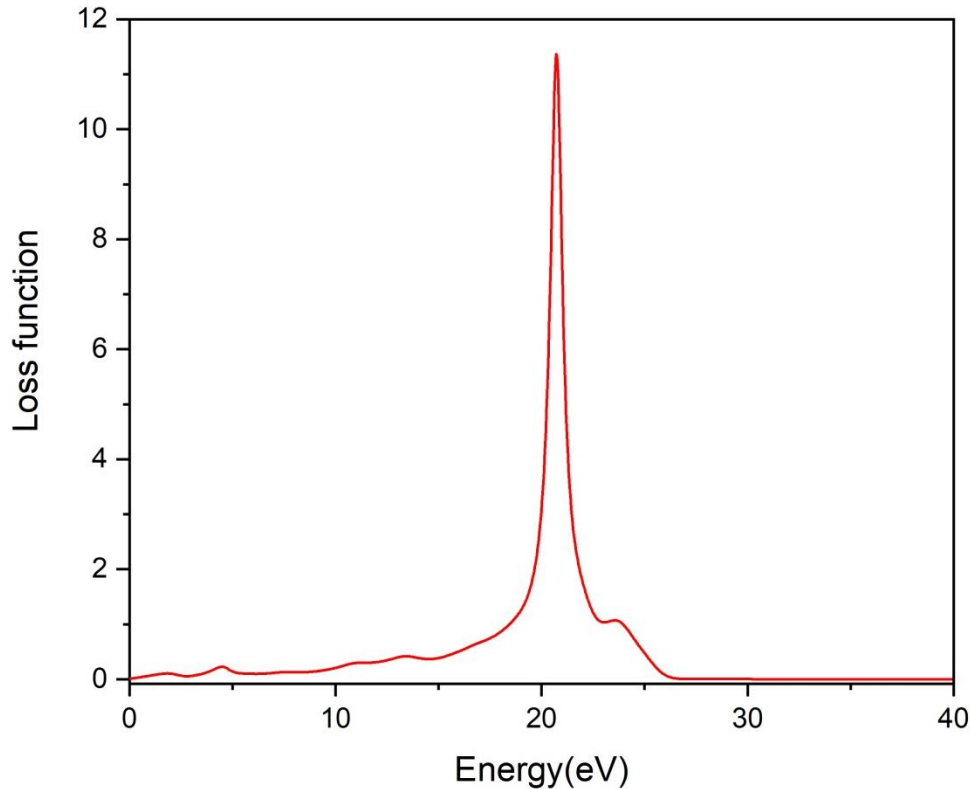
الشكل (9.III): معامل الإمتصاص لمركب البيروفسكايت CdLiCl<sub>3</sub>.

### 5.5.III. دالة ضياع الطاقة الإلكترونية L(ω):

تعد دالة ضياع الطاقة الإلكتروني L(ω) من المعاملات البصرية الأساسية التي تصف فقدان الطاقة الذي تتعرض له الإلكترونات السريعة عند مرورها داخل المادة، و تمثل أيضاً احتمال تجاوب البلازما (الاهتزازات الجماعية للإلكترونات) أو غيرها من الحالات الإلكترونية الجماعية [1]. تعطى العبارة الأساسية لهذه الدالة بالعلاقة التالية:

$$L(\omega) = -\text{Lm} \left( \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (10\text{-III})$$

نلاحظ من الشكل (10.III) الذي يعبر عن دالة ضياع الطاقة الإلكترونية لمركب البيروفسكايت  $CdLiCl_3$  أن الذروة الحادة التي تظهر عند الطاقة 20 eV تمثل خاصية مرتبطة بتجاوب البلازما (الحركة الاهتزازية الجماعية للإلكترونات التكافؤ)، وهي توافق التناقص المفاجئ لطيف الانعكاس.



الشكل (10.III): دالة ضياع الطاقة الإلكترونية لمركب البيروفسكايت  $CdLiCl_3$ .

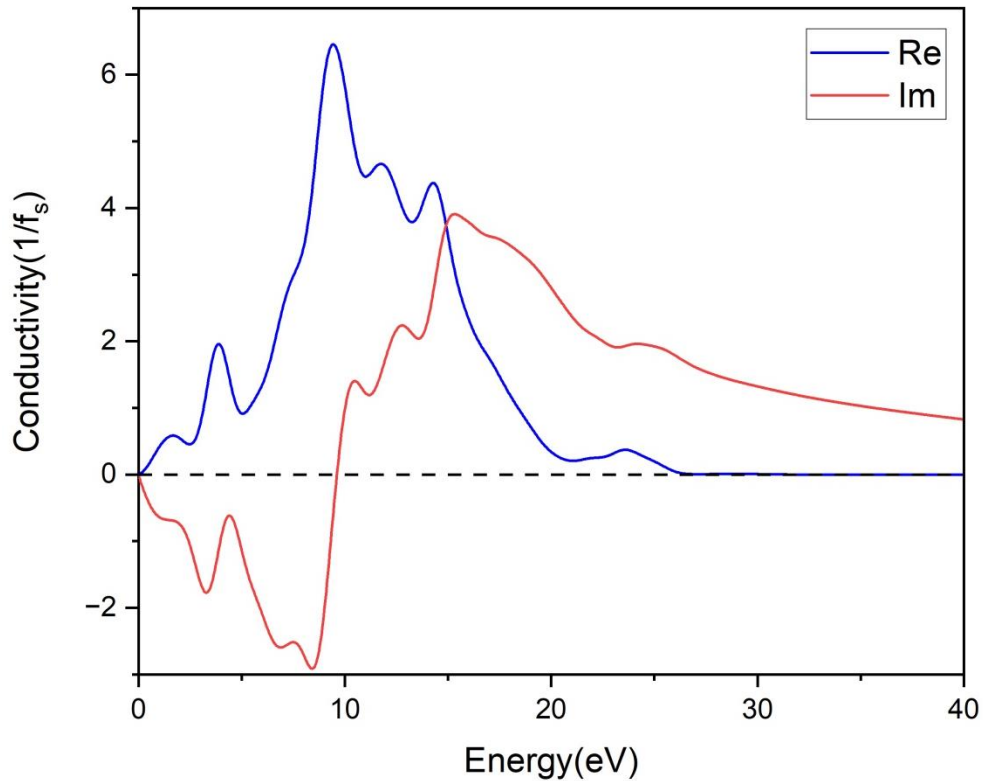
### 6.5.III. الناقلية الكهربائية $\sigma(\omega)$ :

الناقلية هي عبارة عن امتصاص الفوتونات، نتيجة انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل (التوصيل)، وذلك في وجود مجال كهربائي [13]، تعطى الناقلية بالعلاقة:

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \epsilon(\omega) \quad (11-III)$$

نلاحظ من خلال الشكل (11.III) الذي يعبر عن الناقلية الكهربائية  $\sigma(\omega)$  للمركب  $CdLiCl_3$ ، أن الناقلية  $\sigma(\omega)$  للمركب تتغير بشكل واضح مع تغير الطاقة، بحيث يمثل المنحنى الأزرق الجزء الحقيقي من الناقلية، والذي يدل على قدرة المادة على توصيل التيار الكهربائي (الامتصاص الحقيقي للفوتونات)، بينما يمثل المنحنى الأحمر الجزء التخيلي، والذي يعكس استجابة المادة التخزينية للطاقة. تظهر الناقلية الحقيقية قما متعددة خاصة في المدى بين (10 eV إلى 20 eV)، وهي ناتجة عن انتقالات

إلكترونية بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل، مما يؤدي إلى امتصاص الفوتونات وازدياد عدد الإلكترونات الحرة. أما الانخفاض الحاد بعد (20 eV) فيشير إلى تناقص قدرة المادة على التوصيل، مما قد يدل على وصولنا إلى طاقة البلازمون، حيث تصبح المادة شبه شفافة للفوتونات ذات الطاقة الأعلى. أما الجزء التخيلي للناقلية، فيبدأ بقيم سالبة ثم يرتفع تدريجيًا ليلبغ ذروة عند طاقة 15.15 eV، مما يوافق زيادة الخسارة في الطاقة نتيجة الامتصاص، ثم يبدأ بالانخفاض التدريجي، ما يعكس تناقص استجابة المادة الحثية.



الشكل (11.III) : الناقلية الكهربائية  $\sigma(\omega)$  للمركب  $\text{CdLiCl}_3$

## قائمة المراجع

- [1] Djamel, A. (2017). Thèse de doctorat, Physique, Université Farhat Abbas, Sétif.
- [2] Gómez-Peralta, J. Bokhimi, X. (2021). *Materials Chemistry and Physics*, 267 p. 124710.
- [3] Khan, U. A., et al. (2022). *Journal of Materials Research and Technology*, 20, 3296–3305.
- [4] Asadabadi, S. J, Ansari, R, & Elahi, A. (2020). First-principles study of the structural, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of the cubic perovskite CsCdCl<sub>3</sub> under high pressure. *Computational Condensed Matter*, 23, e00454.
- [5] Meinert, M. (2021). Electronic structure and thermoelectric properties of Fe<sub>2</sub>VAl. *Journal of Materials Chemistry C*, 9, 2073–2084.
- [6] Sorker, M. S, Islam, M. R. Chakraborty, A, & Sarker, M. A. R. (2023). Structural, electronic, and optical properties of Cd-halide-based inorganic LiCdX<sub>3</sub> (X = F, Cl) perovskites for photovoltaic applications: A density functional theory study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 123(5), e27340.
- [7] Bouarissa, N. *Mater. Chem. (2001). Phys.* 72,387.
- [8] Kasap, S. O. (2002). “Principles of Electronic Materials and Devices”, 1nd ed., McGraw-Hill, New York.
- [9] Riedl, H. (1963). *Scholar, R. Phys. Rev.* 131,2082.
- [10] Meglali, O. (2014). Etude de L'influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physicochimiques des Couches Minces CuXY<sub>2</sub>(X : Al, In ; Y : Se, Te), Thèse de Doctorat En Physique, Université de Constantine 1, Algérie.
- [11] Peng T. and Piprek, J. (1996). *Electron. Lett.* 32, 24.
- [12] Riedl, H. (1963). *Scholar, R. Phys. Rev.* 131, 2082.

خاتمة عامة

## خاتمة عامة:

في هذا العمل قمنا بتحليل ودراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية لمركب  $CdLiCl_3$  باستخدام طريقة الموجات المستوية والكمون الزائف ضمن إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) المدمجة في برنامج CASTEP ، لقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA-WC) لمعالجة كمون تبادل-الإرتباط ، مع تحسين النتائج من خلال تطبيق تصحيحات إضافية. أظهرت نتائج المحاكاة قدرة عالية على محاكاة الخصائص الفيزيائية بدقة، هذا التوافق يؤكد أن المنهجيات النظرية المعتمدة قادرة على تقديم فهم دقيق للخصائص الأساسية للمواد، بل ويمكن أن تكون بديلاً موثوقاً عن بعض التجارب المخبرية. يمكن أن نلخص النتائج الحسابية المتحصل عليها في النقاط التالية:

### ❖ الخواص البنيوية:

أظهرت نتائج الدراسة أن القيم المحسوبة لكل من ثابت الشبكة  $a_0$  ، معامل الإنضغاطية B، مشتق معامل الإنضغاطية B' ، كانت متوافقة مع النتائج النظرية المنشورة سابقاً. كما بين تحليل النتائج أن البنية البلورية للمركب مستقرة. كما أكد عامل التسامح  $t = 0.69$  على إستقرار المركب في الطور المكعبي رغم أنه ليس بيروفسكايت مثالي.

### ❖ الخواص الإلكترونية:

أوضحت النتائج أن المادة المدروسة تتمتع بخواص ناقلة، مع تداخل في العصابات الإلكترونية مما يرجح إحتمال أن يكون المركب ذو طابع المعدني. ويتميز بوجود فجوة طاقة سالبة بقيمة طاقة قدرها  $E_g = -0.06$  eV ، كما قمنا بتحليل كثافة الحالة الإلكترونية الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS) باستخدام تقريب (GGA-WC)، حيث تبين أن الحزم فوق مستوى فارمي مشغولة بالحالات Li – S بحيث كان لها أكبر تأثير.

### ❖ الخواص الضوئية:

تمت دراسة دالة السماحية  $\epsilon(\omega)$ ، حيث تم استخراج كل من الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  والجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$ ، الانعكاسية ، قرينة الانكسار  $n(\omega)$  ، دالة ضياع الطاقة الإلكترونية  $L(\omega)$ ، معامل الامتصاص  $\alpha(\omega)$  والناقلية  $\sigma(\omega)$  في مجال طاقي (من 0 إلى 40 eV)، حيث بلغ ثابت العزل السكوني  $\epsilon_0 = 9.8$  ، معامل الامتصاص  $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  ، معامل الانكسار 3 eV، كما بلغت الناقلية قيمة عظمى  $6.5 \times 10^{17} / \text{fs}$ . أظهرت هذه النتائج أنه لا توجد عتبة للإنتقال الضوئي دلالة على أن المركب ناقل ، كما تبين أن الامتصاص الأكبر يحدث في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و يكون محدودا في نطاق الأشعة المرئية،

## خاتمة عامة

---

مما يدل على إمكانية استخدام المادة في التطبيقات الضوئية. لوحظ أيضا أن دالة السماحية  $\epsilon_1(\omega)$  تنخفض إلى ما دون الصفر عند طاقات معينة للمركب، مشيرة إلى احتمالية وجود طابع معدني للمركب.

## الملخص:

تمت دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والبصرية لمركب  $CdLiCl_3$  الذي ينتمي إلى عائلة البيروفسكايت. تم إجراء الحسابات باستخدام طريق الامواج المستوية المزادة مع الكمون الزائف في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) مع الاعتماد على تقريب التدرج المعمم GGA. أشارت النتائج أن المركب المدروس مستقر ضمن بنية مكعبة غير مثالية مما يدل على ثباته الهيكلي، مع وجود توافق بين نتائج البحث والنتائج النظرية، وأشارت حسابات بنية النطاق الإلكتروني وكثافة الحالات أن  $CdLiCl_3$  يتمتع بتداخل بين النطاقات، ما يصنفه كمادة ناقلة ذو فجوة طاقة سالبة. كما بيّنت الدراسة الضوئية أن المركب يتمتع بمعامل إمتصاص قيمته:  $3 \times 10^5 cm^{-1}$ ، كما بلغ ثابت العزل الكهربائي 9.8 ومعامل الانكسار 3 eV، مما يشير إلى قدرة المركب على الإمتصاص في نطاق طيفي واسع يشمل المجال فوق البنفسجي. تشير الخصائص المدروسة إلى إمكانية استخدام المركب المدروس في التطبيقات الكهروضوئية والضوئية المتقدم.

## Summary:

In this study, the structural, electronic and optical properties of  $CdLiCl_3$ , a member of the perovskite family, were investigated using the augmented plane wave method with pseudopotentials, within the framework of density functional theory (DFT) employing the generalized gradient approximation (GGA). The results demonstrated that the compound is structurally stable in a non-ideal cubic phase, with strong agreement between theoretical predictions and computational outcomes. Electronic band structure and density of states analyses revealed interband overlap, classifying  $CdLiCl_3$  as a negative band gap material. Furthermore, optical calculations indicated a high absorption coefficient of  $3 \times 10^5 cm^{-1}$ , a dielectric constant of 9.8 and a refractive index of approximately 3 eV. These findings suggest that  $CdLiCl_3$  exhibits strong absorption across a broad spectral range, including the ultraviolet region. Collectively, these properties highlight the compound's potential for use in advanced optoelectronic and photovoltaic applications.