

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف بالمسيلة

ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء تطبيقية



كلية العلوم
قسم: الفيزياء
رقم: Ph/APP/04/2023

مذكرة مقدمة ضمن متطلبات نيل شهادة الماستر

إعداد الطالبة: شباحي إيمان

تحت عنوان

التحقق من الخصائص الفيزيائية لمركب

البروفيسكيت $CsCdF_3$

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

رئيسا
مشرفا ومقررا
مناقشا

جامعة محمد بوضياف - المسيلة
جامعة محمد بوضياف - المسيلة
جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ابريير الميلود
بري السعدي
مقاق نفيسة


السنة الجامعية : 2022-2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ رَبِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَىٰ وَالِدَيَّ
وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَصْلِحْ لِي فِي ذُرِّيَّتِي ۗ
إِنِّي تَوَكَّلْتُ عَلَىٰكَ وَإِنِّي مِنَ الْمُسْلِمِينَ ﴾

الأحقاف: من الآية ١٥

تَشْكُرُ



الحمد لله الذي اعانني على إتمام هذه المذكرة
والصلاة والسلام على رسوله الكريم ،
أما بعد فأتقدم بخالص الشكر و التقدير الى اللجنة المناقشة ،
بداية بأستاذي **بري السعدي** الذي كان لي سندا ومشرفا صارما ،
مشكورا على تعبته ومجهوداته ، وشكرا خاصا للأساتذة المحترمين
ابير الميلود ومقاق نفيسة لقبولهم هذه المذكرة
وأشكر كل من ساعدني على إتمام هذه المذكرة
وقدم لي عون ومد لي يد المساعدة.
إلى جميع أفراد أسرتي.
إلى كل من ساعدنيشكرا
شبابحي إيمان

إهداء



أهدي تخرجي إلى نفسي أولا ثم الى عائلتي
إلى أبي الغالي الذي لطالما اتخذته قدوة ،الذي علمني معنى الصبر والكفاح ،
والذي ساندني وأثار ربي للوصول الى ما سعيت لأجله
إلى أمي جنتي من رضاها غايتي ، إلى التي سهرت من أجلي الليالي إلى باعثة
العزم والتصميم

التي حملتني وهنا على وهن صاحبة البصمة الصادقة في حياتي أطال الله في
عمرها

إلى رفقاء العمر زميلاتي وزملائي
إلى كل من قدم لي العون والمساعدة في إنجاز هذه المذكرة
وأهدي تخرجي إلى كل من درّسني في قسم الفيزياء

Sommaire

مقدمة:أ

الفصل الأول: مركبات البيروفسكايت

- I. 1- المقدمة: 4
- I. 2- البيروفسكايت: 4
- I. 3- البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت: 4
- I. 4 - تصنيف البيروفسكايت: 5
- I. 5- تطبيقات البيروفسكايت: 5
- I. 6- استخدام البيروفسكايت لزيادة كفاءة خلايا السيليكون في الألواح الشمسية: 6
- I-7 - ايجابيات وسلبيات البيروفسكايت : 6
- I-8- أهمية البيروفسكايت : 9

الفصل الأول : نظرية دالية الكثافة DFT

- II. 1- مقدمة : 10
- II. 2- معادلة شرودنغر : 11
- II 3 - التقريب الأديابتيكي بورن – او بنهايمر: 12
- II 4- تقريب هارترى – فوك 12
- II. 5- نظرية دالية الكثافة: 13
- II. 1-5- نظرية توماس- فارمي : 13
- II. 2-5- نظرية كومبورغ كوهن (HOHENBERG-KOHN): 14
- II- 1-2-5- النظرية الأولى : 15
- II. 2-2-5- النظرية الثانية: 15
- II-6- معادلة كوهن - شام : 16
- II-7- حلول معادلة كوهن – شام(KOHN – SHAM): 17
- II 8 تقريبات دالية الكثافة : 19
- II 1-8- تقريب كثافة الموضع (LOCAL DENSITY APPROXIMATION): 19
- II 2-8- تقريب التدرج المعمم (AGG) : 19
- II 3-8- تقريب TB-MBJ: 20

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

- III 1- مقدمة 23
- III 2- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة: (PAW) 24

قائمة الاشكال

الصفحة	رقم الشكل	عنوان الشكل
4	(I.1)	معدن البيروفسكايت (تيتانات الكالسيوم)
5	(I.2)	يمثل البنية المثالية للبروفسكايت ABX_3 والتي تشكل شبكة من ثماني الوجوه (BX ₆).
7	(I.3)	Shockley-queisserlimit
15	(1.II)	التقريب الاديابتيكي بورن – اوبنهايمر
16	(2.II)	نظرية دالية الكثافة
20	(3.II)	نظرية كوهن - شام 196
23	(4.II)	خوارزمية حل معادلة كوهن-شام.
30	(1.III)	شكل كمون M.T
32	(2.III)	برنامج Wien2k لتحديد مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين.
35	(3.III)	بنية البرنامج Wien2k.
40	(1.IV)	تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب CsC_3 .
45	(2.IV)	بنية عصابة الطاقة للمركب $CsCdF_3$.
47	(3.IV)	كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب CsC_3 .
48	(4.IV)	ثابت العزل الكهربائي للمركب.
49	(4.IV)	معامل الانكسار للمركب CsC_3 .

مقدمة عامة

مقدمة:

فيزياء الجوامد أو فيزياء الحالة الصلبة هو أكبر فروع علم فيزياء للمواد المكثفة، وهو علم يهتم بدراسة المواد الجامدة والمواد الصلبة، من خلال أساليب مثل ميكانيك الكم، وعلم البلورات، الكهرومغناطيسية، وعلم السبائك، حيث إن فيزياء الجوامد تفسر كيف أن الكثير من خصائص المواد الصلبة يمكن أن تكون نتائج لخصائص تركيبها الذري.

كما يعد ميكانيك الكم أفضل تصور متوفر عن العالم الفيزيائي وخاصة عن عالم الذرة، حيث تطورت نظرية ميكانيك الكم انطلاقاً من الميكانيك الكلاسيكي وذلك عن تفسير صعوبة بعض ودراسة بعض خصائصها، وقد اهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد وذلك باستخدام معادلة شرو نغر وحلولها الصالحة، إلا في حالة بعض الظواهر البسيطة لعدد محدد من الذرات والجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة فنلجأ إلى العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة حول هذا نظم ، ومن أبرز هذه التقريبات نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها.

عرفت أكاسيد البيروفسكايتك واحدة من المواد الواعدة التي توفر مجموعة متنوعة من التطبيقات ،حيث تقدم مادة البيروفسكايت بعض المزايا الجديرة بالاهتمام فمن المحتمل ان يكون تصنيعها أرخص من سيليكون ، مما يتيح تطبيق تقنيات جديدة مثل توليد التيار الكهربائي ،مع النظر لقدرتها على توليد الكهرباء التي يمكن ضبطها من خلال التحكم في أنواع الجزيئات التي يتم إنتاجها في عملية التصنيع، وأهميتها في زيادة كفاءة الألواح الشمسية .

ومن بين النظريات نجد نظرية دالية الكثافة DFT، وهي النظرية التي يستعان بها في إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية لها، كما تعد إحدى الطرق الكمية الأكثر استخداماً في مجال فيزياء وكيمياء المواد من أجل إيجاد الخواص الفيزيائية بالنسبة لنظام معين، وقد بنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن اطار هذه النظرية التي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من الخصائص الفيزيائية للمواد، نذكر من بينها طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW والكمون الكامل والمبرمجة ضمن البرنامج الحسابي Wien2K.

وقد اخترنا لهذه الدراسة مركبا من عائلة البروفسكايت بصفتها اليوم تشكل المادة الأكثر طلبا في الصناعة بسبب تصنيعها غير المكلف من خلايا السيليكون مع تنوع استخداماتها وإمكانية تحقيق كفاءة عالية للغاية في إنتاج الطاقة ،واكبر مشكل هو عدم الاستقرار على المدى الطويل .

و لإنجاز هذه الدراسة تم تقسيم هذا البحث إلى أربعة فصول ، الفصول الثلاثة الأولى هي فصول نظرية أما الفصل الأول عرضنا فيه معلومات حول البيرو فسكايت من خلال تعريفها وإعطاء نبذة تاريخية حول اكتشاف هذه المادة بالإضافة إلى أهم التطبيقات التي تستعمل فيها هذه المواد وأهميتها واستخدامها لزيادة كفاءة خلايا السيليكون في الألواح الشمسية .

الفصل الثاني تطرقنا فيه إلى معادلة شرود ينغر لبلورات، كما درسنا بعض التقريبات المختلفة كالتقريب الاديباتيكي وتقريب ها تري فوك ثم درسنا نظرية دالية الكثافة DFT ،
بتقريب كثافة الموضع LDA
وتقريب التدرج المعمم وتقريب GGA و TB-mBJ.
الفصل الثالث لقد قمنا في هذا الفصل بدراسة طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و
الكمون الكامل.
الفصل الرابع فقد عرضنا فيه مختلف النتائج المتحصل عليها المتمثلة في الخواص البنيوية
والفيزيائية والضوئية , كما قمنا بتحليل وتفسير هذه النتائج ،ومقارنتها بالأعمال النظرية
والتجريبية.

الفصل الأول

مركبات البيروفسكايت

I. -1- المقدمة :

في طليعة الاكتشافات العلمية وأبحاث الطاقة المتجددة أثارت فئة من المواد تسمى البيروفسكايت خيال بعض كبار العلماء والمهندسين في العالم حيث تتمتع هذه المواد المذهلة بالقدرة على توليد المزيد من الكهرباء من الشمس أكثر من شيء آخر تقريبا وربما بتكلفة اقل بكثير من خلايا السيليكون الشمسية التقليدية [1] فما هي خلايا البيروفسكايت ؟

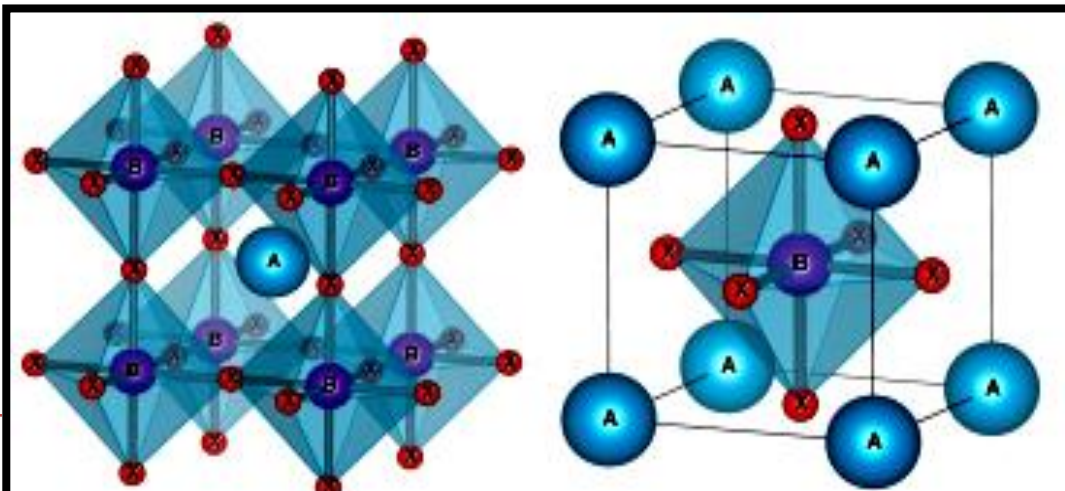
I. -2- البيروفسكايت:

البيروفسكايت بالإنجليزية (Pérovskite) : هي فئة من المواد ذات هيكل بلوري مميز مشابه لمعدن يحمل نفس الاسم الذي تم اكتشافه لأول مرة في روسيا عام 1839 لأول مرة من قبل الجيولوجي Gustav Rose (1798-1873) والذي سمى البيروفسكايت بهذا الاسم على شرف عالم المعادن الروسي Alecksevichvon PerovskjiLev (1856-1792) أنتجت في 1926 أول مجموعة من نظير إسهاماته [2] (Bacon P.E ,1995) البيروفسكايت المصنع من طرف غولدشميدت Goldschmidt التابع لجامعة أوصلو (النرويج)، وهذا ما أدى إلى استخدام مصطلح البيروفسكايت كوصف للمركبات التي تشترك في نفس الصيغة العامة ل $CaTiO_3$ [3] والمثلة في الصيغة الكيميائية العامة ABX_3 .



I. -3- البنية البلورية

بنية البيروفسكايت المثالية هي مكعب بسيط ينتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ مرتبطة ببعضها البعض عن طريق ربط ذرات (BX_6) [4] كما هو موضح في الشكل (I,2). فالشكل البلوري للبيروفسكايت $3ABX_3$ يحتوي على خمس ذرات :



شكل (I.2): يمثل البنية المثالية للبرفسكايت ABX_3 والتي تشكل شبكة من ثماني الوجوه (BX₆).

التركيبية البنيوية للمركبات البروفسكايتية تأخذ الصيغة الكيميائية العامة ABO_3 [5]:
A : أيونات معدنية موجبة (SNCATIO) وهي عناصر أرضية نادرة (أحادية أو ثنائية أو ثلاثية).

B: أيونات معدنية موجبة (CATIONS) وهي عناصر انتقالية لها درجات أكسدة مختلفة (ثلاثية أو رباعية أو خماسية).

O: أيونات غير معدنية سالبة (ANIONS).

ب - بنية البيروفسكايت عبارة عن بنية ثلاثية الأبعاد :

الكاتيون الأصغر الذي يتميز بعدد تناسقي (جوار أقرب) يساوي 6 موجودا في بنية ثماني الوجوه حيث ترتبط ثمانيات الوجوه مع بعضها البعض عن طريق القمم .

الكاتيون الأكبر الذي يتميز بعدد تناسقي (جوار أقرب) يساوي 12 موجودا في مركز متعدد الوجوه المكون من 12 ذرة من الأكسجين (O) يتميز بعدد تناسقي (جوار أقرب) يساوي 6).

ت . هناك طريقتان لوصف بنية البيروفسكايت :

- الطريقة الأولى: هي أن يكون الكاتيون A في الأصل في الموضع (0,0,0) ذرات B وذرات X في منتصف كل وجه (0 / 1/2 / 1/2). في وسط المكعب .

- الطريقة الثانية: تحريك الأصل بواسطة شعاع (1/2,1/2,1/2) بحيث تصبح A شعاع موضع (1/2,1/2,1/2) B تشغل الموضع (0,0,0) و X تشغل الموضع (0,0,1/2) في منتصف كل ضلع [6].

I. 4 - تصنيف البروفسكايت:

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

عائلة الأكاسيد: ذات الصيغة OBX_3 حيث أن عائلة البيروفسكايت تحتوي على عدد كبير من الأكاسيد.

عائلة الهالوجينات: تمثل عناصر العمود السابع للمجموعة A من الجدول الدوري (F): الفلور, (CL الكلور) [7]

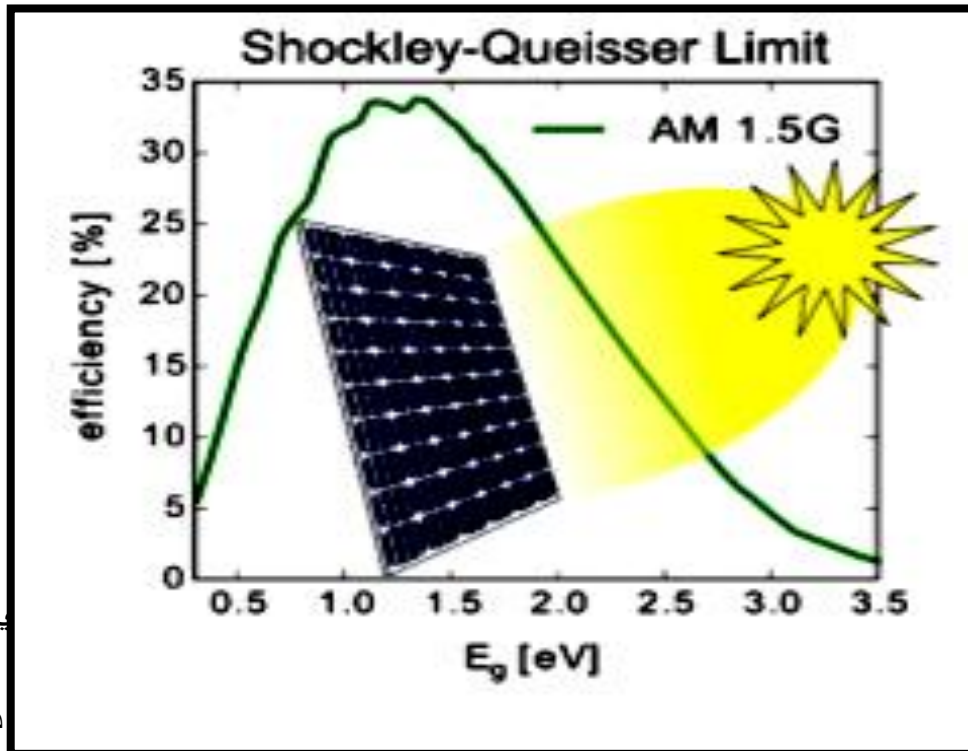
I. 5 - تطبيقات البروفسكايت:

تلعب البيروفسكايت دورا مهما في تكنولوجيا الصناعة، يتم استخدامها في المكثفات وذاكرات [8] وأجهزة الميكرو وند [9] الترانسيستور [10] الثنائيات الباعثة لضوء و الكاشف الضوئي [11] 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 [12] ولها المزيد من التطبيقات في السيراميك الشفاف [13] والخلايا الكهروضوئية [14] وخلايا الوقود [15] وهي فائقة التوصيل في درجات حرارة عالية نسبيا [16] وتغير مقاومتها الكهربائية فجأة عند وضعها في مجال مغناطيسي وللبيروفسكايت إمكانية استخدام عالمية تقريبا لأنه من الممكن تغيير خصائصه ضمن حدود واسعة جدا لهذا السبب أطلق عليها اسم بيروفسكايت الحرباء الكيميائية [17].

I. 6- استخدام البيروفسكايت لزيادة كفاءة خلايا السيليكون في الألواح الشمسية :

تحتوي المادة الكهروضوئية المثالية على فجوة نطاق تبلغ $EV_{1.3}$ لان هذه النقطة التي سيحول فيها لحد الأقصى الضوء المرئي الى حاملات الشحن حيث أن هناك مفهوم في الطاقة الشمسية يتعلق بفجوة الحزمة يسمى كفاءة تحويل الطاقة أو PEC وهي كمية الطاقة الشمسية التي يمكن تحويلها الى كهرباء بواسطة خلية شمسية يمكن لهذه الخلية التي تستخدم تقاطعا واحدا مواد مشحونة ذات فجوة ذات نطاق مثالية تحويل 33.7 من إجمالي الضوء الوارد الى كهرباء هذه الكفاءة المثالية تسمى Shockley- queisser limit كما هو موضح في الشكل (3.I)



ي أن
الى
ذات

تحتوي خلايا
الحد الأقصى
حوالي 31%

نقاط أعلى أو أقل على الرغم من انها لن تكون مثالية للاستخدام بمفردها حيث اظهرت هذه التقنية تقدما كبيرا في السنوات الأخيرة وقد وصلت الى كفاءة تحويل تبلغ 25.8% على الرغم من أنها خضعت للبحث منذ عام 2013 فقط علاوة على ذلك يمكن أن تكون الطبقة المضبوطة من البيروفسكايت تمت إضافتها في ترتيب خلية ترادفيه مع خلية سيليكون تقليدية لالتقاط فوتونات لا يستطيع السيليكون تحويلها وبالتالي زيادة كفاءة تحويل [18]

I-7 - ايجابيات وسلبيات البيروفسكايت :

1- المزايا :

- من السهل نسبياً التصنيع والإيداع على السطح باستخدام عمليات منخفضة التكلفة
- إمكانية تحويل الطاقة العالية بكفاءة
- ذات فجوة نطاق قابلة للضبط مما يعني انه يمكن تصنيعها لتكون مثالية تقريبا لتوليد الطاقة الشمسية
- يتطلب الإنتاج مادة اقل من 20 مرة من خلايا السيليكون ولا يستخدم معادن أرضية
- عملية التصنيع اقل كثافة في استخدام الطاقة من الخلايا الشمسية التقليدية

2- السلبيات:

- يتحلل البيروفسكايت بمرور الوقت عند تعرضه للرطوبة والضوء الرطوبة والحرارة مما يعني وجود احتياجات لتكون تقنيات إضافية تم تطويرها لتحقيق الاستقرار الخلايا لاستخدام علا نطاق واسع
- أفضل أنواع البيروفسكايت في توليد الطاقة تحتوي على الرصاص و هو مادة سامة.
- خلايا البيروفسكايت ليست جاهزة بعد المبيعات التجارية [19].

I-8- أهمية البيروفسكايت :

تعتبر البروفسكايت مهمة لان قدرتها على توليد الكهرباء يمكن ضبطها من خلال التحكم في أنواع الجزيئات التي يتم إنتاجها في عملية التصنيع حيث ينتج عن هذا الضبط المواد ذات فجوة النطاق المثالية وهي كمية الطاقة اللازمة لدفع الإلكترون الى مستوى طاقة أعلى حتى يتمكن من حمل شحنة كهربائية [20] حيث قالت ميراندا بيريز: "تعتبر البيروفسكايت الشريك المثالي لنظام ترادفي مع السيليكون" من خلال إضافة البيروفسكايت ، الذي يلتقط بشكل أكثر كفاءة المنطقة الزرقاء من الطيف الشمسي الى السيليكون الذي يستهدف المنطقة الحمراء حيث سجلت أكسفورد PV رقمًا قياسيًّا في كفاءة الخلايا الشمسية بأكثر من 29.5 % و مع مزيد من التطوير، يمكن أن تصل الكفاءات إلى 39 % و أثبتت فرق بحثية أخرى أن الخلايا الكهروضوئية المصنوعة من البيروفسكايت فقط وليس السيليكون قابلة للحياة أيضًا لكن هذه الخلايا الشمسية لا يمكن أن تتجاوز الفعالية العملية لأي خلية شمسية مفردة والتي تبلغ حوالي 26% [21].

❖ [1] <https://youtube.com/@walidou87>

❖ [2] Rave au, B., The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magneto resistance via high TC superconductivity. Progress in Solid State Chemistry, 2007. 35(3): p. 171-173.

- ❖ [3] DJ oudi Lynda, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane Aluminium et Nickel, thèse de doctorat; Université Mohamed Khider-Biskra,2016.
- ❖ [4]: A. Soukiassian, W. Tian, V. Vaithyanathan, J.H. Haeni, L.Q. Chen, X. X. Xidex. G. Shalom, D.A. Tenner, H.P. Sun, X.Q. Pan, K.J. Choi, C.B. Eon, Y.L. Li,Q.X. Jiao, C. Constantine, R.M. Fenestra, M. Bernhagen, P. Reich, R. Decker. J.Mater. Res. 23(2008).
- ❖ [5]: S. C. Miller and W. F. Love, Tables of Irreducible Representations of Space Groups, (1967).
- ❖ [6] :F. Bouma la , Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé ***Lao.7Sm0.05Ca0.05Ba0.2MnO3***, Mémoire de Master, Université M.S.B. Jijel, 2019.
- ❖ [7]: R. H. Mitchell, Perovskites modern and ancient. ISBN 0-9689411-0-9, (2002) Almas Press.
- ❖ [8]:A. Roller , T. Williams, Chemistry in Britain, 25. (1989). 1227.
- ❖ [9] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Gretel, et al. "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃," Science, vol. 342, pp. 344-347, 2013.
- ❖ [10] : Xiang Li, Yabba Dan, Rongzhi Dong, Zhao Cao, et all . Computational Screening of New Perovskite Materials Using Transfer Learning and Deep Learning. Appl. Sci, 9, 5510. (2019). doi:10.3390/app9245510.
- ❖ [11]:حيدر محمد جواد حيدر، تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية والكهربائية للمواد فائقة التوصيل عالية الحرارة، أطروحة دكتوراه، جامعة بغداد 2019 صفحة (41).
- ❖ [12] : Fatah Dagan, et all; Focus on properties and applications of perovskites; IOP publishing National Institute for Materials Science; vol 16.n°2. (2015).

- ❖ [13] : G. Demazeau, J. Développements Technologiques et Scientifiques, 12 (2009) 933.
- ❖ [13]: J. G. M.C. Carty and H. Wise, Catalo. Today 8. (1990). 231.
- ❖ [14]:H. Bali, and B. Rave au, Mat. Chem.and Phys. 8. (1983). 469.
- ❖ [15]: H. M. Christen, et al, Applied Physics Lett.70. (1997). 2147-2149.
- ❖ [16]: Ph. Courtly et al, Powder Technology. 7. (1973). 21.

- ❖ [17]: M. Ghedira, et al. Sol. 47. (1983). 113.
- ❖ <https://youtube.com/@walidou87>[18]:
- ❖ <https://youtube.com/@walidou87>[19]:
- ❖ <https://youtube.com/@walidou87>[20]:
- ❖ <https://greenfue.com.21>]:[

الفصل الثاني

نظرية دالة الكثافة DFT

.II -1- مقدمة :

تعود نظرية دالة الكثافة إلى نموذج طوره لويلين توماس وإنريكو في أواخر الثلاثينيات حيث لم يتم استخدامه حتى منتصف عام 1960 م ومنذ ذلك الحين تطورت وأصبحت إحدى

الطرق الكمية الأكثر استخدامًا في مجال فيزياء وكيمياء المواد من أجل إيجاد الخواص الفيزيائية بالنسبة لنظام معين ، حيث سنناقش في هذا الفصل نظرية DFT [1].

II -2- معادلة شرو نغر :

يوصف نظام الجسيمات (ايونات +الكترونات) بمعادلة شرود ينغر التي هي منطلق لكل الدراسات الكمية للنظام الكونتي للبلورات المتمثلة في المعادلة التالية :

$$\boxed{E\psi=H\psi} \quad (1 - II)$$

H : يمثل الهاملتونيان.

Ψ : دالة الموجة.

E: طاقة النظام.

الهاملتونيان هو عامل ومشغل الطاقة يمكن تطبيقه على دالة الموجة و يمثل جميع التفاعلات بين الجسيمات المكونة للبلورة ويعطى بالعلاقة التالية في غياب الحقل [2]:

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (2 - II)$$

حيث:

الطاقة الحركية للإلكترونات:

$$T_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_e} \nabla_i^2 \quad (3 - II)$$

الطاقة الحركية للأنوية:

$$T_N = - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (4 - II).$$

الطاقة الكامنة للتفاعل (إلكترون- إلكترون):

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5 - II)$$

الطاقة الكامنة للتفاعل (نواة - نواة):

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (6 - II)$$

الطاقة الكامنة للتفاعل (إلكترون - نواة):

$$V_{N-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \quad (7 - II)$$

حيث :

m_i, M_α : كتلة النواة وكتلة الإلكترون.

j وهي المسافة الفاصلة بين الإلكترونين $|r_i - r_j|$

β, α . العدد الذري للنوية Z_α و Z_β

α و β المسافة الفاصلة بين النواتين $|R_\alpha - R_\beta|$

تشمل معادلة شرود نغر العديد من الأنظمة الصغيرة ، بما في ذلك المعالجة الشاملة والدقيقة لمعادلة شرود نغر لنظام الإلكترونات كذرات الهيدروجين وذراتها المماثلة والحصول على وظائف الموجة التي تصف هذه الأنظمة ، ولكن هذا النجاح ليس من السهل تحقيقه لأي ذرة أخرى إذا كان هناك أكثر من إلكترون حول النواة (متعدد الأنظمة الإلكترونية) وبسبب تفاعلات الإلكترونات (ظهور قوى التنافر بين الإلكترونات) ، لا يوجد حل دقيق بالنسبة إلى معادلة شرود نغر ، نظرا لوجود العديد من المجاهيل في هذه المعادلة والتي قدرت بحوالي 10^{24} مجهول وذلك في حجم قدره 1cm^3 وهي معادلة لا يمكن حلها لذلك اقترحت العديد من التقريبات لمجموعة من العلماء لحل هذا النوع من المعادلة المعقدة:

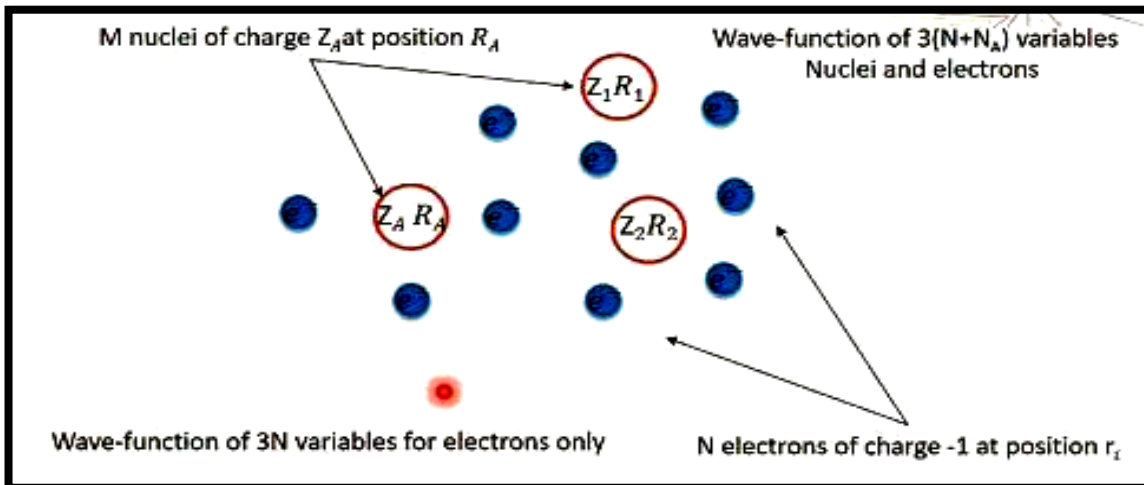
▪ تقريب بورن -أوبنهايمر **Born – Oppenheimer** .

▪ تقريب هار تري -فوك **Hartree – Fock** .

▪ نظرية دالية الكثافة **DFT** .

II . 3- التقريب الأديابتيكي بورن – اوبنهايمر:

لتبسيط هذه المعادلة نطبق التقريب الكظوم وهو تقريب يعتبر بشكل أساسي أن النواة الثقيلة أمام الإلكترونات واقل سرعة وهذا يعني انه يمكن فصل ديناميكيات النواة والإلكترونات لذلك يمكن إهمال الطاقة الحركية للنوية واعتبار أن التفاعل بينها مقدار ثابت [3].



II . 4-

طريقة حقل التناسق الذاتي تستخدم لإيجاد الدوال الموجبة التقريبية وكذلك مستويات الطاقة في الذرات عديدة الإلكترونات تم اقتراح هذه الطريقة من قبل العالم وغلاس هارترتي عام 1928 وتم تحسينها من قبل العالم فلاديمير فوك عام 1930 حيث بين هذا العالم أن الدالة

الموجبة لا تحترم مبدأ الاستبعاد لباولي حيث قام بتطوير هذا النموذج بإدخال مبدأ السببين لنظام الإلكترونات [4].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (8 - II)$$

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

فشل تقريب هار تري فوك في حل وتبسيط معادلة شرود نغر لذا بدأ دور نظرية دالية الكثافة DFT لتسهيل وحل هذه المعادلة.

II .5- نظرية دالية الكثافة:

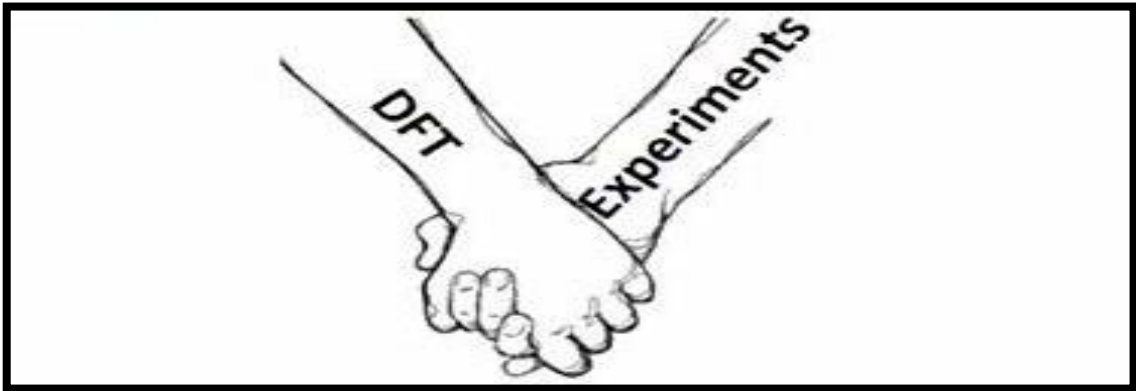
- ما هي DFT :

إنها نظرية للتعامل مع تعقيد معادلة شرود نغر والتي يتم تطبيقها على المواد .

- لماذا نحتاج ال DFT :

الاستعداد للتجارب ← على سبيل المثال , ما هي التقنية التجريبية التي سيتم استخدامها [5].

فهم النتائج التجريبية عن طريق مقارنة EXP ← النتائج مع حسابات DFT.



$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (9 - II)$$

تاريخياً، ظهرت نظرية دالية الكثافة على يدي العالم (توماس) و (فيرمي) عام 1927 [6] ومع ذلك لم يتم تأسيس النظرية حتى عام 1964 [7]، عندما وضع الجانبان هومبورغ ، كوهن و شام أسس النظرية التي تستند إليها الطريقة الحالية لأنها تصف النظام من خلال مراعاة واعتبار الكثافة مقدار أساسي [9.8].

II .5-1 نظرية توماس- فارمي :

عبر توماس و فيرمي عن الطاقة الإجمالية لغاز الإلكترون كدالة لكثافة الإلكترون . يسمى الغاز المتجانس [15,11] وهو تقريبي بتقسيمه عدة مرات على منطقة بريليون المحلي لا يأخذ

في الاعتبار ترابط الإلكترونات ، حيث تعتبر كثافة الإلكترون ثابتة في وقت التقسيم الأخير في كل منطقة تقسيم بريليون ، وتكتب الطاقة الإجمالية للنظام بالشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (10 - II)$$

و كثافة غاز متجانس تكون:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (11 - II)$$

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{2} \rho E_f \quad (12 - II)$$

من المعادتين السابقتين نجد أن:

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (13 - II)$$

$$E_f = \frac{\rho^{2/3}}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \quad (14 - II)$$

إذا تصبح الطاقة الحركية لتوماس - فيرمي هي :

$$\begin{aligned} T_{TF} &= \int T. dr \Rightarrow T_{TF} \\ &= \int \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} dr \\ &= \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \quad (15 - II) \end{aligned}$$

إن الطاقة الكلية لنظام الإلكترون في تقريب توماس-فيرمي هي:

$$\begin{aligned} E_{TF} &= \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \\ &+ \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (16 - II) \end{aligned}$$

II-5-2- نظرية هامبورغ - كوهن (Hohenberg-Kohn):

بدأ تطوير نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في عامي 1964 و 1965 مع نشر همبورغ Cohn -Hohenberg وصياغة نظرية وظائف الكثافة التي اقترحها توماس فيرمي من خلال وضع الأسس الأساسية للنظرية سنة 4691 وهذه القائمة صالحة لأي نظام به العديد من الجسيمات المتفاعلة التي تتطور فيجهد خارجي اعتمادا على أساس نظريتين رئيسيتين [16].

II-5-2-1- النظرية الأولى :

أخذ الطاقة الإجمالية E لنظام الإلكترون الخاص بتفاعل الحالة الأرضية عندما يكون للنواة إمكانات خارجية $V_{EXT}(r)$ كوظيفة واحدة بالنسبة لكثافة الإلكترون إذا كانت كثافة الإلكترون للنظام معروفة فيمكن معرفة جميع خصائص النظام.

$$E = [\rho(r)] \quad (17 - II)$$

ومن أجل نظام يحتوي على إلكترونات متفاعلة فإن الهاملتونيان يكتب على النحو التالي :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (18 - II)$$

حيث تصبح المعادلة :

$$E = E(\rho) = \langle \psi(\rho) | T_e + V_{ee} | \psi(\rho) \rangle + \langle \psi(\rho) | V_{ext} | \psi(\rho) \rangle \quad (19 - II)$$

ومنه تصبح العبارة :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (20 - II)$$

(ρ):يمثل الطاقة الحركية للإلكترون بالإضافة إلى الفرق بين طاقة التفاعل الفعلية وطاقة تفاعل هارترلي كما يتضح من أشار همبورغ - كوهن إلى أن كثافة الحالة الأرضية هي الحد الأدنى من الكثافة.

II . 5-2-2- النظرية الثانية :

لقد أظهروا أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي بالضبط كثافة الحالة الأساسية للجسيم وجميع خصائص الحالة في المقام الأول دالة لكثافة الإلكترون على النحو التالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (21 - II)$$

$\rho(r)$:كثافة الحالة الاساسية.

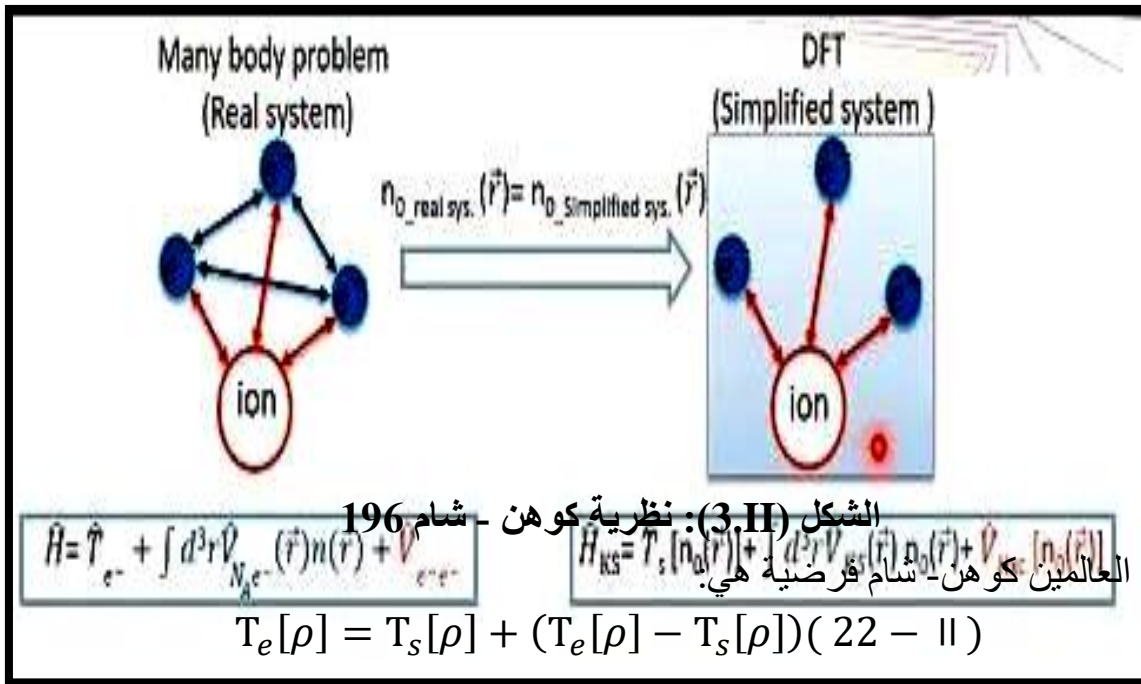
نظرًا لأن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية تعطي أقل طاقة ، فإن جميع الخصائص الأخرى تكون من حيث كثافة الطاقة للحالة الأساسية في الأنظمة الإلكترونية ، يتم تحديد التأخيرات الخارجية باستخدام مبدأ التغيرات .

على الرغم من أهمية هذه النظرية التي تؤكد وجود دالة كثافة الطاقة للنظام إلا أنها لا تحتوي على برنامج

لحساب الطاقة E_0 من وكيفية تحديده طور عالمان كوهين - شام طريقة تقريبية للمساعدة

II-6- معادلة كوهن - شام :

يتم تمثيل كثافة الإلكترونات بالكثافة الكلية للجسيمات، والتي تم تحديدها وإثباتها بواسطة كوهن - شام باستخدام مبدأ التباين. هذا للحصول على طاقة الحالة الأرضية مخططات عملية لحساب كثافة الحالة الأرضية وطاقة الحالة الأرضية وما إلى ذلك للجسيمات الفردية باستخدام أنظمة غير خيالية تفاعل تتحرك فيه الإلكترونات داخل إمكانات كوين-شام الناتجة عن جميع النوى والإلكترونات الأخرى ، مع نفس كثافة الإلكترون مثل النظام الحقيقي [17,18].



حيث أن T_e هي الطاقة الحركية للإلكترونات بدون تأثيرات خارجية وبنفس الكثافة. كما أن T_s تعرف بالعلاقة:

$$T_s = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \Psi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i | \Psi_i \rangle \quad (23 - II)$$

$V_{ee}[\rho]$ عبارة الكمون على النحو التالي:

$$V_{ee}(\rho) = E_H(\rho) + [V_{ee}(\rho) - E_H(\rho)] \quad (24 - II)$$

$E_H(\rho)$ هي طاقة هارثري
حيث طاقة تأثير إلكترون- إلكترون هي:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (25 - \text{II})$$

وفي الأخير تكون $F(\rho)$ أين:

$$F(\rho) = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (26 - \text{II})$$

تعرف طاقة تبادل- ارتباط :

$$E_{XC}(\rho) = [E_e(\rho) + T_S(\rho)] + [V_{ee}(\rho) + E_H(\rho)] \quad (27 - \text{II})$$

المعادلة المعبرة عن الكثافة هي:

$$E_{KS}(\rho) = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (28 - \text{II})$$

إذن:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_i^*(r)} \left[\frac{\delta E_H}{\delta} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \Psi_i^*(r)} \quad (29 - \text{II})$$

وأخيراً تكتب معادلة كوهن-شام لإلكترون على النحو التالي:

$$H_{KS} \Psi_i(r) = [T_S + E_{eff}(r)] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (30 - \text{II})$$

والكثافة في هذه الحالة تكتب على الشكل:

$$\rho(r) = \sum_{i=1} |\Psi_i(r)|^2 \quad (31 - \text{II})$$

المجموع هو عبارة عن الحالة المشغولة.

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (32 - \text{II})$$

V_{eff} الكمون الفعال هو الكمون الذي يحتوي على كمون خارجي V_{ext} في التوزيع الكلاسيكي

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \text{ هو كمون تبادل- ارتباط.}$$

7-II--حلول معادلة كوهن - شام (Cohen - sham):

نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) هي أساس الطرق المختلفة لحساب بنية النطاق مرتبة وفقاً لاستخدامها الكثافة والطاقة الكامنة ومدارات كوهن - الشام من بين الطرق التي تعتمد على

مدارات كوهن شام طريقة الموجة المستوية خطيا FP-LAP . وكامل التأخير حيث تكون وظيفة الموجة الأساسية هي [19]:

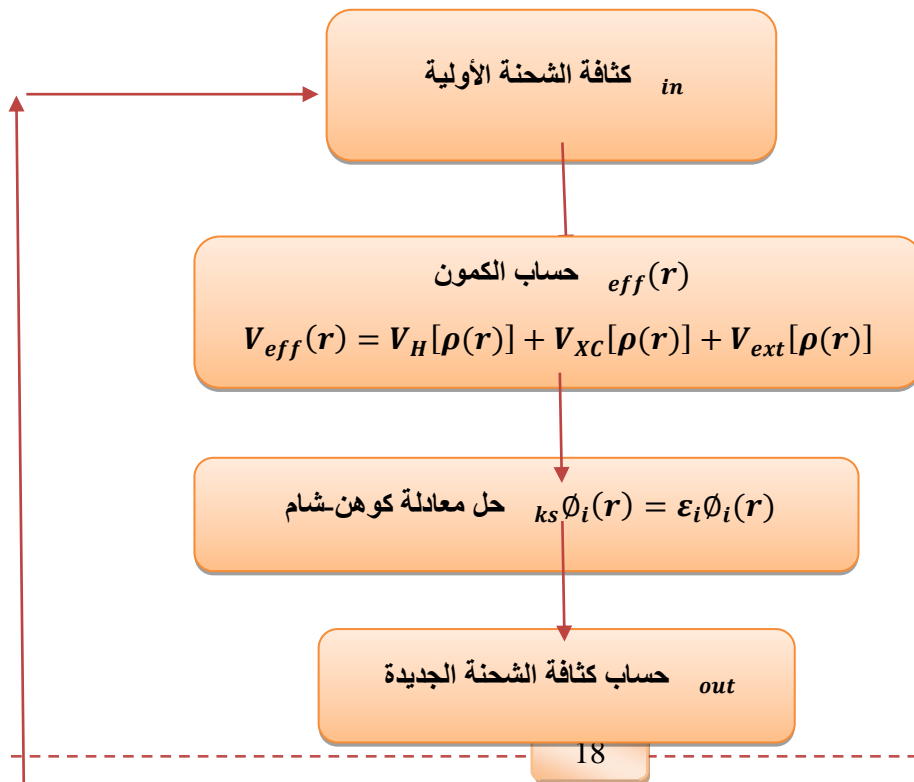
$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_{\alpha} \quad (33 - II)$$

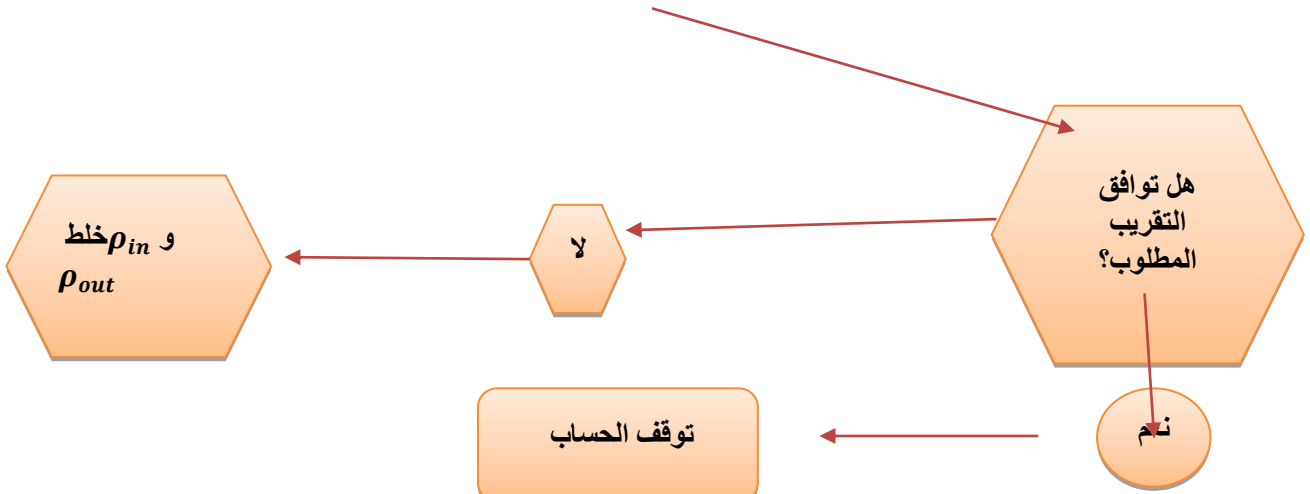
حيث $C_{i\alpha}$: هو معامل الانتشار لوظيفة الموجة.
 لحساب معامل $C_{i\alpha}$ ، يجب حل المعادلة الأساسية باستخدام طريقة الدورة التكرارية .
 حلول معادلة كوهن شام هي :

$$(H - \xi S) C_i = 0$$

✓ O مصفوفة التغطية .

- E_i قيم الطاقة .
- C_i معاملات النشر لدالة الموجة .
- H هاميلتونيان كوهن-شام





الشكل (4.II): خوارزمية حل معادلة كوهن-شام.

II-8-1- تقريبات دالية الكثافة :

II-8-1-1- تقريب كثافة الموضع (Local Density Approximation):

انه تقريب أسس لنمذجة غاز الإلكترون المتجانس وفقاً لتوماس فارمي [20.21] حيث نأخذ في الاعتبار تقريب الكثافة حيث يعد موضع LDA أبسط تقريب لطاقة تبادل السندات [22] نظراً لأن هذا التقريب هو نظام الغاز الإلكتروني غير المتجانسة إلى المنتظمة محلياً و يتم إعطاء طاقة الارتباط التبادلي في هذا التقريب على الشكل الآتي [23] :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (II - 34)$$

: ε_{xc}^{LDA} تمثل الطاقة الكلية تبادل- إرتباط الخاصة بالإلكترون في غاز الإلكترونات التي

التي تكون موزعة توزيعاً منتظماً (متجانس) وتنقسم إلى طاقة تبادل ε_x وطاقة ارتباط ε_c .

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (II - 35)$$

عادةً ما تعطي طريقة LDA نتائج جيدة ، خاصةً عندما تكون قيم تباين الكثافة ضعيفة ، وقد تم إثبات ذلك من خلال النتائج التي تم الحصول عليها وخاصة البنية وحالة المادة المستقرة غالباً ما تكون مرضية بشكل عام للمواد ذات الخصائص مماثلة الهيكل ويعطي قيماً أقل للتباعدي البلوري

نحن نعلم أنه في الأنظمة الحقيقية، لا تكون كثافة الإلكترون موحدة ، وهذا التقريب يستخدم فقط حالة غاز الإلكترون منتظم ، لذلك يتم استخدام تقريب آخر من خلال مراعاة أهمية عدم التجانس المعروف لكثافة الإلكترون تقريب التدرج المعمم AGG .

II-8-2- تقريب التدرج المعمم (AGG) :

تقريب التدرج المعمم (GGA) هو تعديل لتقريب الكثافة المحلية المستخدم حالياً (LDA) حيث اخذ بعين الاعتبار تباين كثافة الإلكترون $\rho(r)$ على التدرج $\nabla\rho(r)$ [24.25] .

نعيد ترجمة النتيجة التي تم الحصول عليها إلى سلسلة منشورات تايلور في تقريب التدرج المعمم LSDA ومنه طاقة تبادل ارتباط في التدرج المعمم كالاتي :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] \int \varepsilon_{xc}(\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r))\rho(r)dr^3 \quad (36 - II)$$

$\nabla\rho(r)$: تدرج الكثافة الإلكترونية

F عامل تحسن يعتمد أساسا على GGA المستعملة .

II- 3-8- TB-mBJ تقريب

تحسين النتائج المتعلقة بفجوة الطاقة ، اقترح بيكي وجونسون (2006) نسخة من "جهود الاتصال" التي تم تصحيحها لاحقاً بواسطة تران وبلاها سنة 2009 [26] أطروحة حول نسخة معدلة لدالية بريك جونسن [27] هذه الأخيرة برهنت بسرعة نجاحها وأهميتها بالنسبة لتقريبات الأكثر استعمالاً LDA [28] وGGA [29] ويكون هذا بالتبديل في كمون *Becker* و *Johansson* على الشكل :

$$V_{xc}^{mBJ}(r) = cE_X^{BR} + (3c + 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (37 - II)$$

$P_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2$: كثافة إلكترونية.

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N\sigma} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2$: كثافة الطاقة الحركية.

$V_{X;\sigma}^{BR}$ الكمون ل *Becke-Roussel* .

$E_X^{BR}(r)$: طاقة كمون تبادل ل *Becke-Roussel* [30].

C : ثابت مختار يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي ل $\frac{\nabla\rho(r)}{P(r)}$ وشكله المقترح يكون على الشكل التالي:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{1/2} \quad (38 - II)$$

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

[1]: عطالله مراد، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المغناطيسية، أطروحة شهادة دكتوراه في العلوم جامعه بسكرة (2018)

[2]: G. C. Fletcher, Manish University, Clayton. Australia. (1971). 260.

[3]:<https://youtube.com/@VirtualSimulationLab>

[4] : D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge philos. Vole 24. (1). (1928). 89-110.

[5]:<https://youtube.com/@VirtualSimulationLab>

[6]:دلمي سعاد، تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد فائقة التوصيل، أطروحة شهادة دكتورا، جامعة المسيلة 2020

[7] : E. Fermi, Z. phys. 5 (1927) 2466

[8] : W. Khan and L. J. Sham, phys.Rev.140, A1133 (1965)

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

[10]: L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.

[11] : E. Fermi, Z. phys. 5 (1927) 1466.

[12] : W. Khan and L. J. Sham, phys.Rev.140, A1133 (1965).

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

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

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

[17] : Shamle Jeu. and Walter Kohn, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. Physico Renvie, 1966. 145(2): p. 561.

[18] : Benallou Yassine, Etude et optimisation des propriétés structurales et électroniques du matériau pérovskite SrTiO₃: Applications aux capteurs de pression thèse de doctorat , Université Djilali liables de Sidi Bel-Abbes, 2014.

[19]:j.p.perdew.w.wang.phys.Rev.B45(13)(1992)244

;Blaha.K.schwarz,P.sorant in.S.B.Tricky.chem.phys,lett(1990)399.

- [20]: L. H. Thomas., Proc. Cam. Phil. Soc, 23, (1928) 542.
- [21] E. Fermi. Z. Phys. 48 (1928) 73..
- [22] R.M. Ceperly and B.J.Provincia, Plenum, New York (1985).
- [23] J.P.Perdew.w.wang .phys.Rev.B45(13)(1992)244; Blaha.k.schwarz, P.Swartin.S.B. Tricky. Chem.phys:Lett(1990) 399.
- [24] : Θ.Π. Περιδεω, Σ .Βυρκε ανδ Μ. Ερνζερηοφ, Πηψσ. Ρεω. Λετ. 77(1996)3865.
- [25] : Ζ. Ωυ, Ρ.Ε. Χοηεν, Πηψσ. Ρεω. Β73 (2006)235116.
- [26] : F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [27]: A. D. Becke, E R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [28]: J.P.Perdew.w.wang .phys.Rev.B45(13)(1992)244; Blaha.k.schwarz, P.Swartin.S.B. Tricky.Chem.phys:Lett(1990) 399.
- [29] : J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77. (18). (1996). 3865-3868.
- [30] : A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761. (1989).

الفصل الثالث الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

III -1- مقدمة :

هناك طرق مختلفة لحساب خصائص المواد الصلبة ، اعتمادًا على نظرية دالة الكثافة ، والتي تبدأ بتحديد بنية النطاق ، والتي تختلف في كيفية اختيار وظيفة الإلكترون وكيف تعبر

عن الجهد الكهربائي وكثافة شحنة الموجة وظيفية. إلكترونات الترابط والتكافؤ. بغض النظر عن التقريب المستخدم، يتم التعامل مع الحالتين بشكل منفصل لأن خصائص المادة ترتبط إلى حد كبير بالإلكترونات التكافؤ.

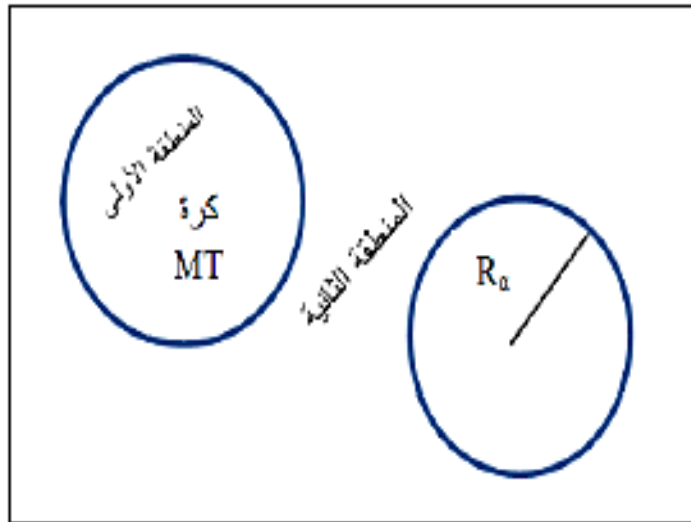
تناولنا في الفصل السابق التقديرات القائمة على حل مشكلة تبادل الإلكترونات للطاقة مع بعضها البعض ومع النواة وفي الأخير توصلنا إلى نظرية دالة الكثافة DFT والتي تتأثر بالطاقة الكامنة الخارجية نظراً لأن حركة الإلكترونات حول النواة سالبة.

حيث سنقوم في هذا الفصل بدراسة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW وتستخدم لإيجاد المعلومات المحتواة حول منطقة النواة المتعلقة بالحقول فائقة الدقة و إثارة المستويات الداخلية فتعتبر من بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد البلورية الصلبة.

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

تم تطوير الموجة المستوية المتزايدة APW بواسطة سلاتر في عام 1337 م [2], يعتمد مبدأ الطريقة على حقيقة أن الإلكترونات المجاورة للنواة (إلكترونات القلبية) تتصرف مثل النواة ، بينما الإلكترونات بعيدة نسبياً عن النواة ، حيث في المادة تتصرف كإلكترونات حرة داخلها .

لكتابة الدالة الموجية للإلكترون، اتخذ سلاتر شكل وظيفة الإلكترون لإمكانات-Muffin Tin يسمى MT بالإمكانات الخلية ، والتي تقسم الفراغ حول الذرة إلى منطقتين ، كما هو مبين في الشكل أدناه :



داخل كرة MT
ضعيفة الارتباط

المنطقة الأولى I :
المنطقة الثانية II :
بالأنوية
حيث :

r_a يمثل نصف قطر MT .

وتعطى دوال الموجة بالعلاقة التالية :

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

Ω : حجم الخلية

C_G : معاملات النشر.

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

وحلول معادلة شرودينغر تكون :

• أولا حلول شعاعية داخل الكرة TM .

• ثانيا موجة مستوية في المنطقة الإقحامية .

في حين أن $U_l(r)$ (هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي الذي يكتب:

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

حيث :

$V(r)$ يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي

E_l : تمثل الطاقة الخطية.

في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة تكون متعامدة لكل الحالات الذاتية القلبية

تنتهي شروط التعامد عند حدود الكرة [3] M.T من أجل الدوال الشعاعية U_1 و U_2 الموافقة

للقيم الذاتية E_1 و E_2 وتصبح معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 U_2}{d^2 r} \quad (3. III)$$

ولضمان استمرارية الدالة $\phi(R)$ (على سطح الكرة تنشر معاملات A_{lm} بدلالة المعاملات

CG الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية , المعاملات الطاقوية E_l تسمى

معاملات التغاير في طريقة APW بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_l)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(KG) \quad (4. III)$$

في طريقة APW تنشأ مجموعة من الصعوبات ، خاصة في الوظيفة $U_l(r)$ ، لأنه في

هذه الحالة لا يوجد انخفاض في قيمة المعامل A_{lm} قيم $U_\alpha(R_\alpha)$ على سطح كرة MT ، لذا

فإن الوظيفة الشعاعية هي منفصلة عن دالة الموجة المستوية في منطقة البينية ، من أجل

حل هذه المشكلة ، قدم Colling [4] وأندرسون مجموعة من التغييرات تعتمد أساساً على

طريقة إضافة الموجات المستوية (APW) التي تمثلها الوظائف شعاعي ϕ خارج كرة

MT بترتيبات خطية $U_l(R_l)$ محاذاة خطياً لها مشتق فيما يتعلق بالطاقة عرف باسم طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا *Augmented Linearized Plane Wave*. (FP_LAPW)[5].

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

اقترح أندرسون طريقة FP-LAPW ، لأن هذه الوظيفة الأساسية في مجال MT تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية، أي أنها مزيج خطي من وظيفة المنتج $U_l(r)Y_{lm}(r)$ واشتقاق $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة والدالة U_l تعرف مثل دالة الطريقة APW والدالة $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ تخضع للشرط التالي:

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

والدوال الأساسية :

$$\phi = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (6. III)$$

A_{lm} : هي المعاملات الموافقة لدالة $U_l(r)$.

B_{lm} : هي المعاملات الموافقة لدالة $\dot{U}_l(r)$.

الدوال *SPLA* تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة البينية من الحالة في الطريقة APW داخل كرة M.T الدوال *S PWLA* أفضل من الدوال *S PWA*، باختلاف الطاقة l عن عصابة الطاقة E كما أن الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة كروية *S PWA* والدالة U_l من الممكن تنشر على دالة المشتقة والطاقة E بالشكل التالي [6]:

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

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

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

III -3-1- تحضير ملف البنية أو التهيئة (Structure generator): من الضروري إنشاء بيانات البدء في الملف الرئيسي (case.struct) الذي يحتوي على

جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها مثل الزمرة الفضائية (space group) معاملات البنية البلورية ثوابت الشبكة البلورية، مواقع الذرات...الخ) ونصف قطر كرة R_{MT} لكل ذرة.

III -4- برنامج Wien2k :

في حساباتنا استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا Wien2k ، البرنامج يحتوي على عدد من البرامج الفرعية المنفصلة الشكل [7]:



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

III -4-1-1- برنامج حساب البعد nn:

يحدد هذا البرنامج المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب إضافة إلى هذا يساعد في تحديد أقطار الذرات.

III -4-1-2- برنامج LSTART :

يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويقوم بحساب الفرق في طاقة المدارات ومنه يقوم بحساب بنية عصابات الطاقة.

III -4-1-3- برنامج التناظر SYMMETRY :

يولد عمليات التناظر في الجملة ويحسب المجموعة النقطية للمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي الخاص بهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

III -4-1-4- برنامج KGEN :

يولد المكعبات K في منطقة بريليون.

III -4-1-5- برنامج DSTART :

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

III -4-1-6- حساب مجال الاتساق الذاتي SCF في برنامج Wien2K:

دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية :

LAPW0 : يولد الكمون انطلاقا من الكثافة.

LAPW1 : حساب عصابات التكافؤ والقيم والأشعة الذاتية.

LAPW1 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

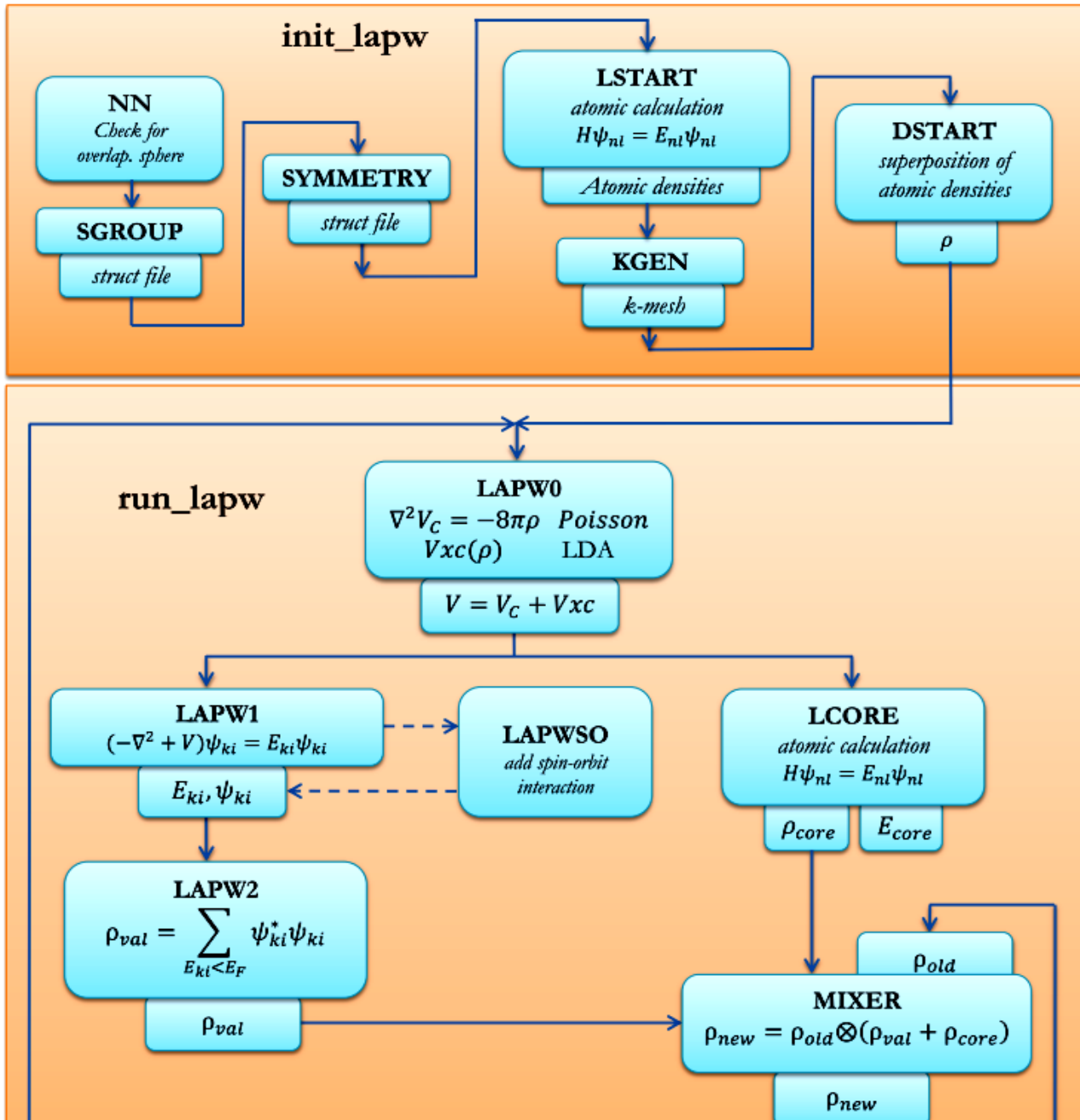
LCORE : حساب الحالات القلبية والكثافة.

MIXER: يخلط الكثافة الداخلية والخارجية.

III-5- استخدامات برنامج **Wien2k**:

- حساب نطاق الطاقة ودوال الكثافة لسطح فيرمي.
- البحث عن كثافة الإلكترون وكثافة الدوران وعوامل الأشعة السينية.
- فهم هندسة الطاقة الكلية والقوى النووية والتوازن الذري المكاني (الصقل الهيكلي).
- تدرجات المجال الكهربائي.
- استقطاب الدوران إذا كان الهيكل متعلقًا بالكهرباء الفيروكهربائي (تحديد المغناطيسية والبصريات والمرونة).
- تحديد طاقة انبعاث وامتصاص الأشعة السينية RX [8].

DFT-WIEN2k



- [1] : J. HUBBARD, PREC. ROY. SOC. (LONDON), A276,238(1963).
- [2] :J.C. SLATER, PHYS. REV. 51(1937) 846.
- [3] :O. K. Anderson, Linear methods in band theory. Phys. Rev. B 12. (1975). 3060-3083.
- [4] :J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [5] : p.a.m. dirac, proc. Cambridgephilos.soc. 26,376(1930).
- [6] : M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [7]: P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, Compt. Phy. Commun, (WIEN2K c'est le mis ajour du code WIEN).
- [8]:Y. KURTULUS, R. DRONSKOWSKI, PHYS. REV. B71(2005) 014425

الفصل الرابع

التتائج والمناقشة

1-IV - مقدمة :

تناولنا في هذا الفصل الخصائص الفيزيائية، منها البنيوية ثابت الشبكة $a(\text{Å})$ معامل الانضغاطية B ، والمشتقة الأولى لهذا المعامل B' ، ومعرفة الخواص الالكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية)، مستخدمين في ذلك طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW [1.2] في إطار دالية الكثافة DFT ، ومن اجل حساب كمون تبادل ارتباطا استخدمنا تقريب التدرج المعمم GGA و mBJ الذي تعرضنا له في الفصل السابق وكل هذه الحسابات المنجزة تم في برنامج Wien2k [1]. بالنسبة للمركب CsCdF_3 له بنية ذات تركيب بلوري مكعب في المجموعة الفضائية $Pm3m$ كما هو موضح في الجدول (1.IV).

المركب CsCd_3	
Cs	رؤوس المكعب (0,0,0)
Cd	مركز المكعب $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
F	مركز أوجه المكعب $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

الجدول (1.IV): توزيع الذرات في المركبين CsCdF_3 .

التوزيع الالكتروني للذرات للمركب CsCdF_3 :

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

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

$$\text{F} = 1s^2 2s^2 2p^5$$

2-IV - تفاصيل الحساب:

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

$$Kpoint=3000$$

$$Rmt*Kmax=8$$

$$Gmax=14$$

3-IV - الخصائص البنيوية للمركب:

من أجل دراسة أي مادة يجب معرفة الخصائص البنيوية لها أولا ، حساب ثابت الشبكة ، وكذلك تحديد كل من معامل الانضغاطية B ومشتقته الأولى له B' فهي معاملات الهيكلية ، حيث استخدمنا معادلة Munaghan [2] كما يلي:

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

حيث:

V_0 : حجم الحالة الأساسية.

E_0 : طاقة الحالة الأساسية.

B : معامل الإنضغاطية وعلاقته هي

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

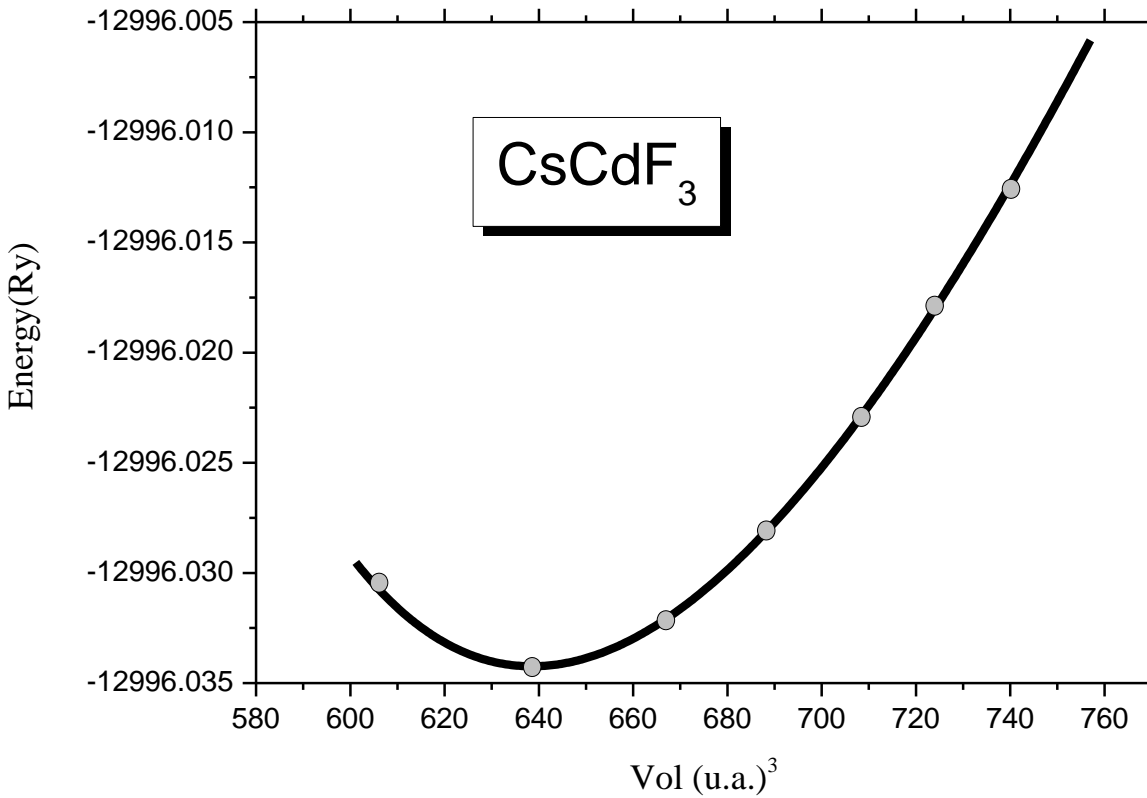
B' : المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية وعلاقته هي

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

P : الضغط الخارجي

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

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



الشكل (1-IV): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $CsCdF_3$. تحليل المنحنيين:

بالنسبة للمركب $CsCdF_3$ ، نلاحظ من المنحنى أن قيمة الطاقة تتناقص تدريجياً لتصل إلى قيمة حدية سفلى بحوالي $E_{min} = -12996.03Ry$ عند حجم $V_0=640(u.a)^3$ ، ومن هذه القيمة تعود الطاقة من جديد لتزداد كما أن قيمته تتوافق مع كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، إذ أن جميع الخصائص الفيزيائية مرتبطة بهذه الحالة $E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)]$.

IV-3-1- ثابت الشبكة a :

قيمة ثابت الشبكة $a(\text{Å})$ للمركب $CsCdF_3$ الذي تحصلنا عليها هي 4.56Å ، فهي جيدة بمقارنتها بقيم التجريبية [5-3]، والأعمال الأخرى المتوفرة مثل القيمة $4.560[6](LAPW-GGA-PBE)\text{Å}$ والقيمة $4.567[7]GGA\text{Å}$.

IV-3-2- معامل الانضغاطية B :

قيمة معامل الانضغاطية B الذي تحصلنا عليه للمركب $CsCdF_3$ هي $54.62GPa$ ، فهي جيدة بمقارنتها بقيم أعمال أخرى متوفرة مثل القيمة $53.3GPa$ [3] (LMTO-GGA-PBE) والقيمة $52.62 GPa$ [6] (LAPW-GGA-PBE) والقيمة $53.30 GPa$ [7]GGA.

IV-3-3- المشتقة الأولى معامل الانضغاطية B' :

قيمة معامل سرعة الانضغاطية B' الذي تحصلنا عليه هي 5.29 هي جيدة مقارنة بالقياسات التجريبية [4,3] والحسابات النظرية الأخرى [7-3].

		$a(\text{Å})$	$B(GPa)$	B'	$E_{tot}(Ry)$
$CsCdF_3$	<i>Presentwork</i>	4.56	54.62	5.29	-12996.03
	Exp[3]	4.4669	79	3.8	-
	[4]	4.465	-	5.8	-
	[5]	4.4662	-	-	-
	Other[3] (LMTO-GGA-PBE)	4.567	53.3	4.9	-
	[3] (LMTO-LDA)	4.397	75.6	4.9	-
	[6](LAPW-GGA-PBE)	4.560	52.62	4.56	-
	[6] (LAPW -LDA)	4.380	76.27	4.92	-
	[7]GGA	4.567	53.30	4.90	-

الجدول (3.IV): ثابت الشبكة a ومعامل الانضغاطية B ومعامل سرعة الانضغاطية B' للمركب $CsCdF_3$.

4-IV- معاملات المرونة:

حيث في الحالة المكعبة يتم وصف ثوابت المرونة بثلاث معاملات هي C_{11} , C_{12} , C_{44} . حيث تعرف المرونة على أنها قابلية المادة للتشوه عند تأثير قوة خارجية عليها، مع إمكانية استعادة المادة وضعها الأصلي بعد زوال تأثير القوة التي كانت السبب في تشوهها. شروط الاستقرار هي :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{12}) > 0, C_{12} < B < C_{11} [8,9].$$

$$B_V = B_R = B = \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \right)$$

(1)

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5}; \quad G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}; \quad G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2)$$

بشكل عام، يمثل B القدرة على مقاومة التغيير الحجمي في وجود الإجهاد، بينما يتوافق G مع تشوه الشكل تحت إجهاد القص. نرفق في الجدول (3-IV) قيم مختلف المعاملات ومقارنة أعمالنا بنتائج أخرى في معاملات المرونة بالنسبة للمركب $CsCdF_3$ المعاملات ب (GPa) تتمثل في $C_{11} = 113.74$, $C_{12} = 36.37$, $C_{44} = 22.92$ هي قيم جيدة بالنسبة للحساب بالنسبة المرجع رقم [6]. قيم C_{11} , C_{12} , C_{44} كلها موجبة وتخضع لشروط الاستقرار.

1-4-IV- معامل كوشي C_p :

يرتبط ضغط كوشي أيضا بمرونة المواد إذ انه يشير إلى الطابع الزاوي للرابطة الذرية في المعادن. كما يكشف ضغط كوشي الايجابي عن ليونة البلورات وهو ما لاحظناه في نتائجنا أدناه، بينما توضح القيمة السالبة هشاشة المادة معامل كوشي بالنسبة للمركب $CsCdF_3$ يساوي 22.23 التي تكاد تكون متطابقة مع الأعمال الأخرى [6].

2-4-IV- معامل القص G:

في علم المواد، يُشار إلى معامل القص أو معامل الصلابة بالرمز G، أو أحياناً μ ، وهو مقياس لصلابة القص المرنة للمادة ويُعرّف على أنه نسبة التشوه إلى إجهاد القص [10] وحدة SI لمعامل القص هي باسكال (Pa)، على الرغم من أنها عادة ما يتم التعبير عنها بالجيجا باسكال (GPa) أو بـ الألف رطل لكل بوصة مربعة (ksi). فقيمة معامل القص للمركب $CsCdF_3$ تساوي 29.22 التي تكاد تكون متطابقة مع الأعمال الأخرى [6].

3-4-IV- معامل الانضغاطية B:

معامل الانضغاطية للمركب $CsCdF_3$ يأخذ القيمة 62.16 وهي قيمة جيدة مقارنة بالنتائج المتحصل عليها في القيم الهيكلية.

4-4-IV- معامل يونغ Y:

معامل يونغ (E أو Y) هو مقياس لتصلب المادة الصلبة أو مقاومتها للتشوه المرن تحت الحمل. يتعلق بالإجهاد (القوة لكل وحدة مساحة) بالإجهاد (التشوه النسبي) على طول المحور

أو الخط. المبدأ الأساسي هو أن المادة تخضع لتشوه مرن عندما يتم ضغطها أو تمديدها، وتعود إلى شكلها الأصلي عند إزالة الحمولة. يحدث المزيد من التشوه في مادة مرنة مقارنة بمادة صلبة بعبارة أخرى:

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

✓ تعني قيمة معامل يونج المنخفضة أن المادة الصلبة مرنة.
 ✓ تعني قيمة معامل يونج العالية أن المادة الصلبة غير مرنة أو صلبة.
 ✓ ووفقاً لقاعدة فرانتسفيثش [12] ، القيمة الحرجة التي تتوقع ليونة / هشاشة المادة هي 0.26. بالنسبة للمواد الهشة ، و تبلغ نسبة بواسون >0.26. وبخلاف ذلك ، تتصرف المادة بطريقة مطيلة ، وهنا تكون قيم بواسون المحسوبة أكبر من (0.26) لتكشف أن كل هذه المركبات ذات طبيعة مطيلة ، حيث نجد ان معامل يونغ للمركب $CsCdF_3$ ، قيمته تساوي 75.79، ويلاحظ انها متقاربة مع أعمال أخرى [6] 77.46.

IV-4-5- معامل بواسون ν :

تمثل نسبة Poisson مقياس للتشوه (التمدد أو الانكماش) للمادة في اتجاهات متعامدة مع الاتجاه المحدد للتحميل، حيث معظم المواد لها قيم نسبة بواسون تتراوح بين 0.0 و 0.5.

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (10)$$

أولاً بالنسبة للمواد اللينة ، [11] مثل المطاط ، يكون معامل B أعلى بكثير من معامل القص ، وتكون نسبة بواسون قريبة من 0.5، أما بالنسبة للبوليمر ، تكون نسبة بواسون قريبة من الصفر ، لأن الخلايا تميل إلى الانضغاط حيث إن العديد من المواد الصلبة النموذجية لها نسب بواسون في حدود 0.2 - 0.3. وتمت تسمية النسبة على اسم عالم الرياضيات والفيزيائي الفرنسي سيميون بواسون.

قيمة معامل بواسون للمركب $CsCdF_3$ التي حصلنا عليها تساوي 0.29 لا تبتعد كثيراً عن الأعمال الأخرى مثل القيمة 0.330 [6].

IV-4-6- نسبة التجانس A: نسبة التجانس للمركب $CsCdF_3$ مساوية لـ 0.33 التي تكاد تتطابق مع أعمال الآخرين 0.379 [6].

IV-4-7- معامل الهشاشة B/G: وجدناها تساوي 2.127 بالنسبة للمركب $CsCdF_3$ ، وهي متطابقة تقريباً مع نتائج أخرى [6] 2.196؛ أي أن المادة هشة وقابلة للتفكك لأنها أكبر من القيمة 1.75

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_p=C_{12}-C_{44}$	G	B	Y	Y	A	B/G
$CsCdF_3$										
<i>Presentwork</i>	113.74	36.37	22.92	22.23	29.22	62.16	75.79	0.29	0.33	2.127
<i>Other[6]</i>	144.68	41.72	19.49	22.22	29.12	-	77.46	0.330	0.379	2.611

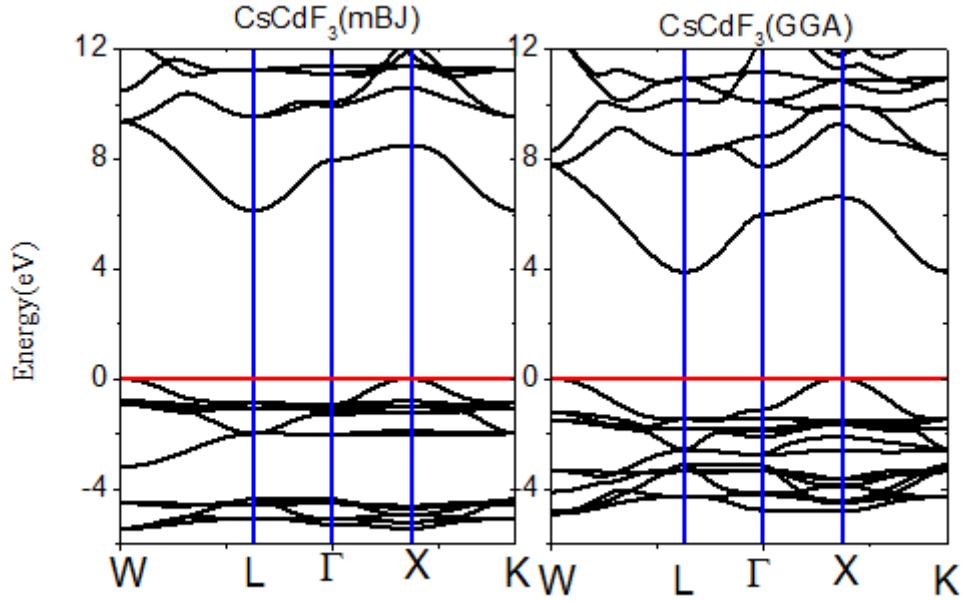
الجدول (IV. 4): معاملات المرونة (C_{11} , C_{12} , C_{44}) وكوشيه C_p وشارمي G ويونغ Y والانضغاطية B وبواسون ν ونسبة التجانس A و B/G للمركب $CsCdF_3$.
IV-5- الخصائص الإلكترونية:

معرفة الخصائص الإلكترونية يساعدنا على تصنيف المركب (عازل , ناقل , شبه ناقل) , ويسمح لنا باستخدام مفهوم وصف الهيكل الإلكتروني في المادة وحساب الاختلاف في طبيعة الرابطة (فيزيائية أو كيميائية) , التي تتشكل بين مختلف العناصر التي تدخل في تكوين المواد (المتنوعة) من أجل أن يكون استغلالها مثالي.
 تشمل الخصائص الإلكترونية نطاق الطاقة وكثافة الحالة الجزئية والكلية للمركب, $CsCdF_3$ التي تتم باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW التي تطرقنا إليها في الفصل السابق.

IV-5-1 بنية عصابات الطاقة:

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

الشكل (IV-2): بنية عصابة الطاقة للمركبين



الشكل (2-IV): بنية عصابة الطاقة للمركب CsCdF_3 . التحليل:

من خلال بنية عصابة الطاقة في الشكل (2-IV) والجدول (4-IV) فإن قيمة المانع الطاقي الذي تحصلنا

تحصلنا عليه للمركب CsCdF_3 فهي 4.12eV ، فهي قريبة مع قيم النظرية المتوفرة 3.670eV [13] (LMTO-GGA-), والقيمة: 3.882eV [14] (LAPW-GGA-PBE) (PBE), والقيمة: 3.384eV [14] (LAPW -LDA), لذا هو أيضا من أنصاف النواقل.

CsCdF_3	Presentwork	GGA	mBJ
	Others	4.12	6.14
	[14] (LAPW-GGA-PBE)	3.882	-
	[14] (LAPW -LDA)	3.384	-
	[13] (LMTO-GGA-PBE)	3.670	-

الجدول (5-IV): قيمة المانع الطاقي للمركب CsCdF_3 . كثافة الحالات الإلكترونية:

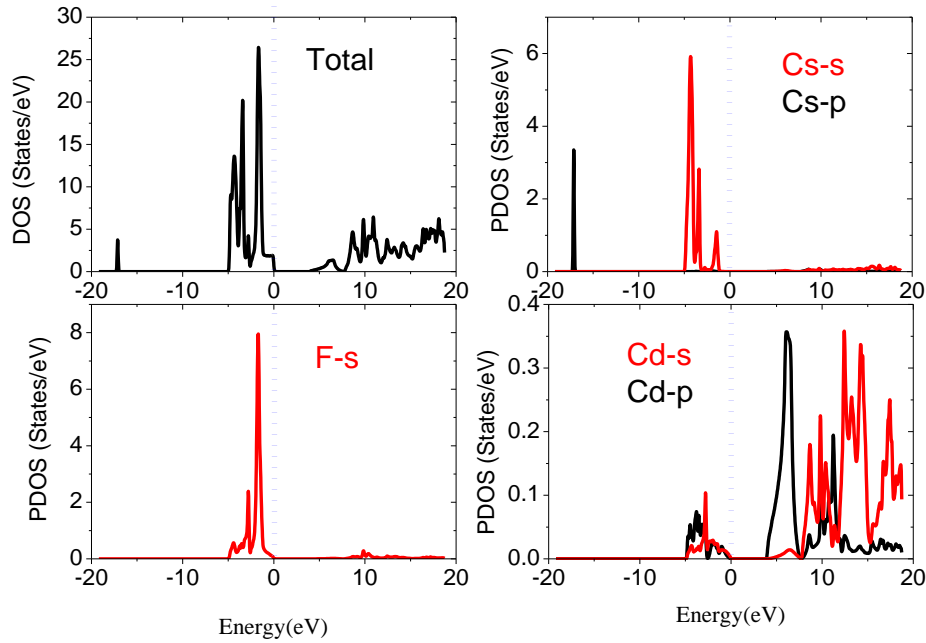
يساعد تحديد كثافة الحالات للإلكترونات الكلية والجزئية للمركب CsCdF_3 على فهم أعمق لحركة الإلكترونات القريبة من مستوى فيرمي عبر منطقة بريليون , وفهم التوزيع العام لحالات المادة [15,16] وعليه التمثيل البياني لكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب المدروس المبين في الشكل (3.IV) أعطانا النتائج التالية:

تحليل النتائج للمركب CsCdF_3 :

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

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

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



الشكل (3-IV) : كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب CsCdF_3 .

6-IV- الخصائص الضوئية للمركب CsCdF_3 :

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

6-IV-1 دالة ثابت العزل:

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

$$\vec{D}(K, W) = \vec{\epsilon}(K, W) \cdot \vec{E}(K, W) \quad (6. IV)$$

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

$$\epsilon(w) = \epsilon_1(w) + i\epsilon_2(w) \quad (7. IV)$$

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

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \Psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \Psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \quad (8. IV)$$

E: هو شحنة الإلكترون.

ω : تردد الفوتونات الساقطة.

Ω : حجم البلورة .

\vec{r} : شعاع الموضع.

\vec{u} : هو شعاع الوحدة الذي يحدد استقطاب الموجة الكهرومغناطيسية الساقطة .

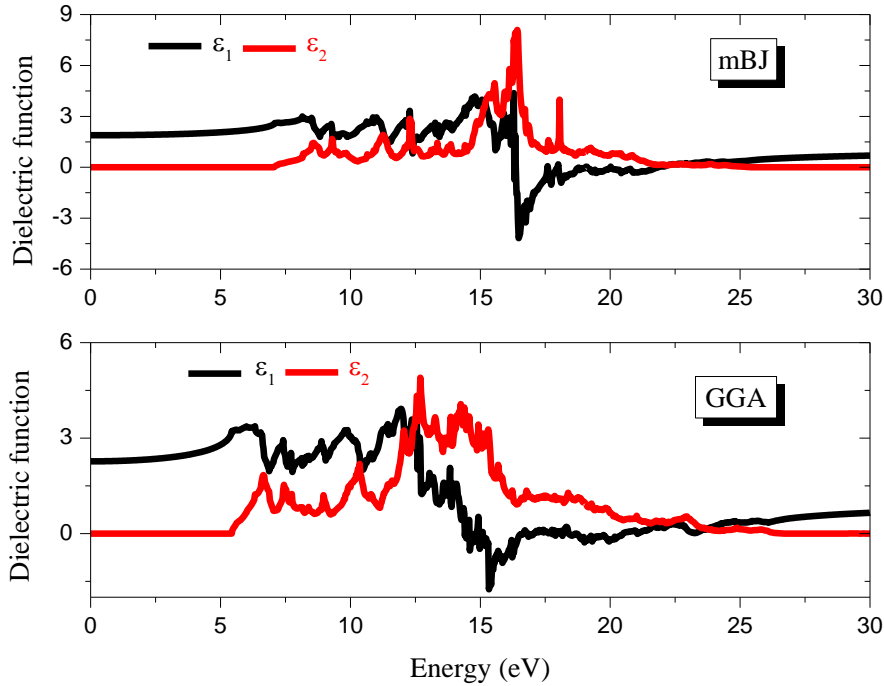
Ψ_k^v و Ψ_k^c : وظائف الموجة لنطاق التوصيل (CB) ونطاق التكافؤ (VB) على التوالي.

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

باستعمال تحول Kra mers-Kronig [21] [22].

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\alpha} \frac{\omega' * \omega \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \dots \dots \dots (9. IV)$$

P : القيمة الأساسية للتكامل.



الشكل (4.IV): ثابت العزل الكهربائي للمركب.

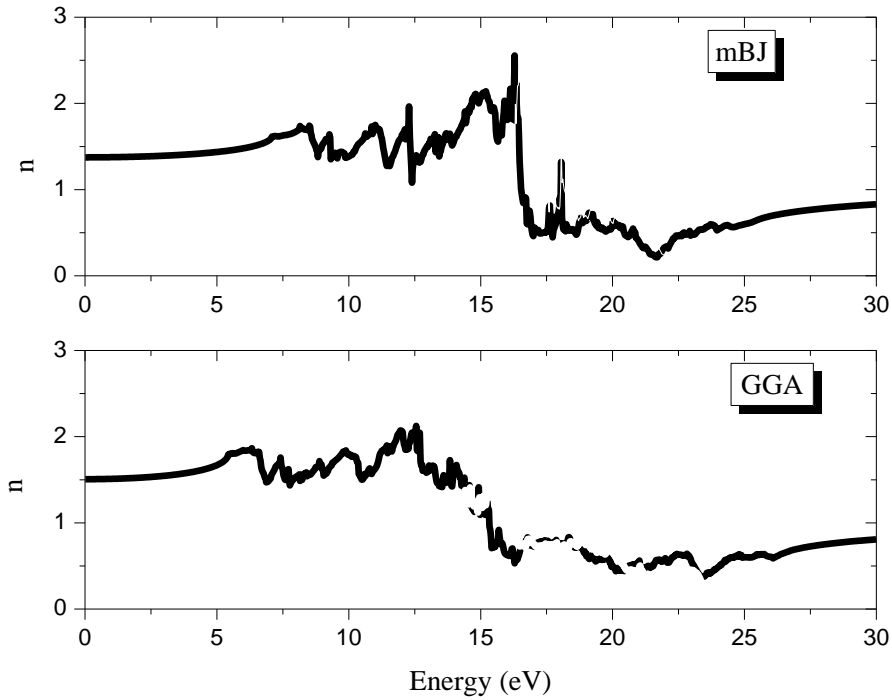
لقد قمنا برسم الجزء الحقيقي والتخيلي لوظيفة العزل الكهربائي بدلالة الطاقة إذ نلاحظ من الشكل الأجزاء الحقيقية والتخيلية نقوم بنفس السلوك النوعي نوعا ما مع بعض الاختلافات في التفاصيل، حيث لاحظ أن قيم دالة العزل الكهربائي للمركب CsCdF3 كبيرة داخل منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة (3.10-4.13 eV) والأشعة فوق البنفسجية المتوسطة (4.13 - 6.20 eV) ، تتغير هذه القيم لتصبح أصغر في المناطق المتوسطة للأشعة فوق البنفسجية (6.20-10.16 eV) والأشعة فوق البنفسجية البعيدة (10.25-124 eV).

نعرف ثابت العزل الكهربائي الثابت $\epsilon_1(0)$ على انه معلمة حاسمة ومرتبطة مباشرة بفجوة النطاق الضوئي، وتعطى العلاقة بين $\epsilon_1(0)$ وفجوة النطاق الضوئي في نموذج Penn[61].

$$\epsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{h\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad (11)$$

وقد تم الإبلاغ عن ثابت العزل المحسوب $\epsilon_1(0)$ من هذه المركبات، وترد الذروة الأولى ل $\epsilon_1(0)$ المركب أعلى قمم الموافقة لتردد البلازما موقعة في عند 4.50 eV

2-6-IV قرينة الانكسار:



الشكل (5-IV): معامل الانكسار للمركب CsCdF_3 .
تحليل المنحنى:

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

[1] : P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local orbitals Program For Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2.

[2]:F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, Proc. Natl. Acad

[3] : G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, Ravhi S. Kumar, A. L. Cornelius, M. F. Nicol, A. Svane, N. E. Christensen, and O. Eriksson Phys. Rev. B 81(2010) 075105

- [4] : M. Rousseau, J. Y. Gesland, J. Julliard, J. Nouet, J. Zarembowitch, and A. Zarembowitch, Phys. Rev. B 12, (1975) 1579
- [5] : K. D. Reddy, P. Kistaiah, and L. Iyengar, J. Less-Common Met. 92 (1983) 81.
- [6] : Jisha Annie Abraham, International Journal of Modern Physics B 33 (2019) 1950314
- [7] : Jiang L Q, Guo J K, Liu H B, Zhu M, Zhou X, Wu P and Li C H J. Phys. Chem. Solids 67 (2006)1531.
- [8] : F. Mouhat, F.X. Coudert, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 90 (2014) 4.
- [9] : M. Born, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 36 (1940) 160.
- [10]: b IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "shear modulus, G". doi:10.1351/goldbook.S05635.
- [11]: 'For soft materials, the bulk modulus (K) is typically large compared to the shear modulus (G) so that they can be regarded as incompressible, since it is easier to change shape than to compress. This results in the Young's modulus (E) being and hence *Jastrzebski, D. (1959). Nature and Properties of Engineering Materials (Wiley International ed.). John Wiley & Sons, Inc.*
- [12] :Frantsevich, I. N., Voronov, F. F., &Bokuta, S. A. (1983). Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators, ed. IN Frantsevich.
- [13] J. Chang, X.R. Chen, W. Zhang, J. Zhu, Chin. Phys. B 17 (2008) 1377.
- [14] J. Chang, X.R. Chen, W. Zhang, J. Zhu, Chin. Phys. B 17 (2008) 1377.
- [15]: O. Youb, Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux anti pérovskites, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie.
- [16]: H. Algarni, A. Gueddin, N. Bouarissa, A. Khan, H. Ziani, Res. Phys. 15 (2019) 102694.
- [17] M. Ouled Ali, Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu

(In, Ga) Se₂ Appliquée aux cellules photovoltaïques, Mémoire de Magister en physique, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, Algérie, 1022.

[18] N. Bouarissa, Optique 138 (2017) 263.

[19] M. Houari, Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie

[20] T. Laniri, Structures électroniques, optiques et magnétiques des composés de type Pérovskite AMnO₃ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe, mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2014, Algérie.

[21] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, M. Driz, Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 185

[22] R. d. L. Kronig, Josa, 12 (1926) 547.

الخطمسة

خاتمة عامة:

من خلال هذا العمل قمنا بدراسة نظرية لكل من الخصائص الفيزيائية للبيروفسكايت CsCdF_3 ، وهذا باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW التي تم تنفيذها في برنامج Wien2k في إطار نظرية دالية الكثافة DFT، ويكون هذا ضمن تقريب التدرج المعمم في الحسابات GGA، إذ أظهرت الحسابات التوافق الجيد لكل من ثابت الشبكة، معامل الإنضغاطية، والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية مع النتائج المتوفرة للمركب، حيث كانت النتائج المتحصل عليها كما يلي :

❖ الخصائص البنيوية مثل : ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية B ومعامل سرعة الانضغاطية B' للمركب CsCdF_3 تتفق جيدا مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

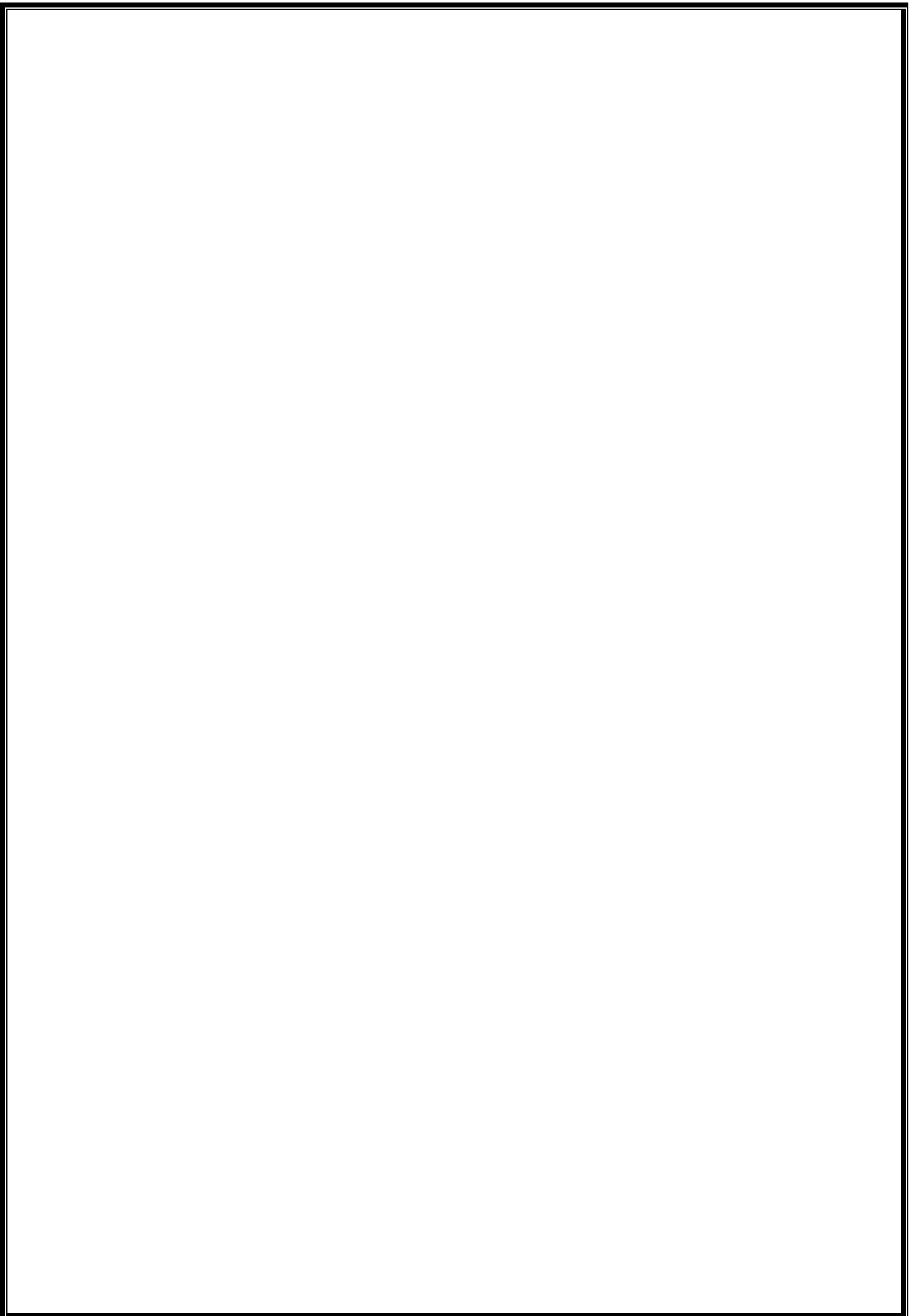
بالنسبة لقيم المعامل B/G للمركب وجدنا أن المادة فيهما قابلة للتفكك وهشة لأنها أكبر من القيمة 1.75.

❖ من خلال قيم المانع الطاقى في المنحنى البياني للمركب المتقاربة مع أعمال أخرى متوفرة، وبالتالي المركب CsCdF_3 من أنصاف النواقل.

❖ القيم السلوكية الخاصة بالمركب CsCdF_3 لوظيفة العزل الحقيقي $\epsilon_1(0)$ ومعامل الانكسار $n(0)$ هي بالتقريب 2 و 1.45 على الترتيب.

❖ إضافة إلى هذا وجد أن معامل الانكسار بالنسبة للمركب بلغ قيمة 1.8 أما عن ثابت العزل فبلغ 3.5.

ومن خلال بحثنا هذا نستطع القول أن المركب CsCdF_3 مركب من أنصاف النواقل ويمكن استغلاله في العديد من مجالات التكنولوجيا .



ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية لكل من الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركب CsCdF_3 وهذا باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW التي تم تنفيذها في برنامج Wien2k في إطار نظرية دالية الكثافة DFT ويكون هذا ضمن تقريب التدرج المعمم في الحسابات GGA، إذ أظهرت الحسابات التوافق الجيد لكل من ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية، والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية مع النتائج المتوفرة للمركب، كما أشارت حسابات بنية نطاق الطاقة على أن المركب المدروس من أنصاف نواقل، ويمكن استغلاله في العديد من مجالات التكنولوجيا.

Résumé

Nous avons étudié dans ce travail une étude théorique sur matériaux pérovskite en utilisant la méthode des ondes planes Augmentées linéarisées potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code wien2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé CsCdF_3 . Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par différents approximations (GGA-mbj). Cette étude nous a permis de comprendre les propriétés électroniques, élastique et optiques, les résultats obtenus sont en accord avec douter résultats théorique et expérimentaux.

abstract

We have studied in this work a theoretical study on perovskite materials using the Linearized Total Potential Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method based on Density Functional Theory (DFT), implemented in the wien2k code, to determine the structural, electronic and optical properties of the CsCdF_3 compound. The exchange and correlation potential is treated by different approximations (GGA-mBJ). This study has allowed us to understand the electronic, elastic and optical properties, the results obtained are in agreement with doubtful theoretical and experimental results



