

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/07/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: غويني إلهام

تحت عنوان

مساهمة في دراسة الخواص النيوية والإلكترونية والضوئية والمرونة للمواد البيروفسكية

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

رئيسا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ	دغفل البحري
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر- أ-	ع-لالي جمال
مناقشا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر- أ-	عماري الربيع
مناقشا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر- ب-	بن رزقة الحاج

السنة الجامعية: 2023/2022

شكر ومحرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات والصلاة
والسلام

على خير الأنام سيدنا ونبينا محمد وعلى آله
وصحبه الكرام.

أتقدم بخالص الشكر إلى أستاذي المشرف
"علاي جمال"

على تكوينه الجيد لنا و مجهوداته القيمة
وإرشاداته الدقيقة .

والى أعضاء اللجنة المناقشة ،والى جميع
أساتذتي في الطور الجامعي وأخص بالذكر :

الأستاذ عماري الربيع.

الأستاذة: سايب سليمة.

الأستاذة: بوناب صبرينة.



إهداء

إلى الوالدين الكريمين أطال الله في عمرهم

إلى زوجي و أولادي حفظهم الله،

إلى إخوتي وأخواتي

إلى صديقتي دليلة،

إلى زميلاتي في العمل

إلى الطالب سايب أسامة

إلى كل من ساندني



فهرس المحتويات

شكر وتقدير
إهداء
الفهرس

2.....	1.1 مقدمة عامة.....
2.....	2.1 مواد البيروفسكايت.....
2.....	1.2.1 لمحة تاريخية.....
3.....	3.1 البنية البلورية للمواد البيروفسكية.....
3.....	4.1 أنواع المواد البيروفسكايت.....
3.....	5.1 شروط إستقرار البنى البيروفسكية.....
5.....	6.1 استعمالات المواد البيروفسكية.....
5.....	7.1 الهدف من المذكرة.....
6.....	المراجع.....

الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة

.....9.....	1. I مقدمة
.....9.....	2. I م عادلة شرودينغر للبلورة
.....11.....	3. I المستوى الأول
.....11.....	1.3. I تقريب بورن-أوبنهايمر (<i>L'approximation Born-Oppenheimer</i>)
.....11.....	2.3. I تقريب هار تري- فوك (<i>L'approximation de Hartree et Hartree-Fock</i>)
.....13.....	4. I المستوى الثاني
.....13.....	1.4. I نظرية دالية الكثافة <i>DensityFunctionTheory</i>
.....13.....	2.4. I نظرية توماس فيرمي <i>théorème de thomas-fermi</i>
.....14.....	3.4. I نظريتي (هوهنبارغ - كوهن) <i>Théorèmes de Hohenberg-Kohn</i>
.....15.....	4.4. I معادلة كوهن - شام <i>kohn-sham</i>
.....16.....	5. I المستوى الثالث
.....16.....	1.5. I حل معادلة كوهن - شام
.....16.....	6. I تقريب الكثافة الموضعية (LDA)
.....17.....	7. I تقريب التدرج المعمم (GGA)
.....18.....	المراجع

الفصل الثاني : الأمواج المستوية مع الكمون الزائف

.....20.....	1.II مقدمة
.....20.....	2.II نظرية بلوخ
.....21.....	3.II طريقة الأمواج المستوية المزادة (APW)
.....21.....	4.II طريقة شبه الكمون (<i>pseudo-potentiels</i> (PP)
.....21.....	5.II إنشاء كمون زائف
.....22.....	6.II الكمون الزائف الفائق الليونة لفاندربييلت (<i>ultra soft- vanderbilt</i>)
.....22.....	7.II طريقة الأمواج المستوية (PAW) و الكمون الزائف
.....22.....	8.II البرامج المعتمدة على نظرية دالية الكثافة: DFT
.....23.....	9.II برنامج CASTEP
.....24.....	المراجع

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

.....26.....	1.III مقدمة
.....26.....	2.III الطريقة الحسابية
.....26.....	3.III دراسة الخواص البنيوية
.....29.....	4.III دراسة الخواص الالكترونية
.....30.....	1.4.III شرائط الطاقة الالكترونية
.....32.....	2.4.III كثافة الحالات الالكترونية الكلية والجزئية للمركبين
.....33.....	5.III دراسة الخواص الضوئية
.....33.....	1.5.III دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$
35	6.III دراسة الخواص المرونة
.....42.....	المراجع
.....43.....	خلاصة عامة

3	البنية البلورية للبروفسكيت ABX_3	الشكل 1
4	أبعاد خلية البيروفسكايت المكعبة	الشكل 2
16	مخطط حلول معادلة كوهن-شام	الشكل 1.II
22	كمون إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له	الشكل 2.II
27	البنية البلورية للمركب $AgCaB_3$	الشكل 1.III
28	تغير الطاقة بدلالة الحجم للمركبين $AgCaF_3$ و $AgCaBr_3$	الشكل 2.III
31	بنية عصابات الطاقة للمركبين $AgCaF_3$ و $AgCaBr_3$	الشكل 3.III
32	كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركبين $AgCaF_3$ و $AgCaBr_3$.	الشكل 4.III
34	أطياف الجزء التخيلي لدالة العزل للمركبين $AgCaF_3$ و $AgCaBr_3$	الشكل 5.III
35	أطياف الجزء الحقيقي لدالة العزل للمركبين $AgCaF_3$ و $AgCaBr_3$	الشكل 6.III

الفهرس

فهرس الجداول

4	معاملات التسامح t لبعض البنى البيروفسكية	الجدول 1
	قيم ثابت الشبكة a_0 (Å)، الطاقة عند حالة التوازن E_0 (eV)، الحجم عند	
29	حالة التوازن V_0 (Å ³)، معامل الانضغاط B_0 ، مشتق م عامل	الجدول III 1.
	الانضغاطية B' ومعامل التسامح t للمركبات $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$.	
31	قيم موانع الطاقة المتحصل عليها للمركبات $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$	الجدول III 2.
36	قيم ثوابت المرنة C_{44}, C_{12}, C_{11}	الجدول III 3.
38	قيم كل من $\lambda, \nu, A, E, B/G, G_H, G_V, G_R, B$	الجدول III 4.
	الكتلة الحجمية ρ (g/cm ³) وسرعة الصوت v (ms ⁻¹) عند الضغط	
39	صفر في الإتجاهات [100] و [110] و [111] للمركبين $AgCaBr_3$ و	الجدول III 5.
	$AgCaF_3$	
	الكثافة ρ (g/cm ³) وسرعة الصوت الطولية والعرضية والمتوسطة	الجدول III 6.
41	v_m, v_t, v_l (ms ⁻¹) على التوالي ودرجة حرارة ديبياي $Temperature$	
	θ_D (K) $Debye$ محسوبة بدلالة متوسط سرعة الصوت للمركبين	
	$AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$	

جدول المصطلحات:

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

مقدمة عامة
GENERAL INTRODUCTION

مقدمة

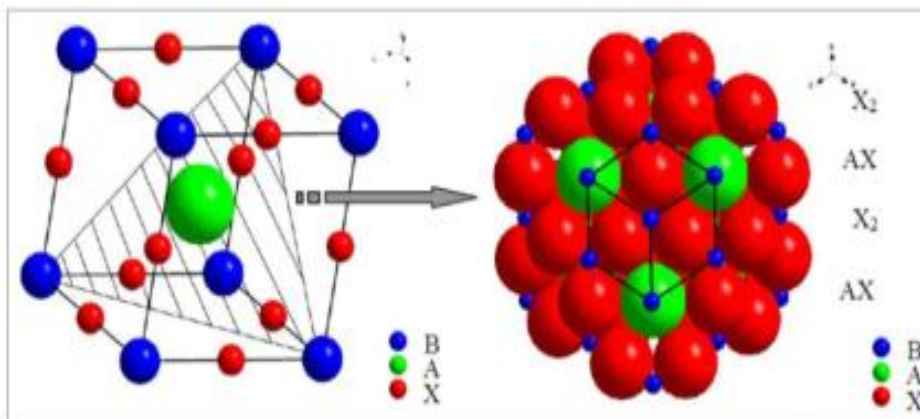
فيزياء المادة المكثفة وعلم المواد لهما دورا مهما وأساسيا في التطور التكنولوجي في وقتنا الحاضر، لذا فهما يشكلان مجالا واسعا ومتجددا حيث ينشط عدد كبير من الباحثين النظريين والتجريبيين. من أجل دراسة مادة ما يجب أولا التأكد من ملائمة خواصها الفيزيائية والكيميائية مع التطبيقات المرغوبة لاستعمالها في تطبيق تكنولوجي، ترتبط الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة ارتباطا وثيقا ببنيتها الإلكترونية، والهدف الرئيسي لفيزياء وكيمياء المواد الصلبة هو تحديد البنية الإلكترونية للمواد الصلبة. ولفهم وتفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها وللتنبؤ بخواصها الفيزيائية والكيميائية التي يعد تخصيصها تجريبيا يجب معرفة البنية الإلكترونية لهذه المواد. ويمكن الحصول نظريا على البنية الإلكترونية للمواد بحل معادلة شرودينغر حسب نظرية ميكانيك الكم. لقد صنف الكيميائيون والفيزيائيون النظريون صنفين لحل معادلة شرودينغر للذرات والجزيئات والمواد. الصنف الأول ويشمل الطرق المسماة شبه تجريبية وذلك لاحتواء هذه النماذج على بعض المعاملات التي لا يمكن تحديد قيمها إلا بالاستعانة ببعض المعطيات التجريبية. أما الصنف الثاني فيشمل الطرق المسماة طرق المبادئ الأولى والتي تمتاز بأنها أكثر دقة وعدم حاجتها للمعطيات التجريبية لحساب البنية الإلكترونية للمادة ما عدا معرفة الطبيعة الكيميائية للعناصر المشكلة للمادة المدروسة.

تستمد الطرق الحاسوبية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فعالية ودقة نظرية دالية الكثافة (DFT) [2,1]. تركز نظرية دالية الكثافة على نظرية هوهنبارغ وكوهن [1]. و أساس هذه النظرية هو أن الطاقة الكلية لنظام ما تكون دالية للكثافة الإلكترونية. ولقد بنيت العديد من الطرق الحاسوبية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (Pseudo Potential- Plane Wave(PP-PW)).

ومن أهم المواد التي أثبتت أهمية كبيرة في التطور التكنولوجي البيروفسكايت (Pérovskites) لما لها من خصائص إلكترونية و ضوئية و مرونية تختلف من بيروفسكايت لآخر وفقا للتركيب البلوري الكيميائي لها. تم استكشاف أول بيروفسكايت الطبيعي المسمى أكسيد تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$ في جبال الأورال في روسيا 1839م من قبل لعالم الجيولوجي غوستاف روز (G. Rose) وسميت نسبة للعالم الروسي ليف أليكسيفيش فون بيروفسكي (Lev Aleksevich Von Pérovskite) وفي عام 1945م نشر عالم البلورات الأيرلندي ميغاو (Megaw) التركيب البلوري لبنية البيروفسكايت باستخدام الأشعة السينية لتيتانات الباريوم $BaTiO_3$ [3].

البنية البلورية للمواد البيروفسكايت

يطلق البيروفسكايت لمجموعة من المواد ذات الصيغة العامة ABX_3 حيث A و B كاتيونات موجبة الشحنة أما X فهو أنيون سالب الشحنة [4]. يتموضع A في الموقع $(0,0,0)$ ، بينما الكاتيون B فيتموضع في مركز المكعب باحداثيات $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ، أما الأنيون X فيمكن ان يكون عبارة عن اكسجين و كلوريد أو بروميد أو يوديد أو كبريتيد أو هيدريد ويشغل الموقع $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ أي في منتصف كل وجه من المكعب كما هو موضح في الشكل (1).



الشكل (1): البنية البلورية للبيروفسكايت ABX_3 [5]

أنواع المواد البيروفسكايت

بشكل عام هنالك نوعان من البيروفسكايت اعتمادا على أنواع الذرات في مواقع A و B :

1. البيروفسكايت البسيط: يشغل كل من المواقع A و B على التوالي نوعا واحدا من الكاتيون مثل:



2. البيروفسكايت المعقد: يشغل كل من المواقع A و B على التوالي نوعين من الكاتيونات مثل:



أو اعتمادا على نوع العنصر الذي يحتل الموقع X :

1. الأكاسيد: يحتل فيها الأكسجين الموقع X ، صيغتها الكيميائية ABO_3 .

2. الهالوجينات: تشغل فيها عناصر العمود السابع للجدول الدوري الموقع X (الفلور و الكلور و

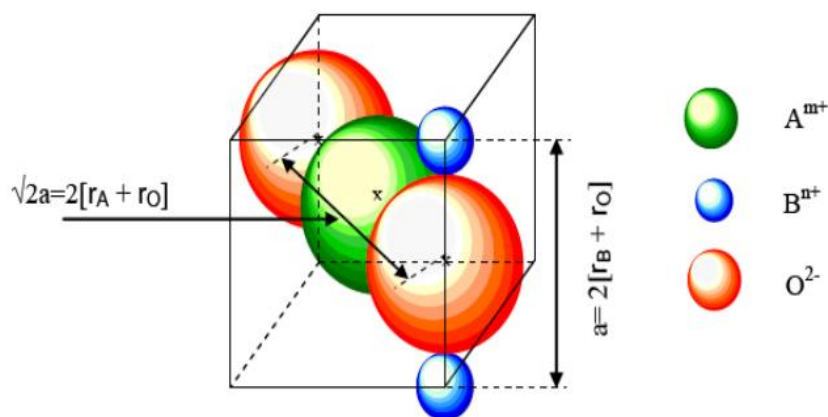
البروم و اليود) [7].

0) شروط استقرار البنى البيروفسكية: يعتمد استقرار بنية البيروفسكايت على شرطين:

1. معامل التسامح t : تم وضع هذا المعامل من طرف العالم غولدشميت سنة 1927م و هو عبارة عن مقدار

يتعلق بأبعاد الخلية رمزه t وفقا للعلاقة:

$$t = \frac{r_a + r_x}{\sqrt{2}(r_b + r_x)} \quad (1)$$



الشكل(2): أبعاد خلية البيروفسكايت المكعبة [8].

تكون بنية البيروفسكايت مستقرة في المجال $0.75 < t < 1.06$ ، إذا كان $t = 1$ فإن بنية البيروفسكايت عبارة عن بنية مكعبة مثالية، حيث أن انخفاض قيم t تخفض من تناظر التركيب البلوري وبالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية كما يمثل الجدول (1) معاملات التسامح t لبعض البنى البيروفسكية.

الجدول(1): معاملات التسامح t لبعض البنى البيروفسكية.

بنية البيروفسكايت	معامل التسامح t
بنية أخرى	$t < 0.75$
بنية ثلاثية متساوية الاحرف (orthohombic)	$0.75 < t < 0.95$
بنية معينية قائمة (rhomboedric)	$0.96 < t < 0.99$
بنية مكعبة (cubic)	$0.99 < t < 1.06$
بنية سداسية (hexagonal)	$t > 1.06$

2. الروابط الأيونية (أيون- كاتيون)

يعطي الاختلاف في الكهروسلبية بين أيونات بنية البيروفسكايت ABX_3 نتائج دقيقة حول استقرار البنية حيث كلما كانت الروابط أيون- كاتيون (cation-anion) لها طابع أيوني قوي كان استقرار بنية البيروفسكايت أكبر، ويعطى هذا الاختلاف وفقا لمعامل باولينغ (Pauling) [9].

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

حيث: $A-x$ و $B-x$: هي الرابطة الأيونية أيون - كاتيون.

استعمالات المواد البيروفسكية

تتميز عائلة المواد البيروفسكية بالعديد من الخواص الملائمة لبعض التطبيقات التكنولوجية. تمتاز هذه المواد كونها عوازل وموصلات فائقة ومواد مغناطيسية ومواد مقاومة مغناطيسية (CMR) [12-10]. نظراً لخصائصها الاستثنائية، تعتبر البيروفسكايت واحدة من أكثر فئات المواد الواعدة للتطبيقات التكنولوجية المختلفة [16-13]. على مدى السنوات القليلة الماضية، تم استخدام البيروفسكايت على نطاق واسع في الخلايا الشمسية، والصمامات الثنائية الباعثة للضوء، وأجهزة الكشف عن الضوء، والميضات (scintillators)، والترانزستورات ذات التأثير الميداني، والطلاء الـ ضوئي، وصناعة أشباه الموصلات [19-17،11].

الهدف من المذكرة

يتضح مما سبق أن هناك عدداً من الخواص الفيزيائية للمركب $AgCaBr_3$ ، مثل الخواص الإلكترونية، لم تدرس بالتفصيل المطلوب كما أن هناك خواص فيزيائية أخرى، مثل الخواص الضوئية والمرونة، لم تدرس مطلقاً رغم أهمية معرفتها من أجل التطبيقات التكنولوجية. لهذا فإن هدفنا من هذه الدراسة الخواص البنيوية والإلكترونية والضوئية والمرونة للمواد البيروفسكية التالية: $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة مع الكمون الكا ذب. لقد تمت دراسة خواص البنية البلورية باستعمال تقريب التدرج المعجم (GGA) [20] من أجل كمون تبادل-ارتباط. وكذلك الخواص الإلكترونية والضوئية بنفس التقريب. لقد تم حساب ثوابت المرونة والخواص المرتبطة بها للطور أحادي البلورة والطور متعدد البلورات باستعمال تقريبات فويت-روس-هيل (Voigt – Reuss – Hill) [23-21].

بنية المذكرة

تحتوي هذه الرسالة، إضافة على المقدمة العامة والخاتمة، على قسمين:

- ✓ يعرض القسم الأول الإطار النظري للحساب، وينقسم إلى فصلين. يقدم الفصل الأول مبادئ نظرية دالية الكثافة (DFT) وتقريباتها؛ تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعجم (GGA). و يبين الفصل الثاني مبادئ طريقة الأمواج المستوية المزادة مع الكمون الكا ذب، التي تركز على DFT و المدمجة في برنامج CASTEP [24].
- ✓ يعرض الفصل الثالث النتائج الحسابية (المحسوبة باستعمال الطريقة المذكورة في القسم الأول)، و مناقشتها مناقشة علمية، و مقارنتها مع الدراسات النظرية و التجريبية المتوفرة في المنشورات العلمية. و في النهاية نختم بملخص عام و التي تلخص أهم النتائج المتحصل عليها في هذا البحث.

المراجع

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 684.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [3] Kim, H., et al., Halide perovskites for applications beyond photovoltaics. Small Methods, 2018. 2(3): p. 1700310.
- [4] Soukiassian, A., et al., Growth of nanoscale BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices by molecular-beam epitaxy. Journal of Materials Research : (5)23 .2008 ,p. 1417-1432.
- [5] Adaika,K., Synthèse Et Caractérisation Physicochimique Des Oxydes La Cr1-Xcuxo3. 2015, Université Mohamed Khider-Biskra.
- [6] Etchegoyen, G., Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gazde synthèse. 2005, Limoges.
- [7] Mitchell, R.H., Perovskites: modern and ancient. Vol. 7. 2002: Almaz Press Thunder Bay.
- [8] Berkane Wissam, B.G., Èlaboration et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite.
- [9] Mitchell, R.H., Perovskites: modern and ancient. Vol. 7. 2002: Almaz Press Thunder Bay.
- [10] H. Kim, J.S. Han, J. Choi, S.Y. Kim, and H.W. Jang, Halide perovskites for applications beyond photovoltaics, Small Methods, 2 (2008) 1700310: 1-20.
- [11] N. Erum, and M.A. Iqbal, Physical properties of fluorine based perovskites for vacuum-ultraviolet-transparent lens materials, Chinese Journal of Physics, 55(2017)893-903.
- [12] J.Q. Liu, Y.L. Tang, Y. Cao, Y.L. Zhu, Y.J. Wang, N. Liu, T.T. Shi, M.J. Zou, Y.P. Feng, and X.L. Ma, Robust ferromagnetism in a cubic perovskite oxide with Curie temperature above 600 K, Cell Reports Physical Science, 4 (2023) 101235
- [13] P. Lei, J. Liu, S. Zhuge, Z. Lü, Perovskite SrVO₃ as novel cathode materials for high-rate aqueous zinc-ion batteries, Materials Letters 333 (2023) 133575
- [14] J. Hou, X. Tan, Q. Ma, N. Han, The novel strategy of designing perovskite fiber membrane as reactor for catalytic oxidation, Chemosphere 313 (2023) 137324
- [15] A. Boulahouache, M. Benlembarek, N. Salhi, A.M. Djaballah, C. Rabia, M. Trari, Preparation, characterization and electronic properties of LaFeO₃ perovskite as photocatalysts for hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy 48 (2023) 14650-14658
- [16] F. He, Y. Zhou, T. Hu, Y. Xu, M. Hou, F. Zhu, D. Liu, H. Zhang, K. Xu, M. Liu, Y. Chen, An Efficient High-Entropy Perovskite-Type Air Electrode for Reversible Oxygen Reduction and Water Splitting in Protonic Ceramic Cells, Advanced Materials 35 (2023) 2209469

- [17] W.J. Yin, J.H. Yang, J. Kang, Y. Yan, and S.H. Wei, Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 8926-8942.
- [18] L. Zhang, J. Miao, J. Li, and Q. Li, Halide perovskite materials for energy storage applications, *Advanced Functional Materials*, 30(2020) 2003653.
- [19] Z. Jin, Y. Wu, S. Li, S. Chen, W. Zhang, Q. Wu, and C. Zhang, First-principles calculation of the electronic structure, optical, elastic and thermodynamic properties of cubic perovskite LiBeF_3 , *Materials Research Express*, 6(2020) 125116
- [20] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [21] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristall Physik*. Leipzig: Teubner; (1928).
- [22] A. Reuss, *Angew. Z. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [23] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [24] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, (1992) 1045.

الفصل الأول
نظرية دالية الكثافة

DFT

Density Functionl Theory

1.1. مقدمة

تحتوي المواد الصلبة على عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة فيما بينها والمتمثلة في الإلكترونات، وهي جسيمات سالبة الشحنة، والأنوية الذرية، وهي جسيمات موجبة الشحنة وتكون عادة مرتبة في نظام بلوري شبكي. إذا كان لدينا N نواة سنكون أمام مسألة تفاعل كهرومغناطيسي لعدد $N + ZN$ من الجسيمات. بما أن الخواص الفيزيائية للمادة الصلبة مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بديناميكية هذه الجسيمات الخفيفة فإن وصف هذه الجملة يتطلب استخدام قوانين الميكانيك الكمي. تتعلق خواص المادة الصلبة بحركية هذه الجسيمات الخفيفة. توصف حركية هذه الجملة من الجسيمات الخفيفة في ميكانيكا الكم بواسطة معادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن والتي تعطى بالعلاقة التالية [1، 2]:

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1.1)$$

حيث $|\Psi\rangle$ هي دالة الموجة للبلورة و E هي طاقة الحالة الأساسية للبلورة.

\hat{H} هو الهاملتونيان الذي يصف التفاعل الكهروستاتيكي بين الجسيمات (الأنوية و الإلكترونات) داخل البلورة :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad (1.2)$$

حيث أن:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{الطاقة الحركية للإلكترونات}) \quad (1.3)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{الطاقة الحركية للأنوية}) \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{التفاعل المتبادل إلكترون-إلكترون}) \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-نواة}) \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-إلكترون}) \quad (1.7)$$

m : كتلة الإلكترون الحر.

e : الشحنة العنصرية.

M : كتلة النواة وتساوي من 10^3 إلى 10^4 من كتلة الإلكترون m .

\vec{r}_i و \vec{r}_j : متجهي موضعَي الإلكترونين (i) و (j) ، على الترتيب.

\vec{R}_l و \vec{R}_k : متجهي النواتين (l) و (k) ، على الترتيب.

Z_l و Z_k : العدد الذري للنواتين (l) و (k) ، على الترتيب.

تحتوي معادلة شرودينغر (1.1) على $3(Z+1)N$ متغيرا؛ N عدد الذرات في البلورة. إذا كان يوجد في كل واحد cm^3 من البلورة الصلبة حوالي 5×10^{22} ذرة و بوضع $Z = 14$ فإن عدد المتغيرات سيكون مساويا 2×10^{24} متغيرا [3]. يستحيل إيجاد حل عام تحليلي أو رقمي للمعادلة هذه. لا توجد أي طريقة عامة في ميكانيك الكم الحديث تسمح بإيجاد حل لهذه المسألة التي تحتوي على عدد كبير من الجسيمات. تدخل العديد من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيط المعادلة (1.1) حتى تصبح قابلة للحل. عموما، يتم إدخال ثلاثة تقريبات على ثلاث مستويات مختلفة.

2.1. المستوى الأول: تقريب بورن-ابنهايمر Born – Oppenheimer Approximation

إن كتلة الأنوية ثقيلة مقارنة بالنسبة لكتلة الإلكترونات (كتلة النواة M تساوي بالتقريب من 10^3 إلى 10^4 من كتلة الإلكترون m)، وبالتالي حركة الإلكترونات أسرع كثيرا من حركة الأنوية. و عليه تقريب أولي يمكن اعتبار حركة الأنوية ثابتة عند دراسة حركة الإلكترونات [4]. و كنتيجة لهذا التقريب يمكن إهمال الطاقة الحركية للأنوية (T_N) و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها (V_{N-N}) كثابت. وبالتالي تبسط المعادلة (2.1) إلى النحو التالي:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e + \hat{V}_{N-N} \quad (1.8)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.9)$$

حيث \hat{H}_e هو الهاملتونيان الإلكتروني. ينحصر المشكل الآن في البحث عن القيم والدوال الذاتية من أجل الإلكترونات، أي حل المعادلة التالية:

$$H_e \varphi = E_e \varphi \quad (1.10)$$

بفضل تقريب بورن-ابنهايمر تم تبسيط المسألة من جملة $(Z+1)N$ جسيما إلى مسألة ZN جسيما و لكن تبقى حل المعادلة (1.10) غير ممكن لا تحليليا و لا رقميا. لقد طورت العديد من الطرق من أجل حل معادلة شرودينغر متعددة الإلكترونات نذكر منها طريقة هارترى (Hartree)، هاتري-فوك (Hartree-Fock) و

نظرية دالية الكثافة. سنكتفي هنا بإعطاء المبادئ الأساسية لنظرية دالية الكثافة التي تم استعمالها في دراسة موضوع الرسالة

3.1. المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory

ظهرت الفكرة الأساسية لنظرية دالية الكثافة (DFT) عام 1927 على يد العالمان توماس و فارمي

(Thomas and Fermi) [5,6] اللذان أثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية للكثافة

الإلكترونية. لقد تم تطوير ال DFT على مرحلتين:

- نظرية هوهنبارغ و كوهن (Hohenberg and Kohn)، عام 1964 [7]
- معادلات كوهن و شام (Kohn – Sham equations)، عام 1965 [8]. قد تم منح كوهن جائزة نوبل عام 1998 لمساهمته في تطوير ال DFT.

1.3.1. نظريتي هوهنبارغ و كوهن Theorems of Hohenberg and Kohn

تم تأسيس نظرية دالية الكثافة على أساس نظري متين في نظريتين لهوهنبارغ و كوهن [7]. هاتين النظريتين لهوهنبارغ و كوهن قابلة للتطبيق على $3N$ من الإلكترونات المتفاعلة في وجود كمون خارجي ناتج عن والأنويقي (V_{ext}).

✓ النظرية الأولى First Theorem

تبين النظرية الأولى أن خواص الحالة الأساسية لنظام متعدد الإلكترونات تحدد بواسطة الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية $\rho(\vec{r})$ التي تعتمد على الإحداثيات الفضائية الثلاثة. ويتم بواسطة هذه النظرية تخفيض عدد الإحداثيات الفضائية من $3N$ إلى 3 باستعمال دالية الكثافة الإلكترونية. تعطى قيمة كل مرصودة للحالة الأساسية \hat{O} كدالية وحيدة للكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (1.11)$$

✓ النظرية الثانية Second Theorem

تبين هذه النظرية أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية هي التي تقابل القيمة الصغرى للطاقة الكلية للجملة. ليكن H هاملتونيان الجملة الإلكترونية داخل كمون خارجي V_{ext} ، فإن الطاقة الكلية للحالة الأساسية للجملة تعطى كالتالي:

$$H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho] \quad (1.12)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (1.13)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.14)$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (1.15)$$

حيث:

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle$$

هي دالية هوهنبارغ وكوهن في نظام متعدد الالكترونات.

$E_{V_{ext}}[\rho]$ هي الطاقة الكلية لـ N جسيمة متفاعلة في وجود الكمون الخارجي V_{ext} والتي تعطي القيمة الصغرى للطاقة الكلية المقابلة لكثافة الحالة الأساسية أي الطاقة الكلية للحالة الأساسية.

إن دالية الكثافة F_{HK} لا تحتوي على أي معلومات حول النواة و مواقعها، بل هي دالية لنظام متعدد

الالكترونات. يمكن إيجاد قيمة الطاقة الكلية للحالة الأساسية ب استعمال مبدأ التباين لـ Rayleigh – Ritz

القيمة الصغرى للطاقة الكلية $E_{V_{ext}}[\rho]$ توافق كثافة الحالة الأساسية في وجود الكمون الخارجي $V_{ext}(\vec{r})$ [7].

2.3.1. معادلات كوهن-شام Kohn – Sham equations

نشرت معادلات كوهن وشام في عام 1965 [8]. تقدم معادلات كوهن وشام طريقة عملية لحساب

الكثافة الإلكترونية والطاقة الكلية لجملة من الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها داخل كمون خارجي. تركز

هذه الطريقة على فكرة تحويل مسألة جملة الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها بوجود كمون خارجي ثابت

إلى مسألة جملة إلكترونات غير متفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في كمون فعال. يتضمن الكمون الفعال

الكمون الخارجي وتأثير بقية الإلكترونات على الإلكترون المعبر. لقد بين كوهن وشام أنه يمكن حساب

كثافة الحالة الأساسية $\rho(\vec{r})$ لجملة متكونة من N إلكترونات متفاعلا بوجود كمون خارجي $V_{ext}(\vec{r})$ باستعمال

العلاقة:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (1.16)$$

حيث $\phi_i(\vec{r})$ هي الدوال الذاتية لهاملتونيان كوهن-شام \hat{H}_{KS} :

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = (\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.17)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (1.18)$$

حيث:

$T_0(\rho)$: الطاقة الحركية للإلكترونات غير المتفاعلة (Kinetic energy of the non-interacting electrons)

V_H : كمون هارثري (Hartree potential)

V_{xc} : دالقي كمون تبادل-ارتباط (Exchange – correlation potential functional)

ϵ_i : القيمة الذاتية المقابلة للدالة الذاتية $\phi_i(\vec{r})$

يمكننا صياغة نظرية كوهن وشام كما يلي: كثافة الحالة الأساسية $\rho(\vec{r})$ في نظام متعدد الإلكترونات

(N -electron system) هي $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r})$ ، حيث $\phi_i(\vec{r})$ هي حلول معادلة كوهن-شام المقابلة ل N

أدنى قيمة ذاتية:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (1.19)$$

يعتمد كل من مؤثر هارثري \hat{V}_H و مؤثر تبادل-ارتباط \hat{V}_{xc} على دالية الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، والتي

بدورها تتعلق ب $\phi_i(r)$ ، وهذه الأخيرة هي المجهول الذي نبحث عنه. هذا يعني أننا أمام مسألة تماسك

ذاتي (self-consistency). نحتاج لحل المعادلة (17.1) إلى طريقة الدورات التكرارية. نقوم أولاً بإدخال

قيمة تخمينية للكثافة الابتدائية ρ^0 والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^1 . بحل المعادلة (17.1) نحصل على

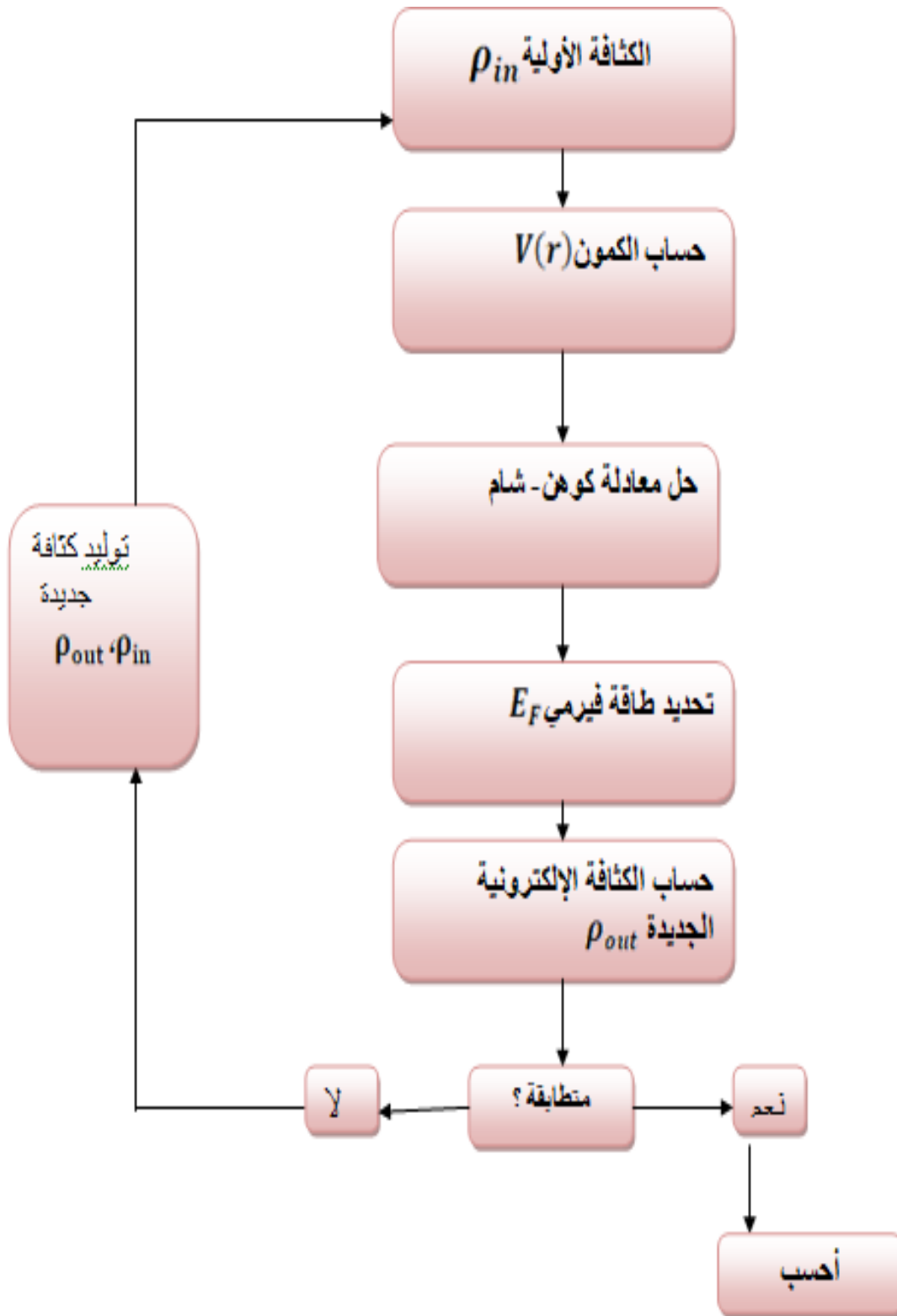
$\phi_i^1(r)$ والتي بواسطتها يمكن حساب الكثافة الإلكترونية $\rho^1(\vec{r})$ والتي تكون في أغلب الحالات تختلف

عن الكثافة الابتدائية ρ^0 . ندخل الكثافة الجديدة $\rho^1(\vec{r})$ والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^2 . تحسب

الكثافة $\rho^2(\vec{r})$ بعد حساب $\phi_i^2(r)$. وهكذا في كل مرة ندخل الكثافة الجديدة المتحصل عليها ونحسب دالة

الموجة ونواصل العملية حتى الوصول إلى قيمة $\rho^f(\vec{r})$ تحقق التقارب المحدد والتي بواسطتها ننشئ

الهاملتونيان H_{KS}^f . يبين الشكل 1.1 مخطط دورة لحساب التماسك الذاتي.



الشكل 1.1: مخطط دورة لحساب التماسك الذاتي.

4.1. المستوى الثالث: حلول معادلات كوهن-شام Solving Kohn – Sham equations

حل معادلات كوهن-شام يتطلب منا اختيار الأساس ϕ_p^b والتعبير عن دالة الموجة ϕ_m بالشكل التالي:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (1.20)$$

و بهذا يختصر حلول معادلات كوهن-شام في إيجاد المعاملات c_p^m المطلوبة للتعبير عن ϕ_m في مجموعة الأساس المختار.

5.1. دالية تباديل-ارتباط Exchange – Correlation Functional

لا توجد هناك عبارة رياضية محددة لدالية تباديل-ارتباط $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$. إن إيجاد صيغة لدالية تباديل-ارتباط مازال موضوع بحث يوجد حالياً عدة اختيارات متاحة لمعالجة كمون تباديل-ارتباط، سنذكر هنا أهمها.

1.5.1. تقريب كثافة الموضع Local Density Approximation

تم اقتراح تقريب كثافة الموضع (LDA) لأول مرة من طرف كوهن و شام (Kohn and Sham) في سنة 1965 [9]، و التي تعالج نظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعياً متجانساً، بحيث تعطى طاقة تباديل-ارتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] dr^3 \quad (1.21)$$

حيث $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$ هي طاقة تباديل-ارتباط لغاز الإلكترون المتجانس ρ تكون بالصيغة التالية:

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.22)$$

في حالة المواد المغناطيسية، و باستخدام مبدأ السبين الإلكتروني، يصبح تقريب كثافة الموضع (LDA) من الشكل تقريب كثافة السبين الموضعي (Local Spin Density Approximation (LSDA))، طاقة تباديل-ارتباط E_{xc} تقسم الكثافة إلى كثافة سبين فوق و سبين تحت.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (1.23)$$

2.5.1. تقريب التدرج المعمم *Generalized Gradient Approximation*

على الرغم من بساطة تقريب ال LDA إلا أنه أعطى نتائج متوافقة جيدا مع النتائج التجريبية في الكثير من الحالات، ولكن هناك عديد الحالات حيث تكون النتائج المتحصل عليها باستعمال ال LDA غير متوافقة كما يجب مع النتائج التجريبية. لهذا السبب تم ادخال التدرج في كثافة الالكترونات مما يقودنا إلى تقريب التدرج المعمم (*Generalized Gradient Approximations (GGA)*) أين الطاقة E_{xc} تكون بدلالة الكثافة الإلكترونية و تدرجها:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (1.24)$$

هناك عدد من النسخ لتقريب ال GGA نذكر منها تلك المقترحة من طرف بيك (Becke) و التي يرمز لها بـ B88 [10]، بارديو و ونغ (Perdew and Wang) و التي يرمز لها بـ GGA-PW أو GGA91 [11]، بارديو و بيرك و ارنزهوف (Perdew, Burke and Ernzerhof) و التي يرمز لها بـ GGA-PBE أو GGA96 [12]، هامر ومساعدوه (Hammer et al.) و التي يرمز لها بـ GGA-RPBE [13]، ووو كون (Wu and Cohen) و التي يرمز لها بـ GGA-WC أو GGA06 [14] و بارديو و مساعدوه (Perdew et al.) و التي يرمز لها بـ GGA-PBESol أو GGA08 [15]. بصفة عامة، تحسن ال GGA عددا من الخواص الفيزيائية مقارنة بال LDA، مثل الطاقة الكلية و طاقة الارتباط. استعملنا في هذا العمل تقريب التدرج المعمم GGA-PBE، المقترح من طرف بارديو و بيرك و ارنزهوف [12] والذي أعطى نتائج جد مرضية.

المراجع

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 489.
- [3] P. Kiréev, *la physique des semi-conducteurs*(Edition Mir, Moscou (1979))
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys. 87 (1927) 457.
- [5] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [6] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [9] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [10] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1989) 3098.
- [11] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B45 (1992) 13244.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett.77 (1996) 3865.
- [13] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, Phys. Rev. B59 (1999) 7413.
- [14] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [15] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.

الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الزائف.

Pseudo-Potential Plane-Wave

1.II. مقدمة

لقد أدى البحث عن إيجاد طريقة فعالة لحل معادلة كوهن وشام للمواد الصلبة و الجزيئات:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[n(r)]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r)$$

إلى تطوير العديد من الطرق الأكثر دقة وفعالية لحساب البنية الإلكترونية، مثل طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudo - Potential Plane - Wave (PP - PW)*) وطريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل... إلخ.

لقد أصبحت الطرق الحسابية المبنية على المبادئ الأولى تشكل في وقتنا الحاضر أداة أساسية وفعالة لحساب البنية الإلكترونية للذرات والجزيئات والمواد ومنه التنبؤ بخواصها البنيوية والإلكترونية والميكانيكية والضوئية والمغناطيسية وغيرها. لقد أصبحت هذه الطرق الوسيلة المفضلة لتفسير وفهم النتائج التجريبية المتحصل عليها بل أنها حلت محل التجربة في كثير من الأحيان التي يصعب أو يستحيل فيها إجراء القياسات التجريبية.

تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة. لقد بُنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudo - Potential Plane - Wave (PP - PW)*) والتي تم استعمالها في دراستنا الحالية.

2.II. نظرية بلوخ :

ناقش فيليكس بلوخ عام 1929 [2] ، عواقب تناظر الحالة الصلبة على حسابات دالة الموجة. تقول نظرية بلوخ أنه في المادة الصلبة الدورية، يمكن كتابة كل دالة موجية $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ على أنها حاصل ضرب موجة مستوية ودالة $f_k(\vec{r})$ لها دورية شبكة برافي:

$$\Psi_i(\vec{r}) = f_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1. II)$$

$$\text{Où } f_k(\vec{r} + \vec{R}) = f_k(\vec{r}) \quad (2. II)$$

\vec{k} : يسمى متجه بلوخ ويعمل كرقم كمي للنقل. يميز دالة موجة الإلكترون الواحد Ψ_i والقيم الذاتية الم وافقة ε_k . المتجه \vec{k} هو متجه للشبكة العكسية المحصورة في منطقة بريلوان الأولى (ZB)، وهي أصغر وحدة

في الشبكة العكسية تسمح بإعادة بناء النظام بالكامل عن طريق التناظر. يمكن بعد ذلك اختزال المشكلة إلى دراسة خلية أولية من البلورة اللانهائية. نستنتج أن:

$$\Psi_i(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\Psi_k(\vec{r}) \quad (3. II)$$

في المعادلة أعلاه، يمثل \vec{R}_L متجه الشبكة المباشرة. المصطلح الأول هو الجزء المتموج، بينما المصطلح الثاني هو الجزء الدوري من دالة الموجة. يمكن التعبير عن المصطلح الأخير من خلال التمدد إلى عدد محدود من الموجات المستوية التي تكون نواقلها متجهات موجية للشبكة العكسية للبلورة. لذلك، تعطي نظرية بلوخ الشرط الحدودي للموجات المستوية من الجسيمات المفردة. تمثل المعادلة التالية الحل العام الذي يلبي شروط الحدود هذه، حيث يوجد \vec{G} متجه الشبكة العكسية.

$$\Psi_{iK}(\vec{r}) = \sum_G C_{i(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (4. II)$$

باستعمال نظرية بلوخ، تم إسقاط مسألة عدد لا حصر له من الإلكترونات على م مسألة التعبير عن دالة الموجة من حيث عدد لا حصر له من متجهات الفضاءية العكسية داخل منطقة بريليون 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 $C_{\vec{G}}(\vec{k})$

طاقة حركية معينة $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}|^2$. 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.

3.II. طريقة الأمواج المستوية APW:

اقترح سلاتر Slater عام 1937م طريقة الموجة المستوية (Augmented Plane Wave)، والتي تعتمد على مبدأ أن الإلكترونات القريبة من النواة (القلبية) تتصرف تصرف النواة أما إلكترونات التكافؤ البعيدة نسبيًا عن النواة تتصرف إلكترونات حرة [3].

4.II. طريقة شبه الكمون Pseudo-Potentials(PP):

وضعت طريقة شبه الكمون من أجل تبسيط الحسابات، فهي تعتمد على تصغير نظام الأنوية (الأنوية+ الإلكترونات الكلية) إلى نظام متعلق بالإلكترونات التكافؤ، وذلك باستبدال كمون النواة وإلكترونات

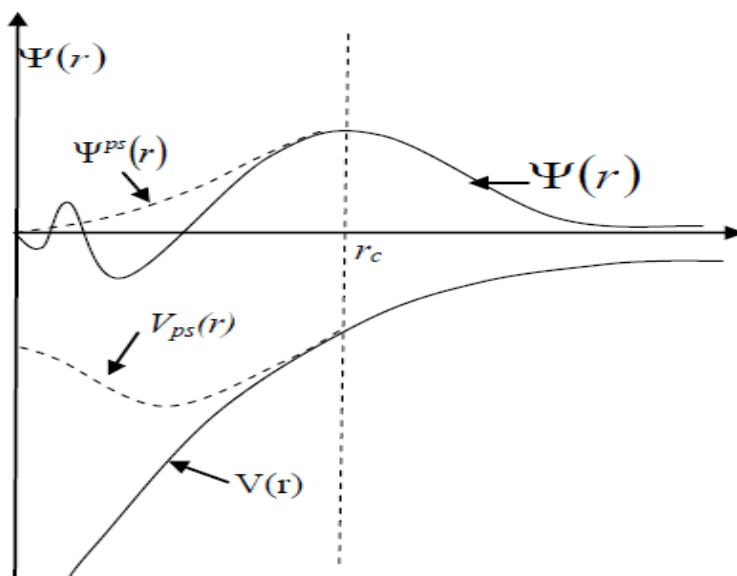
القلب التي ترتبط ارتباطا وثيقا بالنواة بكمون أيوني فعال يؤثر على إلكترونات التكافؤ. وما يفسر هذا التقريب بشكل جيد هو أن المدارات الباطنية تمتلك طاقة منخفضة وتتموقع بالقرب من النواة ولا تشارك في أي روابط كيميائية، أم المدارات التكافؤية أقل تموقعا وتمتد بعيدا عن النواة، وهي التي تحدد بالدرجة الأولى الخصائص الفيزيائية والكيميائية [4].

كما أن في هذا التقريب يتم استبدال دوال الموجة بشبه دوال الموجة الشكل (1.11) يتم فرض المساواة خارج منطقة القلب ويتم اختيار شكل داخل هذه المنطقة لإزالة العقدة والذبذبات الناتجة عن تعامد دوال الموجة [5].

5.11. إنشاء كمون زائف:

يجب أن يحقق الكمون الزائف الخصائص التالية:

- تجميعي (تكميلي): يعني أن الكمون الكاذب لعدة ذرات هو مجموع كمون كاذب لذرات فردية.
- تحويلي: أي أنه يمكن استعمال نفس الكمون الزائف في كل الأوساط الكيميائية.
- ناتج عن التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي.



الشكل (1.11): كمون إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له

6.11. الكمون الزائف فانق النعومة

في حالة المعادن التي تمر بمرحلة انتقالية في انصاف النواقل الخاصة، يمكن أن يصبح عدد الموجات المستوية اللازمة لوصف الإلكترونات، إذا استخدمنا كمونات زائفة مع قاعدة محفوظة، لأنه في هذه الحالة يجب أن يبقى نصف قطر القطع صغير نسبيا.

في عام 1990 استطاع فندربيلت (Vanderbilt) أن ينشأ كمونات زائفة جديدة بحيث تكون دوال الموجة الزائفة سلسلة بشكل كفي في المنطقة الأساسية [6]، وهذا هو السبب في تسمية هذه الكمونات بالكمونات الزائفة فائقة النعومة والغرض من هذا التغيير، هو تقليل طاقة القطع اللازمة لوصف المدارات الموضوعية بشكل كبير عن طريق السماح باستخدام نصف قطر قطع أكبر من الكمونات الزائفة مع الحفاظ على القاعدة.

7.II. برنامج CASTEP

في عام 1988 وضع برنامج حزمة الطاقة التسلسلية كامبردج *Cambridge Serial Total Energy* (CASTEP Package) من قبل باين و آخرون Payne et al [7، 8]، هو رمز حسابات المبادئ الأولى في الحساب (*ab-initio*)، و جزء من برامج المحاكاة العددية المسماة (MS: *Material Studio*) التي يتم تسويقها بواسطة ©Accelrys. و هو برنامج متخصص في مجال ميكانيك الكم يعتمد على الدراسة النظرية في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) باستعمال طريقة شبه الكمون لمحاكاة خصائص الأجسام الصلبة، ويسمح بحساب الخواص الالكترونية، البنوية والضوئية وغيرها دون الحاجة إلى القيام بتجربة حقيقية، أي يمكن القول أن CASTEP يقوم بتجارب رقمية افتراضية. يملك هذا البرنامج عدة إصدارات من سنة 2002 إلى غاية 2012 وهو مكتوب باستعمال فورترن

المراجع

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 12 1975 3600.
- [2] P. Kireev, *la physique des semiconducteurs*, 2éme édition Mooscou. (1975).
- [3] J.C. SLATER, PHYS. REV. 51(1937) 846.
- [4] S. Benyettou, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, Thèse de doctorat, Université de Mohamed Khider, Biskra, 2016
- [5] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, 1976, Holt, Rinehart and Winston
- [6] Geral Bastard , wavemechanics applied to semiconductor structures, les éditions de physique, paris, (1988)
- [7] P.E. Blchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953
- [8] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, (1992) 1045.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results and discussion

III-1. الطريقة الحسابية :

نقوم في هذا العمل، بإجراء حسابات المبادئ الأولية للخصائص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية و المرونة لمركبات البيروفسكايت $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ ذات البنية المكعبة، باستخدام طريقة الأمواج المستوية في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) و المدمجة في برنامج CASTEP. استخدمنا تقريب التدرج المعمم $GGA - PBE$ الذي اقترحه *Perdew Burke Ernzerhof* لحساب طاقة الارتباط التبادلي داخل الإلكترونات مع شبه الكمون فائق النعومة (*ultrasoft*). عملية الحساب تمت في شبكة مكونة من $(9 \times 9 \times 9)$ نقطة من ($k - points$) موزعة بانتظام في منطقة بريليو ن الأولى وذلك باستعمال الطريقة المعيارية *Monkhorst - Pack*.

التوزيع الإلكتروني لإلكترونات التكافؤ يعطي بالشكل التالي:

:F

:Ag

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

Energy change

Maximum Force

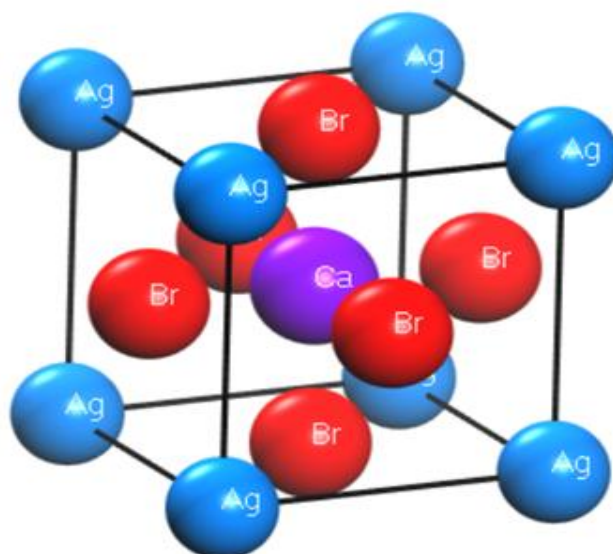
Maximum Stress

Maximum Displacement

SCF (convergence threshold)

III-2. دراسة الخواص البنيوية

المركبات البيروفسكايت ذات الصيغة الكيميائية $AgCaX_3$ حيث ($X = F \text{ and } Br$)، تتبلور في بنية بلورية مكعبة تنتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ (الرقم 221 في الجداول البلورية). الشكل III.1 يمثل البنية البلورية للمركب $AgCaBr_3$ ، حيث تتموضع ذرات الفضة Ag في رؤوس المكعب وفق الاحداثيات $(0,0,0)$ وذرات الكالسيوم Ca في مركز المكعب $(1/2, 1/2, 1/2)$ وذرات البروم Br في انصاف اضلاع المكعب $(0, 1/2, 1/2)$.



الشكل III.1: البنية البلورية للمركب $AgCaBr_3$

لتحديد الخصائص البنيوية البلورية في حالة التوازن، والمتمثلة في ثابت الشبكة البلورية a_0 ، الطاقة عند حالة التوازن E_0 ، الحجم عند حالة التوازن V_0 ، معامل التمدد t ، معامل الانضغاطية B_0 ومشتق معامل الانضغاطية B' . تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركبتين $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ هذا الحساب تم باستعمال التقريب $GGA - PBE$ الشكل III.2. باستعمال معادلة الحالة لمورنغان [1] (Murnaghan)، كيفت نتائج حسابات الطاقة كدالة للحجم.

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

معامل الإنضغاطية B_0 يحدد بالعلاقة [1]:

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

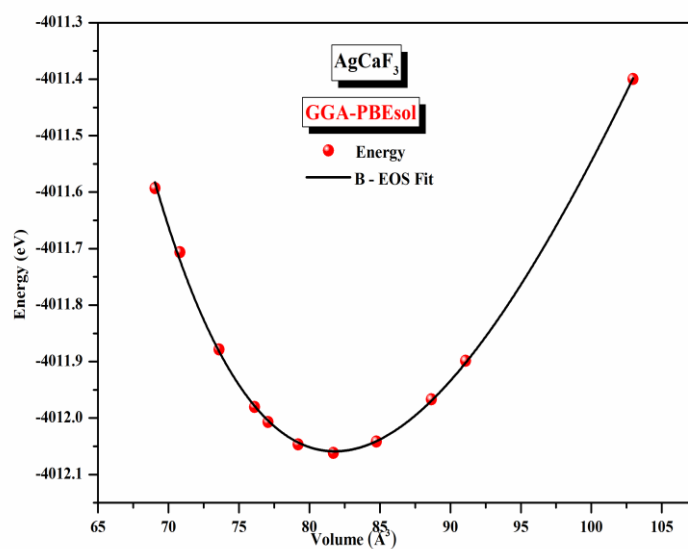
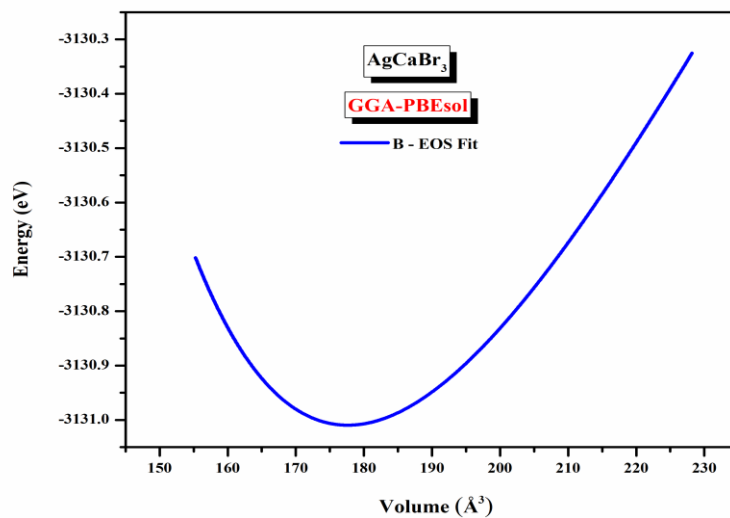
مشتق معامل الإنضغاطية يعطي بالعلاقة:

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

توضح الرسوم البيانية للطاقة مقابل الحجم في الشكل III.2 أن بنيتهما البلورية لها طاقة سالبة، مما

يشير إلى أن كلا المركبين مستقران كيميائياً [2]، $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ لهما حالة مستقرة عند طاقة

$-3331.01eV$ و $-4012.0616eV$ على التوالي.



الشكل III. 2: تغير الطاقة بدلالة الحجم للمركبين $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$

يعطى في الجدول (1. III) القيم المحسوبة لهذه المركبات، حيث نلاحظ توافق جيد بين النتائج المتحصل عليها وبعض النتائج لدراسات سابقة سواء لنفس المركبات أو لمركبات لها تشابه كبير خاصة من ناحية البنية البلورية [6-3]. بالنسبة للبنية المكعبة لمركبات البيروفسكايت، يجب أن يكون معامل التسامح t محصور بين 0.7 و1.0 حتى تكون البنية البلورية مستقرة [6]. من خلال هذه النتائج يمكن القول أن التركيبات التي نحن بصدد دراستها أظهرت بنية بلورية مستقرة.

الجدول (1. III): قيم ثابت الشبكة a_0 (Å)، الطاقة عند حالة التوازن E_0 (eV)، الحجم عند حالة التوازن V_0 (Å³)، معامل الانضغاط B_0 ، مشتق عامل الانضغاطية B' ومعامل التسامح t للمركبات $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$.

				الخواص البنوية
<i>Others</i>	<i>Present</i>	<i>Others</i>	<i>Present</i>	
4.3365 ^a	4.3392	5.4815 ^c	5.5047	ثابت الشبكة a_0 (Å)
56.99 ^a	57.36	26.67 ^c	26.210	معامل الانضغاطية B_0 (GPa)
5.00 ^b .AgMgF ₃	4.11	4.65 ^c	5.500	مشتق معامل الانضغاطية B'
---	-4012.06	---	-3331.01	طاقة حالة التوازن E_0 (eV)
---	81.705	---	177.63	الحجم عند حالة التوازن V_0 (Å ³)
	0.720	0.77 ^c	0.707	معامل التسامح t
^a Ref [7], ^b Ref[8], ^c Ref[6]				

4. III. الخواص الإلكترونية:

يُعرف مانع الطاقة بأن الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الإلكترونات من قمة شريط التكافؤ (Valence band maximum (VBMa)) إلى أسفل شريط النقل (Conduction band minimum (CBMi))، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين شريطي التكافؤ والنقل، وقد سميت بللممنوعة لأنها مكان خالي من الحالات الإلكترونية ولا تستقر فيه الإلكترونات في أنصاف النواقل النقية. تسمح قيمة المانع الطاقوي من التمييز بين العوازل، أنصاف النواقل، أنصاف المعادن، المعادن و النواقل. تعد فجوة الطاقة واحدة من أهم الثوابت الضوئية في فيزياء أنصاف النواقل التي تحدد صلاحية أنصاف النواقل لتصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية مثل الخلايا الشمسية والكواشف والثنائيات الضوئية وغيرها.

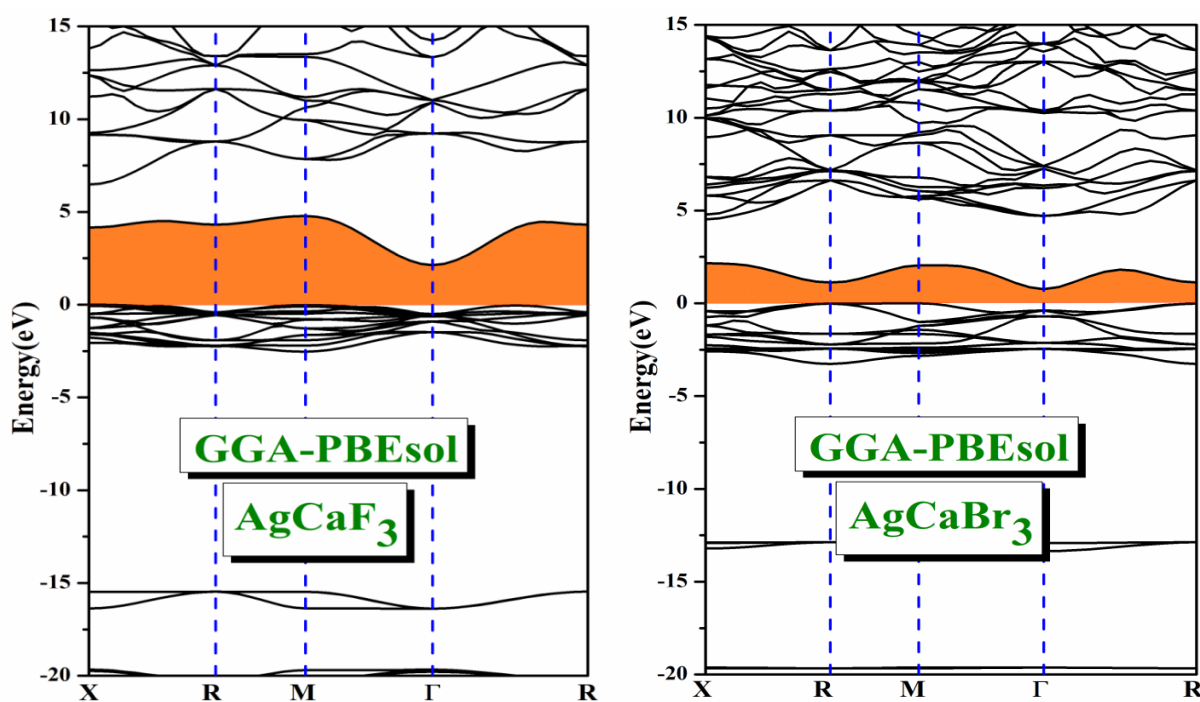
1.4.III شرائط الطاقة الإلكترونية *Electronic band structure*

لقد حسبنا شرائط الطاقة لكل مركب بيروفيسكي من المركبات المدروسة باستعمال تقريب التدرج المعمم لكمون تبادل-ترابط وهو تقريب ال $GGA-PBE$. لا نلاحظ وجود فروقات في مظاهر شرائط الطاقة المتحصل عليها للمواد المدروسة، ولكن هناك فروقات واضحة في قيم موانع الطاقة كما هو موضح بالشكل (III. 3) الذي يعطي شرائط الطاقة المتحصل عليها باستعمال تقريب ال $GGA-PBE$ و الجدول (III. 2)، الذي يعطي قيم موانع الطاقة المتحصل عليها باستعمال هذا التقريب سابق الذكر. يتموضع كلا من قمة شريط التكافؤ في النقطة R وقعر شريط النقل في النقطة Γ للمواد المدروسة في منطقة بريلوان مما يدل على أن للمركب موانع طاقة أساسية غير مباشرة $R-\Gamma$ للمركب موانع طاقة غير مباشرة $\Gamma-\Gamma$ و $R-R$ و $X-X$ و $M-M$ والغير مباشرة $M-\Gamma$ و. يلخص الجدول (III. 2) قيم موانع الطاقة المباشرة $\Gamma-\Gamma$ و $R-\Gamma$ عند الضغط الهيدروستاتيكي المعدوم ($P = 0$ GPa) باستعمال تقريب ال $GGA-PBE$ للمواد البيروفيسكية $AgCaF_3$ و $AgCaBr_3$ مقارنة مع النتائج النظرية المتوفرة في المنشورات العلمية. تجدر الإشارة إلى غياب القيم التجريبية لموانع الطاقة للمواد المدروسة. تتوافق قيمنا لموانع الطاقة المحسوبة باستعمال طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب مع تقريب ال $GGA-PBE$ توافقا مقبولا مع نتائج الحسابات السابقة المستعملة لنفس التقريبات. تتناقص قيم موانع الطاقة الأساسي عند المرور من مركب إلى آخر حسب التسلسل التالي: $E_g(AgCaF_3) > E_g(AgCaBr_3)$

الجدول (2. III): قيم مواع الطاقة المتحصل عليها للمركبات $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$

	$\Gamma - \Gamma$	R-R	X-X	M-M	R- Γ	X- Γ	M- Γ
$AgCaBr_3Eg(0)(GGA-PBE)$ <i>Present</i>	2.5554	1.2233	2.1235	1.0797	0.7774	0.8206	1.0797
<i>Others</i>	---	---	---	---	0.73 ^d	---	---
$AgCaF_3Eg(0)(GGA-PBE)$ <i>Present</i>	4.6862	4.7954	4.9022	2.649	2.6358	2.649	2.2603
<i>Others</i>	---	---	---	---	---	---	2.074 ^d

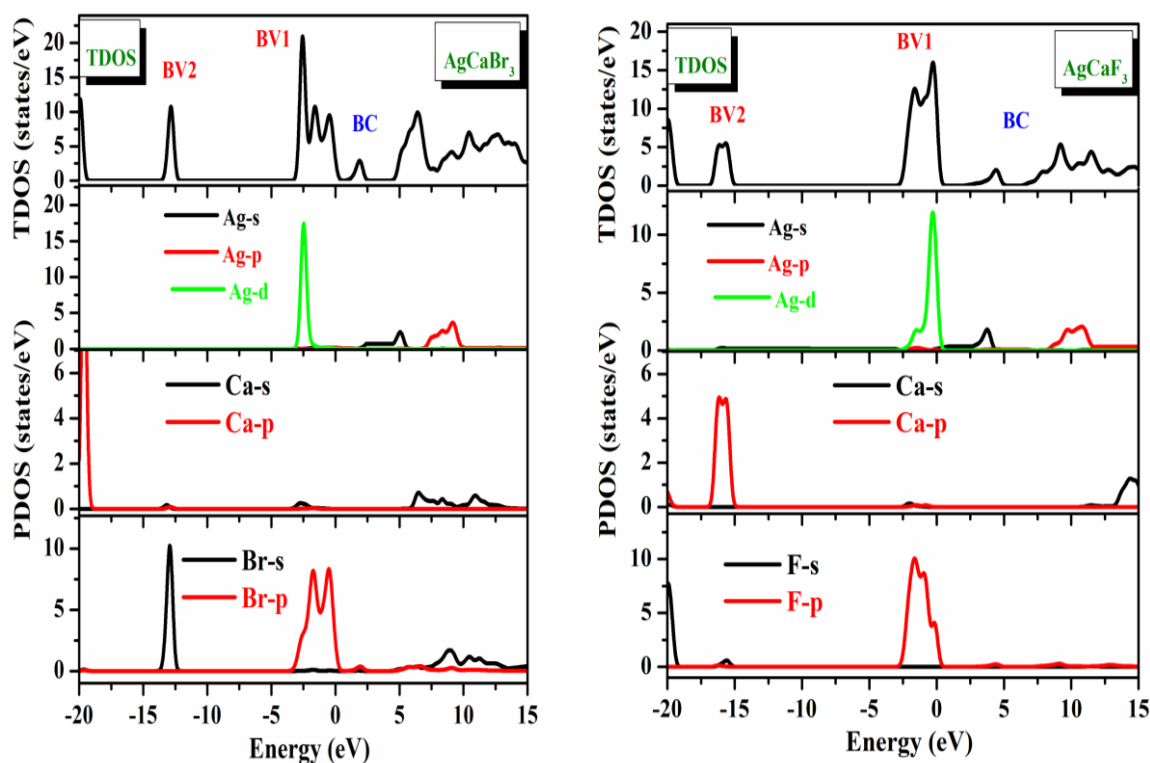
^dRef:[9]



الشكل (3.III): بنية شرائط الطاقة للمركبين $AgCaF_3$ و $AgCaBr_3$

2.4.III كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية للمركبات

لتوضيح طبيعة شرائط الطاقة الإلكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية (TDOS: Total density of states) و الجزئية (PDOS: Partial density of states) للمركبين $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$. يبين الشكل (4.III) كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمواد البيروفسكية $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ ، على الترتيب، باستعمال تقريب الـ GGA-PBE. يمكن تقسيم شرائط التكافؤ إلى منطقتين وهي BV1 و BV2. تمتاز البنية BV2 بضيق عرضها مقارنة مع البنية BV1. تتمركز البنية BV2 عند 12.93 eV و 15.97 eV من أجل $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ ، على الترتيب، وهي تتشكل من مساهمة الحالات الإلكترونية $Ca-3p$ و $Br-4s$ للمركبين مع مشاركة ضعيفة للحالة $Ca-3p$ في حالة المركب $AgCaBr_3$ و الحالة $F-2p$ في حالة المركب $AgCaF_3$. يفصل بين المنطقة الثانية و المنطقة الأولى BV1 مانع طاقة مساويا تقريبا 9.05 eV و 12.22 eV من أجل $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ ، على الترتيب. تمتد المنطقة الأولى BV1 من 3.28 eV و 2.80 eV إلى مستوى فارمي في المركبين $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ ، على الترتيب. تتشكل المنطقة BV1 من الحالات الإلكترونية $Br-4p$ و $Ag-4d$ في المركب $AgCaBr_3$. أما في $AgCaF_3$ فتتشكل هذه المنطقة من الحالات الإلكترونية $F-2p$ و $Ag-4d$. تتشكل أخفض منطقة في شرائط النقل من الحالات الإلكترونية $Ag-5s$ للمركبين.



الشكل (4.III) كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$

5.III. دراسة الخواص الضوئية:

III 5.1. دالة العزل كهربائي $\varepsilon(\omega)$:

تعتبر دالة العزل الكهربائي $\varepsilon(\omega)$ ضرورية لوصف سلوك المواد المعرضة لتأثير الإثارة الضوئية الخارجية. وتكتب هذه الدالة على الشكل التالي:

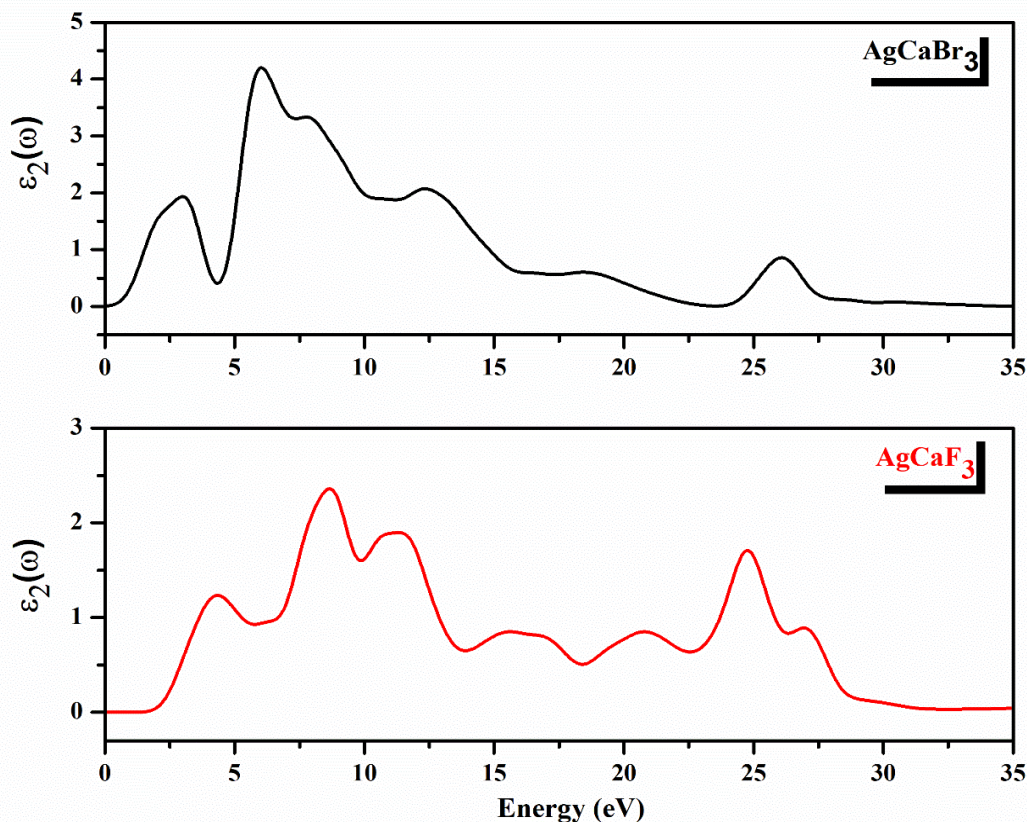
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4.III)$$

حيث:

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

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

الشكل 4.III يعطي أطيف الجزء التخيلي لدالة العزل $\varepsilon_2(\omega)$ للمركبات $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ في المجال الطاقوي $[0, 35 \text{ eV}]$ ، نلاحظ أن عتبة الانتقال الضوئي بين أعلى نقطة في عصابة التكافؤ وأدنى نقطة في عصابة التوصيل تبدأ عند الطاقة 0.587 eV للمركب $AgCaBr_3$ ، أما بالنسبة للمركب $AgCaF_3$ فهي تبدأ من 1.88 eV . يوضح أيضا أن $AgCaF_3$ و $AgCaBr_3$ أظهرتا قيم قصوى عند 6.1 eV و 8.6 eV على التوالي، بالإضافة إلى مجموعة واسعة من أطيف الامتصاص وهذا أمر جيد بالنسبة للتطبيقات الضوئية.

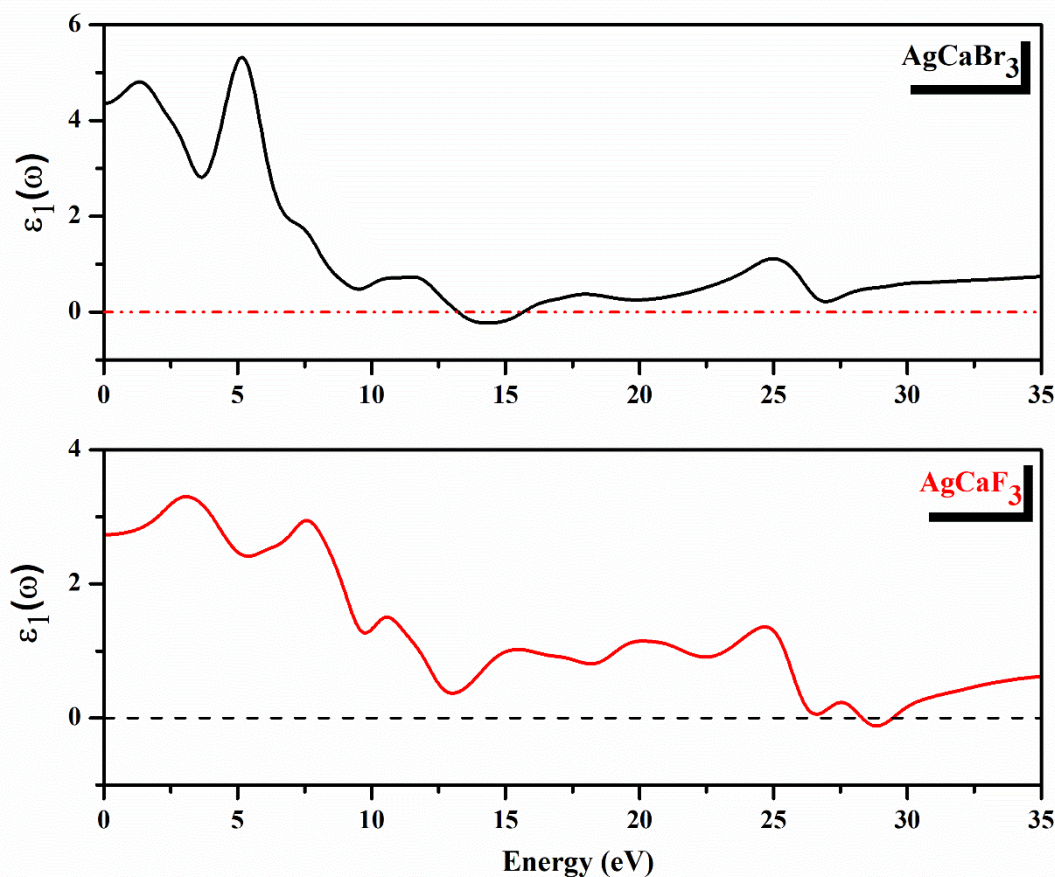


الشكل III. 5: أطياف الجزء التخيلي لدالة العزل $\epsilon_2(\omega)$ للمركبات AgCaBr_3 و AgCaF_3 .

أما أطياف الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ فهي مبينة في الشكل III. 6، حيث أمكننا تحديد ثابت العزل السكوني

$\epsilon_1(\omega = 0)$ للمركبات AgCaBr_3 و AgCaF_3 وهما 4.35 و 2.77 على التوالي.

كما نلاحظ انعدام $\epsilon_1(\omega)$ مما يدل على إن انتشار الضوء منعدم عند هذه القيم للطاقة وبالتالي الامتصاص عندها يكون أعظمي.



الشكل III.6: أطيف الجزء الحقيقي لدالة العزل $\epsilon_1(\omega)$ للمركبات AgCaBr_3 و AgCaF_3

6.III دراسة الخواص المرنة:

تعتبر الخواص المرنة من أهم خصائص الحالة الأساسية للمواد الصلبة، حيث تزودنا بمعلومات عن معادلة الحالة الأساسية (EOS)، السعة الحرارية، الضغط الخارجي، درجة حرارة ديبي، طبيعة الروابط بين المستويات المتجاورة الذرية، الليونة و القساوة .

تعرف معاملات المرونة C_{ij} على أنها الإجهاد المطبق على التشوه الناتج، وفي حالة العينات المكعبة تكفي المعاملات (C_{44}, C_{12}, C_{11}) لتحديد معاملات المرونة. في عملنا قمنا بحساب هذه المعاملات للمركبين AgCaBr_3 و AgCaF_3 باستعمال برنامج CASTEP بناء على نظرية دالية الكثافة DFT ، باستخدام التقريب GGA-PBE [10،11].

النتائج المتحصل عليها مسجلة في الجداول (3.III) و (4.III):

تحليل النتائج:

باستخدام طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الزائف (PP-PW). قمنا في عملنا بحساب معاملات المرنة C_{ij} للمركبين $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ نلاحظ وجود توافق كبير بين قيم الثوابت المرنة للمركبين مع النتائج العلمية السابقة لنفس المركبات أو مركبات لها دراسات مشابهة السابقة وهذا ما يثبت موثوقية نتائجنا.

تعتبر المواد البيروفسكية المدروسة مستقرة ميكانيكياً عند الضغط المعدوم ($P=0Gpa$) وهذا لأنها تحقق شروط الاستقرار الخاصة بالعينات المكعبة التالية: [12]

$$C_{11}-C_{12}>0 \quad (5.III)$$

$$C_{11}>0; C_{44}>0 \quad (6.III)$$

$$(C_{11}-2C_{12})>0 \quad (7.III)$$

الجدول (3. III): قيم ثوابت المرنة C_{44}, C_{12}, C_{11}

Parameter	Materials			
	AgCaBr ₃		AgCaF ₃	
	Present	Other	Present	Other
C_{11}	55.88	49.97 ^c . AgSrCl ₃	135	132.465 ^a
C_{12}	8.655	7.93 ^c . AgSrCl ₃	21.90	19.259 ^a
C_{44}	0.492	0.003 ^c . AgSrCl ₃	6.81	6.895 ^a

تم أيضاً تحديد الخصائص الميكانيكية عن طريق حساب المعاملات التالية والنتائج مدونة في الجدول (4.III) أدناه:

معامل الانضغاط:

$$B = (C_{11}+2C_{12})/3 \quad (8.III)$$

ثابت القص: الذي يحدد قساوة المادة الصلبة لتغيرات أو انزلاقات المستويات الذرية بالنسبة للمستويات

الأصلية، من خلال استخدام التقريبات Voigt-Reuss-Hil فويت-روس-هيل [14,13].

$$G_V = \frac{[(C_{11}-C_{12})+3C_{44}]}{5} \quad (9.III)$$

$$G_R = \frac{[5(C_{11}-C_{12})C_{44}]}{(4C_{44}+3C_{11}-3C_{12})} \quad (10.III)$$

$$G_H = \frac{(G_V+G_R)}{2} \quad (11.III)$$

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

معامل يونغ: الذي يصف خواص مرونة الوسط في اتجاه معين، و يحدد نسبة الإجهاد بذلك الاتجاه على

قيمة التشوه في نفس الاتجاه باستخدام معامل الانضغاطة B ومعامل القص G :

$$E = 9GB / (3B + G) \quad (12.III)$$

معامل بواسون: لذي يحدد نسبة التشوه الانكماشى العرضي على التشوه الطولي الناتج عن إجهاد خارجي، باستعمال العلاقة:

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (13.III)$$

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

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \quad (14.III)$$

$$\mu = E/2(1 + \sigma) \quad (15.III)$$

معامل تباين المرونة A الذي يرتبط باحتمالية حدوث تشققات ميكروسكوبية في المواد، و بذلك يصبح من المفيد معرفة قيمة هذا المعامل المعرف بالعلاقة التالية [16,15].

$$A = \left(\frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \right) \quad (16.III)$$

الجدول(4. III): قيم كل من λ ، ν ، A ، E ، B/G ، G_H ، G_V ، G_R ، B

Parameter	Materials			
	AgCaBr ₃		AgCaF ₃	
	Present	Other	Present	Other
B	24.39	49.97 ^c . AgSrCl ₃	59.6	56.99 ^a
G_R	0.81	7.93 ^c . AgSrCl ₃	10.506	---
G_V	9.74	0.003 ^c . AgSrCl ₃	26.706	---
G_H	5.27	4.2 ^c . AgSrCl ₃	18.60	18.703 ^a
B/G	4.62	5.22 ^c . AgSrCl ₃	3.20	3.047 ^a
E	14.75	11.852 ^c AgSrCl ₃	50.55	50.577 ^a
A	0.021	0.262 ^c . AgSrCl ₃	0.12	7.598 ^a
ν	0.399	0.592 ^c . AgSrCl ₃	0.358	0.352 ^a
λ	20.88	---	47.19	---
μ	5.27	---	18.60	---

من خلال الجدول نلاحظ أن القيم المحسوبة لمعامل القص G ، معمل يونغ E ، معامل بواسون والقيمة B/G في كل من المركبين $AgCaBr_3$ ، $AgCaF_3$ موافقة للقيم الدراسات العلمية السابقة كما نلاحظ أن معامل الانضغاطية B أكبر قيمة مقارنة بمعامل القص G ، وبالتالي فإن المواد المدروسة تكون أكثر مقاومة لتغير الحجم (الضغط) من تغير الشكل (القص).

يتم التنبر بالطبيعة اللينة و الهشة للمادة من خلال قيمة معامل بوغ Bog ، (B/G) فعندما تكون قيمة معامل بوغ أكبر من 1.75 تكون المادة ذات طبيعة هشة وعندما تكون أقل من 1.75 تكون مواد سريعة الانكسار، [15] نلاحظ أن بوغ أكبر من 1.75 في المركب $AgCaBr_3$ و بالتالي يمكن تصنيفه على أنه مادة المواد اللدنة القابلة للطي. عكس المركب $AgCaF_3$ فقيمة معامل بوغ أقل من 1.75 و عليه فهذا المركب قابل للانكسار.

وبالنسبة لمعامل A تباين المناحي فنتائجنا لا تساوي 1 مما يعني أن مركباتنا لها تباين مروني .

إذا كانت قيم معامل بواسون ν أقل من 0.1 تكون الروابط بين الذرات تساهمية أما في حالة الروابط الأيونية تكون القيمة $\nu=0.25$ [16] وفقا لنتائجنا فإن نوع الروابط بين الذرات لكل من المركبين هي روابط أيونية.

يلخص الجدول (III. 5) النتائج المحصل عليها لسرعات الصوتية في الاتجاهات البلورية [100] و [110] و [111] ، تعطى السرعة الطولية (V_l) والعرضية (V_t) وفق الاتجاهات السالفة الذكر في البلورة المكعبة بالعلاقات التالية:

$$V_L^{[100]} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}; \quad V_{T1}^{[100]} = V_{T2}^{[100]} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (17.III)$$

$$V_L^{[110]} = \sqrt{\frac{(C_{11}+C_{12}+2C_{44})}{2\rho}}; \quad V_{T1}^{[110]} = \sqrt{\frac{(C_{11}-C_{12})}{\rho}}; \quad V_{T2}^{[110]} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (18.III)$$

$$V_L^{[111]} = \sqrt{\frac{(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})}{3\rho}}; \quad V_{T1}^{[111]} = V_{T2}^{[111]} = \sqrt{\frac{(C_{11}-C_{12}+C_{44})}{3\rho}} \quad (19.III)$$

الجدول (III. 5): الكتلة الحجمية ρ (g/cm^3) وسرعة الصوت (ms^{-1}) عند الضغط صفر في

الاتجاهات [100] و [110] و [111] للمركبين AgCaBr_3 و AgCaF_3

Compound	XC	ρ	v_L^{100}	v_T^{100}	v_L^{110}	v_{T1}^{110}	v_{T2}^{110}	v_L^{111}	v_T^{111}
AgCaBr₃	GGA-PBE	3.8591	3805	357	2913	3498	357	2547	2030
AgCaF₃	GGA-PBE	4.1651	5693	1278	4524	5210	1278	4973	3097

من خلال الجدول نلاحظ أن الكثافة الحجمية صغيرة في كل من المركبين ، والأمواج الطولية تكون أسرع في الاتجاه [100] والأمواج العرضية أبطئ وفق الاتجاه [110] للمواد البيروفسكية المدروسة . كما نلاحظ أنه للمركب AgCaF_3 له سرعة صوت أكبر من المركب AgCaBr_3

درجة حرارة ديبياي θ_D

إلى جانب حساب العديد من الخصائص الميكانيكية، قمنا بحساب درجة حرارة ديبياي θ_D أيضاً لأن هذا المعامل له أهمية أساسية ويتعلق بالعديد من الخصائص الديناميكية الحرارية بما في ذلك درجة حرارة الذوبان والقدرات الحرارية المحددة والتوصيل الحراري ومعامل التمدد الحراري للمواد. لحساب درجة حرارة ديبياي، هناك العديد من المخططات. هنا، نستخدم مخططاً للحسابات يتم فيه حساب درجة حرارة ديبياي عن طريق حساب متوسط سرعة الموجة المرنة (v_m) كما هو موضح:

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B}\right) \left[\left(\frac{3n}{4\pi}\right) \left(\frac{N_A \rho}{M}\right)\right]^{1/3} v_m \quad (20.III)$$

$$v_m = \left[\left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-1/3} \quad (21.III)$$

$$v_l = \left[\left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)\right]^{1/2} \quad (22.III)$$

$$v_t = \left[\left(\frac{G}{\rho}\right)\right]^{1/2} \quad (23.III)$$

حيث الرموز المستعملة هي ثابت بلانك k_B ، ثابت بولتزمان p ، عدد أفوجادرو N_A ، كثافة الكتلة p ، الوزن الجزيئي M ، وعدد الذرات n لكل وحدة خلية على التوالي، في حين أن v_l و v_t يمثلان على التوالي السرعات المستعرضة والطولية. يتم جدولة بياناتنا المحسوبة θ_D و v_t و v_l ومتوسط قيمة سرعات الصوت العرضية والطولية في الجدول (6.III)

الجدول (6. III): الكثافة ρ (g/cm³) وسرعة الصوت الطولية والعرضية والمتوسطة (ms^{-1})
 v_m, v_t, v_l على التوالي ودرجة حرارة ديبياي θ_D (K) محسوبة بدلالة متوسط سرعة الصوت للمركبين

AgCaBr₃ و AgCaF₃

<i>Parameter</i>	<i>Materials</i>	
	<i>AgCaBr₃</i>	<i>AgCaF₃</i>
ρ	3.8591	4.16514
V_l	2978	4501
V_t	1382	2113
V_m	1556	2378
θ_D	152.8	279

المراجع:

- [1] A. Djamel, thèse de doctorat, Physique, Université Farhat Abbas Sétif 2017.
- [2] A .Rehman, M.B. Tahir, N. Khan, N.R. Khalid, F. Ali, Computational Condensed Matter, 33 (2022), p. e00742.
- [3] J. Gómez-Peralta, X. Bokhimi, Materials Chemistry and Physics, 267 (2021), p. 124710.
- [4] N. Chouit, S.A. Korba, M. Slimani, H. Meradji, S. Ghemid, R. Khenata, Physica Scripta, 88 (2013), p.035702.
- [5] A. Mousa, M. Abu-Jafar, D. Dahliah, R. Shaltaf, J. Khalifeh, Journal of Electronic Materials, 47 (2018), pp. 641-650
- [6] U.A. Khan, N.U. Khan, A.H. Alghtani, V. Tirth, S.J. Ahmed, M. Sajjad, A. Algahtani, T. Shaheed, A. Zaman, Journal of Materials Research and Technology, 20 (2022), pp. 3296-3305.
- [7] J.Yu, S.Chen, Y.Chen, J.Hou, S.Li, Z.Shi Materials Today Communications 34 (2023) 105258
- [8] G.Murtaza, G.Sadique, H.A. Rahnamaye Aliabad, M.N.Khalid, S.Naeem, A. Afaq, B.Amin, I.Ahmed, Physica B 406 (2011) P. 4584-4589.
- [9] J.I. Gomez-Peralta X. Bokhimi, Materials Chemistry and Physics, Materials Chemistry and Physics 267 (2021) 124710.
- [10] Ph. Ghosez, J. P. Michenaud and X. Gonze, Phys. Rev, B 58 (1998) 6224.
- [11] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett, 45 (1980) 566
- [12] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johanson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev 59 (1999) 12777.
- [13] W. Voigt. Lehrburch der Kristall Physik. Leipzig: Teubner; (1928).
- [14] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9 (1929) 49
- [15] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasñadi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, Phys. Rev. B 79 (2009) 125122.
- [16] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Ann. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1

خلاصة عامة

لقد قمنا في هذه المذكرة بدراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، الضوئية، المرنة للمواد البيروفسكي $AgCaBr_3$ و $AgCaF_3$ باستعمال طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (PP-PW) في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT)، المدمجة في برنامج CASTEP. لقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لمعالجة كمون تبادل-ارتباط (XC) من أجل حساب الخواص البنيوية و الالكترونية و المرنة.

يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها فيما يلي:

1. الخواص البنيوية

- هناك توافق جيد بين نتائج حسابات المعاملات البنيوية (ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط B ومشتق معامل الانضغاط B') للحالة الأساسية مع النتائج النظرية المتوفرة في المنشورات العلمية.

2. الخواص الالكترونية

- بينت نتائج الحسابات أن المواد المدروسة تنتمي لعائلة أنصاف النواقل بموانع طاقة أساسية غير مباشرة.
- تتوافق القيم المحسوبة لموانع الطاقة لهذه المركبات باستعمال ال $GGA-PBE$ مع النتائج النظرية السابقة المستعملة لنفس الطرق الحسابية.
- بين تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية TDOS و الجزئية PDOS أن تناقص قيم موانع الطاقة عند المرور من $AgCaF_3$ إلى $AgCaBr_3$.

3. الخواص الضوئية

- تم حساب الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ و الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ لدالة السماحية في مجال طاقي من 0 إلى 35eV.
- بينت نتائج الحسابات تزايد ثابت العزل الساكن $\epsilon_1(0)$ مع تناقص موانع الطاقة للمركبات المدروسة.

4. خواص المرونة

- قيم معاملات المرونة C_{44} و C_{12} أخفض بكثير من قيمة معامل المرونة C_{11} ، مما يعني سهولة تشويه المواد المدروسة بالقص مقارنة بتشويهها بضغط احادي الاتجاه.
- تحقق معاملات المرونة الثلاثة C_{11} ، C_{12} و C_{44} شروط الاستقرار لبورن و هونغ (Born and Huang).
- مما يدل على الاستقرار الميكانيكي للمركبات المدروسة.
- يمكن تصنيف المواد المدروسة ضمن المواد اللدائنية حسب معيار بيغ.

خلاصة عامة

- تم حساب معاملات المرونة للطور المتعدد البلورات (معامل يونغ (E) ، معامل القص (G) ، معامل بواسون (ν) و درجة حرارة ديبياي (θ_D)) من معاملات الطور البلوري باستخدام تقريبات فويت-روس-هيل (Voigt – Reuss – Hill).
- تم حساب سرعة الامواج الصوتية في الاتجاهات البلورية $[100]$ ، $[110]$ و $[111]$ من ثوابت المرونة C_{ij} .

Abstract:

In this study, we conducted an ab initio investigation of the structural, elastic, electronic and optical properties of AgCaBr_3 and AgCaF_3 Calcium-based halide perovskites. Our findings suggest that these materials exhibit a high degree of stability in the cubic structure, with optimized lattice parameters that agree well with previous theoretical predictions. We estimated the monocrystalline elastic constants (C_{ij}) for these compounds via the strain-stress method. Using the predicted C_{ij} values, we were able to deduce various elastic moduli for AgCaBr_3 and AgCaF_3 polycrystalline aggregates, including bulk modulus, Young's modulus, shear modulus, Lamé coefficients, Poisson's ratio, and Debye temperature. Band structure, density of states and band gap pressure coefficients are also given. Our calculations show that AgCaBr_3 and AgCaF_3 has an indirect band gap ($R-\Gamma$). We present calculations of the frequency-dependent complex dielectric function $\epsilon(\omega)$. We find that the values of zero-frequency limit $\epsilon_1(0)$ increase with decreasing the energy band gap. The origin of the peaks and structures in the optical spectra is determined in terms of the calculated energy band structures. We hope that our study provides valuable insights into the structural, elastic, electronic and optical properties of AgCaX_3 perovskites compounds that may be reference data for future investigations of these materials.

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

ملخص:

في هذه الدراسة، قمنا باستخدام طرق المبادئ الأولى قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والضوئية للبيروفسكايت القائم على الكالسيوم $AgCaBr_3$ $AgCaF_3$. تشير النتائج التي توصلنا إليها إلى أن هذه المواد تظهر درجة عالية من الاستقرار في ال بنية المكعبة، مع معاملات شبكية محسنة تتوافق جيداً مع التنبؤات النظرية السابقة. قدرنا الثوابت المرنة أحادية البلورة (C_{ij}) لهذه المركبات عبر طريقة الإجهاد التوتري. باستخدام قيم C_{ij} المتوقعة، تمكنا من استنتاج وحدات مرنة مختلفة لمجموعات $AgCaBr_3$ $AgCaF_3$ متعددة البلورات، بما في ذلك معامل الكتلة، ومعامل يونغ، ومعامل القص، معاملات لامي، ونسبة بواسون، ودرجة حرارة ديب اي. كما يتم إعطاء بنية النطاق وكثافة الحالات ومعاملات ضغط فجوة النطاق. تظهر حساباتنا أن $AgCaBr_3$ $AgCaF_3$ لديهما فجوة نطاق غير مباشر $(R-\Gamma)$. نقدم حسابات للوظيفة العازلة المعقدة المعتمدة على التردد. $\epsilon(\omega)$ نجد أن قيم حد التردد الصفري تزداد مع تقليل فجوة نطاق الطاقة. يتم تحديد أصل القمم والهيكل في الأطياف الضوئية من حيث هيكل نطاق الطاقة المحسوبة. نأمل أن توفر دراستنا رؤى قيمة حول الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والبصرية لمركبات البيروفسكايت $AgCaX_3$ والتي قد تكون بيانات مرجعية للتحقيقات المستقبلية لهذه المواد.

الكلمات الرئيسية: نظرية دالية الكثافة؛ هاليد بيروفسكايت؛ الخواص الهيكلية؛ معاملات المرونة؛ خصائص إلكترونية