

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/15/2024

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): فالي صفية

تحت عنوان

دراسة حسب المبدأ الأول للخصائص البنيوية والالكترونية والضوئية
للبيروفسكايت Cs_2BCl_6 (B=Pt, Pb) للتطبيقات الكهروضوئية.

تمت المناقشة يوم 08 / 06 / 2024 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	خريفي جلال
مشرفا و مقرا	جامعة المسيلة	بوفراش كريم
مناقشا	جامعة المسيلة	ساعد السعود صابر

السنة الجامعية: 2024/2023

شكرات

الشكر لله عزوجل خالق الانسان وواهب العقل والبيان الذي يسر لنا سبل النجاح وأخرجنا من ظلمات الجهل الى نور

العلم ووقفنا لانجاز هذا العمل المتواضع فله الحمد حتى يرضى وله الحمد بعد الرضا

وصلى الله وسلم على نبينا وحبينا محمد خاتم الأنبياء والمرسلين وبعد:

نشكر الله عزوجل على فضله وتوفيقه لي لإتمام هذا العمل المتواضع.

وبعدها أقدم أسمى آيات الشكر والتقدير والمحبة الى جميع أساتذتنا الافاضل في قسم الفيزياء ونخص بالذكر

الأستاذ المؤطر الدكتور *بوفراش كريم* الذي تفضل بالإشراف على هذا البحث ولم يبخل علينا بنصائحه

وارشاداته فله كل التقدير والاحترام، حفظه الله ومتعته بالصحة والعافية.

كما أتقدم بخالص الشكر للأساتذة أعضاء اللجنة:

الدكتور * * و الدكتور * * على تفضلهم لقبول مناقشة هذا العمل المتواضع وتقييمه.

إهداء

الى روح أبي الطاهرة -رحمه الله- وطيب ثراه واسكنه فسيح جنانه. و الى أمي العزيزة
أطال الله في عمرها وحفظها، الى زوجي وأبنائي (ادم، سندس، ايد) الى اخوتي وأختي،

الى عائلة زوجي

الى كل من مد لي يد العون من قريب أو من بعيد لانجاز هذا البحث.

الى كل من رئاسة القسم والطايم الإداري والتربوي وزملائي طلبة قسم سنة ثانية ماستر

فيزياء علم المواد بجامعة المسيلة.

الى كل هؤلاء.

أهدي هذا الجهد.

الفهرس

9.....	I. مقدمة عامة .
	الفصل الأول : عموميات حول البيروفسكايت.
13.....	I. 1. مقدمة.....
13.....	I. 2. البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت
15.....	I. 3. أنواع بنية البيروفسكايت.....
16.....	I. 3. 1. بنية بسيطة
16.....	I. 2.3. بنية معقدة.
17.....	I. 4. تصنيف مركبات البيروفسكايت.....
17.....	I. 1.4. عائلة الاكاسيد.....
17.....	I. 2.4. عائلة الهالوجينات.....
17.....	I. 3.4. شروط استقرار بنية البيروفسكايت.....
18.....	I. 1.3.4. عامل التسامح.....
18.....	I. 2.3.4. ايونية الروابط.....
19.....	I. 5. الخواص الفيزيائية والكيميائية للبيروفسكايت وتطبيقاتها.....
19.....	I. 1.5. نظرية احزمة الطاقة.....
20.....	أ – المواد الناقلة
20.....	ب- المواد العازلة
21.....	ت- مواد شبه ناقلة.....
22.....	I. 2.5. متعدد الخصائص الحديدية.....
23.....	I. 6. البيروفسكايت والخلايا الشمسية.....
24.....	قائمة المراجع.....
	الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة DFT
27.....	II. 1. مقدمة.....
28.....	II. 2. معادلة شرودينغر للبلورة.....
29.....	II. 3. تقريب بورن او بنهايمر.....

30.....	4.II.تقريب هار تري
31.....	1.4.II. تقريب هار تري فوك
31.....	5.II.نظرية دالية الكثافة DFT
31.....	1. 5.II. تقريب توماس فيري
32.....	2.5.II. نظريات هوهنبارغ-كوهن
32.....	1.2.5.II.النظرية الأولى
33.....	2.2.5.II.النظرية الثانية
34.....	6.II.نظرية كوهن – شام
34.....	7.II. حلول معادلة كوهن - شام
36.....	8.II.تقريب كثافة الموضع LDA
36.....	9.II.تقريب التدرج المعمم GGA
37.....	10.II. تقريب mBJ
38.....	11.II. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا
38.....	1.11.II.طريقة APW
39.....	2.11.II.طريقة الأمواج المتزايدة خطيا FP-LAPW
40.....	12.II. برنامج Wien2k
40.....	1.12.II.مميزاته
41.....	2.12.II.خوارزمية برنامج Wien2k
44.....	قائمة المراجع

الفصل الثالث : النتائج ومناقشتها

	1. III
46.....	مقدمة
48.....	2.III.تفاصيل الحساب
49.....	3. III . الخواص البنوية للمركبين
51.....	4. III . الخواص الالكترونية
52.....	1. 4. III . منطقة بريليون
53.....	2.4. III . بنية عصابة الطاقة الالكترونية

55.....	III 4. 3 . كثافة الحالات الالكترونية.....
59.....	III 5. الخواص الضوئية
59.....	III 5. 1 . دالة العزل الكهربائي
61.....	III 5. 2 . معامل الامتصاص
62.....	III 5. 3 . معامل الانكسار
63.....	III 5. 4 . معامل الانعكاس.....
65.....	III 5. 5 . معامل ضياع الطاقة الالكتروني.....
66.....	III 5. 6 . معامل الخمود.....
67.....	III 5. 7 . الناقلية الضوئية.....
68.....	قائمة المراجع.....
71.....	الخلاصة العامة
72.....	ملخص.....

قائمة الأشكال

13	الشكل I. 1: بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم
13	الشكل I. 2: البنية المثالية للبيروفسكايت ABX_3
14	الشكل I. 3: شبكة أولية لهيكل البيروفسكايت ABO_3
14	الشكل I. 4: الجانب التكافئي لهيكل البيروفسكايت
15	الشكل I. 5: بنية البيروفسكايت بطريقتين A و b
16	الشكل I. 6: بنية البيروفسكايت البسيط
16	الشكل I. 7: بنية البيروفسكايت المعقد
19	الشكل I. 8: تأثير تدخل مستويات الطاقة مع بعضها البعض في المادة الصلبة
20	الشكل I. 9: حزم الطاقة في المواد الموصلة
21	الشكل I. 10: حزم الطاقة في المواد العازلة
21	الشكل I. 11: حزم الطاقة في أشباه الموصلات
36	الشكل II. 1: مخطط للعملية الدورية لحلول معادلة كوهن – شام
43	الشكل II. 2: بنية برنامج Wien2K
47	الشكل III. 1: التمثيل التخطيطي للبيروفسكايت Cs_2XCl_6 (X=Pb, Pt)
50	الشكل III. 2: تباين الطاقة كدالة لحجم Cs_2XCl_6 (X=Pb, Pt) مع تقريبيات GGA
52	الشكل III. 3: منطقة بريليون.
54	الشكل III. 4: هيكل النطاق الإلكتروني لـ Cs_2XCl_6 (X=Pb, Pt) باستخدام GGA-mBJ
56	الشكل III. 5: كثافة حالات Cs_2XCl_6 (X=Pb, Pt) المحسوبة بواسطة GGA-mBJ
57	الشكل III. 6: الكثافة الجزئية لحالات Cs_2PbCl_6 المحسوبة بواسطة GGA-mBJ
58	الشكل III. 7: الكثافة الجزئية لحالات Cs_2PtCl_6 المحسوبة بواسطة GGA-mBJ
60	الشكل III. 8: الجزء الحقيقي والجزء التخيلي من دالة العزل.
61	الشكل III. 9: معامل الامتصاص $I(\omega)$.
63	الشكل III. 10: معامل الانكسار $n(\omega)$.
64	الشكل III. 11: معامل الانعكاس الضوئي $R(\omega)$.
65	الشكل III. 12: معامل ضياع الطاقة الإلكتروني $L(\omega)$.
66	الشكل III. 12: معامل الخمود $K(\omega)$.
67	الشكل III. 13: الناقلية $\sigma(\omega)$.

قائمة الجداول

18	الجدول I. 1: تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح
22	الجدول I. 2: خواص بعض مركبات البيروفسكايت والتطبيقات الممكنة لها
49	الجدول III. 1: قيم RMT و $RMT \times K_{max}$ لكل مكون ونقطة k لـ Cs_2XCl_6 ($X=Pb, Pt$) باستخدام GGA
51	الجدول III. 2: ثابت الشبكة المحسوب (a_0)، معامل الانضغاط (B)، المشتقة الأولى (BP) الحد الأدنى من الطاقة E_0
53	الجدول III. 3: فجوة النطاق لـ Cs_2XCl_6 ($X=Pb, Pt$) باستخدام GGA, GGA - mBJ

مقدمة عامة

مقدمة العامة :

تعتبر فيزياء المواد المكثفة والصلبة من التخصصات المهمة بالجانب الاقتصادي الطاقوي بدراسة المواد وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقلة أو عازلة أو نصف ناقلة والتحقق من جاهزيتها للاستعمال في مختلف تطبيقات المجال الطاقوي. حيث تلعب دورا رئيسيا في التطبيقات التكنولوجية والطاقات المتجددة، فهي تشكل مجالا واسعا ينشط فيه الباحثين التجريبيين والنظريين . ففي السنوات الأخيرة تم التركيز على تطوير مواد صلبة جديدة بخصائصها الفيزيائية والكيميائية لتصنيعها بأقل التكاليف.

كما تعتبر الطاقة الضوئية من أهم مصادر الطاقة المتجددة في العصر الحديث، حيث تمتاز بوفرة وتجدد دائم ما يمكن الاعتماد عليها في بعض الصناعات التحويلية للطاقة وتحويلها ضوء الشمس مباشرة الى طاقة كهربائية باستخدام الخلايا الشمسية. تتألف هذه الخلايا من مواد شبه موصلة مثل السيليكون والكاديوم، التي تتمتع بخصائص تسمح بتحويل الطاقة الضوئية الى طاقة كهربائية بكفاءة. يعتبر اختيار المواد المستخدمة في تصنيع هذه الخلايا أمرا بالغ الأهمية، حيث يجب أن تتوافر فيها بعض المعايير مثل الكفاءة، الاستقرار البنوي والالكترونية، وتكلفة الإنتاج، ومقاومة خواصه الفيزيائية لمختلف التأثيرات الخارجية كالضغط والحرارة وهذا بغية تحقيق أفضل أداء

ممكن باقل تكلفة ممكنة. من المهم أيضا النظر في عوامل بيئية مثل إمكانية إعادة التدوير وتأثيرها على البيئة.

يتم انتقاء المواد اعتمادا على كفاءتها خصوصا في التطبيقات الكهروضوئية يستند الى العديد من العوامل ابرزها طبيعة المواد التي تصنع منها ، وخاصة اشبه النواقل التي اثارته اهتماما شديدا ،حيث شكلت دعما جديدا في تحديث الالكترونيات الرقمية وكذا المستعملة في التحكم عن بعد ،اشباه الموصلات التي لها فجوة طاقوية تسمح باستخدامها في أجهزة التحويل الكهروضوئي والتي تتبلور في بنية البيروفسكايت.حيث تم استخدام كلمة بيروفسكايت أول مرة في سنة 1938 من قبل العالم غوستاف روز (Gustav Rose). عندما كان يعمل أستاذا للمعادن في جامعة برلين ، وقام بأبحاث عديدة في مجال علم المعادن والجيولوجيا حيث يعتبر واحدا من رواد علم المعادن .

العمل المنجز في هذه المذكرة يتمثل في استعمال طرق الحساب للخواص البنويية والالكترونية والضوئية للمركبين ولتحقيق هذا العمل تناولنا مايلي:

الفصل الأول: تطرقنا الى وصف البيروفسكايت والبنية البلورية وانواعها ثم تصنيف مركبات البيروفسكايت وشروط استقرار بنيته التي تعتمد على عاملين هما: عامل التسامح وايونية الروابط، ثم الى الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبيروفسكايت وتطبيقاتها وفي الأخير تطرقنا الى البيروفسكايت والخلايا الشمسية.

الفصل الثاني: دراسة نظرية للنظام البلوري والمعبر عنه بمعادلة شرودينغر ، بعد ذلك سلطنا الضوء على التقريبات التي تم اعتمادها في تبسيط حل معادلة شرودينغر كتقريب بورن-اوبنهايمر وتقريب هارترى وتقريب هارترى-فوك . ونظرية دالية الكثافة DFT، تقريب توماس فيري. ونظريات هوهنبارغ-كوهن التي تتضمن نظرتين ، ونظرية كوهن-شام وحلول معادلته. بالاضافة الى ذلك قمنا بعرض تقريبي كثافة الموضوع LDA وتقريب الترج المعمم GGA و GGA-mBJ كما قدمنا شرحا لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW وكذا برنامج Wien2K ومميزاته وخوارزميته.

الفصل الثالث: قمنا بحساب الخواص البنيوية لكلا المركبين بتقريب GGA، حيث تمكنا من خلاله حساب ثابت الشبكة معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية BP، ثم قمنا بدراسة السلوك الالكتروني لكل مركب حيث تم تحديد قيمة الفجوة الطاقوية لكل منهما وكذا المدارات الالكترونية المساهمة لكل عصابة طاقوية من خلال دراسة منحنيات كثافة الحالة. كما تم التطرق الى دراسة الخواص الضوئية: معامل الامتصاص، معامل الانعكاس، معامل الانكسار، معامل الخمود، دالة ضياع الطاقة الالكترونية والناقلية الضوئية.

الفصل الأول: عموميات
حول البيروفسكايت

1.I مقدمة

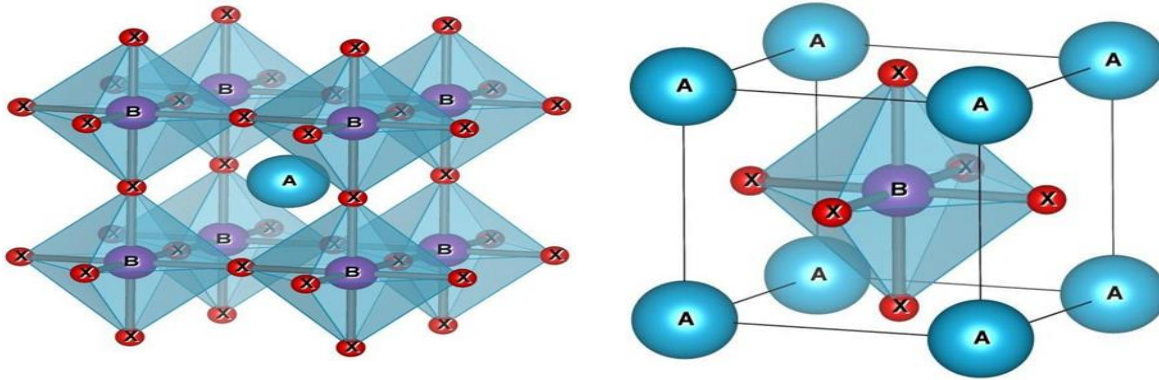
تم وصف البيروفسكايت لأول مرة حوالي عام 1830 من قبل الجيولوجي غوستاف روز، ويأتي اسمه من اسم ليف أليكسييفيتش فون بيروفسكي، عالم المعادن الروسي. في البداية، كان معدنا قيميا، تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$ بهيكل مكعب بسيط [1] الشكل I بعد بضع سنوات، أصبح مصطلح أكسيد مجموعة المركبات التي تمتلك جميعها نفس الترتيب الذري ABX_3 ، حيث A هو أكبر كاتيون، B هو أن يكون هذا الأنيون أكسيد، فلورايد، وفي بعض الحالات، كلوريد، بروميد، يوديد، كبريتيد أو هيدريد. حاليا، تم توسيع عائلة البيروفسكايت عن طريق إضافة هياكل أخرى، وهي البيروفسكايت العضوي (البيروفسكايت الهجين) [2.3]. يحتل هيكل البيروفسكايت مكانا كبيرا جدا في الأنظمة الثلاثية المعروفة باسم تكوين ABX_3 ، وهذا لا يرجع فقط إلى حدوثه على نطاق واسع، ولكن أيضا إلى سلسلة من الخصائص المثيرة للاهتمام والمفيدة المتعلقة بهذا النوع الهيكلي.



الشكل 1.I: بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم ($CaTiO_3$)

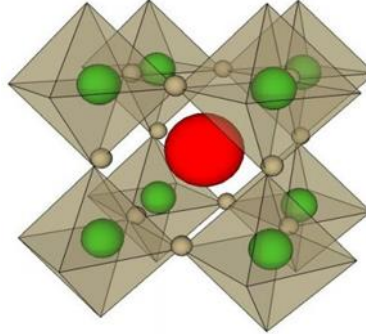
2.I. البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت

للبيروفسكايت بنية مثالية هي مكعب بسيط ينتمي الى المجموعة الفضائية $m\bar{3}m$ رقم (221) يتم وصفها بواسطة شبكة مكونة من كومة ثلاثية الابعاد من ثماني الاسطح مرتبطة ببعضها البعض عن طريق ربط ذرات X كما هو موضح في الشكل I. 2.



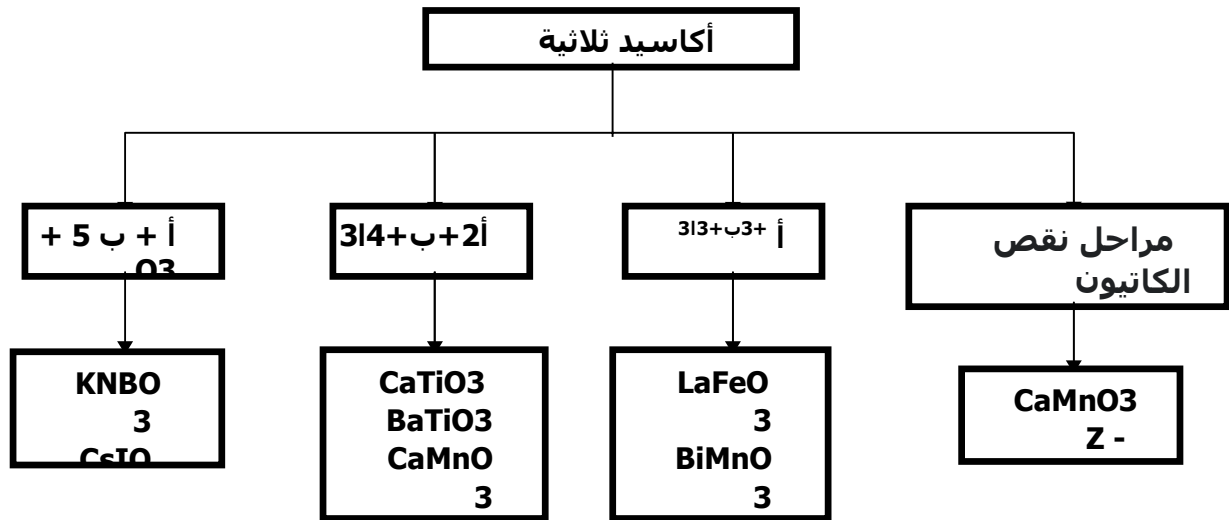
الشكل 2.I: يمثل البنية المثالية للبيروفسكايت ABX_3 والتي تشكل شبكة من ثماني وجوه (BX_6)

يتميز بمزيج من الكاتيونات الكبيرة A (القلوية أو الأرض القلوية أو التربة النادرة) والكاتيونات B الأصغر (المعادن الانتقالية) ، وتقع على التوالي في وسط التجويف الذي يتكون من ثمانية أوكتايدرا الأكسجين وفي وسط كل ثماني السطوح الأكسجين. اعتمادا على الاتجاه (100) ، هناك تناوب بين طائرات AO و BO_2 . يمكن وضع جميع عناصر لوحة مندليف تقريبا داخل هذا الهيكل [4].



الشكل I.3: شبكة أولية لهيكل أكسيد البيروفسكايت ABO_3

يمكن أن تتبلور أنظمة البيروفسكايت في مجموعة متنوعة من التراكيب. يمكن أن تحتوي على مجموعات مختلفة من الكاتيونات مثل $(A + 3, B + 3)$ ، $(A + 2, B + 4)$ ، $(A + 1, B + 5)$ والعديد من تركيبات العيوب في أنظمة ABX_3 . يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ للكاتيونات A و B مساويا لـ 6+ للحفاظ على الحياد الكهربائي. يوضح الشكل I-2 الهيكل التنظيمي مع أمثلة توضح هذا المفهوم [5].



الشكل I.4: الجانب التكافؤي لهيكل البيروفسكايت [5].

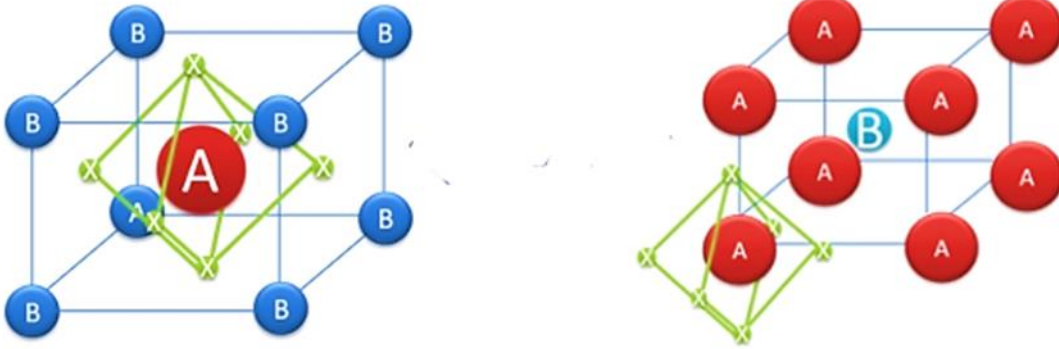
يشير أكسيد البيروفسكايت إلى عدد كبير من الأكاسيد المختلطة الممتلئة تقليدياً تحت الصيغة الكيميائية ABO_3 . تحتوي شبكته على جزيء واحد ABO_3 حيث يمثل A كاتيون نصف قطر كبير برقم تنسيق 12 (على سبيل المثال K ، Na ، Sr ، Rb ، Pb ، Ca ، Ba ...) و B يمثل كاتيون نصف قطر أقل ، شحنة أعلى برقم تنسيق 6 (على سبيل المثال Ta ، Nb ، Zr ، Sn ، Ti ...) . O هو أيون الأكسجين. يتم وصف بنية البيروفسكايت المثالية بواسطة شبكة مكعبة من المجموعة الفضائية $Pm3m$ حيث تشغل ذرات A رؤوس المكعب، وذرات B المركز، وذرات الأكسجين O في وسط الوجوه [6]

في الواقع، اعتماداً على اختيار المنشأ، هناك طريقتان لوصف الهيكل. في الشكل الأول I.3 (A)، يقع A في الأصل في الموضع (0، 0، 0) الذرات B في وسط المكعب في الموضع $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ والأكسجين في منتصف كل وجه في الموضع

$$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

في الطريقة الثانية الشكل I-3 (B)، يتم إزاحة الأصل بواسطة متجه $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ، مما يؤدي إلى احتلال A للموضع

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ، B الموضع (0، 0، 0)، X تشغل الموضع $(0, 0, \frac{1}{2})$ [7].



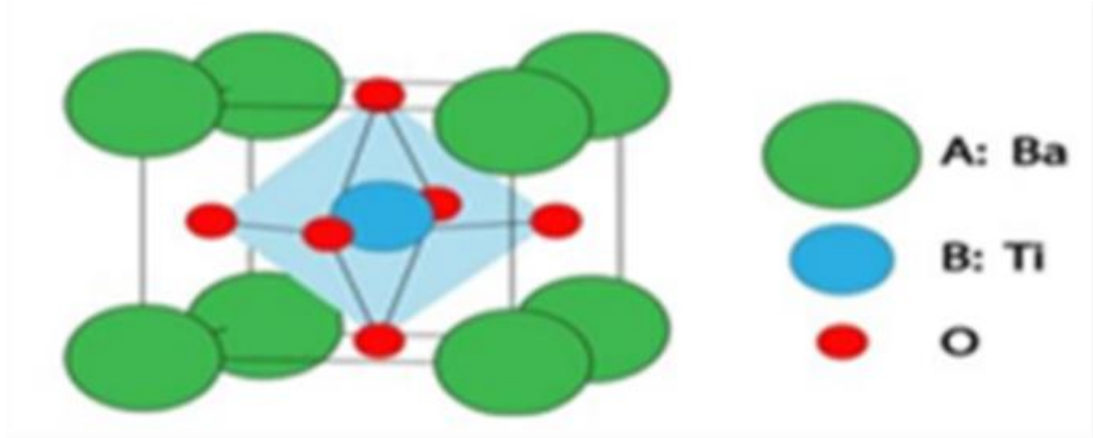
الشكل I.5: بنية البيروفسكايت بطريقتين (A) و (B) [8].

I.3. أنواع بنية البيروفسكايت

يتم تصنيف بنية البيروفسكايت اعتماداً على أنواع الذرات التي تشغل الموقعين A و B، وبالتالي فإن هذه الفئة تنقسم إلى فئتين:

I.3.1. بنية بسيطة في هذه الحالة تشغل الكاتيونات A و B نوع واحد من الذرات: فهي تشكل البيروفسكايت البسيط

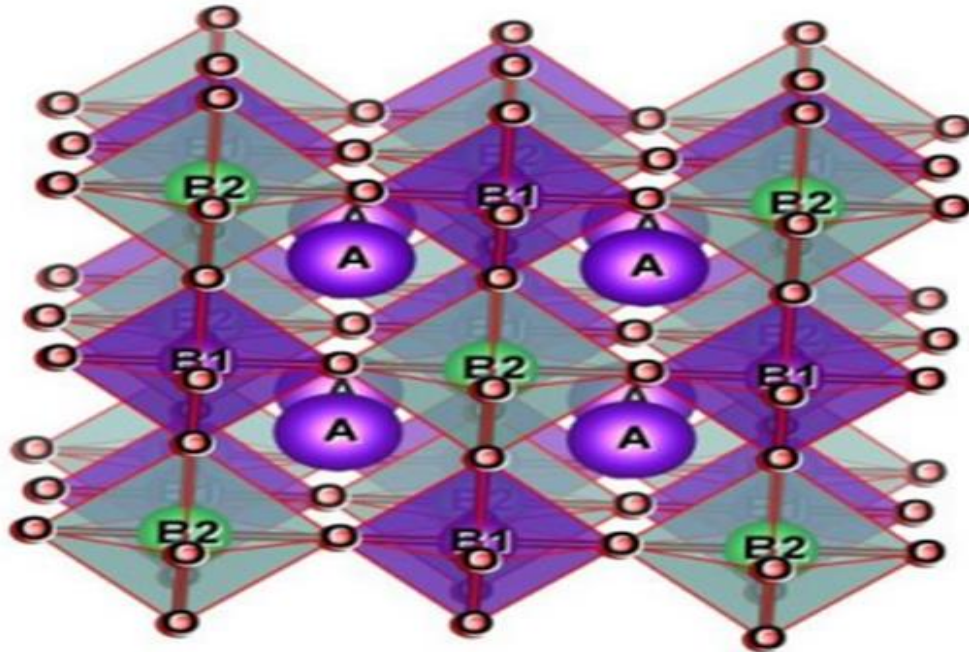
مثل: $PbTiO_3$ و $BaMnO_3$ و $BaTiO_3$.



الشكل 6.I: بنية البيروفسكايت البسيط

I. 3. 2. بنية معقدة

في هذا النوع من التركيبة البنيوية فان A و B تحتل نوعان من الذرات: يشكلان بيروفسكايت معقد: $[9] \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3, \text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3, \text{PbCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$



الشكل 7.I: بنية البيروفسكايت المعقد

I. 4. تصنيف مركبات البيروفسكايت

تصنف مواد البيروفسكايت الى عائلة الاكاسيد وعائلة الهالوجينات على أساس العنصر الذي يحتل الموقع X في الصيغة الكيميائية ABX_3 لهذه المواد الى:

I. 4.1. عائلة الاكاسيد

تشتمل عائلة البيروفسكايت على عدد كبير من الاكاسيد المختلطة المتمثلة في الصيغة الكيميائية ABO_3 ، حيث عبارة عن كاتيونات ذات أحجام مختلفة ذكرنا سابقا وO هو انيون الاكسجين، من أجل تشكيل بنية أكسيد البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ في الكاتيونات A وB مساويا الى (+6)، وهذا للتعويض عن تكافؤ الاكسجين الثلاثي (-6) الذي يبقى ثابتا، ومنه تكون الشحنة الكلية للمركب معدومة، وتختلف حالات التكافؤ للكاتيونات A وB من بيروفسكايت الى اخر [10].

I. 4.2. عائلة الهالوجينات

الهالوجينات هي عناصر من الجدول الدوري وتتمثل في الفلورF، الكلورCl، البرومBr، اليودI، فالخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر موضوع دراسات متعمقة، وهي جزء من المجموعة السابعة للجدول الدوري التي لها تكافؤ (-1) وتتحد مع المعادن لتشكل هاليدات [11].

حتى عام 2005، يشير مصطلح البيروفسكايت بشكل عام الى اكاسيد فلزية لها هيكل من البيروفسكايت وتم تصنيف معظمها على انها مواد كهربائية عازلة او كهروضغطية. للتطبيقات الكهروضوئية [12]. في حين ان بيروفسكايت الهلوجينات التي تختلف عن بيروفسكايت الاكاسيد بحقيقة أن أنيونات الهالوجين تحل محل أنيونات الاكاسيد ABX_3 (حيث A: كاتيون أحادي التكافؤ، B: كاتيون معدن ثنائي التكافؤ، X: أنيون الهالوجين)، اعتمادا على العنصر الذي يحتل الموقع A لبيروفسكايت الهالوجين يمكن تصنيف نوعين وهما :

- بيروفسكايت الهالوجين الغير عضوية: هي التي يكون فيها الكاتيون A معدن مثل Cs.
- البيروفسكايت المهجن العضوي-الغير العضوي: يشكل فصيلة فرعية من هالوجينات البيروفسكايت

التي يتم فيها استبدال الكاتيون A الغير العضوي بجزئ عضوي من النوع $(R-NH_3)$ ، $(-NH_3)$ (RNH_3) [13].

I. 4.3. شروط استقرار بنية البيروفسكايت

يعتمد استقرار بنية البيروفسكايت بشكل أساسي على عاملين هما: عامل التسامح (t) وأيونية الروابط الايونية الموجبة.

I. 4.3.1. عامل التسامح t

وهو عبارة عن مقدار بعدي يتعلق الخلية يرمز له بالرمز t، حيث تم تعريفه من طرف العالم Goldschmidt في عام 1927 [14]. على أن هذا العامل مهم جدا لمعظم البيروفسكايت، يسمح بتقدير درجة التشوه للبنية

البلورية لانه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية لأن حجم الكاتيونات A و B يلعب دورا أساسيا في ما إذا كانت شبكة البيروفسكايت مستقرة أم لا وأيضا في وجود التشوهات. يمكن للتحليل الهندسي البسيط التنبؤ بالظواهر حيث يتم تحديد عامل التسامح بواسطة:

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

t: عامل جولدشميت

R_A : قيمة أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيونات A

R_B : قيمة أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيونات B

R_X : قيمة الأشعة الأيونية لأنيون الأكسجين.

يصف هذا العامل الهندسي الانحراف على مثالية البيروفسكايت، حيث تكون بنية البيروفسكايت مستقرة في المجال $0.75 < t < 1.06$ ، ويكون على شبكة مكعبة مثالية لما $t=1$ وعندما تتحرك بعيدا عن هذه القيمة يمكن أن تتعرض البنية لتشوهات مختلفة، فمثلا اذا كان عامل التسامح موجود في المجال $0.75 < t < 0.96$ سيكون تشوه تقويمي وفي المجال $0.99 < t < 1.06$ ستكون البنية مكعبة، لذلك يمكن تمييز العديد من المواقع وفقا لقيمة التسامح كما هو موضح في الجدول (2.I) [15]

	0.75 < t < 1,06			0.75 < t
	Pérovskite			
t < 1,06	0.75 < t < 1,06	0.75 < t < 1,06	0.75 < t < 1,06	
	Distorsion Orthorhombique (LaMnO ₃)	Distorsion Rhomboédrique (KNbTiO ₃)	Cubique (BaZrO ₃)	Hexagonal (BaTiO ₃)
Ilménite				

الجدول 1. I: تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح [16]

I. 2.3.4. أيونية الروابط

المعلومة الأخرى التي تحدد معيار الثبات هي الأيونية في رابطة الأيونات الموجبة، الطابع الأيوني يوفر الفرق في السالبة الكهربائية بين أيونات بنية البيروفسكايت ABO_3 [17] لهياكل البيروفسكايت أكثر استقرارا حراريا كلما كانت الطبيعة الأيونية لروابط الكاتيون والأنيون أكثر وضوحا. يمكن حساب أيونية الروابط بالصيغة التالية:

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

(2.I)

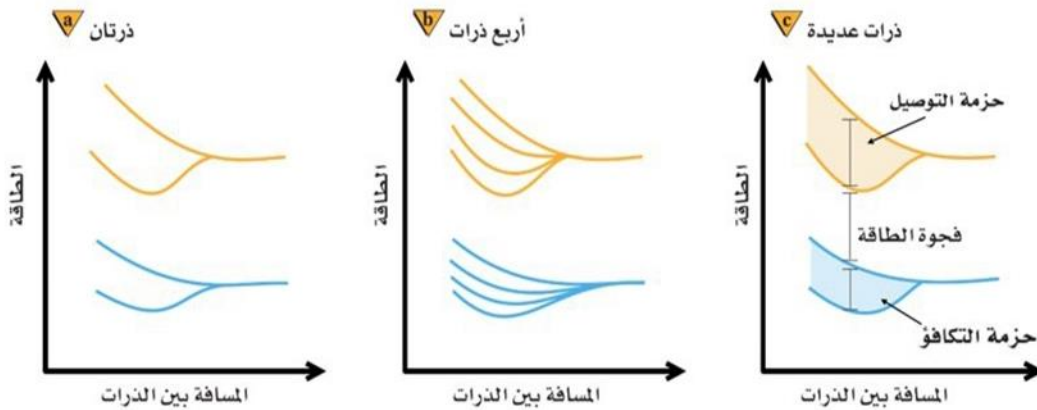
حيث X_{A-X} و X_{B-X} الاختلافات في الكهروسلبية بين الكاتيونات A و B والانيون X المجاور لهما هيكل البيروفسكايت يكون أكثر استقرارا عندما يكون للروابط المينة طابع أيوني قوي [10].

5.I. الخواص الفيزيائية والكيميائية للبيروفسكايت وتطبيقاتها

1.5.I. نظرية احزمة الطاقة (Notion de bandes d'énergie)

حزم الطاقة هي عدد هائل من الطاقات التي يمكن للإلكترون ان يمتلكها في المادة الصلبة, ففي الذرة المعزولة توجد الالكترونات في مستويات طاقة محددة , اما في البلورة حيث عدد هائل من الذرات التي تكون مرتبطة مع بعضها البعض أي مترابطة, تتداخل مستويات الطاقة للذرات وينتج عن ذلك حزم او نطاقات او اشربة للطاقة كما موضح في الشكل حيث تحتوي كل حزمة على مجموعة من مستويات الطاقة المتقاربة ويكون $E\Delta$ بينهما صغير جدا حيث انها لا تبدو منفصلة ولكنها تظهر كحزم طاقة, حزم الطاقة ذات مستويات الطاقة الدنيا او ما يدعى بحزم التكافؤ (Les Bandes de Valence) تكون مملوءة بالكترونات مرتبطة في البلورة أما مستويات الطاقة العليا التي تسمى بحزم التوصيل (les Bandes de Conduction) فيكون انتقال الإلكترونات فيها من ذرة الى ذرة أخرى متاحا, يفصل بين حزمتي التكافؤ والتوصيل فجوات طاقة ولا يوجد في هذه الفجوات مستويات طاقة متاحة للإلكترونات لذا تسمى بمناطق الطاقة الممنوعة او المحظورة (Bande interdite). يسمى هذا الوصف لحزمتي التوصيل والتكافؤ المنفصلتين بفجوات الطاقة الممنوعة بنظرية الاحزمة للمواد الصلبة ويمكن استخدامها من أجل فهم أفضل للتوصيل الكهربائي.

اصبحت مواد البيروفسكايت ذات أهمية بالغة، واعتمادا على كيفية توزيع هذه الحزم واتساع الفجوات نميز بين ثلاث أنواع من المواد: مواد عازلة (Isolants)، مواد ناقلة (Conducteurs)، مواد شبه ناقلة (Semi-conducteurs). [18]



الشكل 8.I: تأثير تدخل مستويات الطاقة مع بعضها البعض في المادة الصلبة

أ - المواد الناقلة

المواد الناقلة هي المواد التي توصل التيار الكهربائي بسهولة. أفضل الموصلات هي المواد المصنوعة من عنصر واحد مثل النحاس والفضة والذهب، والتي تتميز بالذرات ذات إلكترون تكافؤ واحد، وهو مرتبط بشكل ضعيف بالذرة. يمكن أن تنفصل إلكترونات التكافؤ هذه بسهولة عن ذراتها وتصبح إلكترونات حرة. لذلك، تحتوي المادة الناقلة على الكثير من الإلكترونات الحرة التي تتحرك جميعها في نفس الاتجاه وتولد التيار في المواد الناقلة تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل وبالتالي لا توجد فجوة طاقة ممنوعة كما هو موضح في الشكل 9.I:



الشكل 9.I: حزم الطاقة في المواد الموصلة

ب - المواد العازلة

هذه هي المواد التي لا توصل التيار الكهربائي في ظل الظروف العادية. معظم العوازل الجيدة هي مواد تتكون من عناصر متعددة، على عكس المواد الناقلة ترتبط إلكترونات التكافؤ بقوة بالذرات، تاركة عددا قليلا جدا من الإلكترونات الحرة تتحرك في عازل. في العوازل تكون المسافة بين نطاق التكافؤ كبيرة حوالي 15eV ويكون نطاق التوصيل فارغا كما هو موضح في الشكل 10.I.



الشكل 10.I: حزم الطاقة في المواد العازلة

ت- مواد شبه ناقلة

عبر جميع المواد، تعتبر أشباه النواقل فئة محددة جيدا ذات خصائص فيزيائية خاصة. هذه الأخيرة وسيطة بين المعادن والعوازل بدأ البحث عن مواد أشباه النواقل في بداية القرن 19، في أشباه النواقل هناك نوعان من التوصيلات: التوصيل الإلكتروني والتوصيل ثقب.

المادة الشبه ناقلة هي المادة التي تتحرك فيها الإلكترونات بحرية مما هي عليه في الموصل، وان المقاومة الكهربائية النوعية لمادة شبه الموصل تقع بين المقاومة النوعية للمواد الموصلة والمواد العازلة في قابليتها على التوصيل الكهربائي. كما أن فجوة الطاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل في المواد الشبه موصلة تساوي 1 eV [19] 1 كما هو موضح في الشكل 11.I:



الشكل 11.I: يوضح حزم الطاقة في اشباه الموصلات

2.5.I متعدد الخصائص الحديدية

تعد هذه المواد فئة خاصة ومميزة من المواد المتعدد الوظائف والتي تظهر خصائص فيرو مغناطيسية وكهرو حديدية في الوقت نفسه ، بعض الأمثلة عن هذه المواد $PbTiO_3$ و $BiFeO_3$ وقد حظت المواد متعددة الخصائص الحديدية باهتمام كبير في الآونة الأخيرة بسبب تطبيقاتها المحتملة والتي تشمل الأجهزة الالكترونية، أجهزة التخزين، أجهزة الاستشعار، محولات الطاقة، المحركات، خاصية تعدد الوظائف في المواد المتعددة الخصائص الحديدية ناتج عن التفاعل بين الاستقطاب الكهربائي والمجال المغناطيسي الذي أدى الى نشوء أهم خصائص هذه المواد والتي تسمى بالتأثير الكهرومغناطيسي ، يفتح هذا الارتباط بين الاستقطاب والمغطة في هذه المواد الى إمكانية دراسة الخصائص المغناطيسية في مجال كهربائي والعكس.[20]

الجدول: يوضح خواص بعض مركبات البيروفسكايت والتطبيقات الممكنة لها.

التطبيقات	الخاصية الفيزيائية	المركب
أمواج الميكروويف	عازل	$CaTiO_3$
ذاكرة الكمبيوتر (RAM)	فيروكهربائي	$BaTiO_3$
المجسمات	بيزو كهربائي (كهروضغطي)	$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ $(Bi,Na)TiO_3$
أشباه النواقل	تبه ناقل	$Ba_{1-x}La_xTiO_3$
كواشف الإشارات الكهرومغناطيسية	ناقلية فائقة	$Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_{3-x}$
نشر الغاز في الأغشية	ناقلية مختلطة (الكثرونية و أيونية)	$(Ln, Sr) CaO_{3-x}$
إلكترونيات خلية الوقود الصلب	ناقل أيوني	$BaInO_{2.5}$
رأس المحرك لقارئ الأقراص المضغوطة	مقاومة مغناطيسية كبيرة	$AMnO_{3-x}$

الجدول I 2: يوضح خواص بعض مركبات البيروفسكايت والتطبيقات الممكنة لها.

I. 6. البيروفسكايت والخلايا الشمسية

الخلايا الشمسية من الاختراعات المهمة التي ظهرت في الفترة الأخيرة ،حيث من خلالها يتمكن الانسان من توفير جل متطلباته واستخداماته اليومية للطاقة الكهربائية .والخلايا الشمسية عبارة عن جهاز كهروضوئي يتركب من مادة شبه موصلة تقوم بتحويل الضوء القادم من الشمس الى تيار كهربائي يمكن الاستفادة منه ، تعد الخلايا الشمسية القائمة على البيروفسكايت منافس قوي لباقي الخلايا الشمسية الأخرى لما تملكه هذه الخلايا من استقرار وكفاءة عالية ويمكن اعتبارها بأنها منافس قوي للسيليكون متعدد البلورات والذي مازال مهيمن على سوق الطاقة الكهروضوئية المتواجدة في الاسواق

يتميز البيروفسكايت بثابت عزل كبير وكفاءة عالية لامتصاص الشعاع الضوئي القادم من الشمس. تقع طبقة البيروفسكايت الماصة بين طبقتين احدهما تعمل على توصيل الالكترونات والأخرى تكون ناقلة للفجوات ويتم توصيلها بطبقة شفافة لكي تسمح بمرور الضوء. خلية البيروفسكايت صديقة للبيئة وتكلفة تصنيعها تكون أقل مما يؤدي الى استخدامها في الأسواق العالمية كبديل علمي وفعال للخلايا الشمسية.

- [1] M. Lebid (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃, mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [2] R. Arar (2018), Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF₃ (X=Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW, thèse de doctorat, université djillaliliabes, sidi bel abbes.
- [3] A. Sasani, (2021). First and second principles study of magnetic and multiferroic properties of rare-earth orthoferrites, thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique.
- [4] A. Wu, H. Shen, J. Xu, L. Jiang, L. Luo, S. Yuan, & H. Zhang (2011). Preparation and magnetic properties of RFeO₃ nanocrystalline powders. Journal of sol-gel science and technology, 59(1), 158-163.
- [5] A. Azzouz (2019), Etude des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites PrFeO₃ et PrMnO₃ et leur composé PrMn_{1-x}FexO₃, mémoire de master. Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen.
- [6] K. Bamzai, & M. Bhat (2014). Electrical and magnetic properties of some rare earth orthoferrites (RFeO₃ where R= Y, Ho, Er) systems. Integrated Ferroelectrics, 158(1), 108-122.
- [7] F. Stevens (2016), Coating of crystallized Yttrium Orthoferrite (o-YFeO₃) by wet deposition methods, thèse de doctorat, université de liège, Belgique.
- [8] M. Markova-Velichkova, T. Lazarova, V. Tumbalev, G. Ivanov, D. Kovacheva, P. Stefanov & A. Naydenov, (2013). Complete oxidation of hydrocarbons on YFeO₃ and LaFeO₃ catalysts. Chemical engineering journal, 231, 236-244.
- [9] V. Popkov, O. Almjasheva, A. Semenova, D. Kellerman, V. Nevedomskiy, & V. Gusarov (2017). Magnetic properties of YFeO₃ nanocrystals obtained by different soft-chemical methods. Journal of Materials Science: Materials in Electronics,

28(10), 7163-7170.

[10] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019

[11] M. Houari, Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019

[12] Y. Yuan, Z. Xiao, B. Yang, and J. Huang, "Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices," Journal of Materials chemistry A, vol. 2, pp. 6027-6041, 2014

[13] M. K. Jemli, Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay. Paris, 2016

[14] S. Amel, Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO₆, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2017

[15] A. Benaicha, synthèse et propriétés des oxydes lafe_{1-x}cuxo₃, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2018

[16] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, Phys. Rev. B, 68 (2003) 144431

[17] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967)

[18] كتاب الفيزياء 3 للتعليم الثانوي- نظام المسارات وزارة التعليم المملكة العربية السعودية 2023

[19] الفيزياء للصف السادس العلمي مديرية العامة للمناهج وزارة التربية جمهورية العراق الطبعة التاسعة 2023

[20] A. Khiat (2020), Étude et réalisation de structure pérovskite non stœchiométrique PbTiO_{3-δ} pour des applications ferroélectriques, thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran.

الفصل الثاني: نظرية
دالية الكثافة

1.II. مقدمة

تيردلا يونلاو نورتكلاإا تمظناً صئاصء عيمء باسد؁ أدبملا ثيد نم اننكميد ةداملا ةسارد ديرد امدنع داوملا صئاصء عيمء نأب فارءعلاا يءأد اءه عم .مكلا اكيناكيم روطء ذنم اءيد افورعم اءه ناك .ءلاعافءملا .مكلا اكيناكيم ةصاخلا ءلكشملا هءل ء ءبسانم ءيباسء ءاودأ ءطساوب اءءسارد نكميل قلاأى ءء ابيرقت .

ءكن المشكلا النظرية الأساسية لفيزياء الحالة الصلبة في فهم التنظيم الداخلي لهذه الجسيمات في أصل خصائصها؁ لكن الإلكترونات والنوى التي تشكل المواد تشكل نظاما شديد التفاعل للعديد من الأجسام وهذا يجعل حل معادلة شرودينغر صعبا للغاية؁ وكما ذكر ديراك (في عام 1929) أن التقدم يعتمد على تطوير تقنيات تقريبية دقيقة بما فيه الكفاية. وبالتالي تطور نظرية الكثافة الوظيفية (*DFT*). لوصف مادة من الضروري معرفة خصائصه (الإلكترونية؁ الهيكلية؁ البصرية؁ إلخ) وهذا يعني معرفة التفاعلات بين الإلكترونات والأيونات التي تتكون منها. أثبتت الميكانيكا الكلاسيكية أنها غير كافية وكان لا بد من استدعاء ميكانيكا الكم؁ وكان أساسها حل معادلة شرودينغر [1].

في هذا الفصل؁ سنناقش المستويات المختلفة للتقريبات اللازمة لحل معادلة شرودينغر لنظام معقد. يتكون التقريب الكاظم للحرارة (كمستوى أول من التقريب) من فصل الحركات النووية والإلكترونية. ثم ننتقل إلى المستوى الثاني من التقريب نعرض طريقتين Hartree-Fock و *DFT*؁ يتم الكشف عن تقريب Hartree-Fock من خلال تحليل وظيفة الموجة متعددة الإلكترونات إلى منتج لوظائف الدوران المداري أحادي الإلكترون؁ و *DFT* حيث الطاقة الكلية للحالة الأرضية هي وظيفة فريدة لكثافة الإلكترون $\rho(\vec{r})$.

تسعى حسابات Ab-initio إلى التنبؤ بخصائص المواد؁ من خلال حل معادلات ميكانيكا الكم؁ دون استخدام متغيرات قابلة للضبط. نقطة البداية لجميع تطورات هذه الأساليب هي معادلة شرودينغر.

2.II. معادلة شرودينغر للبلورة

تعتبر معادلة شرودينغر [2].منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للمواد حيث تصف الحالة المستقرة للجسيمات (الإلكترونات والايونية) بواسطة المعادلة التالية:

$$H \psi = E \psi \quad (1.II)$$

حيث :

H : يمثل الهاميلتون . ✓

ψ : دالة الموجة هي دالة لجميع الإحداثيات النووية والإلكترونية . ✓

E : طاقة النظام . ✓

الهاميلتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل بينهما، وبعض حالات طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، في غياب الحقل الخارجي يكتب الهاميلتونيان بالشكل التالي:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2.II)$$

حيث:

T_N : هي الطاقة الحركية للنواة

$$T_N = \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad (3.II)$$

T_e : هي الطاقة الحركية للإلكترون

$$T_e = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (4.II)$$

V_{eN} : هي طاقة التفاعل بين الإلكترونات والنواة :

$$V_{eN} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Zn_e^2}{|r_i - R_A|} \quad (5.II)$$

V_{ee} : هي طاقة تفاعل الإلكترونات.

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_i - R_j|} \quad (6.II)$$

V_{NN} : هي طاقة التفاعل للنواة

$$V_{NN} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad (7.II)$$

أما:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (8.II)$$

e : شحنة الإلكترون .

m_e : كتلة الإلكترون .

M_n : كتلة النواة .

$Z_i e$: شحنة النواة .

$Z_i Z_j$: الأعداد الذرية للنوية i , j على التوالي

تكون معادلة شرودينغر مستقلة عن الزمن وتعطى بالعلاقة التالية

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

بحيث تمثل ψ دالة الموجة وتتعلق بكل مواقع الجسيمات (الكترونات + أنوية) ، E تمثل القيمة الذاتية الموافقة . معادلة شرودينغر لـ N ذرة تحتوي على $N(Z + 1)$ متغير، أي أن المعادلة ذات عدد كبير من المجاهيل، الأمر الذي يجعلها مستحيلة الحل، ومن أجل تبسيطها وتسهيل حلها وضعت عدة تقريبات نذكر منها .

II. 3. تقريب بورن أوبنهايمر

يعتمد تقريب بورن-أوبنهايمر على الاختلاف الكبير في الكتلة بين الكترونات والنواة. حيث كتلة النواة أكبر بكثير من كتلة الكترونات ، وسرعة الكترونات أكبر من سرعة النواة، وبهذا يهمل اهتزاز النواة ، ويعتبرها ساكنة [3].

$$(T_N = 0, V_{N-N} = cte)$$

أي يصبح الهاملتونيان الكلي بالصيغة التالية

$$H_e = T_e + V_{e-e} + \quad (10.II)$$

$$V_{e-n}$$

ويسمى He : بهاملتونيان الكترونات .

إذن معادلة شرودينغر للكترونات:

$$H_e \psi_e(r, R) = [T_e + V_{e-e} + V_{e-N}] \psi_e(r, R) \quad (11.II)$$

في هذا التقريب، فإنه لا يمكن حل معادلة شرودينغر بسبب تعقيد تفاعل الكترون-الكترون لذلك نستخدم تقريب اخر يسمى تقريب هارترى فوك .

II.4. تقريب هارترى (1928)

تجربنا صعوبة وصف الإلكترونات المتفاعلة على استخدام التقريب لحل هذه المسألة. في عام 1928، كان هارترى [4] أول من اقترح تقريبا يعتمد على مفهوم الإلكترونات المستقلة. مع أخذ هذا التقريب في الاعتبار، يصبح نظام n-electron مجموعة من الإلكترونات المستقلة الغير مترابطة والغير مغزلية، كل منها يتحرك في المجال المتوسط الذي أنشأته النوى والإلكترونات الأخرى في النظام.

نتيجة لذلك، يتم تقليل دالة ψ موجة الإلكترون n إلى حاصل ضرب وظائف موجة ψ_i أحادية الإلكترون:

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (12.II)$$

في هذا النموذج المبسط، يتم التعامل مع إلكترون وحيد .

تصبح طاقة النظام عبارة عن مجموع طاقات جميع الالكترونات بالشكل التالي:

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (13.II)$$

يكتب الهاميلتونيان للجملة بالشكل التالي

$$H = \sum_i H_i \quad (14.II)$$

يكتب هاميلتون الالكترون i بالشكل التالي

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2Me} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (15.II)$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2Me} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \left(\frac{Ke^2}{|r_i - R_j|} \right) - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} \alpha e^2}{|r_i - R_{\alpha}|}$$

$U_i(r_i)$: الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية α

$V_i(r_i)$: الكمون الفعال لهارترى .

تكتب معاداة هارترى ذات الإلكترون الواحد كالتالي:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2Me} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right) \Psi(r_i) = E_i \Psi(r_i) \quad (16.II)$$

1.4.II. تقريب هارترى فوك

تقريب هارترى- فوك هو امتداد لتقريب هارترى، في عام 1930 قام العالم فوك [5]. بتحسين هذا التقريب حيث بين أن الدالة الموجبة لهارترى لا تحترم مبدأ الاستبعاد لبولي ولتجاوز هذا التقصير قام فوك بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات بحيث يوجد N_i احتمال لوضع n الكترون على N موضع .
تقريب فوك تم تقديمه ليأخذ في الاعتبار سبين الالكترونات لحل معادلة شرودينغر، وبالتالي يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلاتر [6].

$$\psi(r_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \psi_n(r_n) \end{pmatrix} \quad (17.II)$$

أين $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ هو عامل التعامد.

يهمل تقريب هارترى- فوك تفاعلا كميًا وهو طاقة الارتباطات بين الالكترونات ذات السبين المتعاكسة، ومن بين الصعوبات لحساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة، لذلك وجدت طريقة جديدة وهي نظرية دالية الكثافة.

5.II. نظرية دالية الكثافة الوظيفية (DFT)

نظرية دالية الكثافة هي أهم الطرق المستعملة في الفيزياء، التي تحدد الطاقة الكلية للنظام والكثافة الالكترونية للمدارات يعود أصل نظرية دالية الكثافة الى النموذج الذي طوره توماس -فيرمي سنة 1927
لم يتم تأسيس النظرية حتى سنة 1964 حيث قام العالمان هوهنبارغ وكوهن -شام بوضع القاعدة الأساسية للنظرية. يتم تلخيص التطورات التي شهدتها نظرية دالية الكثافة فيمايلي:

1.5. II. تقريب توماس -فيرمي

تعود أصول نظرية الكثافة الوظيفية إلى نموذج توماس [7]. فيرمي [8]. بعد فترة وجيزة من صياغة قوانين ميكانيكا الكم حاول توماس وفيرمي (1927) بالفعل التعبير عن الطاقة الكلية كدالة للكثافة. استخدموا التعبير المحلي للطاقة الحركية وطاقة التبادل والارتباط لغاز الالكترونات المتجانسة لبناء نفس الكميات للنظام غير المتجانس على النحو التالي:

$$E_\alpha = \int E_\alpha [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (18.II)$$

حيث $E_\alpha[\rho(\vec{r})]$ هي كثافة الطاقة المقابلة للجزء α للغاز المتجانس للالكترونات، تعتمد هذه الطريقة على نموذج إحصائي لتقريب توزيع الالكترونات حول الذرة. كان الأساس الرياضي المستخدم هو افتراض أن الالكترونات موزعة بشكل موحد في فضاء الطور، وفي كل حجم يوجد $V = L^3$ عدد ثابت من الالكترونات N ونفترض أن

الإلكترونات في كل خلية هي فرميونات مستقلة عند درجة حرارة 0.

لكل عنصر حجم $d^3\vec{r}$ ، من الممكن ملء كرة بمساحة حركة تصل إلى نصف قطر فيرمي R_f :

$$V = \frac{4}{3}\pi R_f^3(r) \quad (19.II)$$

يعطي عدد الإلكترونات في الإحداثيات المكانية في فضاء الطور هذا

$$n(r) = \frac{8}{3L^3}\pi R_f^3(r) \quad (20.II)$$

بناء على توزيع Fermi-Dirac الذي يعطي كثافة الشحنة بالشكل التالي

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (21.II)$$

مع E_f هو طاقة فيرمي. من ناحية أخرى، يتم إعطاء الطاقة الحركية للغاز المتجانس بالصيغة التالية

$$T = \frac{3}{5}\rho E_f \quad (22.II)$$

هذا يعني أن كثافة طاقة الحركة تعطى على النحو التالي

$$E(\rho) = \frac{3}{2} \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{3}{2}} \rho^{\frac{3}{2}} \quad (23.II)$$

لذلك تكتب طاقة الحركة على النحو التالي

$$T_{TF} = C_{\hbar} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (24.II)$$

ي أن النظام غير المتجانس يعتبر محليا نظاما متجانسا، وهذا هو نفس التقريب المستخدم في نظرية الكثافة

الوظيفية (DFT). ومع ذلك تكمن نقطة الضعف في هذا النهج في التعبير عن الطاقة الحركية في حالة عدم

وجود مدار ولا تسمح لها بتحقيق دقة مرضية.

بعد ذلك بقليل، اقترح ديراك أن تؤخذ تأثيرات التبادل في الاعتبار من خلال دمج مصطلح يتوافق مع كثافة طاقة

التبادل في غاز متجانس من الإلكترونات. كل هذه التقديرات التقريبية ساهمت سابقا في تطوير نظرية الكثافة

الوظيفية.

2.5.II. نظريات هوهنبارغ-كوهن

البداية الحقيقية لوضع القاعدة الأساسية لدالية الكثافة كانت في الفترة بين 1964-1965 وأصبحت هذه النظرية

قابلة للتطبيق على نظام من الجسيمات المتفاعلة حيث قدم العالمان هوهنبارغ-كوهن [9]. النظريتين التاليتين

1.2.5.II لنظرية الأولى لهوهنبارغ-كوهن

الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الانوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات

أي أن جميع خصائص النظام يمكن معرفتها اذا عرفت الكثافة الإلكترونية.

$$E = E(\rho)$$

$E(\rho)$: يمثل دالية الطاقة

$$E(\rho) = \quad (25.II)$$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

حيث:

$$F_{H.K}(\rho) = \quad (26.II)$$

$$\langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

باستخدام تقريب هارترى نجد

$$E(\rho) = F_{H.K}(\rho) + \quad (27.II)$$

$$\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

$F_{H.K}(\rho)$: دالة هوهنبارغ-كوهن للكثافة الالكترونية.

2.2.5.II. النظرية الثانية لهوهنبارغ-كوهن

$$\frac{\partial E(\psi)}{\partial \psi} = 0 \quad (28.II)$$

النظرية الثانية لهوهنبارغ-كوهن هي مبدأ متغير مشابه للمبدأ المقترح أصلا في نهج هارترى-فوك لدالة الموجية، ولكن هذه المرة تنطبق على كثافة الإلكترون الوظيفية

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \Big|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (29.II)$$

أين $\rho_0(\vec{r})$ هي الكثافة الإلكترونية الدقيقة للحالة الأرضية للنظام.

هوهنبارغ-كوهن برهنا أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الالكترونية الأساسية

$$E(\rho_0) = \quad (30.II)$$

$$\text{Min } E(\rho)$$

تعطى عبارة تابع الطاقة الكلية بالشكل التالي

$$E[\rho(r)] = F_{H.K}[\rho(R)] + \quad (31.II)$$

$$\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

V_{ext} : تمثل الكمون الخارجي المؤثر على الجسيمات.

التابع الكلي لهوهنبارغ-كوهن يعطى بالعلاقة

$$F_{H.K}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + Ve - e[\rho(r)] \quad (32.II)$$

$T[\rho(r)]$: الطاقة الحركية للنظام الالكتروني

هذه النظرية تؤكد وجود دالية الكثافة بدلالة طاقة النظام لكن بقي المشكل بدون حل، لذا من الضروري استخدام تقريبات أخرى.

II. 6. نظرية كوهن-شام

في سنة 1965 وضع العالمان كوهن وشام عبارة كثافة الإلكترونات على شكل مجموع لكثافة الجسيمات واستخدام مبدأ التغيرات [10]. من أجل الحصول على طاقة الحالة الأساسية.

بتطبيق نظرية كوهن-شام نكتب عبارة $F(\rho)$ بالشكل التالي

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (33.II)$$

$T[\rho(r)]$: الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات.

$E_H[\rho(r)]$: طاقة التفاعل لهاتري الكترون- الكترون.

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (34.II)$$

$E_H[\rho(r)]$: تابع طاقة تبادل-ارتباط

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (35.II)$$

تكتب معادلة كوهن-شام بالشكل التالي

$$H\Psi_i(r) = \left[\frac{-\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_0 \Psi_i(r) \quad (36.II)$$

يعطى الكمون الفعال بالعلاقة

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H + V_{xc}(r) \quad (37.II)$$

$V_{ext}(r)$: يمثل كمون الانوية

V_H : يمثل كمون هاتري

$V_{xc}(r)$: يمثل كمون تبادل – ارتباط

$$V_{xc}(r) = V_x + V_c = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (38.II)$$

حيث: V_x و V_c يمثل كمون تبادل وارتباط الإلكترونات على الترتيب.

II. 7. حلول معادلات كوهن-شام

تعتمد طرق حساب بنية عصابات الطاقة على نظرية الكثافة وتترتب حسب استخداماتها للكثافة والكمون

ومدارات كوهن شام [11]. حيث تعطى دالة الموجة الأساسية بالعلاقة: $\Psi_i(r) = \sum C_{ia} \Phi_a(r)$

C_{ia} : يمثل معاملات النشر لدالة الموجة.

$\phi_a(r)$: يمثل المعادلة الأساسية

حلول معادلة كوهن-شام تعطى بالعلاقة التالية

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = S \quad (39.II)$$

H: هاميلتونيان كوهن-شام

S: مصفوفة التغطية

حل معادلة كوهن-شام باستخدام حلقة تكرارية موضحة في الشكل (1.I)، وذلك من أجل النقاط العالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى

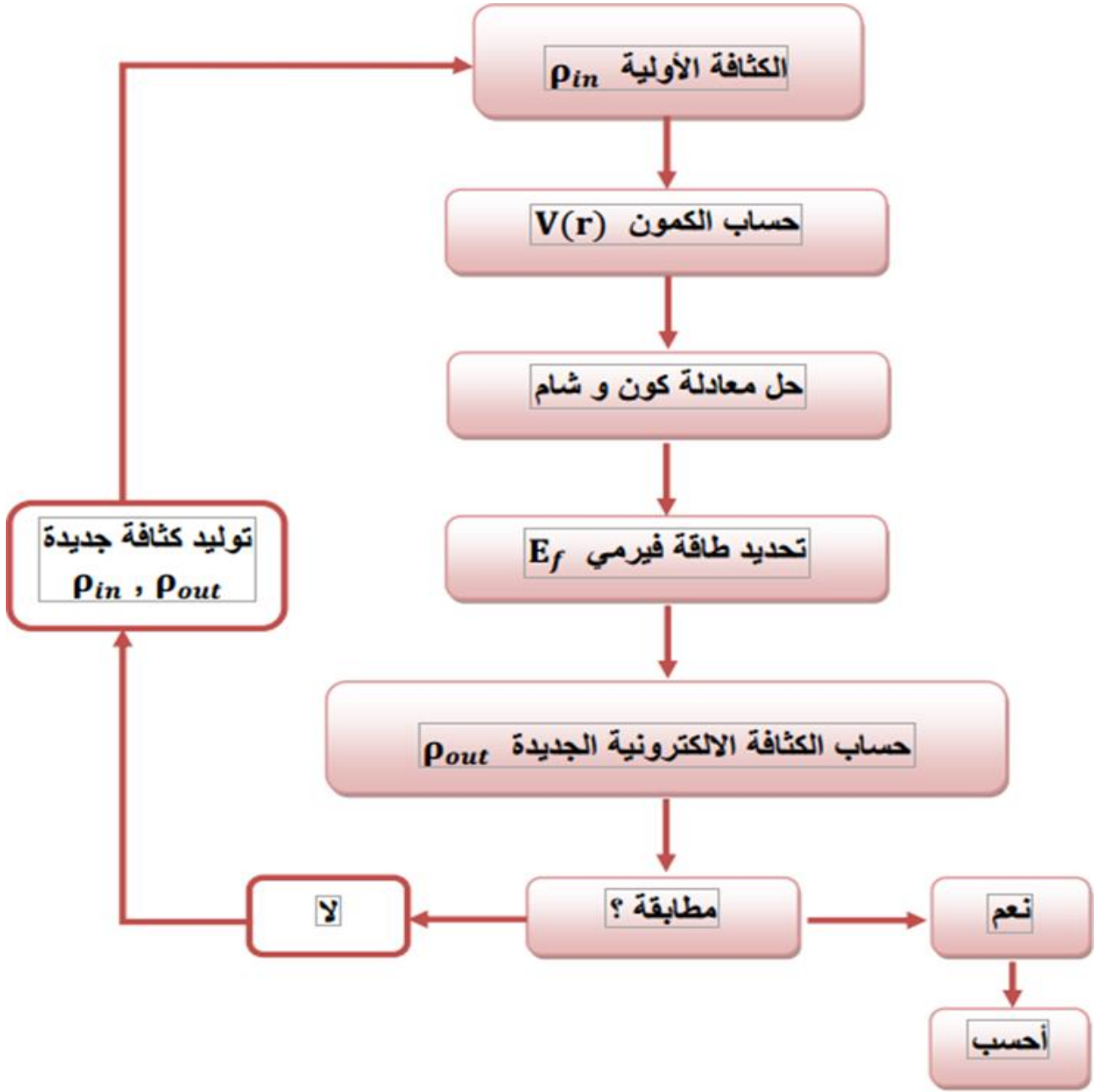
لتبسيط الحساب بحيث ندخل الكثافة الابتدائية ρ_{in} للتكرار الأول ثم نحل معادلة كوهن-شام في هذه المرحلة يتم حساب الكثافة الجديدة ρ_{out} ، اذا تغيرت الكثافة نرجع للخطوة الأولى ونقوم بالمزج بين الكثافتين بالطريقة التالية

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^i \rho_{out}^i \quad (40.II)$$

i: معامل التكرار

α : معامل المزج

وتستمر الحلقة التكرارية حتى نحصل على التقارب المطلوب



الشكل II. 1: مخطط للعملية الدورية لحل معادلة كوهن شام.

8.II. تقريب كثافة الموضع (LDA)

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الالكترونات اللامتجانس [12]. باعتباره موضعيا متجانس بحيث تعطى طاقة تبادل -ارتباط في هذا التقريب بالعلاقة

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int [\rho(r)]\epsilon_{xc}(r)d^3 \quad (41.II)$$

ويمكن تقسيم المقدار $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ الى مساهمة في التبادل ومساهمة في الارتباط

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (42.II)$$

حيث $[\rho(r)]$ هي طاقة تبادل-ارتباط الجسم في غاز الالكترونات المتجانس له كثافة الكترونية $\rho(r)$ ، تعطى مساهمة التبادل بواسطة معادلة ديراك [12]. للغاز المتجانس .

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (43.II)$$

9. II. تقريب التدرج المعمم (GGA)

تقريب التدرج المعمم هو تعديل لتقريب الكثافة الموضوعية (LDA)، حيث يتجاوزه في الدقة ويأخذ في اعتباره تغيرات الكثافة (r) عبر تدرج الكثافة الالكترونية $\nabla\rho(r)$ [13]. تكتب عبارة الطاقة تبادل-ارتباط بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r = \quad (44.II)$$

$$\int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r$$

f : عامل تحسين يعتمد أساسا على GGA المستعملة

10. II. تقريب mBJ

قدم التقريب المعدل من طرف Becke و Johnson (BJ) صياغة جديدة لكمون التبادل-ارتباط [14] نموذجا جديدا يسهم في تحسين دقة فجوة الطاقة، خاصة في سياق وظائف التبادل والارتباط الامكانية LDA والتي تعتمد على الكثافة الالكترونية اللامكانية ووظائف الكثافة العامة GGA التي تعتمد على التدرج الكثافي ويمكن صياغتها على النحو التالي:

$$V_{X,\sigma}^{BJ}(r) = V_{X,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (45.II)$$

حيث تشير:

$\rho_{\sigma}(r)$ تعبر عن كثافة الإلكترون

$t_{\sigma}(r)$ تمثل كثافة الحركة.

σ : هو السبين يستخدم كرمز للإشارة إلى الحالة الكمالية أو التكافؤ الإلكتروني للإلكترونات في النظام بصورة أخرى أجرى Blaha وفريق البحث Balaha et al تعديلا مهما على نموذج حساب كمون التبادل والارتباط، والذي يعتبر تحقيق نتائج اقرب الى النتائج التجريبية لخصائص اشباه الموصلات من خلال تقنيات

GGA او LDA

يتم توجيه اهتمام خاص إلى الكمون الجديد المعروف باسم mBJ، الذي يعطي بواسطة عبارة رياضية خاصة التالية:

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (46.II)$$

ووفقا لهذا النموذج تعطى عبارة كثافة الالكترونات بالعبارة

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

وكثافة الطاقة الحركية بالعبارة

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$$

11.II. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا

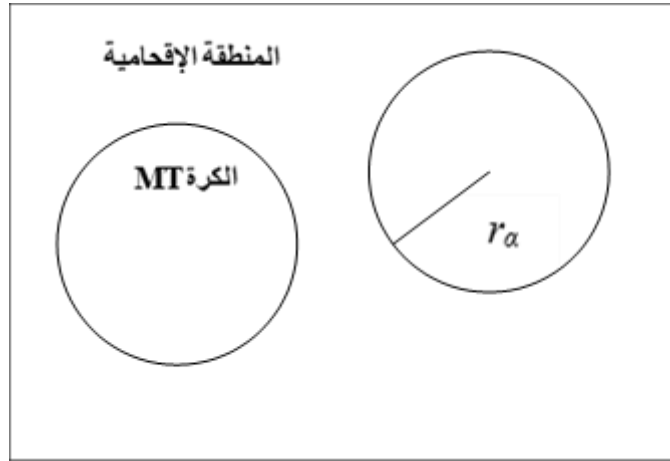
11.11. II. طريقة APW

نشر سلتر في سنة 1937م [15]. طريقة الموجة المستوية المتزايدة، بعد ذلك عرض أندرسون. طريقة الأمواج المتزايدة خطيا، والكمون الكامل FP-LAPW وهذه الطريقة هي تحسين لطريقة APW.

واكتابة دالة الموجة للالكترونات أخذ سلتر شكل دال

ة الالكترونات الخاصة بكمون M.T أو مايسمى كمون خلية النحل، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات الى منطقتين

كمون M.T.



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

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

أين:

Ω : يمثل حجم الخلية الموحدة.

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

C_G : معاملات النشر

حلول معادلة شرودينغر تكون:

أولاً: حلول شعاعية داخل الكرة M.T

ثانياً : موجة مستوية في المنطقة الاقحامية

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (48.II)$$

الدالة الشعاعية المعروفة في العلاقة السابقة تكون معامدة لكل الحالات الذاتية ، تنتهي شروط التعامد عند حدود

كرة M.T من أجل الدوال الشعاعية U_1 و U_2 الموافقة للقيم الذاتية E_1 و E_2 تصبح معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (49.II)$$

ولضمان استمرارية $\phi(r)$ الدالة على سطح الكرة M.T تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات الخاصة C_G

بالامواج المستوية في المنطقة الاقحامية، المعاملات الطاقوية E_l تسمى معاملات التغاير.

في الطريقة APW بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_l)} \sum_G C_G j_l (|K + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (50.II)$$

الدوال الذاتية المعروفة بـ: G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة M.T وبالتالي نتحصل على دالة

أساسية APWs

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

الطاقة الموافقة للمعامل G

II .11 .2 .طريقة الأمواج المتزايدة خطيا FP-LAPW

في طريقة الأمواج المتزايدة خطيا FP-LAPW الدالة الأساسية داخل كرة M.T تكون على شكل ترتيبات

خطية للدالة الشعاعية $U_l(r) Y_{lm}(r)$ وتمتاز بالشتقاق بالنسبة للطاقة U_l ، تعرف مثل دالة الطريقة

APW والدلة تخضع للشروط التالي

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l(r) \quad (51.II)$$

في الحالة اللانسيبية الدوال مضمونة الاستمرار على سطح كرة M.T أي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T) اذن دالة الموجة المستوية (LAPWs) تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW

أين المعاملات الموافقة للدالة لها نفس طبيعة المعاملات الدوال LAPWs تكون الموجة الوحيدة في المنطقة الاقحامية مثل حالة الطريقة APW داخل كرة M.T الدوال LPWs أفضل من الدوال APWs طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة M.T

II.12. برنامج Wien2K

يعتمد هذا البرنامج بشكل أساسي على نظرية دالية الكثافة ويستخدم في الحساب طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا LAPW وهي من أحسن الطرق الحسابية لحساب عصابات الطاقة، ويعمل تحت نظام لينكس. يتكون من مجموعة برامج مستقلة لاجراء الحسابات التي تخص البنية الالكترونية والعديد من الخصائص الأخرى للمادة الصلبة باستخدام نظرية الكثافة التابعة DHT.

II.12.1. مميزاته

يتم العمل على هذا البرنامج بإدخال معاملات البنية البلورية ومواقع الذرات في البلورة ونوعها، ثم نقوم بتحديد بعض الاختبارات على طريقة الحساب كمشبه الكمون المستعمل ودقة الحساب ن، نشغل دورة SCF ونباشر في حساب الخصائص البنيوية والالكترونية للمادة

- يمكن إضافة برامج مرفقة كبرنامج XCeysDen الذي يسمح بمشاهدة ثلاثية الابعاد لبنية المادة والكثافة الالكترونية وغيرها.

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

- برنامج WIEN2K يحسب مجموعة من خصائص المواد نذكر منها:

- عصابات الطاقة، كثافة الحالة ومساحات فيرمي
- كثافة الالكترين، كثافة السبين ومعامل البنية للأشعة X
- الطاقة الكلية، القوى الذرية، هندسيات التوازن، الخصائص البنيوية.
- تدرج الحقل الكهربائي، الخصائص الكهربائية
- استقطاب السبين تزواج سبين المدار.
- طيف اصدار وامتصاص أشعة X.

II. 12. 2. خوارزمية برنامج WIEN2K

يعرض أشكال تخطيطية، اول خطوة له في الحساب هي استخدام سلسلة من البرامج الصغيرة المساعدة على ادخال البرامج الرئيسية، ويبدأ بدليل فرعي يسمح بتحديد ملف الادخال cas.struct كما أنه يدير البرامج الفرعية بواسطة init-lapw .

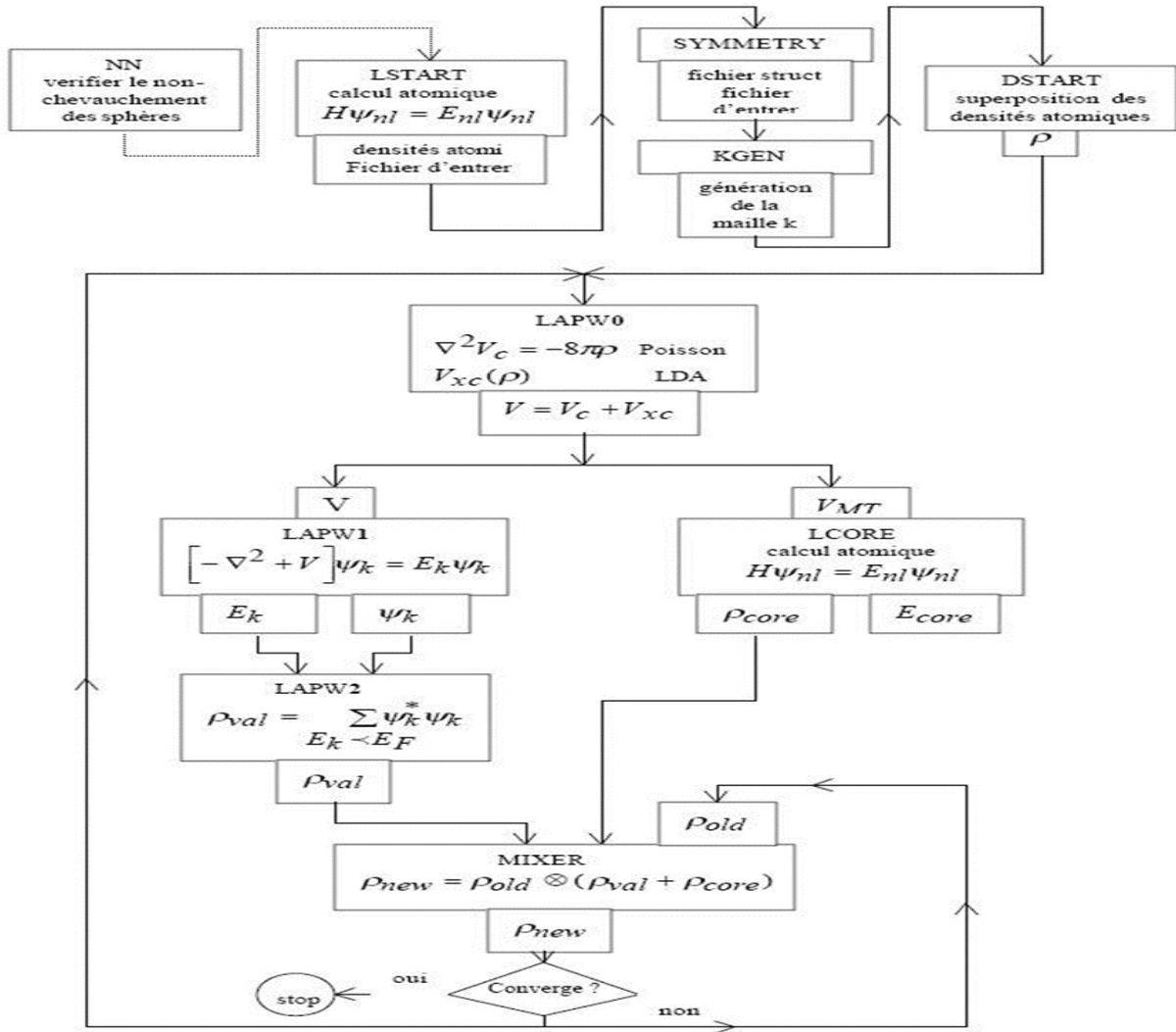
NN: يحدد هذا البرنامج المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطاب الذرات وهو يستعمل ملف البنية Case.struct .

- LSTART يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية وبحسب الفرق في طاقة المدارات وبالتالي بحسب بنية عصابات الطاقة.
- SYMMETRY يولد عمليات التناظر في الجملة ، بحسب المجموعة النقطية للموقع الخاص بالذرات، يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضوعي .
- KGFN يسمح بإدخال النقاط K في منطقة بريلوان الأولى (Z.B) ويحدد العناصر داخل منطقة بريلوان الأولى
- DSTART يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من LSTART .
- ويقوم بتهيئة الحساب وانشاء حلقة تكون منسقة ذاتيا لscf ثم يبدأ الحساب مع التكرار الى غاية الوصول الى التقريب المطلوب. يتم استدعاؤها بواسطة run-lapw وهي منسقة في الخطوات التالية:

- LAPWO هذا البرنامج يقوم بحساب الكمونات الكلية Vtot كطاقة كلوم ، وطاقة الارتباط Vc باستخدام الكثافة الاجمالية للالكترونون كمدخل. فانه ينتج الجزء الكروي case.vsp والجزء الغير كروي case.vns من خلال أنظمة الاستقطاب البيئية والكثافة السبينية case.clmup و case.clmdn تؤدي الى اثنين من ازواج الطاقة وهي كالتالي : case.vspup ، case.vnsup ، case.vspdn ، case.vnsdn . يتم حساب طاقة كولوم من نشر فوري لمتعدد الأقطاب بالاستفادة من التقسيم الموقعي لخلية الوحدة والتمثيل المزدوج لكثافة الشحن، أولا نحسب متعدد الأقطاب داخل المجال (Q-sp) ، سلسلة فوري لشحن تمثل أيضا الكثافة الجزئية . تحسب كثافة الموجة داخل كل مجال (Q-pw) عن طريق طرح (Q-pw) و (Q-sp) ، نحصل على نسبة متعدد الأقطاب Q وبالتالي يتم انشاء سلسلة موجة مستوية جديدة.

- LAPW1 هو برنامج يقوم بحساب مصفوفة التداخل والهاملتون والمتجهات الذاتية والقيم الذاتية (هذه المخرجات تكون محفوظة في (Cas.Vacteur). والمجموعات الأساسية يمكن أن تكون مختلطة لتحقيق فعالية قصوى. يتم تنفيذ عملية حسابية لكل طاقة من خلال تغيير بنية التماثل

- الخارجي ، حيث الهاملتون وعناصر مصفوفة التداخل هي اعداد مركبة كما يجب ان يكون تشغيل LAPW1 في اتصال مع LAPW2 ، حيث أن طريقة التقطير هي أكثر استهلاكاً للوقت .
- LAPW2 يستخدم ملف case.vector لحساب طاقة فيرمي وزيادة كثافة الكترونات التكافؤ نتيجة لكثافة الكترونات داخل كل ذرة (الممثلة بواسطة التوافقية الكروية) وضمن المجال البيني (الممثلة بسلسلة فوري) .
 - LCORE يولد الحالات الأساسية للبنية النسبية والغير نسبية للطاقة ، ومن خلال الجزء الكروي للطاقة يعطي القيم الذاتية المركزية . ملف case.clmcor الذي يوافق الكثافة المركزية مع كثافة التناظر الأساسية ومساهمة القوى الأساسية للذرات
 - MIXER في هذا البرنامج تضاف كثافة الكترونات (المركزية ، شبه مركزية ، تكافؤ الحالات) من أجل انتاج الاجمالية كما يقوم بمزج الكثافة الجديدة مع كثافة المدخلات من أجل تحقيق استقرار تكرار SCF . [16].



الشكل II - 2 : بنية برنامج Wien2K

قائمة مراجع الفصل الثاني:

- [1] K. Deramchi (2012), Etude théorique des facteurs électronique contrôlant la structure et la réactivité chimique de complexes organométallique, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Alger.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84, 87 ,457.(1927)
- [3] R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89.(1928) .
- [4] V. Fock, Z. Physik, 61, 126.(1930) .
- [5] J.C.Slater,phys, Atomic shielding constants, Rev. 35,210.(1930) .
- [6] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542.(1927) .
- [7] E. Fermi. Z. Phys.48. 73.(1928) .
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864.(1964) .
- [9] D.J. singh, plane waves, pseudo-potentials, and lapw method, Kluwer academic publisher, boston.(1994),
- [10] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW- methods: a stepbystep introduction BelguimAugust 6.(2004) ,
- [11] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos.Soc. 26,376.(1930).
- [12] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys.Rev. B23,5048.(1981).
- [13] S.H. vosko, l. wilk, and m. nusair, can.j.phys.58,1200.(1980).
- [14] M. Valant, T. Kolodiazhnyi, I. Arčon, F. Aguesse, A.-K. Axelsson, N.M. Alford, The Origin of Magnetism in Mn-Doped SrTiO₃, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 2114–2122.
- [15] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21.54691980) .
- [16] بري السعدي ، شهادة دكتوراه ، جامعة سطيف 2003 .

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

III.1. المقدمة

الهدف من عملنا هو دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والضوئية لمركبات البروفسكايت المكعبة. المركبين الذين تناولنا هما :



حيث:

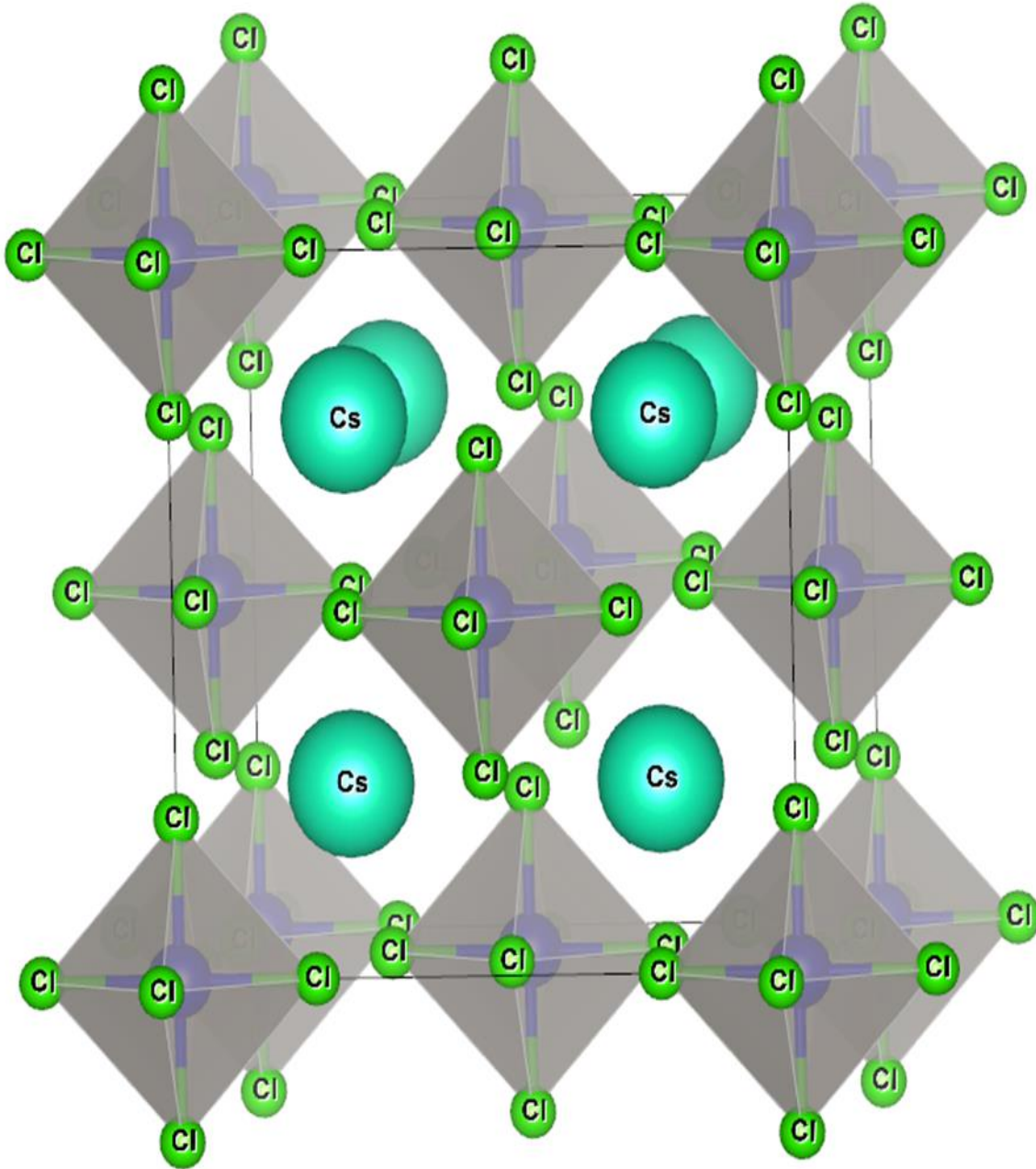
يتبلور هذا المركبان في هيكل مكعب ينتمي الى المجموعة الفضائية $fmm\bar{3}$ (رقم 225). هذه المجموعة الفضائية هي مجموعة متمركزة الوجه وهي نوع من البنية المكعبة المتناظرة تعتبر هذه البنية من نوع البيروفسكايت المزدوج.

المركب CS_2PbCl_6 المعروف بكلوريد السيزيوم والرصاص يتبلور في بنية مكعبة. في هذه البنية تكون مواقع الذرات فيه كالتالي:

ذرات السيزيوم عند الاحداثيات $(1/4, 1/4, 1/4)$ ، ذرات الرصاص عند الاحداثيات $(0, 0, 0)$ ، ذرات الكلور عند الاحداثيات $(1/4, 0, 0)$. في هذه البنية تحاط كل ذرة رصاص بست ذرات كلور بينما ذرة السيزيوم تملأ الفراغات في البنية البلورية.

المركب CS_2PtCl_6 المعروف باسم هيكلوروبلاتينات السيزيوم، يتبلور في بنية بلورية مكعبة في هذه البنية تكون مواقع الذرات كالتالي :

ذرات السيزيوم عند الاحداثيات $(1/4, 1/4, 1/4)$ ، ذرات الرصاص عند الاحداثيات $(0, 0, 0)$ ، ذرات الكلور عند الاحداثيات $(1/4, 0, 0)$. في هذه البنية تحاط ذرات البلاتين بست ذرات كلور بينما ذرة السيزيوم تملأ الفراغات في البنية البلورية.



الشكل 1.III: التمثيل التخطيطي للبيروفسكايت Cs_2XCl_6 (X=Pb,pt)

التوزيع الالكتروني لبنية البروفسكايت

عنصر السيزيوم $Z(Cs) = 55$:CS

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$

عنصر الرصاص: $pb: [xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$

عنصر الكلور: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

عنصر البلاتين: $pt: [xe]4f^{14}5d^96s^2$

2.III. تفاصيل الحساب

لدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية استخدمنا طريقة الموجة المتزايدة والكمون الكامل (FP-LAPW) [1-6] والمدمجة في برنامج Wien2k[7] وتم اجراء هذه الحسابات في اطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT حيث أنه لحساب كمون تبادل-ارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم GGA [8].
تم اختيار أنصاف أقطار كرة MT لكل ذرة من ذرات المركبين:

الخطوة الأولى هي تحديد قيم المعاملات $(R_{max}, R_{mt}, K_{point})$ في طريقة FP-LAPW

لكل عملية حسابية نحدد المعاملات التالية:

- اختيار قيمة R_{mt} (نصف قطر كرة MT) لذرات Pt، Cl، Pb، CS
- معامل R_{max} يعطى بالعلاقة التالية:

$$RK_{max} = R_{MT} * \quad (1.III)$$

K_{max}

- R_{MT} : أصغر قطر للكرة MT
- K_{max} : الشعاع النظامي للموجة المستوية.
- K_{point} : عدد النقاط في منطقة بريلووان الأولى.

	$R_{MTx}K_{max}$	$R_{MT}(Cs)$	$R_{MT}(X)$	$R_{MT}(Cl)$	k-point
CS_2PbCl_6	9	2.50	2.04	1.85	1000
CS_2PtCl_6	9	2.50	2.50	2.16	1000

الجدول III 1. قيم $R_{MTx}K_{max}$ و R_{MT} لكل مكون ونقطة k لـ CS_2XCl_6 (X=Pb, Pt) باستخدام

GGA

للخصائص البصرية والحرارية (k-point = 10000)

III 3. الخواص البنيوية للمركبين

حساب الخصائص البنيوية مهم لدراسة أي مادة، لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف الى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة. وكذلك حساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول BP

تعطى المعادلة Murnaghan كالتالي: [9]

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (2.III)$$

حيث:

$E(V)$: الطاقة الاجمالية كدالة الحجم V

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

V_0 : حجم توازن الشبكة الأولية

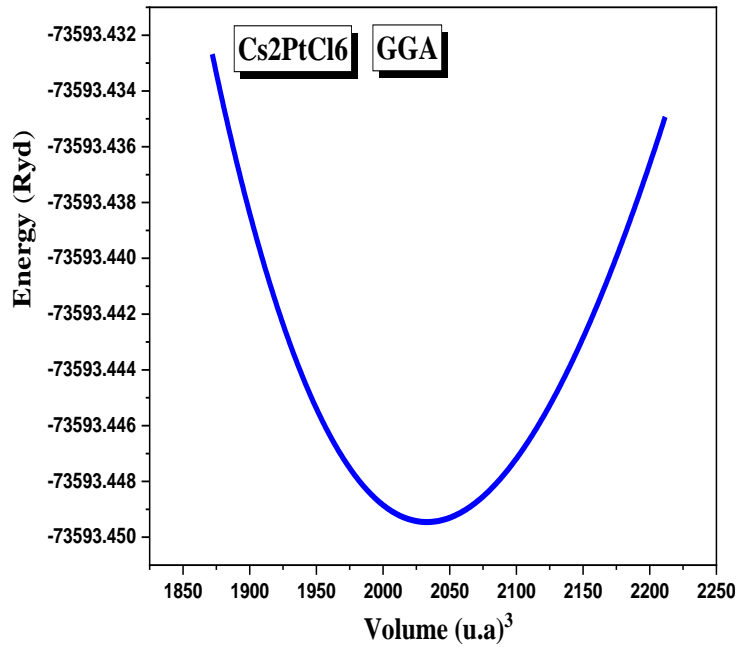
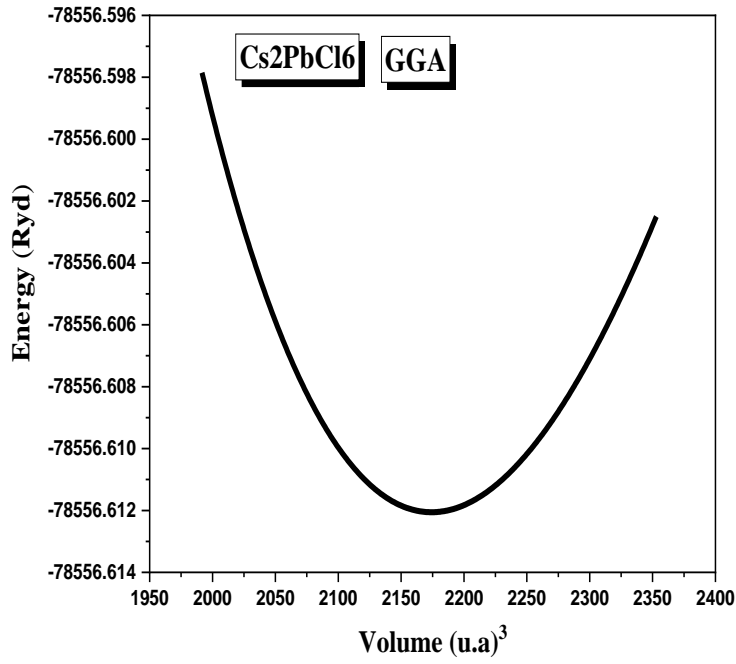
B: معامل الانضغاط المعرف بالمعادلة:

$$B = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (3.III)$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad B': \text{مشتق وحدة الانضغاط. ويتم الحصول عليه من خلال:}$$

الهدف من هذا العمل هو تحديد حجم الخلية V عند التوازن ومنه إيجاد ثابت الشبكة الموافق للحد الأدنى للطاقة وكذلك حساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول BP

يمثل الشكل تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبين باستخدام تقريب GGA حيث يتم تحديد ثابت الشبكة عند التوازن الموافق للحد الأدنى للمنحنى E:



الشكل III.2. تبين الطاقة كدالة لحجم Cs₂XCl₆ (X=Pb, Pt) مع تقريبيات GGA.

نلاحظ من المنحنيان أن قيمة الطاقة تتناقص تريجيا الى قيمة حدية دنيا E_{min} وتسمى القيمة الدنيا من ثم تعود الطاقة من جديد لتزداد كما أن قيمته تتوافق مع كثافة الحالة الأساسية للجسيمات ، إذ ان جميع الخصائص الفيزيائية مرتبطة بهذه الحالة . الجدول التالي يمثل القيم المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية a_0 ، معامل الانضغاطية B (GPa) ، المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية BP و الطاقة الدنيا (طاقة الحالة الأساسية) E_0 (Ry) للمركبين Cs_2PtCl_6 ، Cs_2PbCl_6 حيث تم مقارنتها مع بعض النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة القيم المتحصل عليها لثابت الشبكة a ، ومعامل الانضغاط B ، والمشتقة الأولى BP للمركب مدونة في الجدول التالي:

	$a_0(A^\circ)$	B (GPa)	BP	E_0 (Ry)
Cs_2PbCl_6	10.88	22.59	5.36	-78556.612059
	EXP10.54			
طرق أخرى	10.82[10]			
	10.42[11]			
Cs_2PtCl_6	10.64	32.38	5.32	-73593.449456
	EXP10.192[10]			

الجدول 2.III. ثابت الشبكة المحسوب (a_0)، معامل الانضغاط (B)، المشتقة الأولى (BP) الحد الأدنى من الطاقة E_0

نلاحظ من خلال الجدول أن النتائج المتحصل عليها متقاربة من النتائج التجريبية والطرق الأخرى في المركب Cs_2PbCl_6 بينما المركب Cs_2PtCl_6 تكون متقاربة نوعا ما.

III . 4 . الخصائص الالكترونية

للخصائص الالكترونية أهمية في المادة حيث تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة للمادة وتشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة ، كثافة الشحنة وكثافة الحالة).

دراسة الخصائص الالكترونية للمركبات تسمح كذلك بتحديد ماهية المركب سواء كان عازلا أو ناقلا أو نصف ناقل، وكذلك تحديد الروابط بين ذراته وذلك للفهم الجيد للخصائص الفيزيائية للجسم.

هذه العصابة تمثل في منطقة بريلوان الأولى للبنية CFC بالشبكة المعكوسة وفق خطوط واصلة بين نقاط

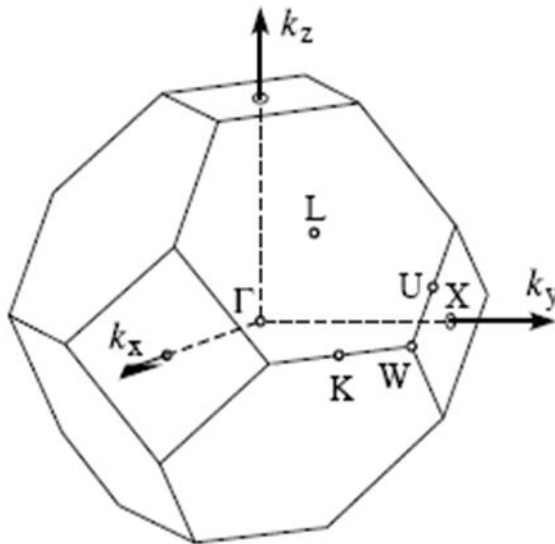
عالية التناظر.

III. 1.4. منطقة بريليون

يلعب مفهوم منطقة بريليون دوراً أساسياً لوصف الخصائص الإلكترونية للبلورة إذ يرتبط مفهومها بظواهر الانعراج حسب لاوي أي يشترط في التداخل البناء أن تكون نهاية شعاع الموجة الواردة تركز على إحدى المستويات المنصفة

لشعاع الشبكة المعكوسة أي الشعاع الرابط بين المبدأ ومختلف عقد الشبكة المعكوسة . أصغر حجم محصور بين المستويات المنصفة تسمى منطقة بريليون وعليه فهي تمثل خلية Seitz Wigner للشبكة المعكوسة أي جملة النقاط القريبة من النقطة ويمكن انشائها كمايلي:

نربط بين النقطة ونقاط كيفية من الشبكة المعكوسة والقريبة من نرسم المستويات المنصفة للشعاع الرابطة بينهما. نصل بين المنصفات ويكون الحجم المحصور بينهما هو منطقة بريليون
توجد منطقة بريليون ذات رتب أعلى تمثل مناطق الفضاء العكسي التي لها نفس الحجم والتي تبعد عن المبدأ بمسافات متزايدة.



الشكل III. 3. يمثل منطقة بريليون :

III. 4. 2. بنية عصابة الطاقة الإلكترونية

يعرف مانع الطاقة (فجوة الطاقة) بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة شريط التكافؤ (Valence band maximum) الى أسفل شريط النقل (Conduction band minimum)، وأوهي فسحة الطاقة الموجودة بين شريطي التكافؤ والنقل . وقد سميت بال ممنوعة لانها مكان خالي من الحالات الإلكترونية ولا

تستقر فيها الالكترونات في أنصاف النواقل النقية ، تسمح قيمة المانع الطاقوي من التمييز بين العوازل ، وانصاف النواقل، انصاف المعادن ، المعادن ، والنواقل .

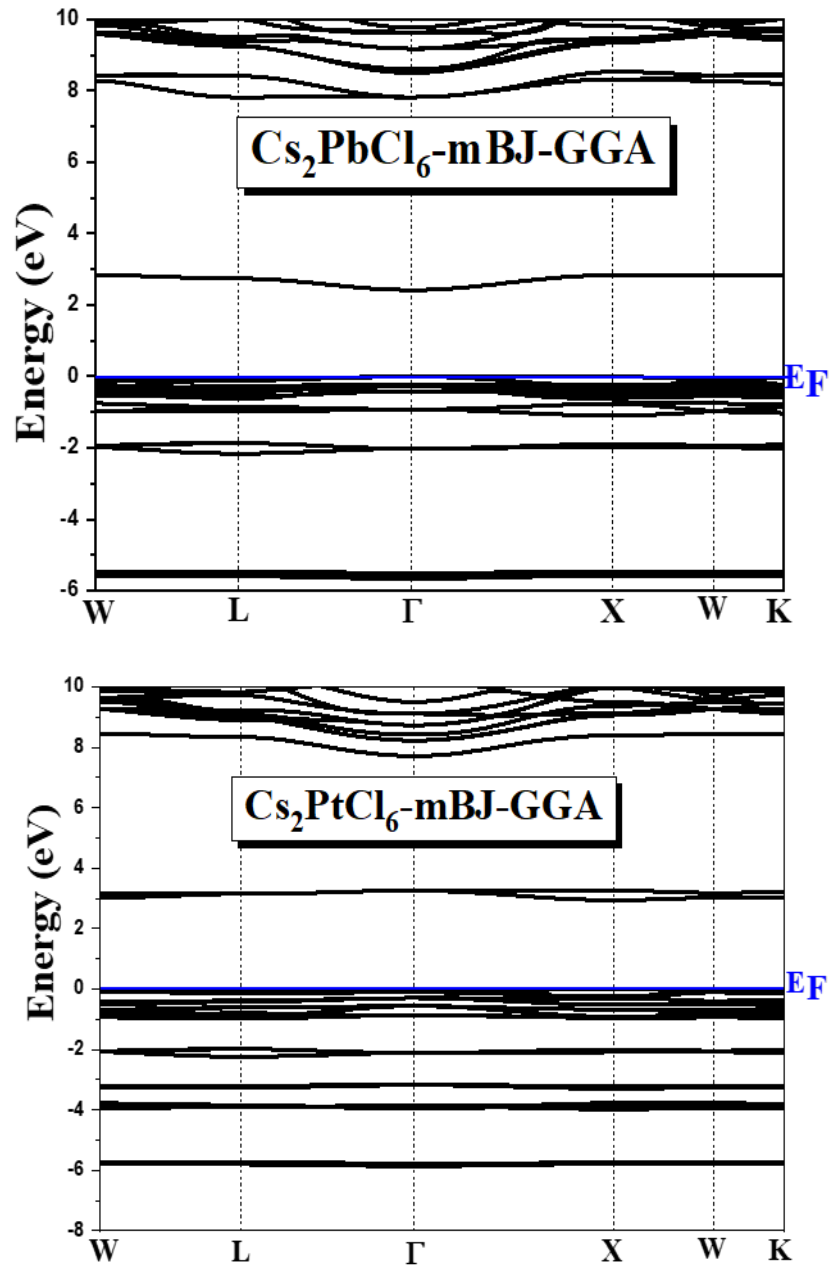
تعد فجوة الطاقة واحدة من أهم الثوابت الضوئية في فيزياء أنصاف النواقل التي تحدد صلاحية أنصاف النواقل لتصنيع العديد من الأجهزة الالكترونية مثل الخلايا الشمسية والكواشف وغيرها. [12]

نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للالكترون بدلالة الشعاع الموجي في الفضاء المعكوس ، لايجاد المانع الطاقوي الذي يمثل الفرق بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ والقيمة الحدية الصغرى لعصابة التوصيل في نفس النقطة (اتجاه مباشر) أو نقطتين مختلفتين (اتجاه غير مباشر) ، فان وصف خصائص أشباه الموصلات ذات فجوة مباشرة لايتطلب سوى معرفة الحالات الالكترونية في محيط مركز بريليون

الشكل 3 يمثل بنية النطاق الالكتروني لـ Cs_2XCl_6 (X=Pb, Pt) باستخدام GGA-mBJ .

	GGA	mBJ
Cs_2PbCl_6	1.366	2.422
Cs_2PtCl_6	2.002	2.943

الجدول III . 3. فجوة النطاق لـ Cs_2XCl_6 (X=Pb, Pt) باستخدام GGA, GGA – mBJ



الشكل III.4 . النطاق الإلكتروني لـ Cs_2XCl_6 ($\text{X}=\text{Pb}, \text{Pt}$) باستخدام GGA-mBJ

نلاحظ من خلال بنية عصابة الطاقة التي حصلنا عليها بتقريب GGA-mBJ. وجود مانع طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ أدنى قيمة لعصابة النقل تقعان في النقطة Γ لمنطقة بريليون للمركبين، إذ يمكن تصنيف المركبين بانصاف نواقل.

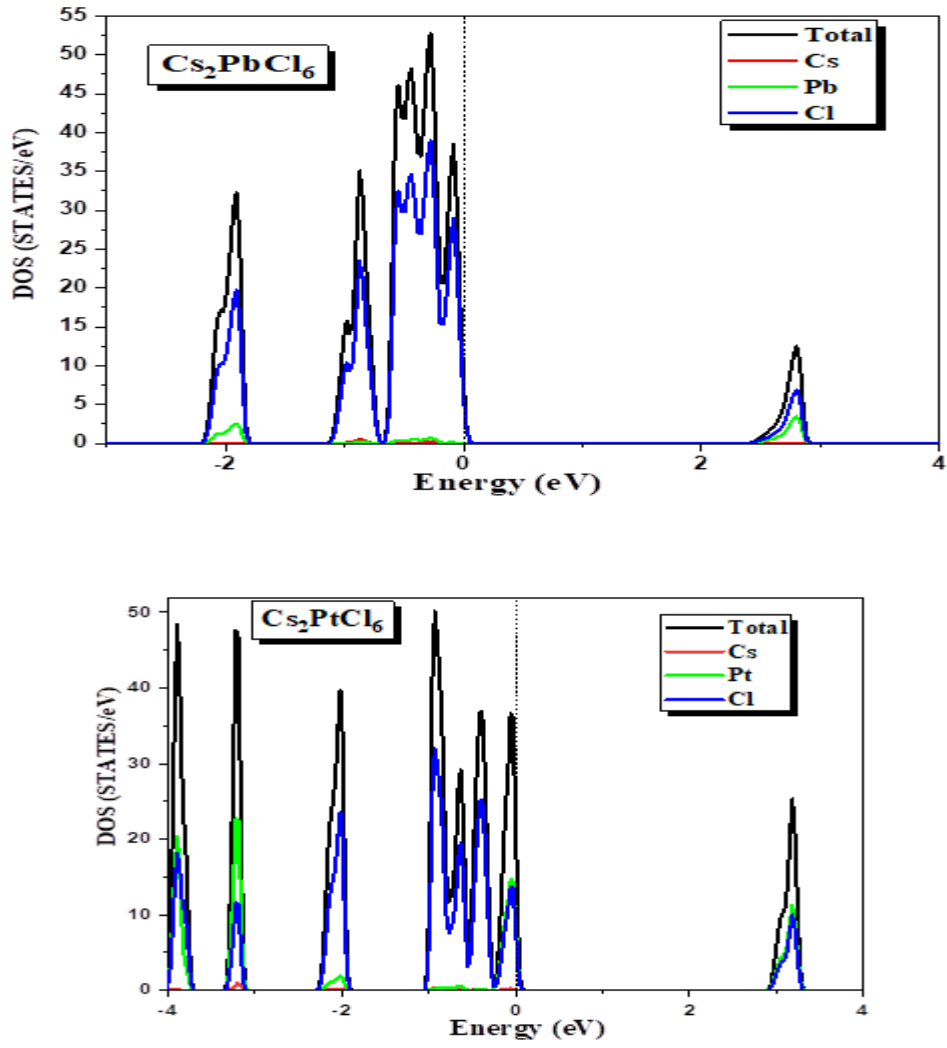
مما هو متعارف عليه تقريب GGA يقلل من قيمة العصابة الممنوعة المحسوبة على القيمة التجريبية ، لهذا تبقى القيم المحسوبة كتقدير أدنى للقيم الحقيقية . نتائج العصابة الممنوعة التي وجدناها للمركبين في الجدول.

القيمة الموافقة للعصابة الممنوعة للمركب Cs_2pbCl_6 هي 2,91 eV بتقريب GGA-mBJ أما المركب Cs_2ptCl_6 هي 3eV

III . 4 . 3 . كثافة الحالات الإلكترونية

منحنيات كثافة الحالة الإلكترونية تمثل عدد الحالات الإلكترونية بدلالة الطاقة لتمثيل DOS أصل الطاقات ثابت بشكل عام على مستوى فارمي.

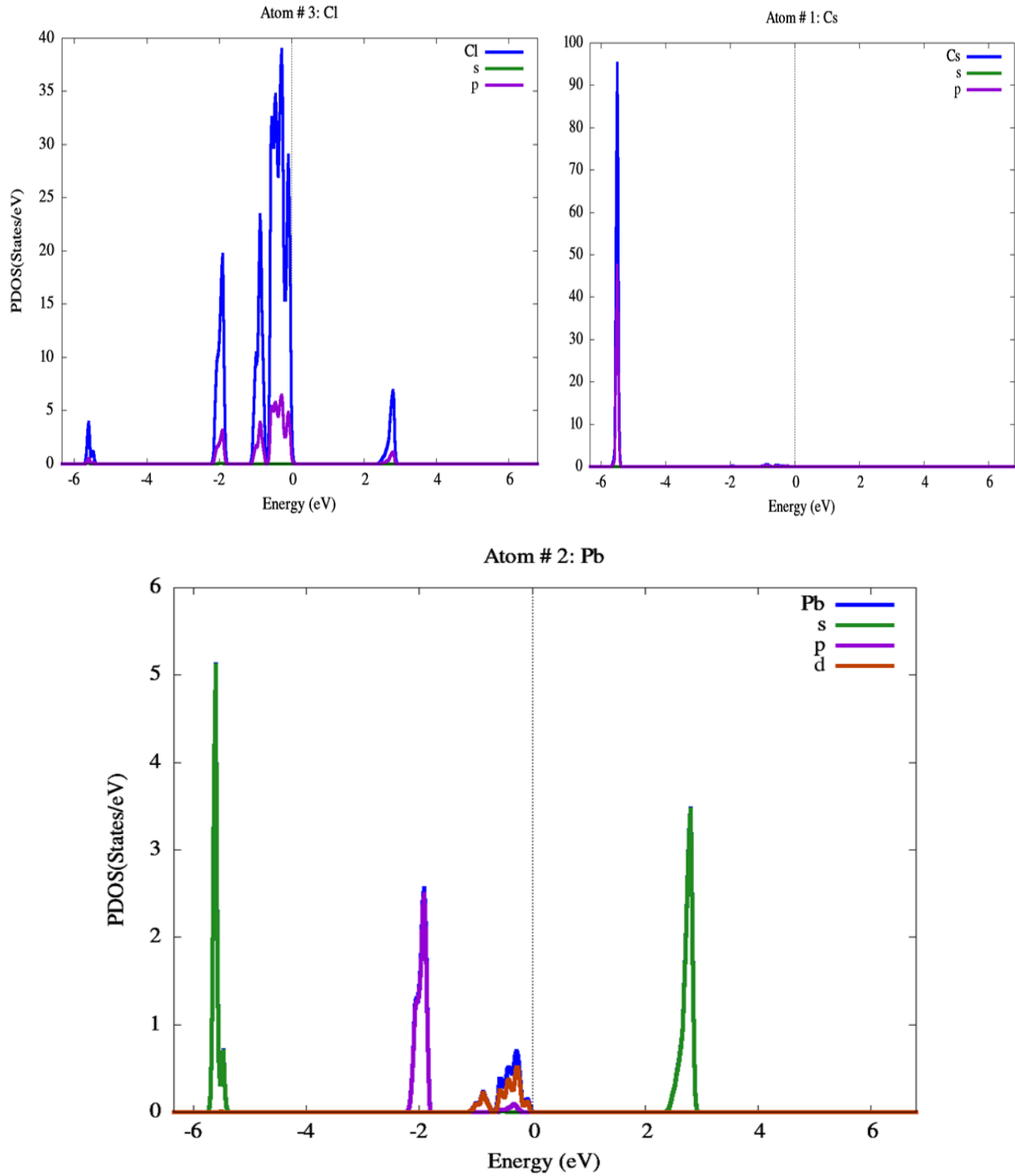
كثافة الإلكترون للحالة DOS هي واحدة من أكثر الخصائص الإلكترونية اثاره للاهتمام في فيزياء المواد. في الواقع، تسمح لنا حسابات الحالة الإلكترونية للحالات بتحديد التوزيع العام للحالات كدالة للطاقة ، ومعرفة الطبيعة والحالات المسؤولة عن الروابط ، ونوع التهجين ، لتحديد الصفة السائدة لكل منطقة ويمكنها أيضا تحديد قيمة الطاقة لفجوة نطاق أشباه الموصلات . لفهم بنية النطاق الإلكتروني بشكل أفضل . نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية والجزئية الممثلة في الشكل:



الشكل III.5. كثافة حالات Cs_2XCl_6 (X=Pb, Pt) المحسوبة بواسطة GGA-mBJ

من خلال تمثيل كثافة الحالات الكلية والحالة الجزيئية يمكن استنتاج النتائج التالية :

المركب Cs_2PbCl_6 :

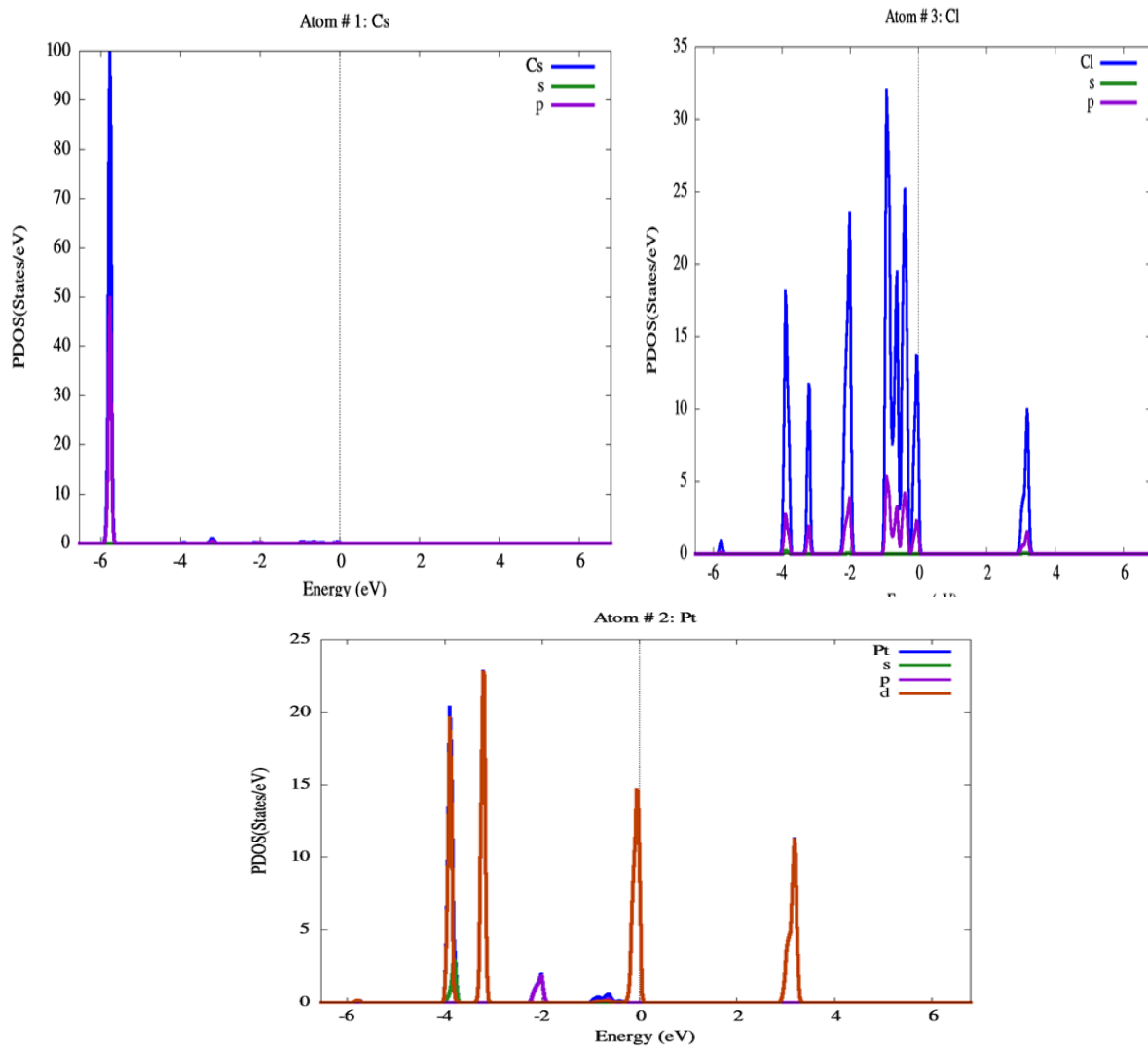


الشكل III. 6: الكثافة الجزيئية لحالات Cs_2PbCl_6 المحسوبة بواسطة GGA-mBJ

من خلال تمثيل كثافة الحالات الكلية والحالة الجزئية يمكن استنتاج النتائج التالية :

عصابة التكافؤ تتكون من 3 مناطق تمتد من 3ev الى 0ev ، المنطقة الأولى تتمركز عند 2ev- وتتشكل أساسا من مساهمة الحالات الالكترونية cl-3p بشكل كبير مقارنة pb-6p ، وتتمركز المنطقة الثانية عند 1ev- وتتشكل أساسا من مساهمة cl-3p الكل كبير ، أما المنطقة الثالثة فتتمتد من 1.5ev- الى مستوي فارمي تتشكل هذه المنطقة من مساهمة cl-p بشكل كبير مع مشاركة ضعيفة للحالات cs-6s و pb-5d في المجال 0-2.5 تشكل فجوة ، بالنسبة لحزمة النقل فنلاحظ وجود منطقة واحدة مشكلة أساسا من مساهمة cl-3p و pb-6p بشكل متقارب.

المركب Cs₂PtCl



الشكل III.7: الكثافة الجزئية لحالات Cs₂PtCl₆ المحسوبة بواسطة GGA-mBJ

من خلال تمثيل كثافة الحالات الكلية والجزئية يمكن استنتاج النتائج التالية

عصابة التكافؤ مكونة من 5 مناطق تمتد من -4ev الى 0 ev ، المنطقة الأولى تتركز عند -4ev وتتشكل أساسا من مساهمة الحالات الالكترونية Cl-3p و Pt-5d بشكل متقارب ، وتتركز المنطقة الثانية عند -4.8ev وتتشكل أساسا من مساهمة الحالات الالكترونية Pt-5d بشكل كبير و Cl-3p أيضا بينما مساهمة Cs بشكل ضعيف ، وتتركز المنطقة الثالثة عند -3.9ev وتتشكل من مساهمة الحالات الالكترونية Cl-P بشكل كبير بينما Pt-p بشكل ضعيف ، وتتركز المنطقة الرابعة عند -1ev وتتشكل أساسا من مساهمة الحالات الالكترونية Cl-p بشكل كبير ، وتتركز المنطقة الخامسة عند -1.9 ev الى مستوي فارمي مساهمة الحالات الالكترونية Cl-p و Pt-d بشكل متقارب ، وفي المجال 0-2.9 تتشكل فجوة ، أما بالنسبة لعصابة النقل فنلاحظ وجود منطقة واحدة تتركز عند 2.9-3.4 مشكلة أساسا من الحالات Pt-5d Cl-3p بشكل متقارب .

III. 5. الخصائص الضوئية

تعتمد أهمية فيزياء الحالة الصلبة للمواد على الخواص الضوئية مثل الامتصاص ، الانعكاس ، الانتشار والانبعاث [13]

III. 5. 1. دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$

يمكن وصف الخصائص الضوئية للمادة بواسطة خاصية دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$ ، هذه الخاصية تترجم استجابة الكثرونات المادة الصلبة للإشعاع الكهرومغناطيسي ، ويمكن وصفها كدالة معقدة $\epsilon(K, \omega)$ من الناحية المجهرية والتي تربط شعاع الحقل الكهربائي \vec{E} والتحريض الكهربائي \vec{D} في المادة الصلبة [14]

$\epsilon(\omega)$: هي دالة العازل المعقدة التي تتم كتابتها على الشكل :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (4.III)$$

$\epsilon_1(\omega)$: الجزء الحقيقي والذي يترجم انتشار الضوء داخل المادة

$\epsilon_2(\omega)$: الجزء التخيلي يميز امتصاص المادة للضوء

ان معرفة الجزء الحقيقي والجزء التخيلي لدالة العزل يجعل من الممكن حساب الثوابت البصرية

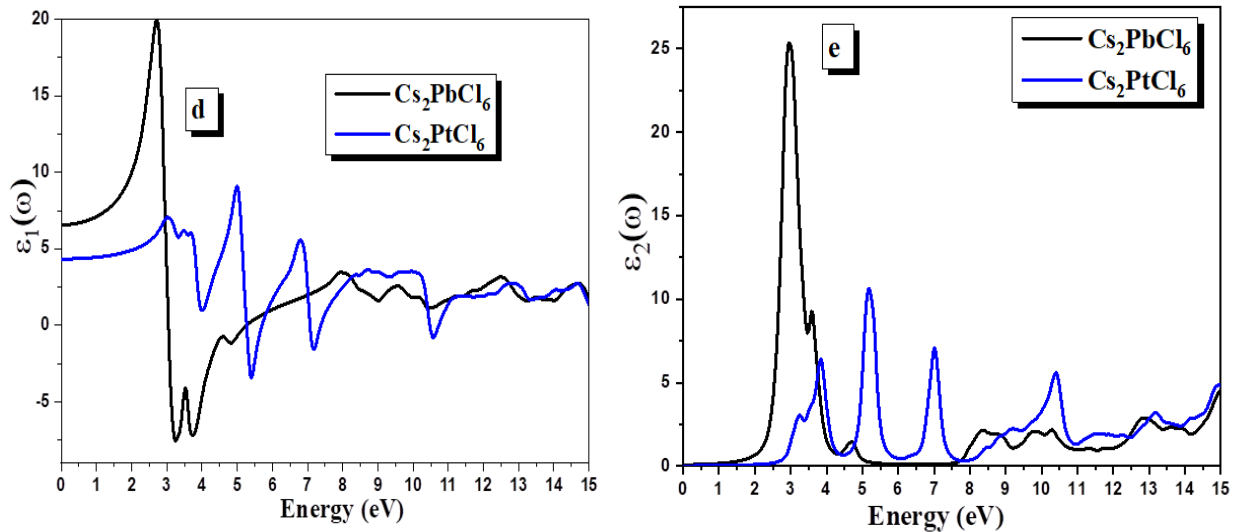
الأخرى مثل معامل الامتصاص ومعامل الانكسار $n(\omega)$ ، ومعامل الامتصاص $I(\omega)$ [15]

الشكل III. 8 : الجزء التخيلي والجزء الحقيقي من دالة العزل للمركبين (Cs_2PtCl_6, Cs_2PbCl_6)

من خلال الشكل (III. e.8) والذي يوضح تغير أطيف الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ لدالة العزل في المجال الطاقوي من 0ev الى 35ev للمركبين (Cs_2PtCl_6 , Cs_2PbCl_6) باستخدام GGA-mBJ حيث نلاحظ يبين طيف أن عتبة الامتصاص الأساسي الناتجة عن الانتقال الضوئي من أعلى نقطة من حزمة التكافؤ الى أدنى نقطة من حزمة النقل تبدأ عند حوالي 1.9 ev للمركب Cs_2PbCl_6 ، و 2.5 ev للمركب Cs_2PtCl_6 ، تتبع عتبة الامتصاص بذروتان متمركزتان عند الطاقة 4 ev 4.5 ev للمركبين على التوالي ويكون الامتصاص أعظمي عند الذروة 4 ev للمركب Cs_2PbCl_6 ، ومنه يمكننا القول أن المركب Cs_2PbCl_6 لديه قدرة امتصاص عالية جدا للضوء المرئي وهذا ما يرشحه للاستخدام في الخلايا الكهروضوئية. مقارنة بالمركب Cs_2PtCl_6 تكون قدرة امتصاصه عالية في مجال الأشعة فوق بنفسجية .

من خلال الشكل d.III.8 والذي يوضح تغير أطيف الجزء الحقيقي (التشتت) لدالة العزل في المجال الطاقوي من 0 ev الى 35 ev للمركبين (Cs_2PtCl_6 , Cs_2PbCl_6) باستخدام GGA-mBJ حيث نلاحظ: انعدام عند الطاقة للمركب Cs_2PbCl_6 ، وعند الطاقة للمركب Cs_2PtCl_6 يعني أن الانتشار منعدم عند هذه الطاقة للمركبين مما ينتج عنه امتصاص أعظمي ، وهذا منطقي لانه عندما يكون الامتصاص اعظمي يكون التشتت في حالته الدنيا.

كما نلاحظ ظهور المنحنين بقيم سالبة مما يدل على ان المادة تتغير من سلوك عازل الى سلوك معدني.



الشكل III.8: الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ والجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة العزل للمركبين (Cs_2PtCl_6 , Cs_2PbCl_6) باستخدام GGA-Mbj

III. 2. 5. معامل الامتصاص $I(\omega)$

يعتبر معامل الامتصاص $I(\omega)$ وحدة رئيسية وأساسية لتقييم المواد الالكتروضوئية ، فيحدث الامتصاص عندما

يتسبب الفوتون الممتص من طرف المادة في قفزة الكترونية من حالة مشغولة في حزمة التكافؤ الى حالة فارغة من حزمة التوصيل ، لذلك فان العلاقة بين فجوة الطاقة E_g ومعامل الامتصاص I هي كالتالي [15] :

$$I = \frac{A[E-E_g]^{1/2}}{h\nu} \quad (5.III)$$

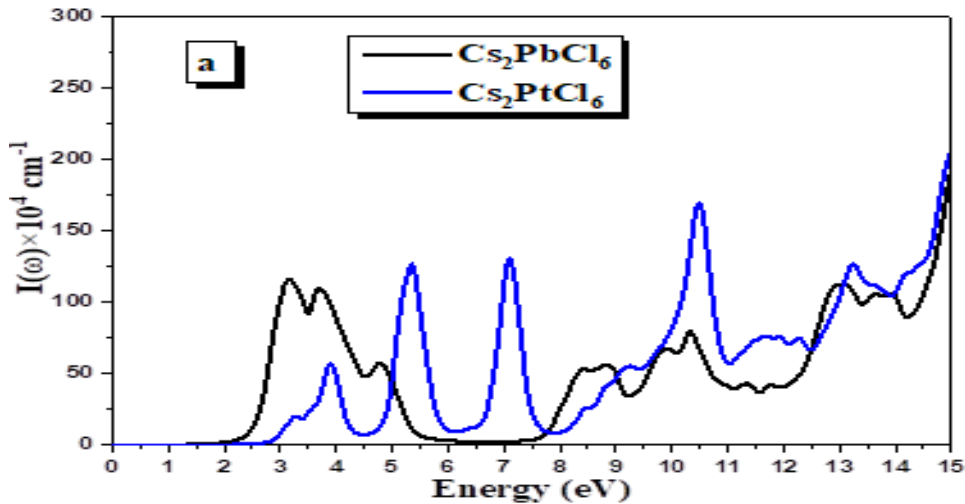
A: يمثل ثابت التناسب الذي يعتمد على كثافة الحالات المرتبطة بامتصاص الفوتون

E: طاقة الاشعاع في $h \cdot eV$ ثابت بلانك ν تردد الاشعاع

ان معرفة دالة العزل تمكننا من حساب معامل الامتصاص وذلك من خلال العلاقة :

$$I(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-Re(\omega)+|\varepsilon|}{2}} \quad (6.III)$$

يوضح الشكل 9.III. معامل الامتصاص للمركبين (Cs_2PtCl_6 , Cs_2PbCl_6) باستخدام GGA-mBJ :



الشكل 9.III. معامل الامتصاص للمركبين (Cs_2PtCl_6 , Cs_2PbCl_6) باستخدام GGA-Mbj

يمكن من تحديد اختراق مادة من الضوء بطول موجة معين قبل امتصاصها بواسطة معامل الامتصاص الضوئي كدالة لطاقة الفوتونات. نلاحظ أنه عند النقطة 2.5 eV يرتفع معامل الامتصاص للمركب Cs_2PbCl_6 والمركب Cs_2PbCl_6 عند القيمة 2.9 eV وهي تقابل قيمة الفجوة، عتبة الامتصاص سببها الانتقالات الالكترونية للجزء العلوي من حزمة التكافؤ الى المدار الهجين في الجزء السفلي لحزمة التوصيل (النقل) هذا ما يفسر امتصاص المركبين للأشعة المرئية، ثم تزايد وتناقص في قيمة معامل الامتصاص الضوئي، وهذا يعتمد على طاقة الضوء التي يتم امتصاصها.

III. 5. 3. معامل الانكسار $n(\omega)$

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (C) الى سرعته في الوسط (v)، ($n = c/v$) ويتميز بسرعة انتشار اشعاع أحادي اللون في المادة ويرتبط مباشرة بقيمة عازل المادة، وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد [16]

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \quad (7.III)$$

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

$$n(\omega) = \left(\left[\{\varepsilon^2_1(\omega) + \varepsilon^2_2(\omega)\}^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \right) / \sqrt{2} \quad (8.III)$$

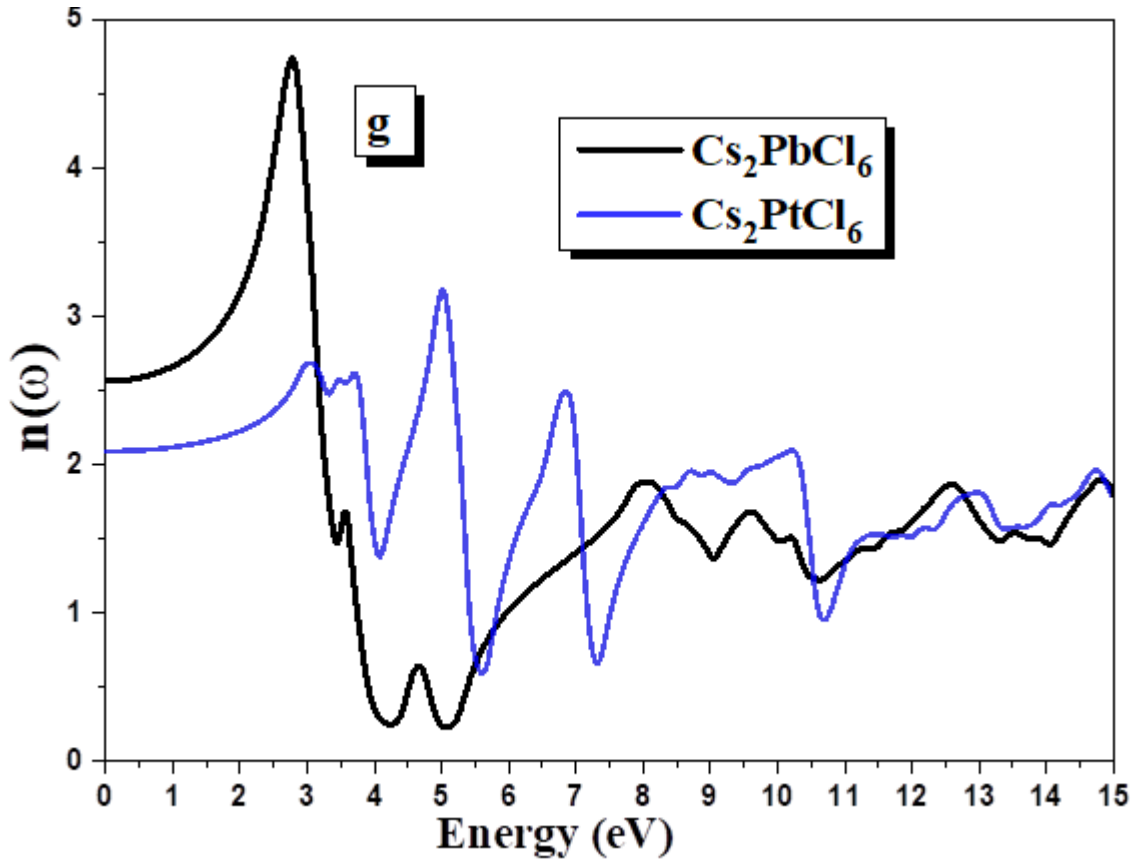
$k(\omega)$: الجزء التخيلي لمعامل الانكسار المعقد وهو معامل الخمود ويعطى بالعلاقة:

$$k(\omega) = \left(\left[\{\varepsilon^2_1(\omega) + \varepsilon^2_2(\omega)\}^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \right) / \sqrt{2} \quad (9.III)$$

ويتم تحديد الارتباط الموجود بين دالة العزل الكهربائي ومؤشر الانكسار المعقد من خلال علاقة (Kramer-Kronig). [17]

$$\varepsilon(\omega) = N^2$$

نتائج معامل الانكسار للمركبين (Cs_2PtCl_6 , Cs_2PbCl_6) التي تم الحصول عليها موضحة في الشكل III.10.



الشكل 10.III: معامل الانكسار للمركبين (Cs_2PtCl_6 , Cs_2PbCl_6) باستخدام GGA-mBJ

نلاحظ من الشكل ان معامل الانكسار للمركب Cs_2PbCl_6 يبلغ الذروة عند قيمة الطاقة 2.5 eV حيث يصل معامل الانكسار الى القيمة $n=4.8$ ، أما المركب Cs_2PtCl_6 يبلغ الذروة عند قيمة الطاقة 4.9 eV ويصل معامل الانكسار الى القيمة $n=3.1$ ثم يتزايد ويتناقص مع كل زيادة لطاقة الفوتون .

III . 4.5 . معامل الانعكاس (الانعكاس الضوئي) $R(\omega)$

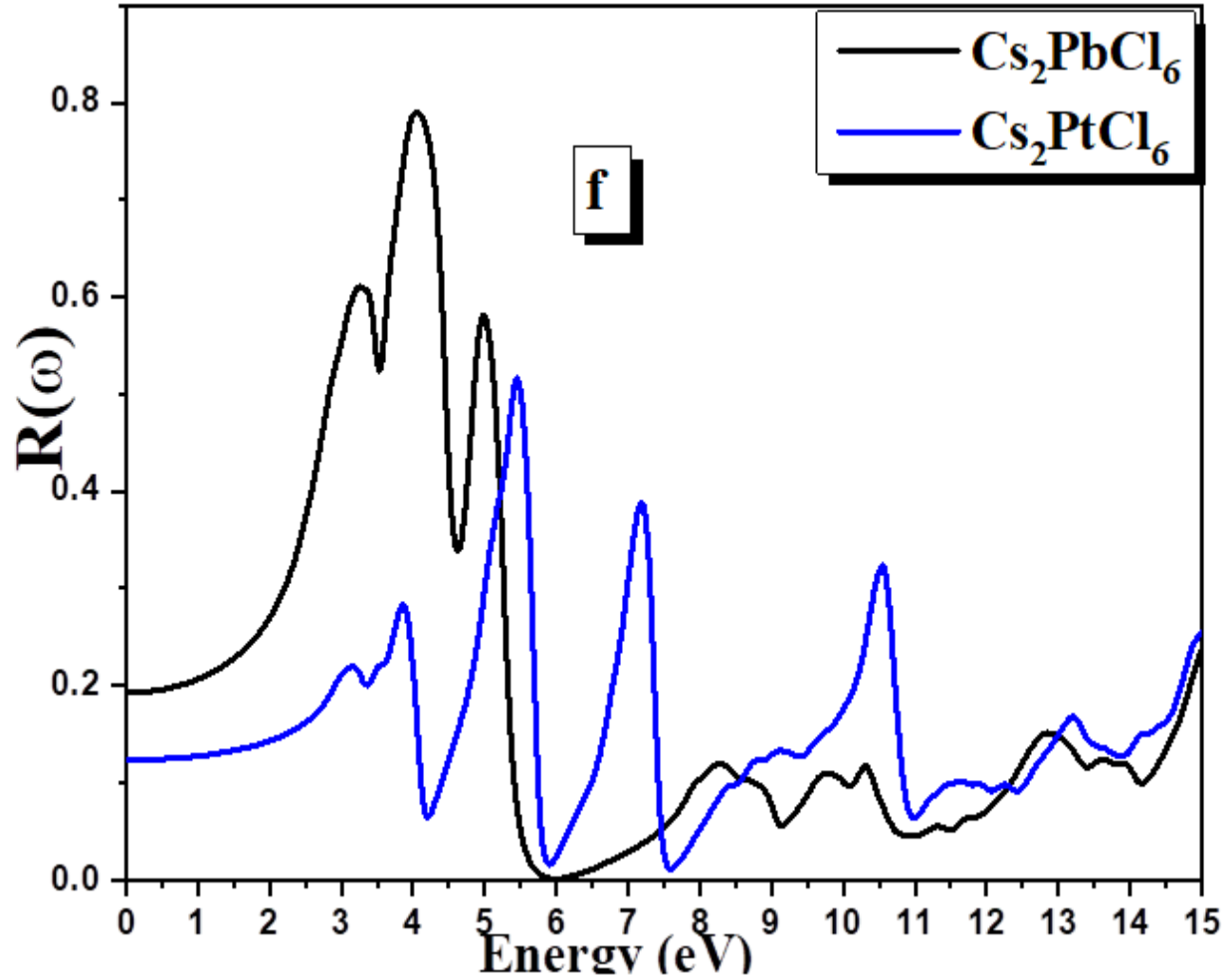
ان الانعكاس عامل مهم للغاية وهو جزء من الطاقة المنعكس في واجهة المادة الصلبة ، اذا افترضنا اتجاه السطح البلوري موازي للمحور الضوئي، فان الانعكاسية $R(\omega)$ مشتقة مباشرة من فرينسيل [12]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \quad (10.III)$$

من الشكل III. 11 . نلاحظ أن الانعكاسية تتزايد من قيمة 0.19 عند الطاقة 0 eV الى قيمة 0.8 عند الطاقة 3 eV ثم تتناقص عند الطاقة 5 eV ثم تزداد وتتناقص هذا بالنسبة للمركب Cs_2PbCl_6 ، أما المركب

Cs_2PtCl_6 فلاحظ ان الانعكاسية تتزايد من قيمة 0.12 عند الطاقة 0ev الى قيمة 0.29 عند الطاقة 3ev ثم تتناقص عند الطاقة 4ev ثم تتزايد الى اعلى قيمة 0.55 عند الطاقة 5 ev .

نلاحظ ان قيم الانعكاسية منخفضة وهذا ما يدل على أن المركبين لهما القدرة على امتصاص طاقة الضوء بشكل جيد ويمكن استخدامهما في الخلايا الشمسية .

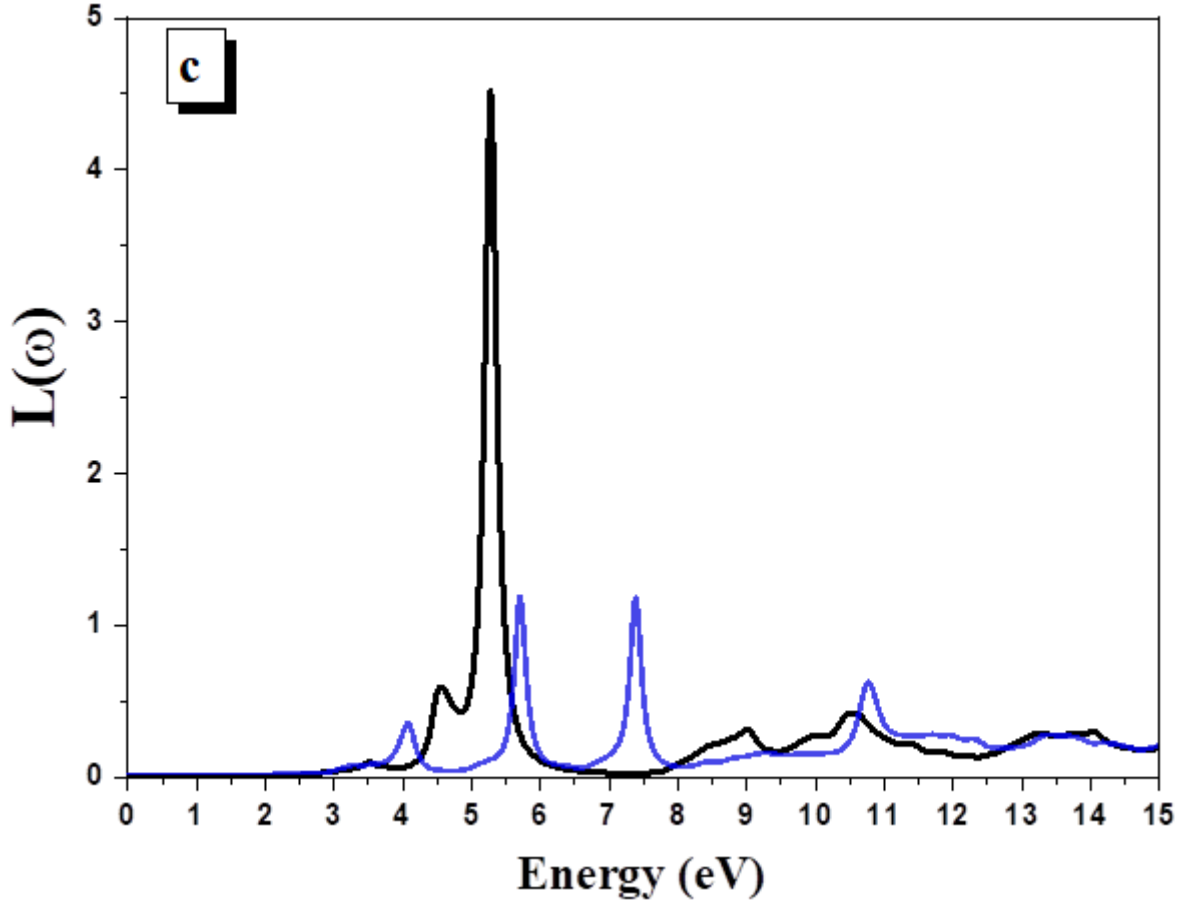


الشكل III.11 معامل الانعكاس للمركبين (Cs_2PtCl_6 , Cs_2PbCl_6) باستخدام GGA-mBJ

5.5.III . معامل ضياع الطاقة الالكتروني $L(\omega)$

العبرة الأساسية لضياع الطاقة الالكتروني تكتب $L(\omega)$ من الشكل التالي : [12]

$$L(\omega) = -\text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (11.III)$$



الشكل III.12 .معامل ضياع الطاقة الالكتروني للمركبين $(\text{Cs}_2\text{PtCl}_6, \text{Cs}_2\text{PbCl}_6)$ باستخدام GGA-mBJ

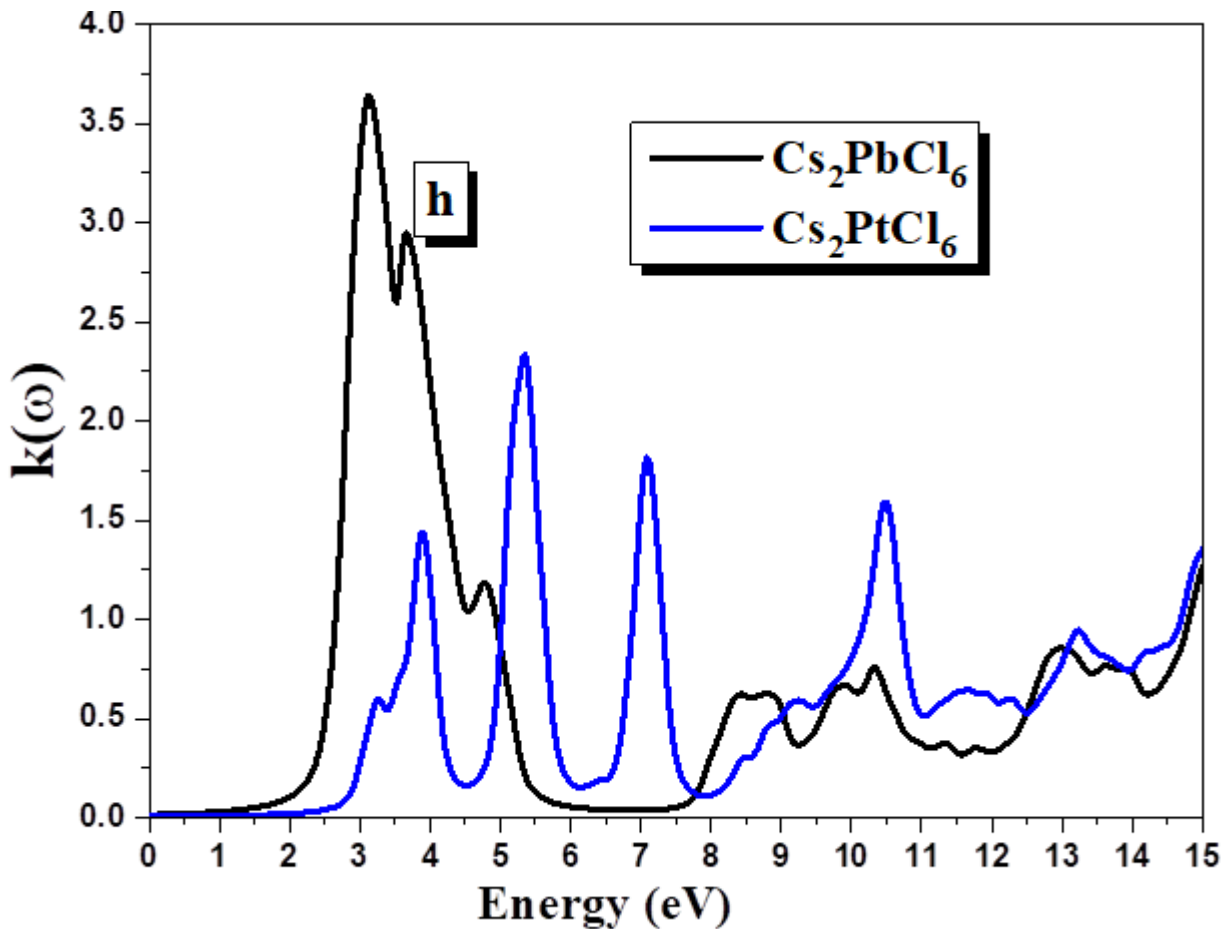
نلاحظ من الشكل أن الذروة التي تظهر عند الطاقة 5 eV تمثل خاصية مرتبطة مع تجاوب البلازما (الحركة الاهتزازية الجماعية لالكترونات التكافؤ) وهي توافق التناقص المفاجئ لطيف الانعكاس.

III. 5. 6. معامل الخمود $K(\omega)$

يمثل الشكل الشكل III. 13. تغيرات معامل الخمود بدلالة الطاقة للمركبين (Cs_2PtCl_6 , Cs_2PbCl_6) باستخدام GGA-mBJ حيث نلاحظ

من المجال 0 ev الى 1.9 ev نلاحظ عدم تسجيل أي قيمة لمعامل الخمود بسبب تواجده في فجوة الطاقة بينما في المجال الممتد 1.9 ev الى 2.5 ev نلاحظ ان معامل الخمود يزداد تدريجيا مع زيادة الطاقة ويكون أعظما عند

حافة الامتصاص الأساسية هذا بالنسبة للمركب Cs_2PbCl_6 ، بينما المركب Cs_2PtCl_6 فنلاحظ من المجال 0 ev الى 2.5 ev عدم تسجيل أي قيمة لمعامل الخمود بسبب تواجده في فجوة الطاقة ، بينما في المجال الممتد من 2.5 ev الى 3.1 ev يزداد معامل الخمود مع زيادة الطاقة ويكون أعظما عند حافة الامتصاص الأساسية ، كما شهد المجال من 6ev الى 16 ev مجموعة من الذبذبات ويعود ذلك الى سلوك الضوء في أنصاف النواقل.



الشكل III. 13. معامل الخمود للمركبين (Cs_2PtCl_6 , Cs_2PbCl_6) باستخدام GGA-mBJ

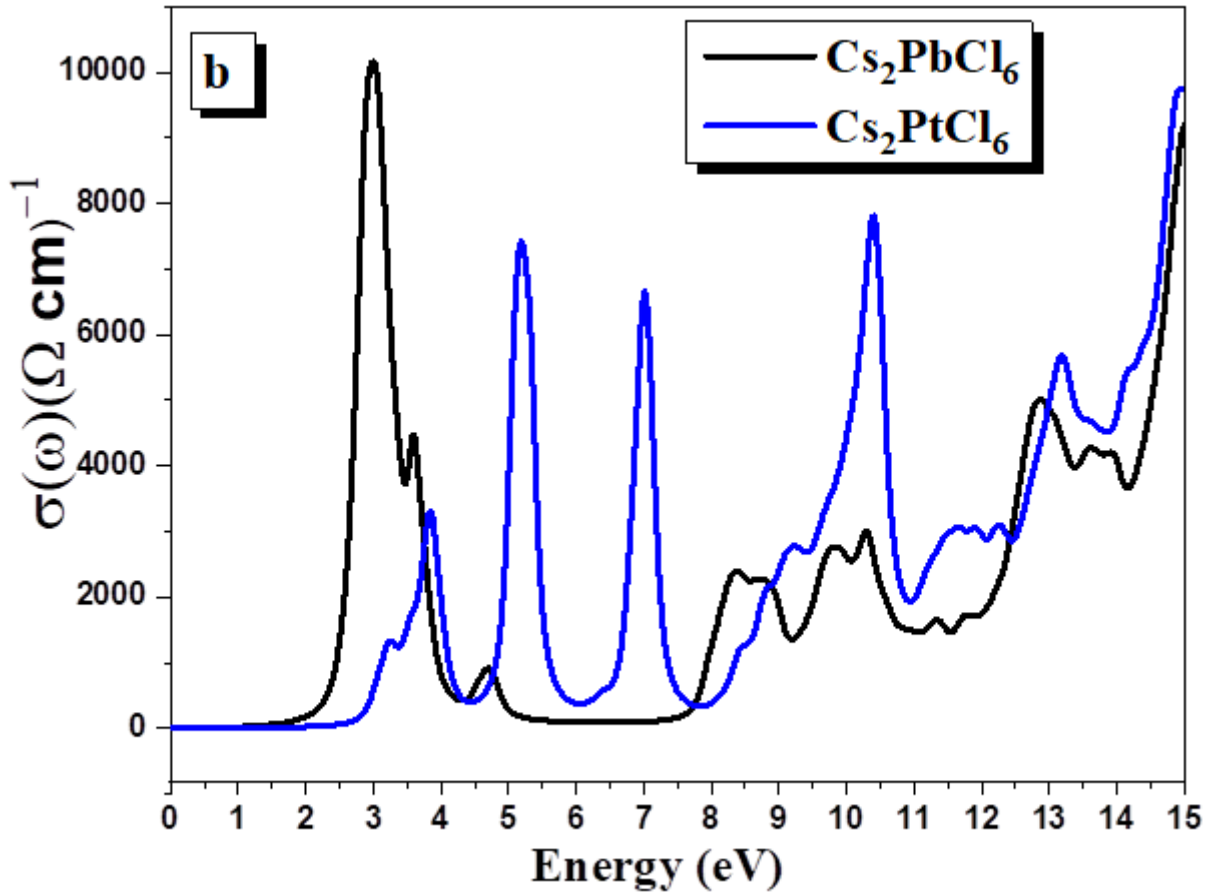
III. 7. 5. الناقلية $\sigma(\omega)$

الناقلية هي عبارة عن امتصاص الفوتونات ، نتيجة انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل ، في وجود مجال كهربائي .

وتعطي علاقة الناقلية بالعلاقة [18]:

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \epsilon(\omega) \quad (12.III)$$

من منحنى عصابة الطاقة نلاحظ ان الناقلية تأخذ أعلى قيمة لها عند القيمة 3 eV للمركب Cs_2PbCl_6 ، بينما المركب Cs_2PtCl_6 عند القيمة 16 eV .



الشكل. 14.III. الناقلية للمركبين $(\text{Cs}_2\text{PtCl}_6, \text{Cs}_2 \text{PbCl}_6)$ باستخدام GGA-mBJ

قائمة مراجع الفصل الثالث:

- [1] J.C. Slater, Damped electron waves in crystals, Phys. Rev. 51 (1937) 840.
- [2] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, J. Phys. F Met. Phys. 5 (1975) 2041.
- [3] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [4] D.R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [5] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.
- [6] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, Solid State Commun. 114 (2000) 15–20.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, (2001).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.
- [09] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 244
- [10] G. Engel, Z. Kristallogr. 90 (1935) 341.
- [11] Engel, G., The crystal structures of several hexachlorous complex salts. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater* 1935, 90, 341-373.
- [12] دكتور علالي جمال ، شهادة الدكتوراه في العلوم ، جامعة سطيف: " مساهمة في دراسة الخواص البنيوية ،
الالكترونية،
الضوئية، SnX_2O_4 (X = Mg, Zn, Cd) و الترموديناميكية للمواد السبينية" ، القسم النظري الفصل الأول، 2017
المرو
- [13] 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
- [14] 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

[15] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic New York, 1972

[16] T. Peng and J. Piprek, Electron. Lett. 32 (1996) 24

[17] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 387

[18] H. Riedl, R. Schoolar, Phys. Rev. 131 (1963) 2082

[19] K. Burke, J.P. Perdew and M. Levy, 2915- 2917. Phys.

Rev. A 53

خلاصة عامة

خلاصة عامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والالكترونية والضوئية للمركبين وذلك باستعمال طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في اطار نظرية دالية الكثافة DFT المدرجة ضمن نظام Wien2K، مع الاعتماد على التقريبيين المعممين GGA, GGA-mBJ. النتائج المتحصل عليها في هذا العمل كانت كالتالي:

1 – الخواص البنيوية

يوجد هناك توافق بين نتائج حساباتنا للمعاملات البنيوية (ثابت الشبكة a_0 ، معامل الانضغاط B، المشتقة الأولى لمعامل الانضغاط BP) للحالة الأساسية مع النتائج النظرية المتوفرة في المجالات العلمية.

2- الخواص الالكترونية

لاحظنا أن هناك فجوة طاقوية مباشرة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل حيث أن قيمة الفجوة للمركبين متقاربة جدا، أي ان المركبين ينتميان الى عائلة أنصاف النواقل. مصدر الحالات الالكترونية لعصابة التكافؤ والنقل تم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الالكترونية الكلية والجزئية.

3- الخواص الضوئية

من خلال النتائج المتحصل عليها من حساب الجزء التخيلي والجزء الحقيقي لدالة العزل، معامل الامتصاص، معامل الانعكاس، دالة ضياع الطاقة الالكترونية، معامل الخمود، معامل الانكسار في المجال الطاقوي من 0 الى 15 eV نلاحظ أن

- للمركبين قدرة عالية على الامتصاص في المجال المرئي مما يجعلهما يستخدمان في التطبيقات الكهروضوئية.
- الحد الأقصى للامتصاص وقلة الانعكاسية والضياع الطاقوي في منطقة المجال المرئي مهم في الخلايا الكهروضوئية.
- المركب Cs_2PbCl_6 يحتوي على الرصاص وهو خطير على الانسان لانه سام، وكنظرة مستقبلية نأمل في تحسين المركب وذلك بالتقليل من نسبة الرصاص في المركب من خلال تطعيم ذرات الرصاص بذرات أخرى لها خصائص تماثل خصائص الرصاص.

ملخص

في عملنا هذا قمنا بدراسة نظرية لحساب الخواص البنيوية، الالكترونية والضوئية للمركبين هما Cs_2PtCl_6 و Cs_2PbCl_6 في اطار دالية الكثافة DFT وباستعمال برنامج Wien2K الذي يعتمد على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW وهذا بالاعتماد على كل من تقريب التدرج المعمم GGA والتقريب المعدل mBJ لحساب كمون تبادل-ارتباط. فيما يخص الخواص البنيوية ، حددنا قيم كل من ثابت الشبكة ، معامل الانضغاطية و طاقة التماسك . ولفهم السلوك الالكتروني لكل مركب قمنا بحساب وتحليل عصابات الطاقة الالكترونية وكثافة الحالة الالكترونية الكلية والجزئية، وفي نهاية عملنا قمنا بحساب الخواص الضوئية لكلا المركبين وهذا بعد حساب الجزء الحقيقي والجزء التخيلي لدالة العزل ومن ثم استخراج بقية المعاملات الضوئية كالامتصاص، الانكسار، الانعكاس، الخمود، ضياع الطاقة الالكتروني، الناقلية الضوئية.

Abstract

In our work, we conducted a theoretical study to calculate the structural, electronic and optical properties of the two compounds: Cs_2PtCl_6 ; Cs_2PbCl_6 . Within the framework of the density function DFT and using the Wien2K program, which is based on the method of linearly increasing plane waves (FP-LAPW), this is based on both the generalized gradient approximation GGA and the modified approximation mBJ to calculate the exchange-correlation potential. With regard to the structural properties, we determined the values of the lattice constant, the compressibility coefficient and the cohesion energy. . And to understand electronic behavior For each compound, we calculated and analyzed the electronic energy bands and the total and partial electronic state density. At the end of our work, we calculated the optical properties of both compounds, after calculating the real part and the imaginary part of the dielectric function, and then extracting the rest of the optical parameters such as absorption, refraction, reflection, extinction, electronic energy loss, Optical conductivity.