

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء.

تخصص: فيزياء تطبيقية



كلية: العلوم.

قسم: الفيزياء.

رقم: 2022/.....

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: محمد معلمي

تحت عنوان

دراسة نظرية للخصائص البنيوية و الالكترونية و المرونية
و المغناطيسية لـ $BaXO_3(X=Fe,Mn)$

تمت المناقشة يوم / / 2022/ أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا
مشرفا و مقرا
مناقشا

جامعة مسيلة
جامعة مسيلة
جامعة مسيلة

الاستاذ ابرير الميلود
الاستاذ بري السعدي
الاستاذة مقلق نفيسة

السنة الجامعية: 2022/2021

كلمة شكر وعرّفان

الحمد لله الذي تم بفضل الصالحات و الصلاة والسلام على حبيبنا محمد عليه افضل الصلاة
وأزكى التسليم عملا بقوله تعالى: "لئن شكرتم لأزيدنكم". "وقول رسول الله صلى الله عليه
وسلم: "من لم يشكر الناس لم يشكر الله" نشكر الله عز وجل الذي وفقنا في انجاز هذا العمل
المتواضع, ومن باب الاعتراف بالجميل والإقرار بالواقع نتقدم بجزل الشكر إلى أستاذ
المشرف الدكتور بري سعدي الذي لم يبخل علينا بنصائحه وارشاداته كما اتوجه بشكري لرؤس
الجنة والاستاذ المناقش مناقشتهم مذكرتي.

ولا نفوت هذه الفرصة لنشكر كل من درّسنا، أو علمنا حرفا في مشوارنا الدراسي من
بدايته إلى نهايته، على اختلاف المسؤوليات والدرجات، شكرا لكم جميعا

إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى الذي قال فيهما الله عز وجل : بسم الله الرحمن الرحيم : " وَقَضَىٰ رَبُّكَ أَلَّا تَعْبُدَ إِلَّا إِلَٰهًا وَبِالْوَالِدَيْنِ إِحْسَانًا " صدق الله العظيم .

إلى من نقشاً على جدران فؤادي تمثال التضحية والوفاء و من أكن لهما الفخر والتقدير والاعتزاز إليكما أمي وأبي العزيزين حفظكما الله

إلى من يطيب لي معهم همي وتعبي ويسري في عروقهم دمي إلى رفقاء دربي

إخوتي وأخواتي وزوجتي وكل عائلتي

إلى أغلى ناس على قلبي وكل الأصدقاء

احبكم في الله.

إلى الذين حبهم محفور في قلبي قدرا ونسيهم قلبي سهوا.

محمد معلمي

تشكرات

الاهداء

قائمة الاشكال

قائمة الجداول

01المقدمة العامة

02مراجع المقدمة العامة

الفصل الاول

عموميات على البيروفسكايت

03.....1.لمحة تاريخية

03.....2.بنية بيروفسكايت

06.....3.شروط استقرار بنية البيروفسكايت

06.....1.3.معامل التحمل

08.....4.تطبيقات البيروفسكايت

08.....1.4.الخلايا الكهروضوئية

09.....2.4.الليزر

09.....3.4.الثنائيات الباعثة للضوء

09.....4.4.التحليل الكهروضوئي

10.....5.مراجع الفصل الاول

الفصل الثاني

نظرية دالة الكثافة

11.....مقدمة

11.....1.معادلة شرودينغر

14.....2.تقريب بورن -أوبنهايمر

15.....3.تقريب هار تري (Hartree)

17.....4.تقريب هار تري - فوك

17.....	5.نظرية دالة الكثافة.....
18.....	1.5.الكثافة الالكترونية.....
18.....	2.5. نظرية توماس -فيرمي.....
19.....	3.5. نظرية هوهانبرغ - كوهن Hohenberg-Kohn.....
20.....	4.5. معادلة كوهن - شام.....
22.....	5.5. حلول معادلة كوهن - شام (Kohen - sham).....
24.....	6.5. تقريب كثافة الموضع LDA.....
25.....	7.5. تقريب التدرج المعمم GGA.....
25.....	8.5. تقريب التدرج المعمم لاونقل - فاسكو EV-GGA.....
26.....	9.5. التقريب المعدل لبريك جونسن و Johnson و Becke TB- mBj.....
27.....	6.مراجع الفصل الثاني.....

الفصل الثالث

طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP_LAPW

28.....	تمهيد.....
28.....	1.طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (PAW).....
32.....	2. طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل.....
33.....	3. برنامج Wien2k.....
33.....	1.3. تحضير ملف البنية أو التهيئة.....
33.....	2.3.برنامج الاعداد.....
34.....	1.2.3. برنامج حساب البعد NN.....
34.....	2.2.3. برنامج المجموعة الفضائية(SGROUP).....
34.....	3.2.3. برنامج التناظر (SYMMETRY).....
34.....	4.2.3. برنامج LSTART.....
34.....	5.2.3. برنامج KGEN.....
34.....	6.2.3. برنامج DSTART.....

4. حساب مجال الاتساق الذاتي SCF في برنامج Wien2K34
- 5.مراجع الفصل الثالث.....36

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

- 1.المقدمة.....37
- 2.تفاصيل الحسابات.....37
- 3.الخصائص البنيوية.....39
- 4.الخصائص الاكترونية.....41
5. كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS).....42
- 6.الخصائص المغناطيسية.....43
- 7.الخصائص المرونية.....44
- 8.مراجع الفصل الرابع.....45
- الخاتمة.....46

الملخص

قائمة الاشكال

قائمة الاشكال

الفصل الاول

- الشكل (I-1): معدن البيروفسكايت (تيتانات الكالسيوم) من كوسا روسيا تم التقاط الصورة في متحف هارفارد للتاريخ الطبيعي 01
- الشكل (I-2): ترتيب ثماني الأوجه في خلية البيروفسكايت المثالية ABO_3 04
- الشكل (I-3): اخلية الأولية لمكعب البيروفسكايت البسيط ABO_3 الكاتيونات B في وسط المكعب 04
- الشكل (I-4): اخلية الأولية لمكعب البيروفسكايت البسيط ABO_3 الكاتيونات A في وسط المكعب 05
- الشكل (I-5): الحصول على التعبير عن عامل التسامح لبنية بسيطة للبيروفسكايت 06

الفصل الثاني

- الشكل (II-1) خوارزمية تقريب بورن اوبنهايمر 15
- الشكل (II-2) مخطط الحلقة SCF التكراري 23

الفصل الثالث

- الشكل (III-1): تمثيل الكمون-Tin-Muff 30
- الشكل (III-2): بنية برنامج wien2k 35

الفصل الرابع

- الشكل (IV-1): الهيكل البلوري للمركب $BaMnO_3$ 38
- الشكل (IV-2): الطاقة الكلية للنظام بدلالة الحجم 40
- الشكل (IV-3): مخطط لعصابة الطاقة 41
- الشكل (IV-4): عصابات الطاقة للمركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$ 41
- الشكل (IV-5): كثافة الحالة الكلية للمركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$ 42
- الشكل (IV-6): كثافة الحالة الجزئية للمركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$ 43

قائمة الجداول

قائمة الجداول

الفصل الاول

- الجدول (1- I): موقع الذرات في مكعب بروفكياست.....05
- الجدول (2- I): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح.....08

الفصل الرابع

- الجدول (1- IV): تموضع الذرات في المركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$38
- الجدول (2- IV): ثابت الشبكة a و معامل الإنضغاطية B والمشتقة الأولى B' لمعامل الإنضغاطية للمركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$40
- الجدول (3- IV): قيم الثوابت المرورية للمركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$43

المقدمة العامة

ان التطور التكنولوجي المرتكز على العلوم الفيزيائية يعتبر القاعدة الأساسية للعلوم حيث تلعب فيزياء المواد دورا مهما فيها فهي تشكل مجال واسع ومتجدد ينشط فيها عدد كبير من الباحثين و في سعيهم لاختيار المادة المستعملة يجب أولا التأكد من ملائمة خواصها الفيزيائية والكيميائية (الخواص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية) مع التطبيقات و الاستعمالات المرجوة.

عرفت أكاسيد البيروفسكايت ذات الصيغة العامة ABO_3 (حيث A هو عنصر أرضي نادر أما B فهو معدن انتقالي $3d$) كواحدة من المواد الواعدة التي توفر مجموعة متنوعة من التطبيقات، وتقدم مادة البيروفسكايت بعض المزايا الجديرة بالاهتمام فمن المحتمل ان يكون تصنيعها ارخص من سيلكون [1] ويمكن ان تكون شفافة جزئيا، مما يتيح تطبيق تقنيات جديدة مثل توليد التيار الكهربائي [2].

لدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية معرفة أساسية بهيكلها واستقرار طورها وخصائصها الهيكلية والإلكترونية والبصرية المختلفة. إن تقنيات حساب البنية الإلكترونية التي تم تطويرها على مدى العقود الماضية عديدة و التي أصبحت اليوم أداة أساسية لحساب الخصائص الإلكترونية والهيكلية للأنظمة الأكثر تعقيدا.

حيث تمكنت تقنيات المحاكاة من استبدال الخبرة، والتي تكون أحيانا باهظة الثمن أو خطيرة أو حتى يتعذر الوصول إليها في المختبر [3]. حيث تم تطوير نظرية جديدة وهي نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) و هي واحدة من أكثر النظريات المستخدمة على نطاق واسع للحسابات الكمومية للهيكلي الإلكتروني للمادة الصلبة حيث استخدمناها في عملنا هذا والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من الخصائص الفيزيائية للمواد نذكر من بينها طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل والمدمجة ضمن البرنامج الحسابي Wien2k [4]

حاولنا في مذكرتنا هذه إجراء دراسة نظرية للخصائص الفيزيائية (البنيوية، الإلكترونية والمغناطيسية والمرونية) للمركبين البيروفسكايت $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$

المذكورة تحتوي بالإضافة إلى المقدمة العامة والخاتمة على أربعة فصول، حيث:

قدمنا في الفصل الأول معومات عامة حول مركبات البيروفسكايت وذلك من خلال الوصف العام لبنيتها بالإضافة إلى أهم تطبيقاتها.

أما الفصل الثاني فإنو يضم مبادئ نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها المختلفة.

وقد خصصنا الفصل الثالث للتكلم عن طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل FP-LAPW

بينما يعرض الفصل الرابع النتائج الحسابية ومناقشتها وذلك من خلال مقارنتها مع النتائج النظرية والتجريبية المتوفرة حول المركب المدروس. وفي الأخير نواصل ما قمنا به في خلاصة عامة نقدم فيها أهم النتائج المتوصل إليها والتي قد تكون منطلقا لأعمال ودارسات أخرى مستقبلية.

- [1] :Park, N.-G. (2015). "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology".
Materials Today. 18 (2): 65–72.
- [2]: Yingyue Zhang,Qishun Yao, Jiangchao Qian,Xiaohui Zhao,Dongdong Li,Qixi Mi
Chemical Physics Letters 754(2020) 137637
- [3] BELKHOUANE, M., Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et
magnétiques des matériaux Heusler de type Fe_2MnZ ($Z= Al, Si$) $Fe_2MnAl_{0.5}Si_{0.5}$, 2016.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave +
Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz
Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, (2001)

1. لمحة تاريخية:

تم اكتشاف معدن البيروفسكايت Perovskite في جبال الأورال بروسيا من قبل جوستاف روز Gustav Rose في عام 1839 وحصلت على هذا الاسم تكريماً لعالم المعادن الروسي ليف ألكسيفيتش فون بيروفسكي Lev Aleksevich Von Perovski [1]

أنتج العالم غولدميت Goldschmidt سنة 1926 من جامعة أوصلو (النرويج) أول بيروفسكايت مُصنَّع ، مما أدى إلى استخدام مصطلح البيروفسكايت كوصف لفئة من المركبات التي تشترك في نفس الصيغة العامة لـ $CaTiO_3$ [2]. وفي النصف الثاني من القرن العشرين وجد الباحثون العديد من المواد التي تملك هذه البنية بالإضافة الى انها تظهر خصائص متنوعة تتيح تطبيقها في عدة مجالات



الشكل (I-1): معدن البيروفسكايت (تيتانات الكالسيوم) من كوسا روسيا تم التقاط الصورة في متحف هارفارد للتاريخ الطبيعي.

إن عائلة البروفسكايت تشمل المعادن, العوازل, المواد فوق الناقلية, المواد المغناطيسية و أنصاف النواقل بالإضافة إلى تشكيلة واسعة من الظواهر الفيزيائية في فيزياء الحالة الصلبة. [3]

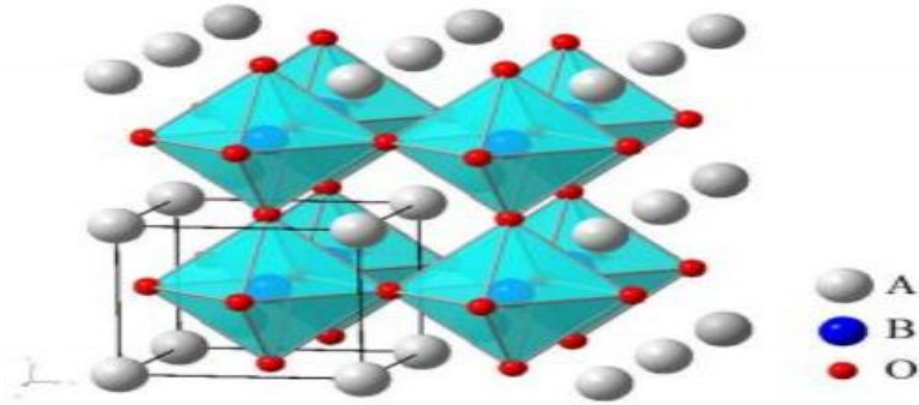
2. بنية البروفسكايت:

البنية المثالية للبروفسكايت تأخذ الصيغة ABO_3 ذات بنية بلورية مكعبة و زمرة فضائية $Pm\bar{3}m$ كما يمثلها الشكل (I-1) في الحالة العامة لـ ABO_3 : A و B شاردتين مهبطيتين و O شاردة مصعدية. [4] بحيث:

A يمثل كاتيون من المعادن القلوية أو الترابية النادرة ذو عدد تناسقي (جوار أقرب) يساوي 12

أما الكاتيون B فيكون من المعادن الانتقالية ويتميز بجوار أقرب يساوي 6 و كذلك الجوار الأقرب لـ O هو 6 أيضاً. وهي تضم أكبر عدد ممكن من عناصر الجدول الدوري ومن بين هذه الذرات (Sr ، Ga ، Mg ، Co او Fe)

ومن أجل تشكيل بنية أكسيد البروفسكايت يجب أن يكون مجموع عددي أكسدة (A^{+m}, B^{+n}) أي m و n على التوالي مساو إلى $+6$ و هذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث يتموضع الكاتيون الأقل حجما B^{+n} في رؤوس المكعب و تشغل الأيونات O^{-2} مركز الحواف أما الكاتيون A^{+m} فيكون في مركز المكعب [5] [6] [7]

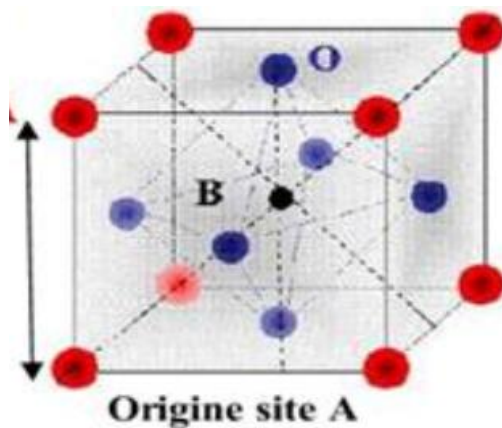


الشكل (I-2): ترتيب ثماني الأوجه في خلية البيروفسكايت المثالية ABO_3

هناك طريقتان لوصف بنية البيروفسكايت وذلك من خلال اختيارنا للمبدأ [8]

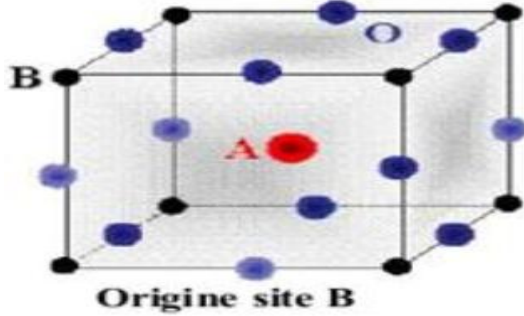
أولا: تكون الكاتيونات A في المبدأ في الموضع $(0,0,0)$ و الكاتيونات B في وسط المكعب في الموضع $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

والأنيونات O في منتصف كل وجو $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. كما هو موضح في الشكل (I-3):



الشكل (I-3): الخلية الأولية لمكعب البيروفسكايت البسيط ABO_3 الكاتيونات B في وسط المكعب

ثانياً: ينزاح المبدأ بالشعاع $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ مما يجعل الكاتيونات A في الموضع $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ والكاتيونات B في الموضع $(0, 0, 0)$ والأكسجينات O في منتصف كل ضلع $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ كما هو موضح في الشكل (4- I):



الشكل (4- I): الخلية الأولية لمكعب البيروفسكايت البسيط ABO_3 الكاتيونات A في وسط المكعب

الجدول (1- I) يبين موقع الذرات في مكعب بروفسكايت $Pm\bar{3}m$ [9]

A في المبدأ	B في المبدأ
$A(0,0,0)$	$B(0,0,0)$
$B(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$A(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
$O_1(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$O_1(\frac{1}{2}, 0, 0)$
$O_2(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$O_2(0, \frac{1}{2}, 0)$
$O_3(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$O_3(0, 0, \frac{1}{2})$

الجدول (1- I): موقع الذرات في مكعب بروفسكايت

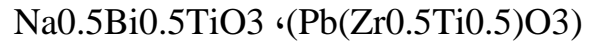
واستناداً إلى الذرات التي تحتل المواقع A و B فإن هذه البنية تنقسم إلى فئتين [10]:

➤ بنيات بروفسكايتية بسيطة:

في هذه الحالة الكاتيونان A و B يكونان مشغولان من طرف نوع واحد من الذرات مثل $SrTiO_3$, $PbTiO_3$

➤ بنيات بروفسكايتية معقدة:

في هذا النوع من التركيبة البنيوية فإن A و B تحتل من طرف نوعين من الذرات مثل:



3. شروط استقرار بنية البروفسكايت:

من شروط استقرار بنية البروفسكايت هو إرتكازها على عاملين مهمين الأول يدعى معامل التحمل t و الثاني فعل يان-تيلر L'effet Jahn-Teller

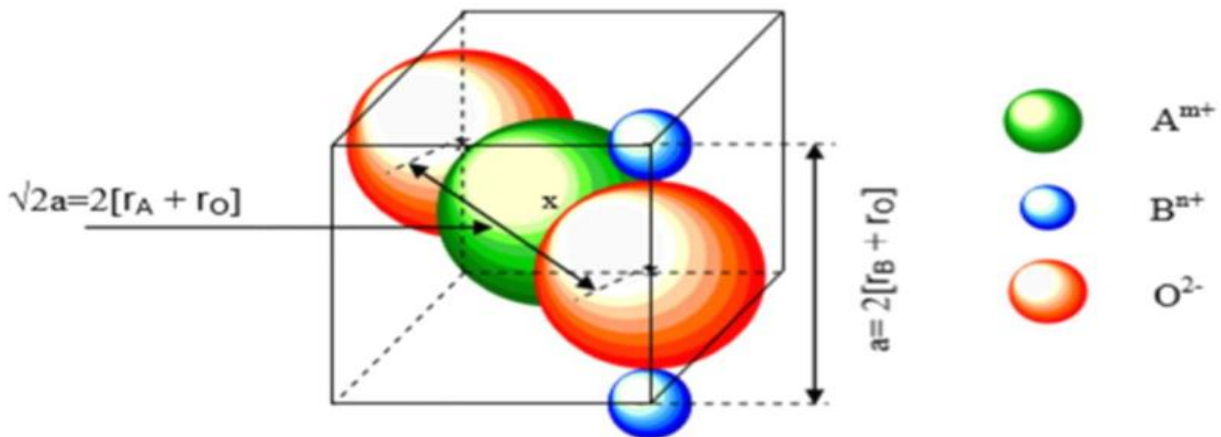
1.3 معامل التحمل (Le facteur de tolérance):

تتمتع البنية البروفسكايتية بمرونة عالية وهذه الخاصية ينشأ عنها معامل يعبر عن مقدار بعدي يتعلق بأبعاد الخلية يدعى "معامل التحمل (t)" عرفه العالم غولدشميت عام 1928م على أنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبنية البلورية لأنه يعتمد على أنصاف الأقطار الأيونية. ويمكن تعريفه أيضا على أنه درجة من عدم التوافق بين الطبقات (AX) و (BX₂) (على النحو الذي تحدده أنصاف الأقطار الأيونية فيما إذا كان سيتم تحمل الأيونات أم من قبل البروفسكايت. ومن المتوقع هندسيا وجود تطابق كامل بين هذه الطبقات والتي تعطي ما

يسمى بـ "بنية البروفسكايت المثالية"، بالإضافة إلى أنه يمكن اعتباره مؤشرا لمعرفة نوع الخلية كما تختلف قيمته من بنية إلى أخرى، فالبنية البروفسكايتية المستقرة يكون عندها $0 < t < 1.02$ ، 75

إن المسافة بين الذرات من نفس النوع أي و في البنية البيروفسكايتية التي يعبر عنها بـ a كما هو موضح في الشكل تخضع لشروط محددة من أجل تحقيق الاستقرار وهذا يعود أساسا إلى حجم الكاتيونين و في الخلية، ففي حالة البنية المكعبة المثالية

طول الرابطة ($B-O$) هو $\frac{a}{2}$ وطول ($A-O$) هو $\frac{a}{\sqrt{2}}$



الشكل (I-5): الحصول على التعبير عن عامل التسامح لبنية بسيطة للبيروفسكايت

يعرف معامل التحمل كالتالي:

$$2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2 \quad (1-I)$$

$$\sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O) \quad (2-I)$$

$$\frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = 1 \quad (3-I)$$

بحيث:

r_A : نصف قطر الذرة A

r_B : نصف قطر الذرة B

r_O : نصف قطر الذرة O

هذه العلاقة محققة في حالة البنية المكعبة للبيروفسكايت وبصفة عامة فإن هذه النسبة تتعلق بأبعاد الخلية وبالتالي فإنها تختلف من بنية إلى أخرى ويمكن التعبير عنها بالشكل التالي:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4-I)$$

كما يمكن كتابة العلاقة السابقة بالشكل التالي:

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}} \quad (5-I)$$

بحيث:

d_{A-O} : البعد بين الكاتيون A والانيون O

d_{B-O} : البعد بين الكاتيون B والانيون O

Valeur de t	$t < 0.85$	$0.85 < t < 0.9$	$0.9 < t < 1$	$t = 1$	$1 < t < 1.06$
Symétrie observée	Ilménite	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	Hoxagonale

الجدول (I-2): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح

فالبنية البروفسكيتية المكعبية المثالية تتوافق مع $t=1$ حيث تكون أبعادها $r_A = 1.44A^0$ و $r_B = 0.605A^0$ و $r_O = 1.40A^0$

فإذا كان الأيون A أصغر من القيمة المثالية فإن t يصغر كذلك بقيمة تقل عن 1 ونتيجة لذلك سوف يميل ثماني الأسطح BO6 لأجل ملء الفضاء، حيث أن انخفاض قيم t تخفض من تناظر التركيب البلوري وبالتالي ظهور مجموعات فرعية من الزمر الفضائية، فمن أجل القيم الصغيرة لـ t تكون البنية معينة مستقيمة Orthorhombique من صنف الأكسيد GdFeO3 ويكون عندها $t = 0.81$ وابعادها $r_A = 1.017A^0$ و $r_B = 0.78A^0$ كما هو موضح في الشكل أما بالنسبة لبنية المينيت FeTiO3 فإن المعامل t يكون أقل من 0.8

4. تطبيقات البيروفسكايت:

تعرض مواد البيروفسكايت العديد من الخصائص المثيرة للاهتمام من وجهة النظر النظرية والتطبيقية. المقاومة المغناطيسية الهائلة، والكهرباء الحديدية، والموصلية الفائقة، وترتيب الشحنة، والنقل المعتمد على الدوران، والطاقة الحرارية العالية والتفاعل بين الخصائص الهيكلية والمغناطيسية وخصائص النقل يتم ملاحظتها بشكل شائع في هذه العائلة. تُستخدم هذه المركبات كأجهزة استشعار وأقطاب محفز في أنواع معينة من خلايا الوقود وهي مرشحة لأجهزة الذاكرة وتطبيقات الإلكترونيات يدرس المهندسون الكيميائيون مادة البيروفسكايت القائمة على الكوبالت كبديل للبلاتين في المحولات الحفازة لمركبات الديزل حيث فتحت المواد البيروفسكية الطريق لمراحل جديدة في كيمياء المواد وتكمن أهمية البيروفسكايت في استخدامها في التكنولوجيا الصناعية فهي عنصر هام في تركيب بعض العناصر الألكترونية مثل المكثفات و الترونزستور و أيضا في بعض الأجهزة و أيضا بعض الأجهزة كاجهزة الميكروووند [11]

1.4 الخلايا الكهروضوئية:

تم تحديد البيروفسكايت التركيبي كمادة أساسية غير مكلفة محتملة للخلايا الكهروضوئية التجارية عالية الكفاءة أظهرت كفاءة تحويل تصل إلى 25.5% 2020 ويمكن أن تكون كذلك يتم تصنيعها باستخدام نفس تقنيات تصنيع الأغشية الرقيقة المستخدمة

في الخلايا الشمسية المصنوعة من السليكون الرقيق هاليدات قصدير ميثيل الأمونيوم وهاليدات الرصاص ميثيل الأمونيوم ذات أهمية للاستخدام في الخلايا الشمسية الصبغية

في يوليو 2016 ، أظهر فريق من الباحثين بقيادة الدكتور ألكسندر ويبر-بارجوني أن خلايا البيروفسكايت الكهروضوئية يمكن أن تصل إلى ذروة كفاءة نظرية تبلغ 31%. توفر هذه التقنية إمكانية التكلفة المنخفضة بسبب طرق حل درجات الحرارة المنخفضة وغياب العناصر النادرة.

2.4 الليزر:

في عام 2008 ، أظهر الباحثون أن البيروفسكايت يمكن أن يولد ضوء الليزر $LaAlO_3$. مخدر مع النيوديميوم أعطى انبعاث الليزر في 1080 نانومتر في عام 2014 ، تبين أن خلايا هاليد ميثيل الأمونيوم المختلطة $(CH_3 NH_3 PbI_3)$ تم تشكيلها في ليزر ضوئي ينبعث من تجويف عمودي (VCSELs) يحول ضوء المضخة المرئي إلى ضوء ليزر قريب من IR بكفاءة 70% .

3.4 الثنائيات الباعثة للضوء:

نظرًا للكفاءة العالية في التلألؤ الضوئي ، قد تكون البيروفسكايت مرشحة جيدة للاستخدام في الثنائيات الباعثة للضوء LED على الرغم من أن ثبات مصابيح البيروفسكايت ليست جيدة مثل III-V أو مصابيح LED العضوية ، إلا أن هناك الكثير من الأبحاث الجارية لحل هذه المشكلة ، مثل دمج الجزيئات العضوية أو شوائب البوتاسيوم في مصابيح البيروفسكايت.

5.4 التحليل الكهروضوئي:

في سبتمبر 2014 ، أفاد باحثون في EPFL في لوزان ، سويسرا ، عن تحقيق التحليل الكهربائي للماء بكفاءة 12.3% في خلية فصل الماء عالية الكفاءة ومنخفضة التكلفة باستخدام الخلايا الكهروضوئية البيروفسكايت.

5.مراجع الفصل الاول

[1] E.C. C. de Souza, R. Muccillo , " Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors " , *Materials Research*. 13(3): 385-394, 2010.

[2] Mohammed Sadok MAHBOUB , "Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta = 0, 0.5$)" these doctorat Université Mentouri - Constantine , Algérie , 2012

[3] بوديار عبيد، "دراسة خواص مميزة في الأكاسيد"، أطروحة لنيل شهادة دكتوراه، جامعة باجي مختار-عنابة، الجزائر، (ص5-7) 2014

[4] بوديار عبيد، "دراسة خواص مميزة في الأكاسيد"، أطروحة لنيل شهادة دكتوراه، جامعة باجي مختار-عنابة، الجزائر، (ص5-7) 2014

[5] F. Lindberg, "Studies of oxygen deficient complex cobaltates with perovskite related structures", doctoral in structural chemistry, university Stockholm, Stockholm, (2006)

[6] E. Grégory, "Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse", thèse doctorat, université de Limoges, (2005).

[7] R. Le Toquin, "Réactivité, structure et propriétés physiques de $\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ et $\text{La}_2\text{CoO}_{4.0+\delta}$ étude par diffraction des rayons x et des neutrons in situ", thèse de doctorat, université de Rennes1, France, (2003).

[8] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups*, (1967)

[9] Boudali Abdelkader, Etude des propriétés structurales, élastique, électronique et optiques des pérovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 ($X=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$), Thèse de Doctorat, Université d'Oran, (2010).

[10] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71 (1969)

[11] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12 (2009) 933

مقدمة:

يعتمد التطور التكنولوجي والصناعي كثيرًا على البحث عن مواد جديدة من الجدول الدوري للعناصر استنادًا إلى القانون الطبيعي الذي يؤكد أن الجمع بين مادتين مختلفتين لا يمثل مزيجًا من خصائصهما بل يؤدي إلى ظهور خصائص جديدة الخاصة بالمادة الجديدة [1]

تلعب فيزياء المواد وعلوم المواد دورًا متزايد الأهمية في تحسين التطبيقات التكنولوجية. قبل استخدام المواد (الصلبة) في الصناعة ، من الضروري التأكد من جودة خصائصها الإنشائية والإلكترونية.

يتطلب فهم الخصائص الفيزيائية للمادة معرفة أساسية بهيكلها واستقرار طورها وخصائصها الهيكلية والإلكترونية والبصرية المختلفة. إن تقنيات حساب البنية الإلكترونية التي تم تطويرها على مدى العقود الماضية عديدة و التي أصبحت اليوم أداة أساسية لحساب الخصائص الإلكترونية والهيكلية للأنظمة الأكثر تعقيدًا.

تمكنت تقنيات المحاكاة من استبدال الخبرة ، والتي تكون أحيانًا باهظة الثمن أو خطيرة أو حتى يتعذر الوصول إليها للمختبر [1].

المشكلة التي تنشأ في هذه الدراسة هي حل معادلة شرودنجر التي تحدد نظام كل مادة ما يسمى بنظام الجسم المتعدد أو نظام N الجسم (N corps) والذي يستحيل حل معادلة شرودنجر تحليليًا .

تم تطوير نظرية جديدة على مرحلتين ، في عام 1964 و عام 1965 ، من قبل هوهنبرج ، كون وشام وهي نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT). يتكون مبدأ DFT من إعادة صياغة مشكلة الكم مع وجود العديد من الأجسام في مشكلة الجسم الواحد (أو بالمعنى الدقيق للكلمة مشكلة الجسمين إذا أخذنا في الاعتبار مشاكل الدوران) مع كثافة الإلكترون كمعامل الفكرة المركزية لـ DFT هي أن كثافة الإلكترون الوحيدة للحالة الأرضية للنظام تحدد بشكل كامل القيم المتوسطة للملاحظة مثل الطاقة.

اليوم ، يشكل DFT واحدة من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع للحسابات الكمومية للهيكل الإلكتروني للمادة الصلبة ، لأن تقليل المشكلة التي تسببها يجعل من الممكن الوصول إلى حساب الحالة الأساسية للنظام الذي يشتمل على عدد كبير من الإلكترونات حاليًا يعتمد التقدم التكنولوجي والصناعي بشدة على تقدم المواد [2]

1. معادلة شرودينجر Schrödinger:

تعتبر معادلة شرودينجر هي المعادلة الأساسية في الفيزياء الكمية تم اقتراحها بشكل استقرائي من قبل شرودنجر في عام 1926 ، بعد وقت قصير من ميكانيكا المصفوفة لهايزنبرغ (1925) وتم تطويرها أولاً بهدف وصف الأجسام الصغيرة (الذرات) المكونة من جسيم واحد موجود في مجال معين من القوة (الإلكترون داخل ذرة الهيدروجين ، على سبيل المثال).

الهدف الاساسي لنظرية شرودنجر ، والذي يسمى أيضاً ميكانيكا الموجة ، هو دالة $\psi(\vec{r}, t)$ بقيم معقدة تسمى دالة الموجة. [3]

كل الأجسام البلورية نستطيع اعتبارها كنظام واحد يتكون من جسيمات خفيفة (الإلكترونات) و الثقيلة (الأنوية) توصف بمعادلة شرودينغر المتعلقة بالزمن: [4]

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) \quad (1- II)$$

بحيث:

$\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ هي دالة الموجة تتعلق بكل احداثيات.

\hat{H} : مؤثر هاميلتون النظام.

ايضا يمكن دراسة جميع المواد الصلبة وهذه الخصائص نظرياً عن طريق حل معادلة شرودنغر المستقلة عن الزمن في الحالة غير النسبية:

$$H\psi = E\psi \quad (2- II)$$

بحيث:

E : القيم الذاتية.

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$$

من أجل مادة بها M نواة و N إلكترون , ψ هي دالة لـ $3N$ احداثيات الموضع و N احداثيات السبين من اجل N الكترون, $3M$ احداثيات الموضع و M احداثيات السبين من اجل M نواة

تصبح ψ تتعلق بـ $3(N + M)$ متغير مستمر و $(N + M)$ احداثيات غير مستمرة [5]

يكتب مؤثر هاميلتون من الشكل:

$$H = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (3- II)$$

مع:

$$T_N = - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \text{ الطاقة الحركية للنوية.}$$

$$T_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \text{ الطاقة الحركية للإلكترونات.}$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \text{ الطاقة الكامنة للتفاعل بين الانوية.}$$

$$V_{N-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \text{ الطاقة الكامنة للتفاعل نواة - إلكترون.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ الطاقة الكامنة للتفاعل بين الإلكترونات.}$$

بحيث: i و j معاملات خاصة بالإلكترونات.

I و J معاملات خاصة بالانوية.

m_e : كتلة الإلكترون

M_I : كتلة النواة.

e : شحنة الإلكترون.

$$h = 6.62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s} \text{ و } \hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ ثابت بلانك.}$$

$$|\vec{R}_I - \vec{R}_J| \text{ المسافة نواة - نواة.}$$

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \text{ المسافة إلكترون - إلكترون.}$$

$$|\vec{r}_i - \vec{R}_J| \text{ المسافة إلكترون - نواة.}$$

$$\nabla_i^2 \text{ مؤثر لابلاس من أجل } i \text{ إلكترون.}$$

$$\nabla_I^2 \text{ مؤثر لابلاس من أجل } I \text{ نواة.}$$

يتيح لنا حل معادلة شرودينجر الحصول على جميع المعلومات حول النظام المتضمن في دالة الموجة الخاصة به. [6]

الحل الدقيق لمعادلة شرودينغر ممكنة فقط لذرة الهيدروجينة نظرا للعدد الكبير من المتغيرات, تعرف هذه المشكلة في الفيزياء النظرية باسم مشكلة الاجسام المتعددة (N corps), ومن المستحيل حل هذه المعادلة وبالتالي يتعين علينا المرور بالتقريبات لتبسيط هاته المعادلة.

2. تقريب بورن -أوبنهايمر (Born – Oppenheimer):

من أجل تبسيط حل المعادلة نستعمل تقريب بورن –أوبنهايمر (اقترحه العالمان بورن و اوبنهايمر سنة 1927) هذا التقريب ينص على إمكانية إهمال حركة النواة مقارنة مع حركة الإلكترونات وذلك راجع لكتلة النواة العالية ($\frac{m_p}{m_e} = 1836$) وسرعتها البطيئة مقارنة بكتلة وسرعة الإلكترونات. [7]

لذا يمكن اعتبار الإلكترونات متحركة في مجال من الأنوية الثابتة وبذلك تصبح الطاقة الحركية للأنوية معدومة ($T_N = 0$) وطاقة تفاعل (نواة -نواة) ثابتة $V_{N-N} = cte$. [8] وبالتالي تصبح معادلة شرودينغر الالكترونية تكتب على الشكل:

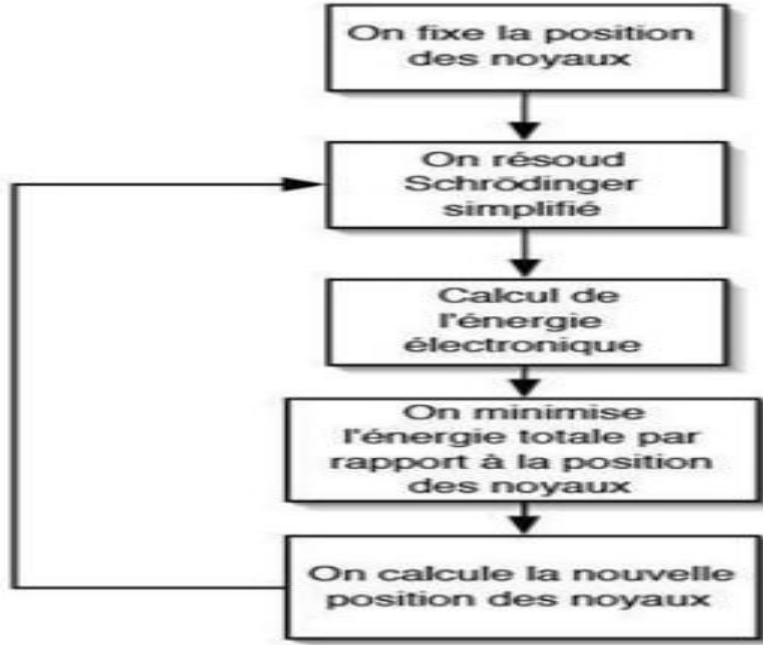
$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (4- II)$$

H_e : هامليتون الالكترونات ويعطى بالعلاقة:

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (5- II)$$

$$H_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = [T_e + V_{N-e} + V_{e-e}] \psi_e \quad \text{أي:}$$

يوصف تقريب بورن أوبنهايمر بالتقريب ثابت الحرارة (الأدياباتيكى). [9]



الشكل (II- 1) خوارزمية تقريب بورن اوبنهايمر

يقلل هذا التقريب من مشكلة الجسم (N + M) إلى مشكلة N الكتلون (N-electron) ومع ذلك ، لا يزال حجمها أكبر من أن يتم حلها لان الإلكترونات لا تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض بسبب وجود تفاعلات (إلكترون - إلكترون) هذه المعادلة لا يمكن حلها بالطريقة الرياضية المعروفة نستخدم تقريب آخر الذي يعتمد على دالة الموجة يسمى تقريب هارترى - فوك.

3. تقريب هارترى (Hartree):

يتمثل تقريب هارترى في عام 1928 في اعتبار أن الإلكترونات مستقلة ، يتحرك كل منها في مجال متوسط تم إنشاؤه بواسطة

الإلكترونات الأخرى والنواة. [10]

وبالتالي يقلل هذا التقريب من مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد وهذا يجعل من الممكن وصف دالة الموجة للنظام الإلكتروني بجداء دوال الموجة الأحادية الإلكترونية أي تعبر الجملة المتحصل عليها عن الكتلون واحد بدلا من العديد من الالكترونات حسب الصيغة التالية:

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (6- II)$$

مع N العدد الاجمالي للإلكترونات

يكتب هاميلتون النظام على شكل مجموع هاميلتونات:

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i \quad (7- II)$$

H_i : هاميلتون الموافق للإلكترون i

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \quad (8- II)$$

بحيث:

$V_{ext}(\vec{r}_i)$ الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_K \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - R_K^0|} \quad (9- II)$$

R_K^0 : يمثل موضع الأنوية

$V_H(\vec{r}_i)$: الكمون الفعال (كمون هارترى):

$$V_H(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_J \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (10- II)$$

والطاقة الكلية لنظام تساوي مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية حيث تكتب بالشكل التالي:

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i$$

ومنه تصبح معادلة شرودينغر للإلكترونات كالتالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E \psi_i(\vec{r}_i) \quad (11- II)$$

يستند هذا التقريب على فرضية الإلكترونات الحرة التي تعني أن حركة الإلكترونات غير مرتبطة، ومع ذلك لا يزال هذا التقريب غير كاف، وبالتالي هذه الصعوبة في وصف تفاعل الإلكترونات تقتضي المرور بتقريبات أخرى [11].

4. تقريب هارثري – فوك:

أضاف فوك تحسين على تقريب هارثري وذلك بإضافة مبدأ السبين لنظام إلكتروني (الذي يمنع إلكترونيين من نفس السبين من احتلال نفس الحالة الكمية) بحيث يوجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع وبالتالي يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلايتر. [12]

أي يجب أن تكون الدالة الموجية لمجموعة الفرميونات ضد-تناظرية:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (12- II)$$

يتم التعبير عنها بمحدد سلايتر:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)\dots\dots\dots\psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\dots\dots\psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1)\psi_N(\vec{r}_2)\dots\dots\dots\psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (13- II)$$

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

يعتمد هذا التقريب على نموذج الإلكترونات الحرة، ويعطي نتائج عددية جيدة إلا أنه أقل دقة في حساب الخصائص الفزيائية للجسم الصلب.

يستعمل هذا التقريب بكثرة في كيمياء الكم لدراسة الذرات و الجزيئات ، بينما في الجسم الصلب نستعمل طرق أخرى من بينها نظرية دالية الكثافة [13]

5. نظرية دالة الكثافة:

تعتبر بديل لحل مشكلة الاجسام المتعددة (N corps) يعود اصلها الى الة الاعمال الاساسية لتوماس (Thomas) [14] و فيرمي (Fermi) 1927 [15]

-يكمن مفهومها الأساسي أن طاقة النظام الإلكتروني يمكن التعبير عنها كدالة للكثافة الاحتمالية الإلكترونية $r(\rho)$ بدلا من الدوال الموجية وذلك لتحديد خصائص الحالة الأساسية للمواد الصلبة، حيث يمكن قياس $r(\rho)$ عمليا، وذلك بقصد اختزال و التقليل من عدد المتغيرات الداخلة في الحساب من N جسم إلى جسم واحد فقط مع مراعاة جميع التفاعلات الموجودة. وهذا المفهوم مستمد أساسا من أعمال توماس و فيرمي التي تعبر عن كل مساهمات الطاقة الكلية (الكهروستاتيكية والحركية) من حيث الكثافة الإلكترونية، هذه الأخيرة هي دالة إيجابية تعتمد فقط على الاحداثيات الثلاثية (x, y, z) من الفضاء. [11] [16]

[17]

1.5. الكثافة الالكترونية:

احتمال وجود الكترون من بين N الكترون للنظام في حجم $d\vec{r}$ و موضع \vec{r} بالشكل التالي:

$$\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

بحيث $\rho(\vec{r})$ كثافة احتمال وجود الكترون في الموضع \vec{r} وتعرف بـ :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (14- II)$$

كثافة احتمال وجود الكترون تخضع لخاصيتين مهمتين:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (15- II)$$

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (16- II)$$

تصبح الطاقة الكلية E للنظام تكتب من الشكل:

$$E = E(\rho) \quad (17- II)$$

ان معرفة الكثافة الالكترونية هي كل ما نحتاج اليه لتحديد خصائص الجسم لان كثافة الكترون غنية بالمعلومات

2.5. نظرية توماس – فيرمي:

يكن أصل نظرية دالة الكثافة في نموذج توماس فيرمي سنة 1927، الذي عبر عن الطاقة الكلية لغاز الكترونات المتجانسة بدالة كثافة الكترونات المتجانسة عن طريق تجزأت منطقة بريليون لعدة تقسيمات عنصرية، آخرها يعتبر الكثافة الالكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريليون [18] [19] [20]

تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل: $E = \int \varepsilon_i [\rho(r)]dr$

و كثافة غاز متجانس تكون:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (18- II)$$

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{2} \rho E_f \quad (19- II)$$

من المعادتين السابقتين نجد أن:

$$E_f = \frac{\rho^{\frac{3}{2}}}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad \text{و} \quad T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}}$$

اذن تصبح الطاقة الحركية لتوماس - فيرمي:

$$T_{TF} = \int T \cdot dr \Rightarrow T_{TF} = \int \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} dr = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (20- II)$$

الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فارمي الذي يعتبر كتقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، اذن الطاقة الكلية تكتب بالشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (21- II)$$

قام كل من ديراك و فيغنر باجراء واقتراح بعض التحسينات لهذه النظرية

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{\frac{4}{3}} dr \quad (22- II) \quad \text{حيث قدم ديراك تعديلا على فعل التبادل كالتالي:}$$

$$E[\rho] = - \frac{0.056 \rho^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho^{\frac{1}{3}}} \quad (23- II) \quad \text{و اقترح فيغنر فعل الارتباط كالتالي:}$$

3.5. نظرية هوهنبرغ - كوهن Hohenberg-Kohn :

بدأ تطوير نظرية الدالية للكثافة DFT في عامي 1964 و 1965 مع منشورات هونبرغ Hohenber حيث قام كل من هوهنبرغ و كوهن بإعادة صياغة نظرية دالية الكثافة المقترحة من قبل توماس فيرمي، وذلك بوضع القاعدة الأساسية للنظرية سنة 1964 [21] والقائمة للتطبيق على أي نظام مع العديد من الجسيمات متفاعلة التي تتطور في كمون خارجي، والتي تعتمد على نظريتين أساسيتين:

النظرية الاولى:

أخذ الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات المتفاعلة في الحالة الأساسية بوجود كمون خارجي $V_{ext}(\vec{r})$ اللأنوية بأنها دالية وحيدة للكثافة الإلكترونية $\rho(\vec{r})$ ، حيث يمكن معرفة جميع خصائص النظام إذا عرفت كثافته الإلكترونية.

$$E = E(\rho) \quad (24- II) \quad \text{أي:}$$

$$E(\rho) = \langle \psi | H + U | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (25- II) \quad \text{حيث ان دالية الطاقة:}$$

حيث U كمون تفاعل و T الطاقة الحركية للإلكترونات.

في إطار تقريب هار تري تكتب دالة الكثافة الالكترونية على النحو التالي:

$$E(\rho) = \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} drdr' + G(\rho) \quad (26- II)$$

$G(\rho)$: تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات بالإضافة للفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هار تري، كما برهن هو هنبارغ-كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى.

النظرية الثانية:

حيث قاما ببرهان ان الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الاساسية للجسيمات بالضبط وكل خصائص الحالة الاساسية هي دالية لكثافة الالكترونات كالتالي: $E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho)$

ρ_0 : كثافة الحالة الاساسية.

حيث ان الكثافة الحقيقية للحالة الاساسية تعطي اقل طاقة وكل الخصائص الاخرى تكون بدلالة كثافة الطاقة للحالة الاساسية في نظام الكتروني، الكمون الخارجي يتم تحديده باستخدام مبدأ التغيرات.

بالرغم من أهمية هذه نظرية التي تؤكد وجود دالية الكثافة بدلالة طاقة النظام لكنها لا تتوفر على إجراءات حساب الطاقة E_0 انطلاقاً من ρ_0 ولاكيفية تحديدها، لذا قام العالمان كوهن- شام بوضع طريقة تقريبية مساعدة.

4.5 معادلة كوهن – شام:

ان كثافة الالكترونات تتمثل في مجموع كثافة الجسيمات، هذا ما قاما كوهن-شام بالتأكد منه وبرهنته باستخدام مبدأ التغيرات وذلك للحصول على طاقة الحالة الأساسية. [22] [23]

مخططاً عملياً لحساب كثافة الحالة الأساسية لجسيم واحد وطاقة الحالة الأساسية... الخ، وذلك باستخدام نظام وهمي غير تفاعلي تتحرك فيه الإلكترونات ضمن كمون كوهن-شام الناشئ عن جميع الأنوية والإلكترونات الأخرى $V_{eff}(r)$ والذي له نفس الكثافة الإلكترونية لنظام الحقيقي $\rho(r)$.

عبارة طاقة كوهن – شام:

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (27- II)$$

بحيث:

$T_0[\rho(r)]$: الطاقة الحركية للجسيمات الوهمية دون تفاعل.

$$V_H[\rho(r)] : \text{كمونات هاتري وتعطى بالعلاقة: } V_H = e^2 \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r'$$

$V_{ext}[\rho(r)]$: كمون الانوية.

$V_{xc}[\rho(r)]$: كمون التبادل والترابط ونحصل عليه من مشتق طاقة التبادل والارتباط E_{cx} بالنسبة للكثافة:

$$V_{cx} = \frac{\partial E_{cx}}{\partial \rho(r)}$$

تكتب معادلة كوهن – شام بالشكل:

$$H_{ks} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (28- II)$$

حيث:

$$H_{ks} = T_0 + V_{eff} \quad (29- II)$$

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (30- II)$$

إذن معادلة شرودينغر الالكترونية حسب مقاربة كوهن- شام تكتب على الشكل:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E \psi_i(\vec{r}_i) \quad (31- II)$$

حيث :

$\psi_i(\vec{r}_i)$: تعطي حالة الجسيم الواحد لكثافة للإلكترون

$\rho(r)$: مجموع المدارات المعطاة بالشكل:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (32- II)$$

عند تعويض الكمون الخارجي بالكمون الفعال نحصل على معادلة كوهن – شام مماثلة لمعادلة شرودينغر:

$$(T + V_{eff} + V_H + V_{xc})\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (33- II)$$

5.5. حلول معادلة كوهن – شام (Kohen – sham):

يتم حل معادلة كوهن - شام بشكل متكرر باستخدام حلقة تكرارية موضحة في الشكل

حيث تعتمد حلول هذه المعادلة على مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على DFT وتترتب حسب استخدامها

للكثافة, كمون ومدارات كوهن_شام [24]

إن حلول معادلة كوهن- شام تعتمد على:

أولا: الاختيار على أساس دالة الموجة التي يمكن اعتبارها مزيجا خطيا من المدارات تسمى مدارات كوهن -شام والتي تعطى بالشكل:

$$\psi_i(\vec{r}_i) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \quad (34- II)$$

حيث:

$C_{i\alpha}$: معاملات النشر لدالة الموجة

ϕ_α : مدارات كوهن – شام.

استخدام الدورات التكرارية الممثلة بالشكل التي تسمى مجال المتسق الذاتي (SCF) Self Consistent Field وهذا انطلاقا

من كثافة الشحنة ρ_{in} الاولية، وتعطى الحلول بـ:

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (35- II)$$

بحيث:

H : مصفوفة الهاميلتونيان.

S : مصفوفة التراكب.

ϵ_i : قيم الطاقة.

C_i : معاملات النشر لدالة موجية

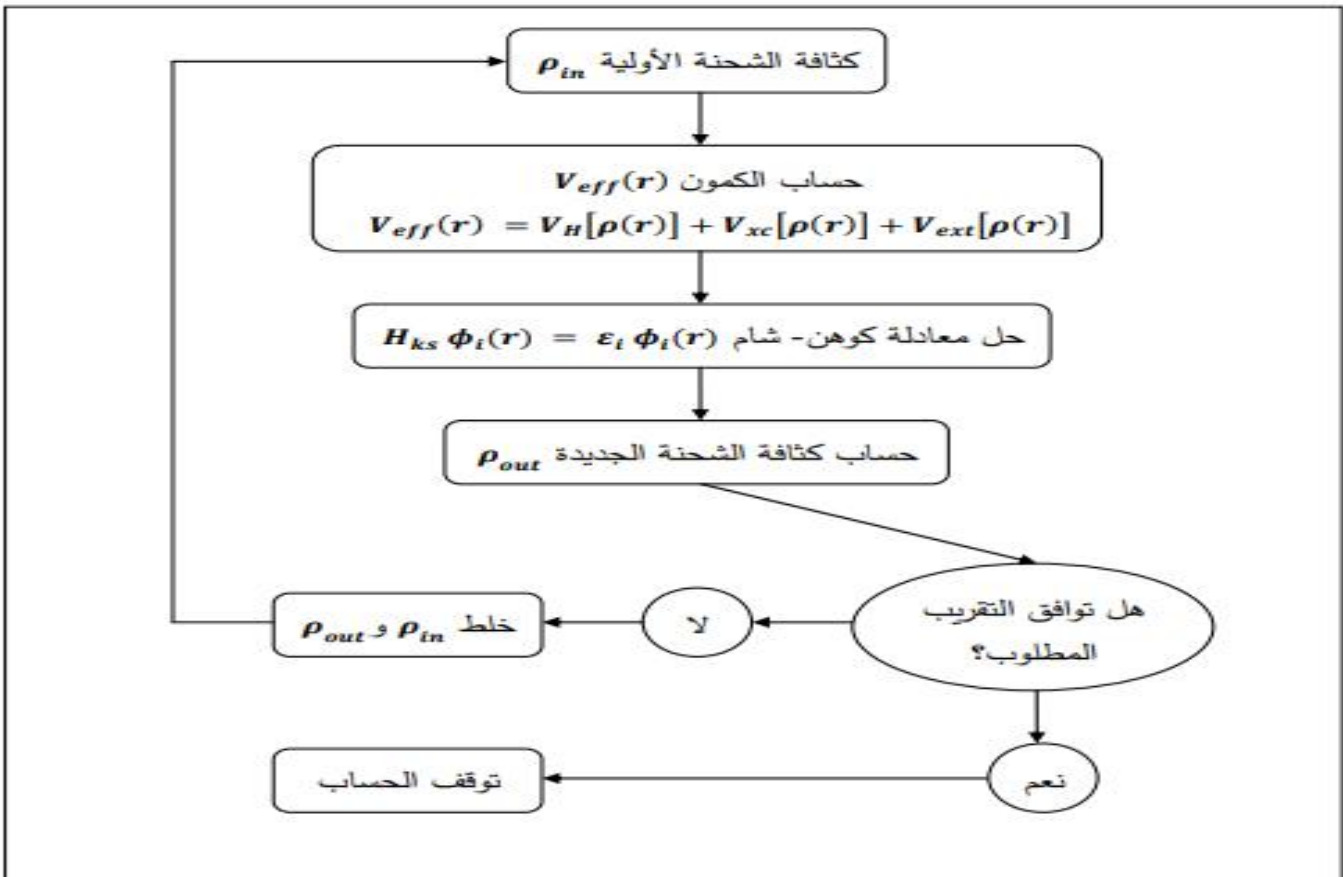
يتم بناء كثافة الشحنة الجديدة ρ_{out} مع الاتجاهات الذاتية لهذه المعادلة وذلك من خلال الجمع على جميع المدارات المشغولة من المعادلة (II-31) والتي تمثل كثافة الشحنة الكلية.

من أجل تحقيق تطابق الحسابات نستعمل خمت الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} باستعمال العلاقة:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (36- II)$$

i : يمثل التكرارات

α : معامل المزج التي يجب أن تكون صغيرة بما يكفي لموصول إلى التقارب حيث $i \geq \alpha \geq 0$ ويحدث ذلك عند $\rho_{out} = \rho_{in}$



الشكل (II-2): مخطط الحلقة SCF التكراري

تتيح معادلات كوهن-شام امكانية تحديد كثافة الإلكترون إذا كان احتمال الارتباط التبادلي معروفا فهي تعتمد على مدى دقة كمون تبادلي -ارتباط V_{xc} ، حيث إذا كانت قيمة الطاقة E_{xc} محددة فإن الكثافة والطاقة الكمية تكون بقيمة دقيقة محددة. مما يجعل حل معادلة كوهن-شام بالغ الصعوبة هو انه E_{xc} غير معلومة القيمة

ان مشكلة ال DFT وفقا لمعادلة كوهن -شام هي ايجاد تقريب جيد لتابع طاقة تبادلي - ارتباط فهناك العديد من التقريبات لكمون تبادلي - ارتباط ولكي نكون قادرين على القيام بالحساب نحتاج الان الى تقريبات.

6.5. تقريب كثافة الموضع LDA Local Density Approximation

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الالكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعيا متجانس [25] فالفكرة الرئيسية لهذا التقريب بافتراض صيغة E_{xc} هي على النحو التالي :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (37- II)$$

بحيث:

ε_{xc} : طاقة تبادلي _ارتباط لجسيمات غاز الالكترون المتجانس (المنتظم)، وتنقسم إلى طاقة التبادلي ε_x وطاقة الارتباط ε_c

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (38- II)$$

$$\rho = \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right)^{-1} \quad \text{وذلك باستخدام الوحدات الذرية و} \quad \varepsilon_x = \frac{-0.4582}{r_s} \quad \text{طاقة تبادلي هي:}$$

$$\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8} \quad \text{وطاقة الارتباط:}$$

في الأنظمة المغناطيسية يتم تمديد التقريب LDA إلى تقريب كثافة الموضع لمسبين LSDA (Local Spin Density Approximation) حيث من الضروري التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة التي تعين

كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة سبين أعلى (Spin up ↑) وسبين أسفل (Spin Dow ↓)

في هذه الحالة تعطى علاقة طاقة تبادلي _ارتباط :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] = \int \varepsilon_{xc}(\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)) \rho(r) dr^3 \quad (39- II)$$

نعم أنه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة موضعياً وبذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم ليذا السبب يستعمل تقريب آخر يأخذ بعين الاعتبار عدم التجانس في الكثافة الإلكترونية يعرف بتقريب التدرج المعمم .GGA

7.5. تقريب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximation) GGA:

تصححات LDA المستخدمة حالياً أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla\rho(r)$ [26] [27] أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم LSDA لتأخذ الطاقة E_{xc} في هذا التقريب الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA} [\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)] = \int f(\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}) dr^3 \quad (40-II)$$

بحيث:

$\nabla\rho$: التدرج في الكثافة الإلكترونية.

E_{xc}^{GGA} : طاقة تبادل - ارتباط في نظام غير مستقر

f : دالة الكثافة المحلية (عامل تحسين يعتمد أساساً على GGA المستعملة).

8.5. تقريب التدرج المعمم لاونقل - فاسكو EV-GGA:

ان التقريبان كثافة الموضع LDA و تقريب التدرج المعمم GGA يقللان من فجوات الطاقة، ويرجع ذلك أساساً إلى أن لديهم أشكالاً بسيطة غير مرنة بما يكفي للحصول على الشكل الدقيق لكمون التبادل والارتباط [28]

لذلك تم تحسين تقريب التدرج المعمم حيث أعطى النهج المسمى Vosko - Engel شكلاً جديداً من مزايا الدالية GGA من أجل إيجاد أفضل صيغة لكمون تبادل - ارتباط والتي تكون فييا قيمة طاقة التبادل أقل وبالتالي توفير فجوة أفضل حيث كانت قيمة المانع الطاقى أقرب للقيمة التجريبية.

من ناحية أخرى في هذا التقريب وجدت الكميات التي تعتمد على الوصف الدقيق لطاقة التبادلية مثل حجم التوازن ومعامل الانضغاطية B لا تتوافق مع التجربة.

9.5. التقريب المعدل لبريك جونسن وBecke وJohnson: TB- mBj

هو النسخة المعدلة من تقريب Becke و Johnson [29] حيث تم تصميمهما لإعادة إنتاج الشكل المحتمل لمتبادل الدقيق من طرف العالمين Trans و Blaha [30] سنة 2009م. أثبت هذا التقريب بسرعة نجاعته وفعاليته في حساب فجوة الطاقة مقارنة بطرق الحساب الأكثر استعمالاً LDA و GGA، وذلك بالتغيير في كمن Becke و Johnson على الشكل التالي:

$$V_{x\sigma}^{mBj}(r) = cE_X^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_{\sigma(r)}}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (41- II)$$

بحيث:

E_X^{BR} : طاقة كمن تبادل لـ Becke-Roussel [31]

$\tau_{\sigma(r)}$: كثافة الطاقة الحركية لـ Blaha -Tran.

$\rho_{\sigma}(r)$: الكثافة الإلكترونية.

C : ثابت مختار يتعلق خطياً مع الجذر التربيعي لـ $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$. والشكل المقترح للثابت C يكون:

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

α و β ثوابت.

V_{cell} : حجم الخلية العنصرية للنظام

6.مراجع الفصل الثاني:

- [1] BELKHOUANE, M., Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type Fe_2MnZ ($Z= Al, Si$) $Fe_2MnAl_{0.5}Si_{0.5}$, 2016.
- [2] NOURI Toufik Étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Heusler quaternaire $TiZrRhAl$
- [3] M lle REGUIEG SOUMIA Etude et modélisation du composé $CuInS_2$ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire MEMOIRE DE MAGISTER ECOLE DOCTORALE ENERGIES RENOUVELABLES 2012 page 20
- [4] E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 385, 437-490, (1926); E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Vierte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 386, 109-139 (1926)
- [5] Springborg, M., Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids
- [6] Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review, 1926. 28(6): p. 1049
- [7] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457
- [8] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge philos. Vol 24. (1). (1928). 89-110
- [9] M. Born, J.R. Oppenheimer, On the quantum Theory of Molecules. Ann. Phys. 87 (20) (1927) . 457-484
- [10] Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review, 1926. 28(6): p. 1049.

- [11] Chouiah, M.A., Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019
- [12] V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126
- [13] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23,542 (1928).
- [14] L. H. Thomas, Proc. Cambridge. Phlis. Soc. 23 (1928) 542.
- [15] E. Z. Fermi, Phys. Rev. 48 (1928) 73.
- [16] Mohammed Mr Houari., Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université de, Abdelhamid ibn badis de Mostaganem2019,
- [17] Iles Nadia, Etude théorique de reconstructions sur les surfaces (001) des perovskites ternaires ABO₃ (A= Sr ou Ba; B= Ti ou Zr), thèse de doctorat, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2010.
- [18] Cherrad, Djellal, Étude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites CaXO₃ (X= Sn et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique, thèse de doctorat, 2014
- [19] Reguieg Soumia, Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, thèse de magister, Université Abou-Beker Belkaid - Tlemcen, 2012
- [20] Fermi, Enrico, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Zeitschrift für Physik, 1928. 48(1-2): p. 73-79
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical Review. 136. (1964). 864 -

- [22] Sham, Leu Jeu. and Walter Kohn, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 1966. 145(2): p. 561.
- [23] Benallou Yassine, Etude et optimisation des propriétés structurales et électroniques du matériau pérovskite SrTiO₃: Applications aux capteurs de pression. thèse de doctorat , Université Djillali liabes de Sidi Bel-Abbes, 2014.
- [24] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by step introduction Belgium August 6 (2004).
- [25] J.P. Perdew, W. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (13) (1992) 244 ; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Chem. Phys. Lett.* (1990) 399
- [26] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [27] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116
- [28] :E. Engel, S.H. Vosko , *Phys. Rev. B* 47(1993), P. 1316
- [29] A. D. Becke, E R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [30] F. Tran , P. Blaha, *Phys Rev. Lett* 102, (2009), 226401
- [31] A. D. Becke and M. R. Rouseel, *Phys. Rev. A* 39, 3761. (1989)..

تمهيد:

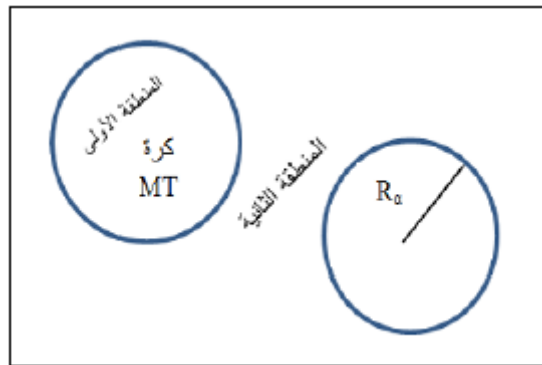
لمعرفة خصائص الجسم الصلب و الجزيئات و حساب البنية الإلكترونية وبالتالي التنبؤ بخواصها البنيوية، الإلكترونية، الميكانيكية، الضوئية، المغناطيسية وغيرها، تطلب الأمر إيجاد طريقة فعالة لحل معادلة كوهن-شام مما أدى الى تطوير العديد من الطرق الحسابية الأكثر دقة وفعالية والتي تستمد من دقة وفعالية نظرية دالية الكثافة DFT تختلف هذه الطرق حسب شكل الجهود المستخدمة بالإضافة لوظائف الموجة التي يتم أخذها كأساس و تعد طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية مع الكمون الكامل (FP-LAPW Full - Potential Linearized Augmented Plane Wave Method) واحدة من أكثر الطرق دقة فالكمون الكامل يأخذ كل إلكترونات النظام في الحساب، حيث تستخدم هذه الطريقة من أجل إيجاد المعلومات المحتواة حول منطقة النواة المتعلقة بالحقول فائقة الدقة واثارة المستويات الداخلية، فتعتبر من بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد البلورية الصلبة.

1. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (PAW) :

تم تطوير طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW بواسطة Slater عام 1937 م [1] [2] اعتمد مبدأ هذه الطريقة على أن الإلكترونات المجاورة للنواة (الإلكترونات القلبية) تتصرف مثل النواة أما الإلكترونات البعيدة نسبياً عن الأنوية فهي تتصرف تصرف إلكترونات حرة داخل المادة.

ومن اجل كتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ Slater شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون Muffin-Tin

MT المسمى كمون خلية النحل الذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين كما يوضح الشكل (III-1):



الشكل (III-1): تمثيل الكمون-Tin-Muff

المنطقة الأولى:

تشغلها كرات غير متداخلة فيما بينها تسمى كرات ميفنتين (*Muffin tin spheres* (*MT*) وتشمل كل من الأنوية و الإلكترونات شديدة الارتباط بها بحيث كل ذرة α تحيط بها كرة نصف قطرها R_α ويرمز لها كذلك بـ R_{MT} تختلف حلول معادلة شرودينغر حسب كل المنطقة فتعطي الحلول الشعاعية لمعادلة شرودينغر داخل الكرة بالعلاقة:

$$\varphi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad (1-III)$$

$$r < R_\alpha$$

بحيث:

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

A_{lm} : معاملات النشر

$U_l(r)$: هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الكروي و تكتب على الشكل:

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

$V(r)$: الكمون الكروي داخل الكرة.

E_l : الطاقة الداخلية.

تنتهي شروط التعامد عند حدود كرة *MT* فتكون الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة السابقة معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية [3]

المنطقة الثانية:

المنطقة البينية تحيط بالكرات وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad (3-III) \quad r > R_\alpha$$

مع:

Ω : حجم الخلية

C_G : معاملات النشر.

ولضمان استمرارية الدالة $\varphi(r)$ على سطح الكرة تنشر معاملات Alm بدلالة المعاملات CG الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (4-III)$$

الدوال الذاتية المعرفة ب G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT وبالتالي نتحصل على دالة أساسية APWS الدوال APWs هي حلول لمعادلة شرودينغر داخل كرة MT الموافقة للطاقة EI أي نتحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G

في طريقة APW الموجة المستوية المتزايدة ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال $U_l(R_l)$ وذلك لان في هذه الحالة نقصان المعاملات Alm قيم $U_\alpha(R_\alpha)$ تكون معدومة على سطح كرة MT وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية, ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ [4] وأندرسون [2] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\varphi(r)$ خارج كرة MT بترتيبات خطية $U_l(R_l)$ مع امتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا *Linearized Augmented Plane Wave* (FP_LAPW) *Plane Wave*.

2. طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (*Full - Potential Linearized Augmented Plane Wave Method*)

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا الدالة الأساسية داخل كرة MT تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $U_l(r)Y_{lm}(r)$ وتمتاز باشتقاق $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة و الدالة UI تعرف مثل دالة الطريقة APW و الدالة $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ تخضع للشرط التالي:

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

والدوال الأساسية:

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{K}}(r) = f(x) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & \dots\dots r \succ R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}} u_l(r) + B_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}} \dot{u}_l(r) \right] Y_m^l & \dots\dots r \prec R_{\alpha} \end{cases} \quad (6-III)$$

حيث المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة $u_l(r)$ لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} إذا حسبت الدالة القطرية $U_l(r)$ من أجل E_l التي تختلف قليلا عن طاقة العصابة ϵ و باستعمال نشر تايلر لإيجاد الطاقة المجاورة لها تصبح بالشكل:

$$u_l(r, \epsilon) = u_l(r, E_l) + (\epsilon - E_l) u_l'(r, \epsilon) + O(\epsilon - E_l)^2 \quad (7-III)$$

$$u_l'(r, \epsilon) = \frac{\partial u_l}{\partial \epsilon} \dots\dots (r, \epsilon = E_l) \quad \text{مع}$$

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

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP_LAPW تضمن استمرار دالة الموجة على سطح الكرة MT.

3. برنامج Wien2k :

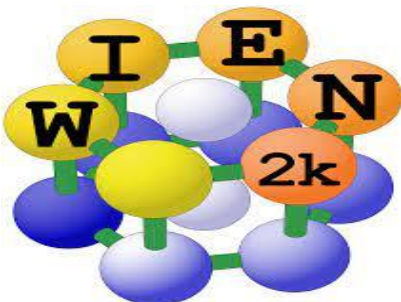
ستخدمننا في حساباتنا البرنامج Wien2k الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل [5] و هو واحد من أحسن البرامج لمعرفة خصائص البلورة حيث أضيفت له تحسينات متنوعة وذلك بإعتماد طريقة كل الإلكترونات وباستعمال التقريبات المذكورة سابقا فهو يحتوي على مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة التي تساهم في إجراء العمليات الحسابية للخواص الفيزيائية تتبع الخطوات التالية:

1.3. تحضير ملف البنية أو التهيئة (Structure generator):

من الضروري إنشاء بيانات البدء في الملف الرئيسي (case.struct) الذي يحتوي على جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها مثل الزمرة الفضائية (space group) معاملات البنية البلورية ثابت الشبكة البلورية، مواقع الذرات...الخ) ونصف قطر كرة R_{MT} لكل ذرة.

2.3. برنامج الإعداد:

يقوم بتحضير كل المعطيات والمقادير اللازمة لحل معادلة كوين وشام بطريقة التماسك الذاتي SCF ويتم ذلك بفضل استخدام سلسلة من البرامج الفرعية المساعدة التالية:



1.1.3. برنامج حساب البعد NN:

يعطي المسافات بين الذرات انطلاقا من مسافة الجوار الأقرب الأول بحيث يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين أكبر من مجموع أنصاف قطر بينهما.

2.2.3. برنامج المجموعة الفضائية (SGROUP):

يحدد الزمرة الفضائية لمبنية المعطاة في ملف case.struct.

3.2.3. برنامج التناظر (SYMMETRY):

يسمح بحساب علميات التناظر لفضاء المجموعة (الدوران، الانعكاس،... الخ)، وذلك باستعمال معلومات ملف البنية من أجل تقليص مدة الحساب اعتمادا على التناظر.

4.2.3. برنامج LSTART

يبين هذا البرنامج الكثافة الذرية و يحصي الفرق في طاقة المدارات و بالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

5.2.3. برنامج KGEN

يولد المكعبات في منطقة بريليون K

6.2.3. برنامج DSTART:

يولد الكثافة الذرية الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF الناتجة من الكثافة الذرية المولدة من LSTART

4. حساب مجال الاتساق الذاتي SCF في برنامج Wien2K:

أن دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية:

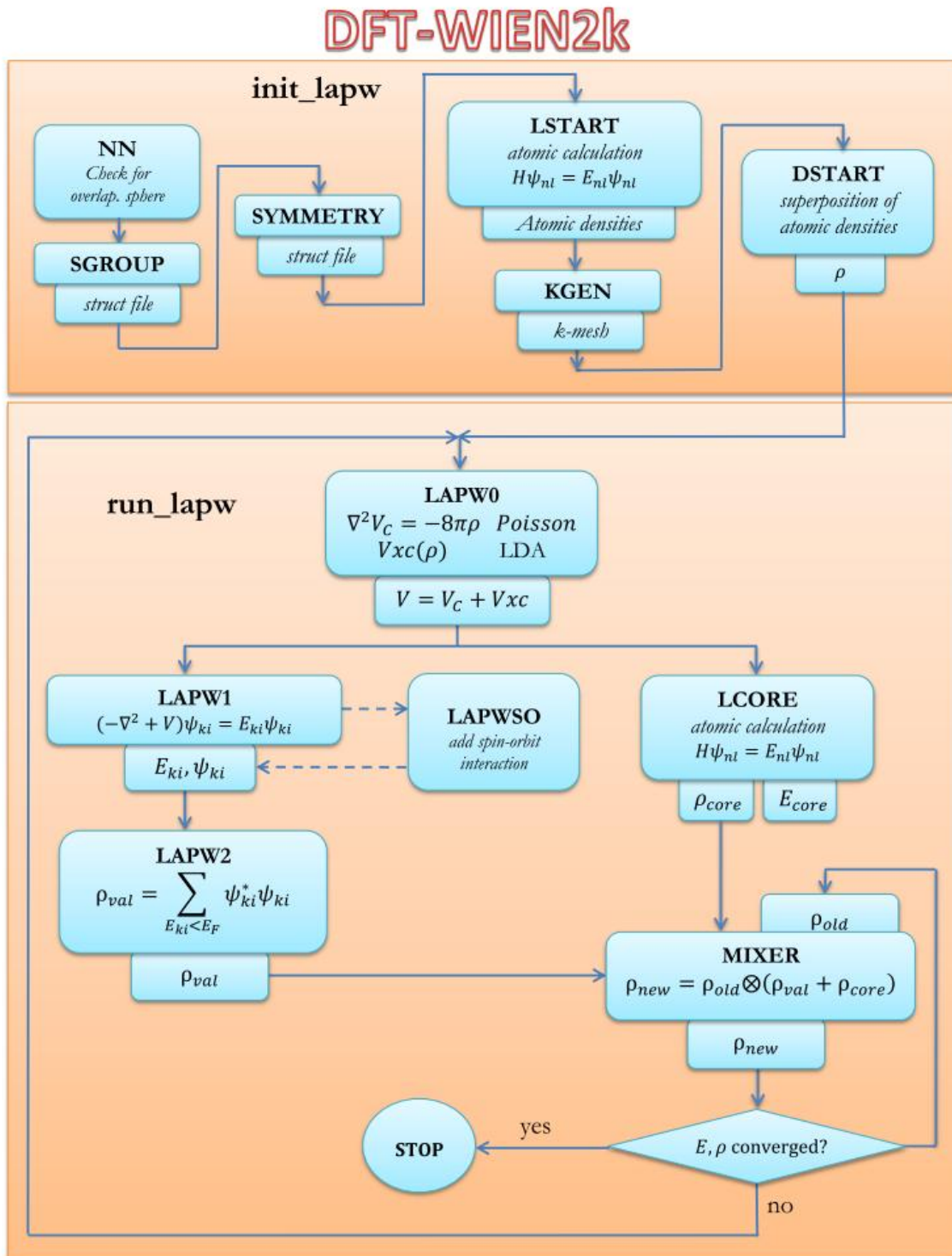
LAPW0: يولد الكمون انطلاقا من الكثافة.

LAPW1: حساب عصابات التكافؤ القيم الذاتية والأشعة الذاتية.

LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE: حساب الحالات القلبية والكثافة.

MIXER: يخلط الكثافة الداخلة والخارجة.



الشكل (III-2): بنية برنامج wien2k

5. مراجع الفصل الثالث

- [1] يسري مصطفى، فيزياء الحالة الصلبة (ج) 2، ط 1 ريمس (ليبيا)، الدار [الأكاديمية لمطبعة والتأليف. والترجمة والنشر، 2007 (، ص 86
- [2] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, (1937). 846.
- [3] O. K. Anderson, *Linear methods in band theory. Phys. Rev. B* 12. (1975). 3060-3083.
- [4] D. Koelling and G. O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5.(1975). 2041.
- [5]:P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2 (2001)

1. مقدمة

في عملنا هذا سنقوم بتحديد الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة a و معامل الانضغاطية B والمشتقة الاولى لهذا المعامل B') وكذا الخصائص الالكترونية و المرورية و المغناطيسية لمركب بيروفسكايت $BaXO_3$ حيث $(X = Fe, Mn)$ استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW والمدمجة في برنامج Wien2k وتم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة و كمون تبادل- ارتباط استخدمنا التقريب المعمم GGA و GGA-EV

2. تفاصيل الحساب:

للحصول على الدقة في الحسابات التي تتأثر بالوقت و التقريب المستعمل المدمجة في Wien2k حيث تم اختيار النقاط الخاصة كتالي:

$$I_{max} : \text{العزم الزاوي} [1] = 12$$

$$k_{point} : \text{النقاط المعتبرة من منطقة بريليون} = 3000$$

$$G_{max} : \text{قطع موجة مستوية في كثافة مملوءة} = 12$$

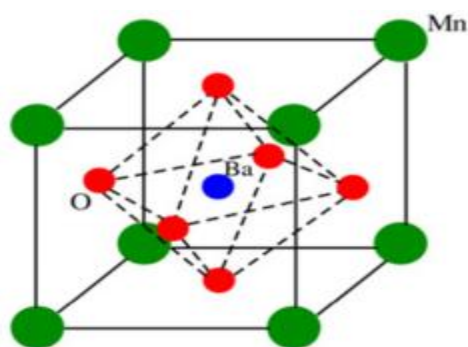
$$R_{MT} : \text{اصغر قيمة لانصاف اقطار الكرة MT} = 7$$

$$k_{max} : \text{قطع الموجة المستوية لدوال الذاتية.}$$

$$R_{MT}(Mn) = 1.92(au) \quad R_{MT}(O) = 1.65(au) \quad R_{MT}(Fe) = 1.92(au) \quad R_{MT}(Ba) = 2.5(au)$$

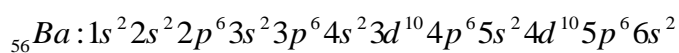
$BaMnO_3$	$BaFeO_3$	نوع العينة
$Ba : (0.5, 0.5, 0.5)$ $Mn : (0, 0, 0)$ $O_1 : (0.5, 0, 0)$ $O_2 : (0, 0.5, 0)$ $O_3 : (0, 0, 0.5)$	$Ba : (0.5, 0.5, 0.5)$ $Fe : (0, 0, 0)$ $O_1 : (0.5, 0, 0)$ $O_2 : (0, 0.5, 0)$ $O_3 : (0, 0, 0.5)$	تموضع الذرات
بنية بلورية مكعبة و زمرة فضائية $Pm\bar{3}m$		ابعاد الخلية
$a = 4.000000258716$ $b = 4.000000258716$ $c = 4.000000258716$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\chi = 90^\circ$	

الجدول (IV-1): تموضع الذرات في المركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$

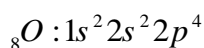


الشكل (IV-1): الهيكل البلوري للمركب $BaMnO_3$

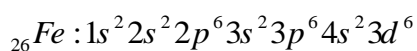
التوزيع الالكتروني للعناصر الكيميائية:



بالنسبة لذرة الباريوم Ba :



بالنسبة لذرة الاكسجين O :



بالنسبة لذرة الحديد Fe :

3. الخصائص البنيوية:

يهدف هذا الحساب إلى تحديد حجم الخلية الموافق لحد الأدنى من الطاقة E وكذا حساب ثوابت الشبكة البلورية a معامل الإنضغاطية B و المشتقة الأولى بالنسبة للضغط B'

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V_0}{B'_0} \left[\frac{V_0 B'_0}{V} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] \quad (1-IV) \quad \text{باستعمال معادلة مرتقان [2]:}$$

حيث:

$E(V)$: الطاقة الاجمالية بدلالة الحجم V .

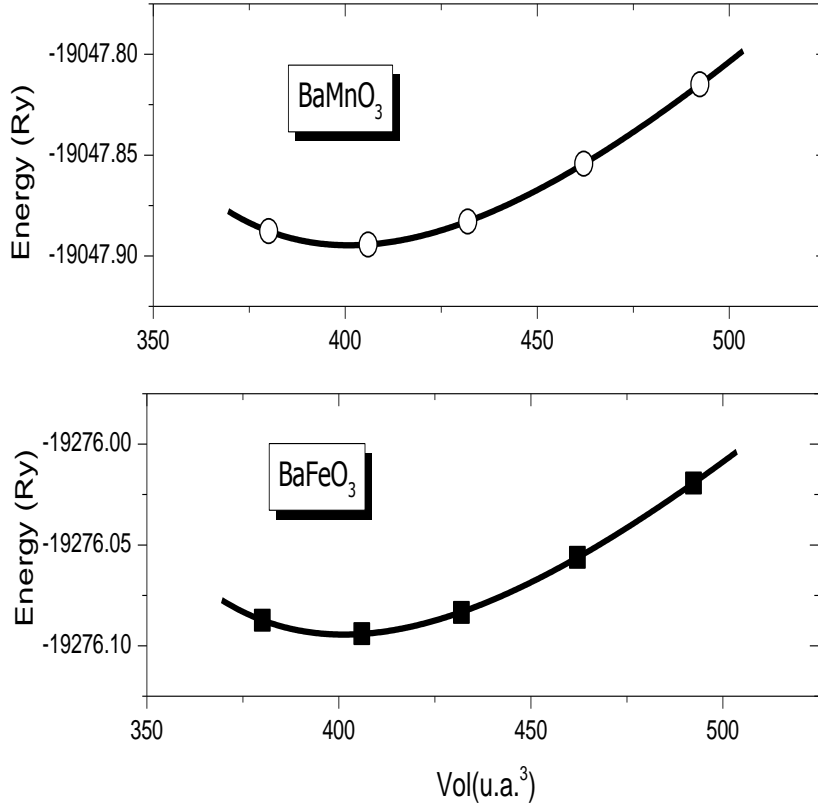
E_0 : الطاقة الكلية في حالة توازن (الضغط ودرجة الحرارة عند الصفر)

$$B = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (2-IV) \quad \text{معامل الانضغاط المعرف بالمعادلة:}$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (3-IV) \quad \text{مشتق معامل الانضغاط } B \text{ بالنسبة للضغط } P$$

V_0 : حجم توازن الشبكة الأولية و الموافق لحد الأدنى من الطاقة E_{\min} .

قمنا بحساب الطاقة الكلية بدلالة حجم الخلايا ويمثل الشكل التالي النتائج المحصل عليها:



الشكل (IV-2): الطاقة الكلية للنظام بدلالة الحجم

نلاحظ أن منحنى تغيرات الطاقة الكلية E يتناقص بدلالة الحجم V إلى قيمة حدية سفلى E_{\min} (توافق V_0) ثم يزداد هذه القيمة

توافق مع قيمة كثافة الحالة الأساسية لجسيمات حيث ترتبط جميع الخصائص الفيزيائية بهذه الحالة $E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)]$

لايجاد ثابت الشبكة a يكفي تطبيق العلاقة: $a = b = c$ بحيث $V_0 = a^3 \Leftrightarrow a = \sqrt[3]{V_0}$

النتائج المحصل عليها لثابت الشبكة a معامل الإنضغاطية B والمشتقة الأولى B' لمعامل الإنضغاطية مرفقة بالقيم التجريبية

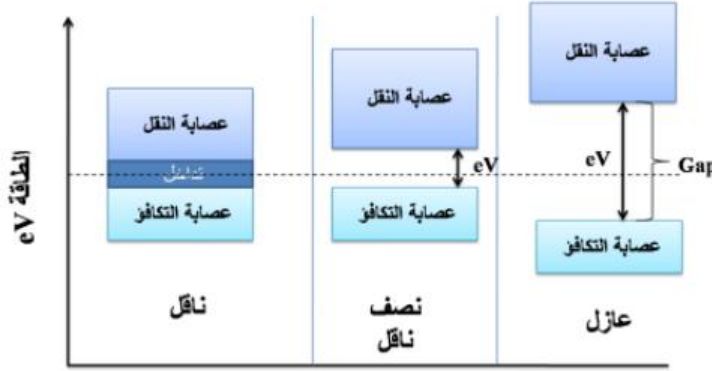
للمركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$ متمثلة في الجدول (IV-2) مع القيم المتوفرة:

المركب		$a(\text{Å})$	$B (Gpa)$	B'
$BaMnO_3$	القيم التجريبية	3,849401356	167.72	4.688
	القيم المتوفرة	[3]3.9003		
$BaFeO_3$	القيم التجريبية	3,903702777	163.237	5.066
	القيم المتوفرة			

الجدول (IV-2): ثابت الشبكة a و معامل الإنضغاطية B والمشتقة الأولى B' لمعامل الإنضغاطية للمركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$

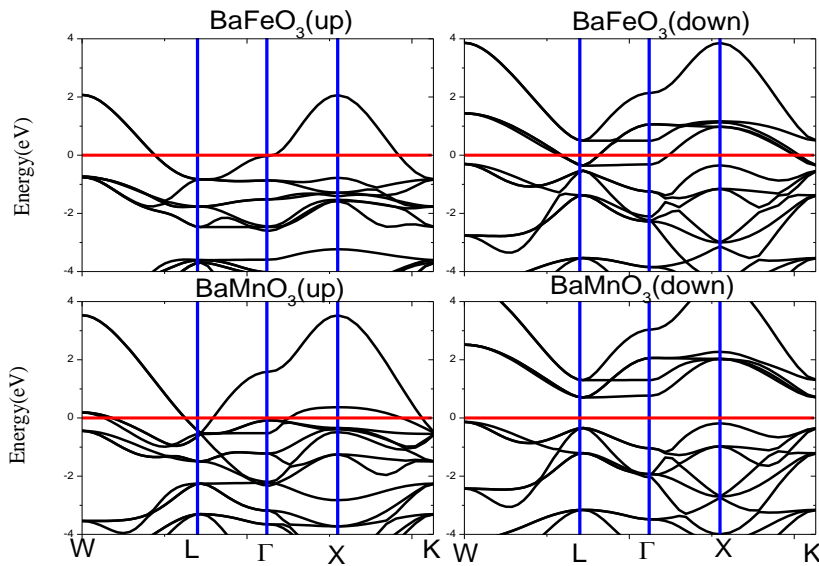
4. الخصائص الإلكترونية:

تصنف المواد حسب ناقليتها الإلكترونية إلى ثلاثة أصناف رئيسية مواد ناقلة ومواد عازلة و مواد نصف ناقلة. و اعتمد هذا التصنيف على أساس تركيب الحزم للمادة المدروسة وعلى مقدار الطاقة (فجوة) التي هي الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة شريط التكافؤ إلى أسفل شريط النقل حيث تعد من أهم الثوابت التي تحدد الخواص الإلكترونية لمواد.



الشكل (IV-3): مخطط لعصابة الطاقة

تمثل عصابة الطاقة كل حالات الطاقة الممكنة للإلكترونات بدلالة شعاع الموجة k في الشبكة المعكوسة وللتبسيط يتم التعامل فقط مع الاتجاهات ذات التناظر العالية المختارة في منطقة بريليون



الشكل (IV-4): عصابات الطاقة للمركبين $BaFeO_3$ و $BaMnO_3$

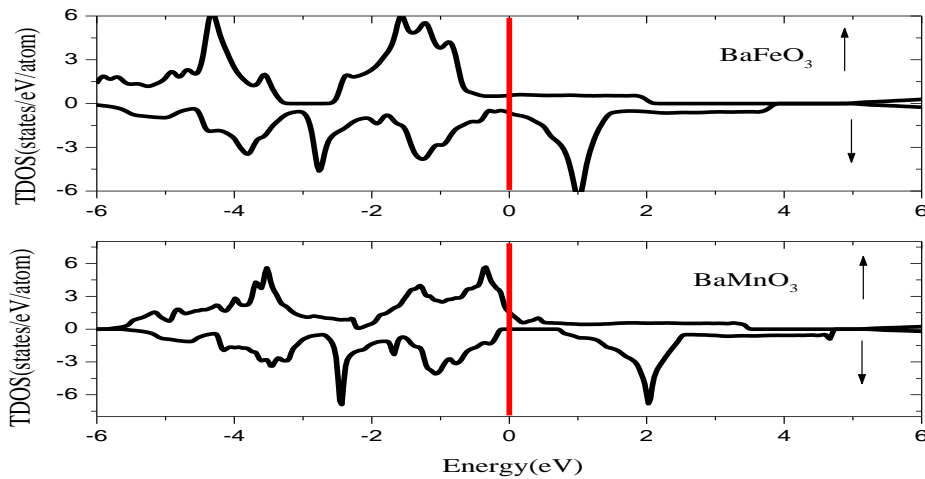
يمثل الشكل السابق بنية عصابة الطاقة للمركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$ بدلالة ثابت الشبكة a حيث نلاحظ وجود مانع طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ و أدنى قيمة لعصابة النقل إذ يمكن تصنيف المركب $BaMnO_3$ كنصف معدني و $BaFeO_3$ معدني لحالات السبين.

من جهة ومن جهة أخرى نلاحظ أنه عندما نقوم بعملية التمدد يزداد ثابت الشبكة a إلى القيم مع محافظة المركبين على طبيعتهم كنصف ناقل، بينما عند القيام بعملية الضغط يتناقص ثابت الشبكة عن القيمة فنلاحظ من خلال الشكل أن عصابة التوصيل تقطع مستوى Fermi .

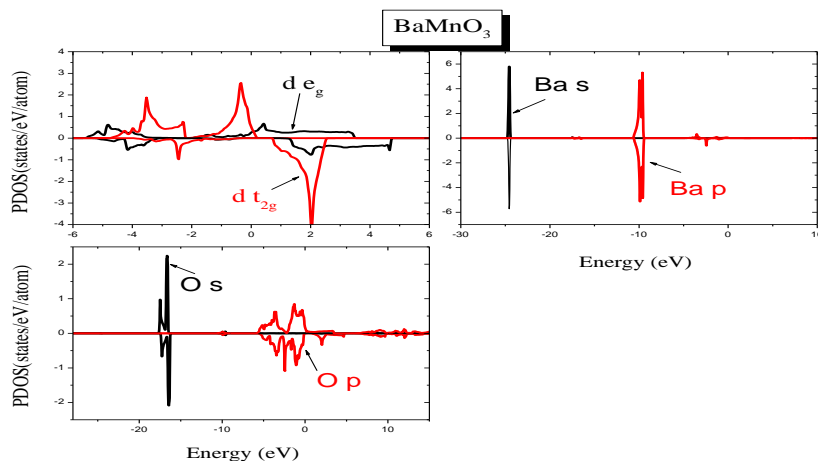
5. كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS):

لتحديد بنية عصابات الطاقة للمركبين $BaFeO_3$ و $BaMnO_3$ قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية TDOS والجزئية PDOS وذلك لتحديد أصل الحالات التي شكلت عصابات التكافؤ و عصابات التوصيل مع فهم طبيعة التجاذبات التي تحدث بين ذرات المركب المدروس.

يبين الشكل (IV-5) كثافة الحالات الكلية للمركب وللذرات اما لشكل (IV-6) فيوضح مساهمة المدارات الذرية في منطقة الحالات القلبية في المجال الطاقي من -24ev الى -23ev تكون المساهمة للمدار s للباريوم و من -16ev الى -18ev تكون المساهمة الغالبة للمدار s للاكسجين و من -11ev الى -9ev وجدنا مساهمة p للباريوم و من -5ev الى 5ev تكون المساهمة للمدار p للاكسجين من 0ev الى 3ev تكون المساهمة لـ de_g و dt_{2g}



الشكل (IV-5): كثافة الحالة الكلية للمركبين $BaFeO_3$ و $BaMnO_3$



الشكل (IV-6): كثافة الحالات للمركب $BaMnO_3$

6. الخصائص المغناطيسية :

المواد المغناطيسية لها اهمية كبيرة في التكنولوجيا وذلك بفضل سلوكها فهي تلعب دور مهما في وصف الخصائص الاساسية للمادة [4]

لدراسة الخاصية المغناطيسية في عملنا هذا قمنا بحساب العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$ باستخدام تقريب GGA يمثل الجدول التالي قيم العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركبين:

	Moment				
	INTERSTITIAL	Fe	Ba	O	Total
$BaMnO_3$	0.22431	2.50624	0.00767	0.10341	3.04845
$BaFeO_3$	0.19840	3.02606	0.01427	0.16906	3.74590

الجدول (IV-3): قيم العزم الكلي و الجزئي للمركبين $BaMnO_3$ و $BaFeO_3$

من خلال الجدول نلاحظ أن العزم المغناطيسي الكلي للمركب $BaMnO_3$ يساوي $m_{total} = 3.04845$ المساهمة الرئيسية فيه تعود لذرة المغنيزيوم بينما ذرتي الباريوم والاكسجين مساهمتها ضعيفة في العزم المغناطيسي الكلي للمركب.

في المركب $BaFeO_3$ يكون العزم المغناطيسي الكلي يساوي $m_{total} = 3.74590$ تكون المساهمة الرئيسية في العزم الكلي لذرة الحديد في حين يكون مساهمة ذرتي الباريوم والاكسجين ضعيفة.

7. الخصائص المرئية:

من أجل تأكيد استقرار المركبات المستخدمة في هذه الدراسة ، قمنا بفحص خصائصها المرنة التي لها أهمية كبيرة في العلوم والتكنولوجيا فدراسة هذه الخصائص لها عدة اهتمامات لأنها تتعلق بالخصائص الأساسية المختلفة للحالة الصلبة حيث أنها تزودنا بمعلومات عن الصلابة ، تباين المواد ، التمدد الحراري ، درجة حرارة ديباي ودرجة الانصهار يتميز السلوك المرن للبلورة المكعبة بثلاثة ثوابت مرنة مستقلة هذه الثوابت المسماة C11 و C12 و C33. بحيث:

الثابت المرن C11 : يمثل مقاومة البلورة للضغط أحادي الاتجاه على طول الاتجاهات الرئيسية ، أي مقاومة الإجهاد المطبقة على المستوي (100) باتجاه (100)
 الثابت المرن C12 : يربط الإجهاد الطولي في اتجاه واحد بالتشوه في اتجاه آخر.
 الثابت المرن C33: يعكس مقاومة إجهاد القص المطبقة على المستوى (100) باتجاه (010).

	C11	C12	C33	Poisson's Ratio	Shear Modulus G	B/G
BaMnO ₃	190	71	86	0.23	75	2.236266
BaFeO ₃	195	77	87	0.24	76	2.147855

الجدول (3- IV): قيم الثوابت المرئية للمركبين BaMnO₃ و BaFeO₃

تم تلخيص جميع النتائج التي تم تحديدها في الجدول السابق نلاحظ أن المواد المدروسة تتميز بقيمة كبيرة لـ C11 مقارنة بـ C12 و C33 ، مما يعني أنها أكثر مقاومة للتغير في الحجم (الضغط) من التغير في الشكل (القص).

8.مراجع الفصل الرابع

- [1]: H.J. Monkhorst, Spécial points for Brillouin-zone intégrations, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188
- [2]: F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [3] Gokhan Gokoglu, Electronic structure and surface properties of cubic perovskite oxide BaMnO₃ ,78050 karabuk,turkey 50(2011) 1212-1216
- [4] M. Gerl et J . B . Issi, Traité des Matériaux volume 8 , physique des Matériaux , presses polytechniques et Universitaires Romandes (1997)

ان التطورات الحاصلة في شتى العلوم فقد ساهم هذا التطور في تصنيع أجهزة ساهمت في تطور علم المواد فقد تطرقنا في دراستنا هذه إلى معلومات عامة حول البيروفسكايت باستهلال الدراسة بنبذة مختصرة حولها ومن ثم وصف بنيتها والتعرف على أنواع بنية البروفسكايت وأيضا شروط استقرارها ومشتقاتها. في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية والمرونية للمركبين البيروفسكايت معتمدين على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل والمدمجة ضمن البرنامج الحسابي Wien2k في اطار نظرية دالية

الكثافة DFT

وتكمن نتائج عملنا على النحو التالي:

- بالنسبة لمركب $BaMnO_3$ فهو مركب نصف ناقل ويتميز بالمجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ في تقريب GGA و ثابت الشبكة a و معامل الانضغاطية B والمشتقة الاولى لهذا المعامل B' لم يثبت عليها أي دراسة تجريبية أو نظرية في الأعمال السابقة.

- أما بالنسبة للخصائص الإلكترونية لمركب $BaFeO_3$ و $BaMnO_3$ فوجدنا بان طبيعة المركب نصف ناقل ذو مانع طاقي غير مباشر مساوية في كل تقريب إلي تقريب GGA

- أما بالنسبة لتأثير الضغط على الخصائص الالكترونية فالمركب يتحول إلى مادة معدنية عند اقل قيمة لثابت الشبكة .
- أما في الحالات الإلكترونية فتم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية.

الخصائص المغناطيسية تم تحديد العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركبين في التقريب GGA وجدنا العزم الكلي المغناطيسي للمركب $BaMnO_3$ $m_{total} = 3.04845$ حيث المساهمة الرئيسية فيه تعود لذرة المغنزيوم بينما ذرتي الباريوم والاكسجين مساهمتها ضعيفة في العزم المغناطيسي الكلي للمركب بينما في المركب $BaFeO_3$ يكون العزم المغناطيسي الكلي يساوي $m_{total} = 3.74590$ تكون المساهمة الرئيسية في العزم الكلي لذرة الحديد.

ومن خلال بحثنا هذا نستطيع القول ان المركب البيروفسكايت هو مركب نصف معدني ويمكن استغلاله في كثير من مجالات التكنولوجيا في الحياة.

ملخص

تمت دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية والمرونية للمركب بيروفسكايت $BaXO_3$ حيث $(X = Fe, Mn)$ باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل في اطار النظرية الدالية للكثافة والمدمجة في البرنامج الحسابي Wien2k وذلك باستعمال تقريبات GGA و GGA-EV تمكنا من حساب ثابت الشبكة a ومعامل الانضغاطية B والمشتقة الاولى لهذا المعامل B' وتحليل بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية اظهرت الطبيعة النصف ناقلة للمركب وكذا تحديد العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركب.

الكلمات المفتاحية: بيروفسكايت, Wien2k, FP-LAPW, DFT, GGA.

Abstract

have been investigated $BaXO_3$ (With $X=Fe,Mn$)The structural, electronic and magnetic properties of using the full-potential linearized augmented plane wave method and flexibility (FP-LAPW (integrated in the Wien2k program within the framework of the density functional theory DFT, using different approximations of the generalized gradient GGA and GGA-EV, We were able to calculate of the crystal lattice constant, the compressibility modulus and the first derivative of the compressibility modulus Analysis of the structure of the energy bands and the density of states revealed the semiconductor nature of the compound and determination of the total and partial magnetic moment of the compound.

Key words: Perovskite, Wien2k, FP-LAPW, DFT, GGA.