

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة محمد بوضياف- المسيلة



ميدان: العــــــــــــــــوم.

كلية: العــــــــــــــــوم.

فرع: الفــــــــــــــــيزياء.

قسم: الفــــــــــــــــيزياء

تخصص: فيزياء المــــــــــــــــواد.

الرقم : Ph/MAT/24/2020

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة) : دــــــــــــــــاش عبير

تحت عــــــــــــــــنوان

مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ Sr_2GaSbO_6 .

تمت المناقشة يوم : 2020/09/ أمام اللجنة المكونة من:

رئيس

أستاذ جامعة المسيلة

مقلالي عمار

مشرفا

أستاذ جامعة المسيلة

بري السعدي

ممتحن

أستاذ جامعة المسيلة

ابريير الميلود

ممتحن

أستاذ جامعة المسيلة

غبولي محمد الأمين

السنة الجامعية: 2019 / 2020

شكر و تقدير

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم و المعرفة و أعاننا على أداء هذا الواجب و وفقنا على إنجاز هذا العمل.

نتوجه بجزيل الشكر و الامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على إنجاز هذا العمل و في تذليل ما واجهنا من صعوبات ، و نخص بالذكر الأستاذ المشرف بري السعدي الذي لم يبخل علينا بتوجيهاته و نصائحه القيمة التي كانت عوناً لي في إتمام هذا البحث ، كما أتوجه بشكري لرئيس اللجنة مقلاي عمار ، الأستاذ ابرير الميلود و الأستاذ غبولي محمد الأمين لمناقشتهم مذكرتي ، وإلى كل من درسي في قسم الفيزياء.

إلى جميع أفراد أسرتي.

إلى كل من ساعدني.....شكراً.

اهداء

إلى من بسمتها غايتي و ما تحت أقدامها جنتي إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى أمي و أبي أدامهما الله لي .

إلى إخوتي : ياسين ، هشام ، فرحات ، رضوان .

إلى أخواتي : نجوى ، سعاد ، مهدية ، أشواق .

إلى زوجي : علي .

إلى كل طلبة ماستر (2) في قسم فيزياء المواد و فيزياء التطبيقية دفعة 2020 .

إلى كل الأصدقاء خارج قسم الفيزياء منهم زهرة ، زينب ، خديجة ، امينة ، دنيا ، زهرة.....

إلى كل الاقارب

إلى كل من عمل معي بكد بغية اتمام هذا العمل ، استاذي بري السعدي .

إلى كل الاساتذة الافاضل في قسم الفيزياء .

دياش عبير

الفهرس

1.....	مقدمة عامة
5.....	المراجع

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة DFT

7.....	1.I المقدمة
7.....	2.I معادلة شرودينغر للبلورات
9.....	3.I تقريب بورن - اوبنهايمر
9.....	4.I تقريب هارتري فوك
11.....	5.I نظرية دالية الكثافة DFT
11.....	1.5.I الكثافة الإلكترونية
12.....	2.5.I نظرية توماس - فارمي
13.....	3.5.I نظرية هوهنبارغ-كوهن
14.....	4.5.I معادلة كوهن - شام
15.....	5.5.I حلول معادلة - شام
18.....	6.5.I تابع تبادل-ارتباط
18.....	1.6.5.I تقريب كثافة الموضوع LDA
19.....	2.6.5.I تقريب التدرج المعمم GGA
19.....	3.6.5.I تقريب GGA-EV
20.....	المراجع

الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

FP-LAPW

21.....	1.II المقدمة
---------	--------------

22.....	2.II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا APW
25.....	3.II مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW
26.....	4.II دور الطاقات الخطية
26.....	5.II برنامج Wien2K
29.....	المراجع

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

30.....	1.III المقدمة
30.....	2.III تفاصيل الحساب
33.....	3.III الخصائص البنيوية
35.....	4.III الخصائص الالكترونية
36.....	1.4.III عصابات الطاقة
37.....	2.4.III كثافة الحالات الكلية و الجزئية
40.....	المراجع
42.....	خلاصة عامة
.....	ملخص

قائمة الأشكال

I الفصل

الشكل (1.I) : مخطط حلول معادلة كوهن-شام.....17

II الفصل

الشكل (1.II) : شكل كمون M.T.....22

الشكل (2.II): كمون بلوري لشبكة مربعة ثنائية الأبعاد :

24..... كمون كلي (a) ، كمون Muffin-tin (b).....

28..... الشكل (3.II): بنية برنامج Wien2K.....

III الفصل

32..... الشكل (1-III): البنية البلورية للمركب Sr_2GaSbO_6 حالة رباعي الزوايا.....

32..... الشكل (2-III): البنية البلورية المكعبة للمركب Sr_2GaSbO_6

35..... الشكل (3-III): تغيرات الطاقة الكلية للمركب Sr_2GaSbO_6 بدلالة الحجم.....

36..... الشكل (4-III): منطقة بريليون الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر.....

الشكل (5-III): بنية عصابات الطاقة لاتجاهات عالية التناظر في منطقة برليون من بنية رباعي

37..... الزوايا.....

الشكل (6-III): الكثافة الكلية و الجزئية للمركب Sr_2GaSbO_6 حالة رباعي الزوايا باستخدام طريقة

38..... GGA-EV.....

قائمة الجداول

الجدول 1: اختيار أنصاف الأقطار MT.....31

الجدول 2: ثوابت الشبكة $a(A^\circ)$ ، $c(A^\circ)$ ، معامل الانضغاطية B ، و مشتقته B' للمركب

34..... Sr_2GaSbO_6

مقدمة عامة

حول البروفسكيت

مقدمة عامة

تلعب فيزياء المواد دورا مهما في التطبيقات التكنولوجية، وقد تطور هذا في العديد من مجالات الالكترونيات الدقيقة و النانوية. إن المعرفة الجيدة لخصائص المواد أمر بالغ الأهمية ،من ناحية التحكم في تصنيع الأجهزة الإلكترونية ، ومن ناحية أخرى لاكتشاف مواد جديدة ذات خصائص مثيرة للاهتمام . في السنوات الأخيرة أصبح الفيزيائيون مهتمين بشكل متزايد بالمحاكاة الرقمية ، التي أصبحت قضية استراتيجية من حيث البحث العلمي ، في الممارسة العملية .

البيرفسكايت *Pérovskite* هي مجموعة من المواد التي أثبتت في السنوات الأخيرة أهمية كبيرة في التقدم التكنولوجي و خاصة من خلال خصائصها الإلكترونية مثل الكهرباء الحرارية، التأثيرات الكهربائية الضوئية الخطية و غير الخطية و خصائص العزل الكهربائي و التوصيل الفائق ، هذه الخصائص تختلف من البيرفسكايت إلى أخرى وفقا للتركيب البلوري و التركيب الكيميائي للبيرفسكايت.

يستخدم اسم بيرفسكايت *perovskite* حاليا لتسمية مجموعة محددة من المواد الثلاثية ذات الصيغة العامة ABX_3 ، حيث تشير A إلى الكاتيون بحجم كبير نسبيا و شحنة منخفضة مثل التراب النادرة أو المعادن الأرضية القلوية أو المعادن القلوية ، و B هي كاتيون صغير. عموما عبارة عن معدن انتقالي ، و غالبا ما يكون X عبارة عن أنيون بسيط مثل الأكسجين، الهالوجين و الهيدروجين. تتمتع عائلة

البيروفيسكايت بدرجة عالية من المرونة التركيبية.

تم اكتشاف معدن البيرفسكايت من قبل الجيولوجي غوستاف روز *Gustav Rose* في عام 1830

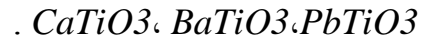
من العينات التي تم الحصول عليها في جبال الاورال أخذ إسمه من عالم المعادن الروسي الكونت

ليف ألكسيفيتش فون بيرفيسكايت *comte Lev Aleksevich Von Pérovskite* [1،2] و قد تم

حجز مصطلح البيرفيسكايت أصلا للمعادن $CaTiO_3$ ، و هناك نوعان رئيسان من مواد

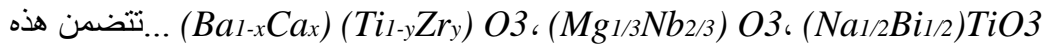
البيرفيسكايت :

1. البيرفيسكايت البسيط، حيث يتم احتلال المواقع A و B التي يشغلها نوع واحد من الكاتيون، مثل



2. البيرفيسكايت المعقدة، حيث يتم احتلال موقعي A و/أو B في نفس الوقت من قبل اثنين

على الأقل من الكاتيونات المختلفة، كما هو الحال بالنسبة للتركيبات :



الفئة حلولا صلبة بين عدة مركبات ذات بنية *pérovskite* (بسيطة أو معقدة) . في هذا النوع

البنوي، قد يكون أو لا يكون هناك ترتيب في الكاتيون داخل البنية.

نلاحظ أن التعديلات البنوية أكثر أو أقل أهمية بالمقارنة مع بنية النموذج الأولي المكعب. بسبب

تطبيقاتها المحتملة في العديد من المجالات الصناعية و التقنية [3، 4]، يجد البيروفيسكايت تطبيقا

واسعا في الإلكترونيات الحديثة نظرا لسماحيته العالية للعزل، و معامل كهربائي انضغاطي مرتفع

[5، 6] و الكهرباء الحديدية [7، 8] و أشباه الموصلات [9]، و الكهرباء الحرارية [10]

هذه الخصائص تصلح للعديد من التطبيقات التكنولوجية بما في ذلك أدلة الموجات الضوئية، مجسات

الأكسجين ذات درجة الحرارة العالية، أجهزة الموجات الصوتية السطحية، مشغل ترموستات

[11]، محولات الطاقة، الرنان الصوتي للاتصالات، ذاكرة مغناطيسية و عازل مغناطيسي [12، 13]

، مستشعر الأشعة تحت الحمراء للكاميرات الليلية، ليزر [14، 15]، الإلكتروليت الصلب [16]، والكهرباء

الحديدية [17، 18].

في الآونة الأخيرة، مركبات البيرفيسكايت مثل $CeMnO_3$ (Mn, V, Co, Fe) و RbF_3

سيكون $BaNpO_3$ مغناطيسات حديدية نصف معدنية [19، 20]. تم معرفة نتائج مماثلة أيضا في مزدوج

البيرفيسكايت Sr_2GdReO_6 [21].

على النقيض من أكاسيد و أنواع أكاسيد و هاليدات، فإن البيرفيسكايت العائد للكالسيومين متعدد

الكريستالات ($SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ ، $BaZrS_3$) قد تلقى القليل من الاهتمام نتيجة لذلك تم نشر عدد قليل

فقط من البيانات المحدودة حول خصائصها المادية. أثبتت هذه المواد أنها مفيدة جدا لتطبيقات تحويل

الطاقة الشمسية [22، 23].

الهدف من هذا العمل البحثي هو التنبؤ بالخصائص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية للمركب

Sr_2GaSbO_6 من خلال استخدام طريقة (FP-LAPW).

المذكرة مبنية على ثلاث فصول، مقدمة عامة و خاتمة منظمة على النحو التالي:

الفصل الأول كرس لدراسة لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، و كذلك معادلات $Kohn-Sham$ و

التقريبات المختلفة المستخدمة لتحديد التبادل و إمكانية الارتباط أي التدرج المعمم (GGA).
يصف الفصل الثاني التفاصيل الرئيسية لطرق الحساب (طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و
الكمون الكامل FP-LAPW) مع وصف برنامج (Wein2K) المستخدمة لمحاكاة الخصائص
الفيزيائية المختلفة.

الفصل الثالث يبين الخصائص البنيوية و الإلكترونية التي تم الحصول عليها باستخدام الطرق الموضحة
في الجزء الأول ، لمادة Sr_2GaSbO_6 .

- [1] R. M. Hazen, Sci. Am. 6(1988)52.
- [2] R. H. Mitchell, Perovskites modern and ancient. ISBN 0-9689411-0-9,(2002) Almaz Press.
- [3]A. Soukiassian, W. Tian, V. Vaithyanathan, J.H. Haeni, L.Q. Chen, X. X. Xi, D. G. Schlom, D.A. Tenne, H.P. Sun, X.Q. Pan, K.J. Choi, C.B. Eom, Y.L. Li, Q.X. Jia, C. Constantin, R.M. Feenstra, M. Bernhagen, P. Reiche, R. Uecker. J. Mater. Res. 23(2008).
- [4]Kao, Wen Hong; Haberichter, Sandra L.; Bullock, Kathryn R.J. Electrochemical Soc. 139, L105-L107.
- [5]R.E. Eitel, C.A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hckenberger and S-E. Park,«Jpn, Appl. Phys,Part 140»,5999,(2001).
- [6]S.J. Zhang, R. Xia , C.A. Randall, T. R. Shrout, R. R. Duan, and R. F. Speyer, «J.Mater. Res.20»,2067,(2005).
- [7]J.G. Bednorz and K.A. Muller,«Phys. Rev. Lett. 52»,2289,(1984).
- [8]C.B. Samantaray, H. Sim, and H. Hwang, «Physica B 351», 158,(2004).
- [9]H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, and W.R. Hosler, and E. R. Pfeiffer,« Phys. Rev.134»,A442, (1964).
- [10]V.E. Henrich,«Rep. Prog. Phys. 48»,1481,(1985).
- [11]T. Shaw, S. Trolrier-McKinstry and P. McIntyre. Annual Review of Materials Science. 30 (2000) 263-298.
- [12]G. H. Jonker. Physica. 22(8) (1956)707-722.
- [13]H. Kishi, Y. Mizuno and H. Chazon. Japanese Journal of Applied Giant. Nature. 380(6570)(1996) 141-144.
- [14]M. Weber, M. Bass and G. Demars. Journal of Applied Physics.42(1) (1971) 301.
- [15]K. Rao and K. Yoon. Journal of Materials Science. 38(3) (2003)391-400.

- [16]M. Feng and J. B. Goodenough. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 31(8-9) (1994) 663-672.
- [17]C.B. Samantaray and H. Sim. Hwang. *Physica B: Condensed Matter* 351 (1–2) (2004) 158-162.
- [18]J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2289.
- [19]S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, B. Bakri. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26(2014) 199-204.
- [20]S. A. Khandy and D. C. Gupta. *Materials Chemistry and Physics* 198 (2017) 380-385.
- [21]S. Berri. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 385 (2015) 124-128.
- [22]J. A. Brehm, J. W. Bennett, M. R. Schoenberg, I. Rappe, A. M. Grinberg, *J. Chem. Phys.*140 (2014) 224703.
- [23]A. Nijamudheen, A. V. Akimov, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 248–257

الفصل I

نظرية دالية الكثافة

Density Functional Theory

DFT

1.I المقدمة:

الفيزياء الحالة الصلبة هي تطبيق الميكانيك الكم على الأنظمة الجزيئية من أجل استخراج الخواص الكيميائية و الفيزيائية المختلفة مثل الخصائص البنيوية (STRUCTURALES) ، المرونة (ELASTIQUES) ، الحرارية (THERMIQUES) ، المغناطيسية (MAGNETIQUES) و الالكترونية (ELECTRONIQUES) و الضوئية (OPTIQUES). بدأ تطوير ميكانيك الكم في أوائل القرن العشرين باكتشاف الفيزيائي الألماني ماكس بلانك تقدير كمي لإشعاع الجسم الأسود ، واستعراض التأثير الكهروضوئي بواسطة ألبرت أينشتاين. في العشرينات صيغت رياضيا من قبل اروين شرودينغر [1] (ERWIN SCHRÖDINGER) ، من أجل ايجاد الخصائص الفيزيائية ، و الكيميائية للأنظمة البلورية، ومعرفة البنية الالكترونية يتم حل معادلة شرود ينغر المتعددة الالكترونات الا أن حل هذه المعادلة يكون في أغلب الحالات مهمة جد معقدة ، لذلك نقوم بتبسيطها الى نظام معادلات أحادية الالكترونات ليسهل حلها عدديا. نستعمل لهذا التقريب نظرية الكثافة الدالية، حيث تعتبر من أهم النظريات الحساب المعتمدة لمختلف التقريبات، وأهم طرق الحساب المطبقة في برامج المحاكاة [2].

2.I معادلة شرودينغر للبلورة:

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، يوصف نظام الجسيمات (أيونات+الالكترونات) المتفاعلة بالمعادلة شرودينغر التالية:

$$H\psi = E\psi \quad (I,1)$$

H يمثل الهاميلتونيان.

Ψ دالة الموجة.

E طاقة النظام.

الهاميلتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها و عند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاميلتونيان:

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

أين:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \text{ الطاقة الحركية للإلكترونات .}$$

$$T_N = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_\alpha^2) \text{ الطاقة الحركية للنوية .}$$

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \text{ طاقة تفاعل الكترون - الكترون .}$$

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \text{ طاقة تفاعل الكترون - نواة .}$$

المعاملات i, j خاصة بالإلكترونات.

المعاملات α, β خاصة بالنوية.

M, m كتل الإلكترونات و النوية على الترتيب.

$Z_\alpha e$ شحنة النوية.

$|R_\alpha - R_\beta|$ المسافة بين النواة α و β الإلكترون i .

$|r_i - R_\alpha|$ المسافة النواة α و الإلكترون i .

$|r_i - r_j|$ المسافة بين الإلكترونين i, j .

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ مؤثر لابلاس .}$$

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن .

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (I,3)$$

بحيث تمثل ψ دالة الموجة و تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (إلكترونات + أنوية)، E تمثل القيم الذاتية الموافقة.

معادلة شرود ينغر ل N ذرة تحوي $3(Z+I)N$ متغير، مثلا عندما $Z=14$ في 1سم^3 يصبح لدينا 2.10^{24} مجهول تقريبا، أي أن معادلة شرود ينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة.

3.I التقريب الأديابتيكي (بورن- أوبنهيمر):

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات و كتل الأنوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [3].

معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي : $T_N = 0, V_{NN} = \text{cte}$

أي يصبح الهاميلتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاميلتونيان الكتروني و هاميلتونيان نووي على الشكل:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (I,4)$$

بحيث

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (I,5)$$

و يسمى H_e بهاميلتونيان الإلكترونات.

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات هي :

$$H_e \psi_e(r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e(r, R) \quad (I,6)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هرتري-فوك.

4.I. تقريب هارترى- فوك:

في عام 1928 كان هارترى أول من اقترح تقريبا [4]، يعتمد فيه على نموذج الإلكترون المستقل، أي أن كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية و باقي الإلكترونات الأخرى، وبالتالي يقلل هذا التقريب من مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد.

يمكن كتابة هاميلتونيان كمجموع من هاميلتونيات:

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad (I,7)$$

حيث يكون هاميلتونيان المطابق للإلكترون (i) هو:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + u_i(\vec{r}_i) + V_i \quad (I,8)$$

كما أن الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل كل الأنوية k هي:

$$u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (I,9)$$

R_k^0 : يمثل موضع الأنوية.

و الكمون الفعال لهارتري هو:

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I,10)$$

دالة الموجة للنظام الإلكتروني تكون على شكل جداء دالة موجة لكل الإلكترونات، و الطاقة هي مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية حيث تكتب بالشكل التالي :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (I,11)$$

$$\mathbf{E} = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (I,12)$$

تكتب معادلة شرودينغر للإلكترون الواحد بالشكل التالي :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i + \vec{R}_k^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (I,13)$$

تقريب هارتر-فوك [4-5] تم تقديمه ليأخذ في الاعتبار سبين الإلكترونات لحل معادلة شرودينغر، و بالتالي يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلايتر.

$$\Psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (I,14)$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \dots \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_2(\vec{r}_N) \\ \psi_N(\vec{r}_1) \psi_N(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

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

هذا التقريب يعتمد على نموذج الإلكترونات الحرة، فهو يستخدم على نطاق واسع في كيمياء الكم لدراسة الذرات و الجزيئات، إلا أنه أقل دقة في حساب الخصائص الفيزيائية للجسم الصلب و لذلك جاءت نظرية الكثافة التابعية (DFT).

5.I نظرية دالية الكثافة DFT :

يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بواسطة نظرية دالية الكثافة DFT و تكمن الفكرة الرئيسية لها في التخلي عن استعمال الدوال الموجية واستبدالها بدالة الكثافة الإلكترونية التي يمكن قياسها عمليا و الدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب أي أنه يمكن التعبير عن طاقة النظام الكلية E بواسطة الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، و التي تكون كدالة للإحداثيات (x,y,z) أي تكتب الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات بالشكل :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\rho) \quad (I,15)$$

1.5.I الكثافة الإلكترونية:

يتم التعبير عن احتمال العثور على إلكترون من بين إلكترونات N للنظام في عنصر حجم $d\vec{r}$ يتمركز في الموضع \vec{r} على النحو التالي:

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (I,16)$$

حيث $\rho(r)$ هي كثافة الاحتمال الإلكترونية التي تُعرّف بالشكل التالي:

$$\rho(\vec{r})d\vec{r}_1 N \int |\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)|^2 = \dots d\vec{r}_N \quad (I,17)$$

كثافة الاحتمال لها خاصيتين مهمتين:

✓ يتم تعريفها في كل نقطة، و تكون موجبة تماما:

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (I,18)$$

قيمتها معدومة عند ما لانهاية:

$$\lim[\rho(r)]r \rightarrow \infty = 0 \quad (I,19)$$

كثافة الإلكترون غنية بالمعلومات، و حسب E. Bright Wilson (1965) فإن معرفة الكثافة الإلكترونية هي كل ما نحتاج إليه لتحديد كامل للخواص الجزيئية.

2.5.I نظرية توماس- فارمي :

في 1927 صاغ توماس- فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [7,6]، و ذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين ، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق بريلوين المقسمة.

إذن تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل :

$$\mathbf{E} = \int \varepsilon_i [\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (I,20)$$

تعطى كثافة غاز متجانس بـ:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (I, 21)$$

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي :

$$\mathbf{T} = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (I,22)$$

من المعادلتين (I, 21) و (I,22) نجد :

$$\mathbf{T} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \text{ و } E_f = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{\frac{2m_e}{h^2}} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (I,23)$$

الطاقة الحركية لتوماس فارمي هي :

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2) \int \rho^{\frac{3}{5}} d\mathbf{r} \quad (I,24)$$

نظرية توماس-فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط

الإلكترونات، إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فارمي تأخذ الشكل التالي :

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} \mathbf{dr} + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (I,25)$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية :

أولاً- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك :

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{\frac{4}{3}} \mathbf{dr} \quad (I,26)$$

ثانياً- فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز :

$$E_c [\rho] = - \frac{0.056\rho^{\frac{4}{3}}}{0.079+\rho^{\frac{1}{3}}} \quad (I,27)$$

نعود لنذكر أن تقريب توماس-فارمي هو تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات.

3.5.I نظرية هوهنبارغ- كوهن :

أخذ هوهنبارغ- كوهن [8]، الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية)

هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي :

$$E = E(\rho) \quad (I,28)$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط ، و كل

خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (I,29)$$

بحيث يُعبر عن دالية الطاقة بـ

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (I,30)$$

بحيث :

$$F_{H.K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (I,31)$$

أين T,U كمون تفاعل و الطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب .

باستخدام تقريب هرتري نجد :

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \mathbf{drdr}' + \mathbf{G}(\rho) \quad (I,32)$$

$$= F_{H.K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة تفاعل

هرتري ، كما أثبت هوهنبارغ- كهون أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK} .

4.5.I معادلة كوهن- شام:

في 1965 كوهن- شام [9] برهن أن كثافة الإلكترونات هي مجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ

التغاير للحصول على طاقة الحالة الأساسية ، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الإلكترون بـ:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (I,33)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$ و $E_{H.F}(\rho)$ طاقة هرتري- فوك تعطى بـ:

$$E_e = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (I,34)$$

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (I,35)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل .

V كمون التفاعل إلكترون- إلكترون.

V_H كمون هرتري.

T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة .

$V_x = V - V_H$: كمون تبادل الإلكترونات و الذي يعرف بـ:

$V_c = T - T_0$: كمون ارتباط الإلكترونات و الذي يعرف بـ:

إذن دالية كثافة الحد الأدنى $F_{H,K}$ هي :

$$\begin{aligned} F_{H,K} &= T + V \\ &= T_0 + V_H + (V_x + V_c) \end{aligned} \quad (I,36)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل- ارتباط.

أي دالية الطاقة الكلية للنظام هي :

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (I,37)$$

معادلة كوهن- شام هي :

$$(\mathbf{T} + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (I,38)$$

5.5.I حلول معادلة كوهن- شام :

ترتكز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على نظرية دالية الكثافة DFT و ترتب حسب

استخدامها للكثافة و الكمون و مدارات كوهن- شام [10]، ومن بين هذه الطرق طريقة الموجة المستوية

المتزايدة خطياً و الكمون الكامل FP-LAPW التي تعتمد على مدارات كوهن- شام، حيث تكون دالة

الموجة الأساسية كالتالي :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (I,39)$$

بحيث أن $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الخوارزمية الممتلئة في الشكل (1.I) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغرية:

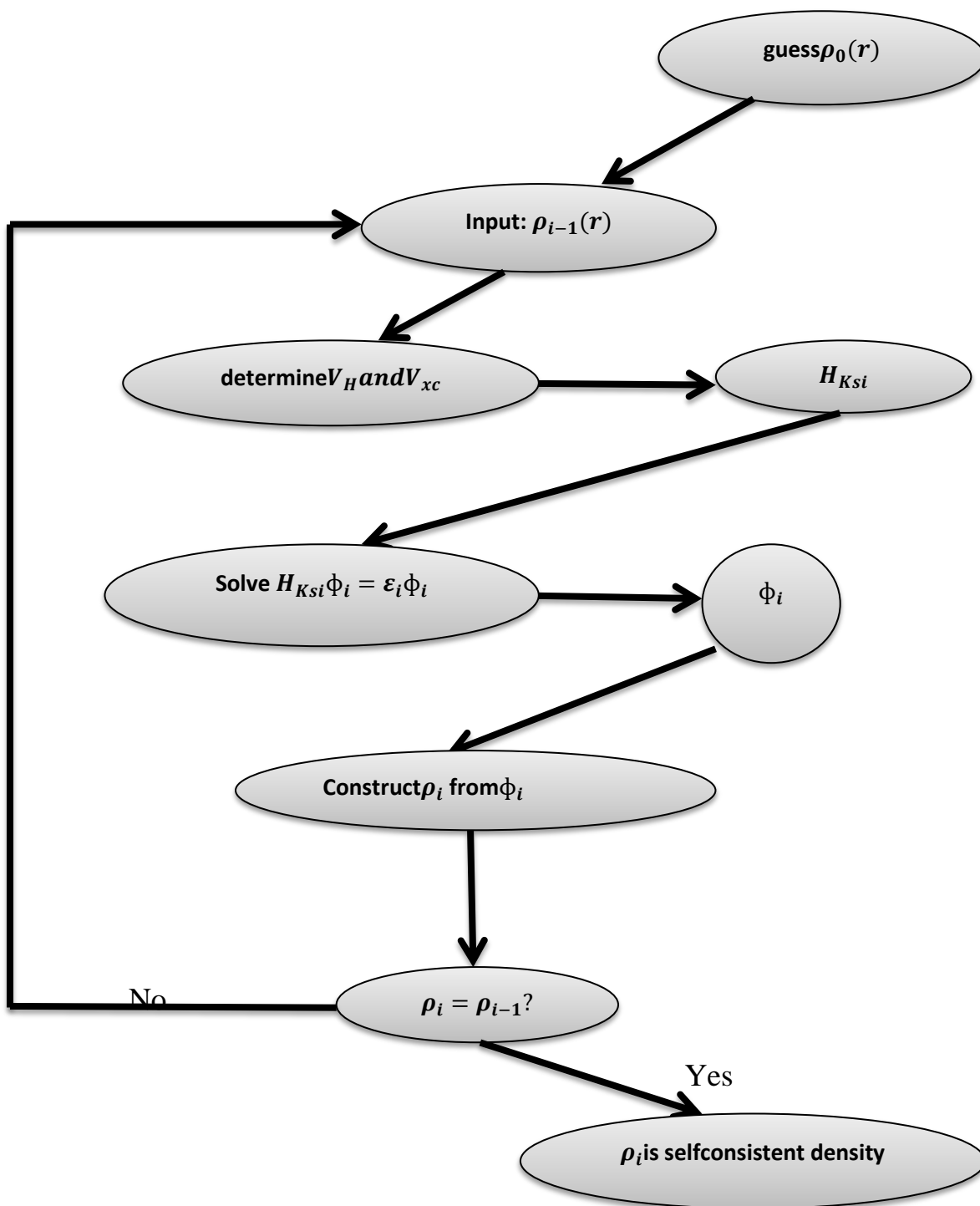
$$(\mathbf{O}\epsilon_i\mathbf{H}-) = C_i \mathbf{0} \quad (I,40)$$

H هاميلتونيان كوهن- شام.

O مصفوفة التغطية.

ϵ_i قيم الطاقة.

C_i معاملات النشر لدالة الموجة.



الشكل (1.1): مخطط حلول معادلة كوهن-شام.

6.5.I تابع تبادل-ارتباط (Functional exchange-correlation):

إن مشكلة DFT وفقا لمعادلة كوهن- شام هي إيجاد تقريب جيد لتابع طاقة تبادل-ارتباط، فهناك العديد من التقريبات لكمون تبادل-ارتباط، و لكي نكون قادرين على القيام بالحساب، نحتاج الآن إلى تقريبات.

1.6.5.I تقريب كثافة الموضع (LDA):

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانس [11]،

بحيث تعطى طاقة تبادل-ارتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) dr^3 \quad (I,41)$$

و باستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل-ارتباط بـ:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) dr^3 \quad (I,42)$$

مع العلم أن طاقة تبادل-ارتباط تقسم إلى قسمين.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I,43)$$

طاقة تبادل هي : $\varepsilon_x = -0.4582/r_s$ وذلك باستخدام الوحدات الذرية و $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$

طاقة الارتباط هي : $\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s+7.8}$.

و لحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (I,44)$$

2.6.5.I تقريب التدرج المعمم (GGA):

تصححات LDA المستخدم حاليا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla \rho(r)$ [12، 13]، أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع L(S)DA نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم L(S)DA. إذن : طاقة تبادل- ارتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي :

$$E_x^{GGA}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3 \quad (I,45)$$

$\nabla \rho(r)$ يعبر عن تدرج الكثافة الإلكترونية .

3.6.5.I تقريب GGA-EV :

من المعروف أن LDA و GGA يقللان من فجوات الطاقة، و يرجع ذلك أساسا إلى أن لديهم أشكالا بسيطة غير مرنة بما يكفي للحصول على الشكل الدقيق لكمون التبادل و الارتباط. أعطى النهج المسمى أو نقل و فوسك [14] Engel and Vosko شكلا جديدا من مزايا الدالية GGA التي تم تصميمها لتوفير احتمال أفضل للتبادل و الارتباط، الذي يوفر فجوة أفضل و بعض الخصائص الأخرى التي تعتمد على الوصف الدقيق للطاقة التبادلية E_{xc} ، مثل حجم التوازن و معامل الانضغاطية B.

❖ مراجع الفصل الأول :

- [1].N.Bohr.Phil.Mag.I,26:857,1913.
- [2] P.Kireev,la physique des semi-conducteurs, 2ième édition Mir Moscou(1975).
- [3]M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87 (1927) 457.
- [4]D.R.Hartree, Proc.combridge philos. Soc.24(1928) 89.
- [5] V.Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126.
- [6] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23,542 (1928).
- [7] E. Fermi. Z. Phys 48, 73 (1928).
- [8] P. Kohenberg and W .Kohn ,Phys. Rev . 136 , 864 (1964).
- [9] L.J. Sham, W .Kohn, Phys . Rev 145, 561 (1966).
- [10] S. Cottenier , Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by step introduction Belgium August 6 (2004).
- [11]J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B45 (13) (1992) 244;P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B .Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [12]J.P. Perdew, S .Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77(1996) 3865.
- [13]Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B73 (2006)235116.
- [14] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. B47 (1993) 13164.

الفصل الثاني II

طريقة الأمواج المستوية

المتزايدة خطيا

و

الكمون الكامل

FP-LAPW

الفصل II

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل

1.II مقدمة :

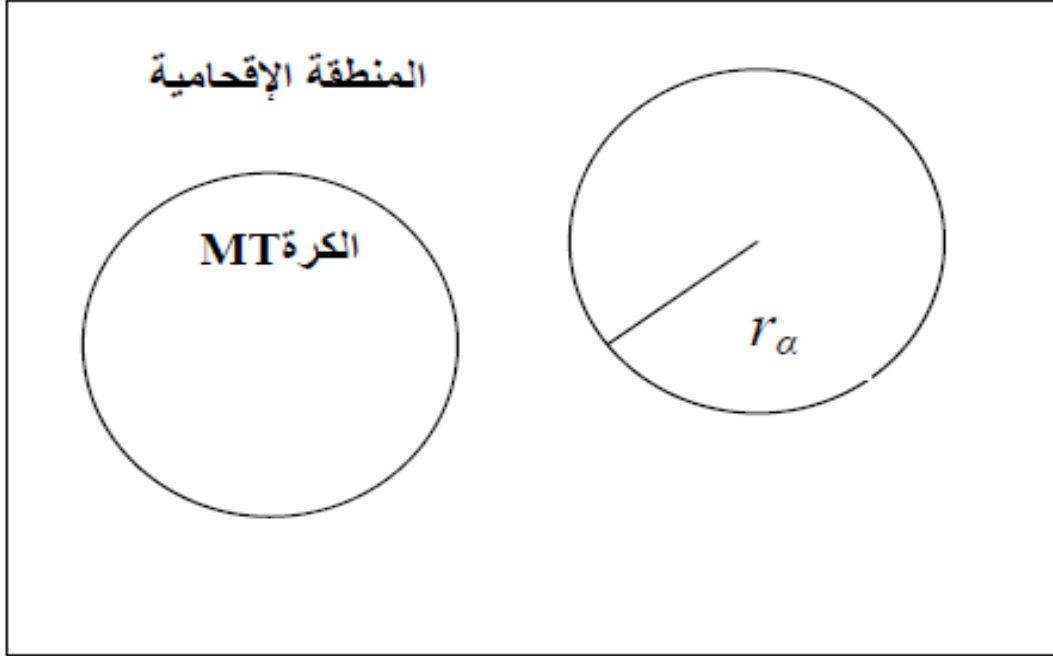
هناك عدة طرق تستعمل في إيجاد خصائص الجسم الصلب تعتمد على نظرية دالية الكثافة ، هذه الطرق تختلف في تمثيل الكمون و كثافة الشحنة للدوال الموجية. و تختلف أيضا في كيفية معالجة الإلكترونات فهي تقسم الحالات الإلكترونية إلى قسمين : الإلكترونات القلبية القريبة من النواة، أي شديدة الارتباط و الكترولونات التكافؤ. فمهما كان التقريب المستعمل فإنه يتم معالجة الحالتين بشكل منفصل. إن معظم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد تتعلق بشكل كبير بالإلكترونات التكافؤ أكثر منها من الإلكترونات القلبية، حيث أن هذه الأخيرة لا تشارك بشكل مباشر في الروابط الكيميائية. ومن بين الطرق التي تعتمد على إهمال الإلكترونات القلبية طريقة الكمون الكاذب (METHODE DE PSEUDOPOTENTIEL).

أما طريقة كمون كل الإلكترونات (METHODE TOUS ELECTRONS) فإنها تأخذ بعين الاعتبار الإلكترونات القلبية أثناء الحساب حيث تتم مساهمتها ككمون فعال، حيث استخدمناها مع طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا، و تسمى هذه الطريقة بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW [1].

2.II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا APW :

في 1937م نشر سلتر [2] طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، بعد ذلك عرض أندرسون [3] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW، وهذه الطريقة هي أساسا تحسين لطريقة APW.

و لكتابة دالة الموجة الالكترونات أخذ سلتر شكل دالة الالكترونات الخاصة بكمون M.T أو ما يسمى
 كمون (خلية النحل) ، و الذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل (1.II) :



شكل (1.II): شكل كمون M.T.

المنطقة الأولى داخل كرة M.T تشمل كل من الأنوية و الالكترونات شديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية المنطقة الإقحامية تحيط بالكرات، و تشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث r_α يمثل نصف قطر كرة M.T .

و الذي يعطى بالعلاقة :

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

أين :

Ω يمثل حجم خلية الموحدة .

Y_{lm} الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية .

C_G معاملات النشر .

و حلول معادلة شرودينغر تكون:

- أولا: حلول شعاعية داخل الكرة **M.T**.
- ثانيا: موجة مستوية في المنطقة الإقحامية.

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

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

$V(R)$ يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي و E_l تمثل الطاقة الخطية ، في حين أن الدالة الشعاعية

المعرفة في العلاقة (2.II) تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية ، 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 :

$$(E_1 - E_2) rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 U_2}{d^2 r} \quad (II,3)$$

و لضمان استمرارية الدالة $\phi(R)$ على سطح الكرة **M.T** تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G

الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية، المعاملات الطاقوية E_l تسمى معاملات التغير في

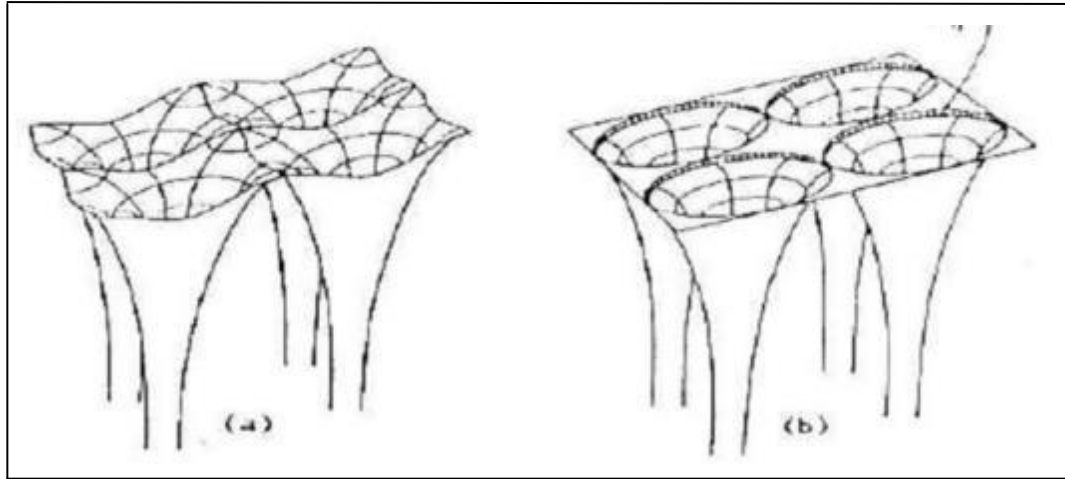
طريقة **APW** بعد الحسابات الجبرية نحصل على :

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

الدوال الذاتية المعرفة بـ G : تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة $M.T$ و بالتالي نتحصل على دالة أساسية APW_s .

الدوال APW_s هي حلول معادلة شرودينغر داخل كرة $M.T$ الموافقة للطاقة E_l ، أي نتحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G .

في الطريقة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال $U_l(r_\alpha)$ وذلك لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ تكون معدومة على سطح كرة $M.T$ وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية، ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ [4] و أندرسون [5] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(R)$ خارج كرة $M.T$ بترتيبات خطية $U_l(R)$ معاملاها مشتقات بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l(R)$ ، سمية بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا $FP-LAPW$.



الشكل (2.II): كمون بلوي لشبكة مربعة ثنائية الأبعاد:

(a) كمون كلي، (b) كمون MUFFIN-TIN

3.II مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW :

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW ، الدالة الأساسية داخل كرة M.T تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $U_l(r)Y_{lm}(r)$ وتمتاز باشتقاق $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة ، الدالة U_l تُعرف مثل دالة الطريقة APW ، و الدالة $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ تخضع للشرط التالي :

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

في الحالة اللانسيبية الدوال \dot{U}_l و U_l مضمونة الاستمرارية على سطح كرة M.T أي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T) ، إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة ($LAPW_S$) تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW :

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

أين المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة \dot{U}_l لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} .

الدوال $LAPW_S$ تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية مثل حالة الطريقة APW ، داخل كرة M.T الدوال $LAPW_S$ أفضل من الدوال APW_S ، باختلاف E_l قليلا عن عصابة الطاقة E الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APW_S و الدالة U_l يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة و الطاقة E_l بالشكل :

$$U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) + (\mathbf{E} - E_l) U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) + 0 ((E - E_l)^2) \quad (\text{II},7)$$

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

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة M.T .

4.II دور الطاقات الخطية E_l :

الدوال U_l و \dot{U}_l متعامدتان مع الحالات القلبية بدقة متناهية على سطح كرة M.T ، لكن هذه الشروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة l ، ومن جهة أخرى نأخذ خطر الخلط بين الحالات النصف القلبية مع حالة التكافؤ، فهو غير معالج في الطريقة APW ، إذن الدوال الغير معامدة لأي حالة من الحالات القلبية في طريقة FP-LAPW يلزم اختيار دقيق للطاقة E_l ، في هذه الحالة من غير الممكن إجراء الحسابات دون تغيير E_l ، أحسن حل يكون باستخدام النشر على مدارات الموضع فقط و يختار أكبر نصف قطر ممكن لكرة M.T مع العلم أن هذه الخاصية غير واردة في كل البرامج.

مع أنه يجب ملاحظة أن مختلف الطاقات الخطية E_l يجب أن تعرف على أنها مستقلة عن بعضها البعض. لإجراء حساب دقيق جداً للبنية الإلكترونية، E_l يمكن أن تختار عصابة الطاقة الموافقة لنفس العصابة l .

برنامج WEIN2K :

في حساباتنا استخدمنا طريقة الموجة المستوية خطياً في برنامج [5] Wien2K، البرنامج يشمل مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة الشكل (3.II) :

NN : يحدد هذا البرنامج المسافة بين كل ذرة و جوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطار الذرات .

LSTART : يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية و يحسب الفرق في طاقة المدارات وبالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة .

SYMMETRY : يولد عمليات التناظر في الجملة و يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

KGEM : يولد المكعبات K في منطقة بريليون.

DSTART : يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية و المولدة من LSTART .

في حين أن دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية :

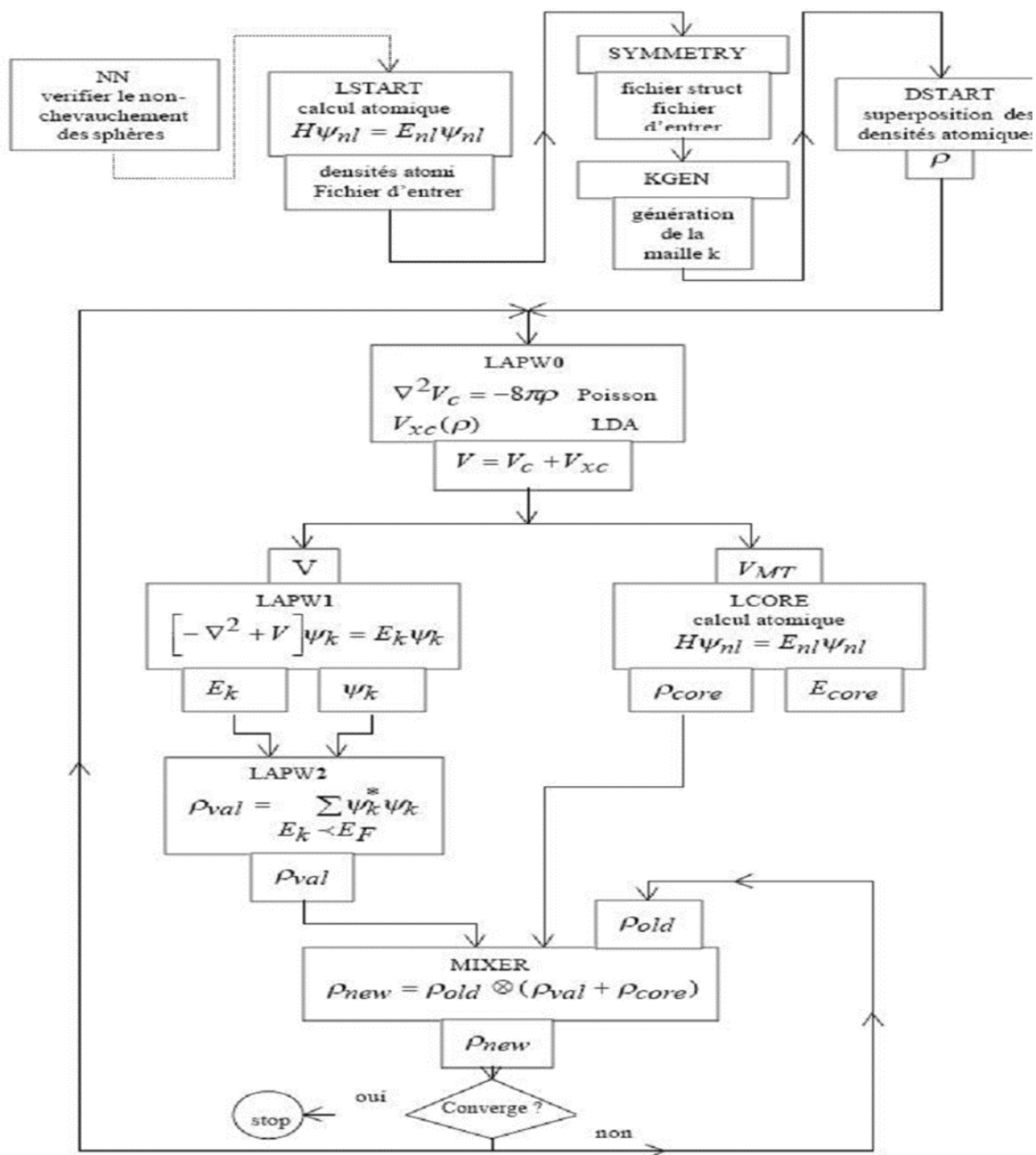
LAPW0 : يولد الكمون انطلاقاً من الكثافة .

LAPW1 : حساب عصابات التكافؤ القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.

LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : حساب الحالات القلبية و الكثافة.

MIXER : يخلط الكثافة الداخلة و الخارجة.



الشكل (3.II) : بنية برنامج WEIN2K.

❖ مراجع الفصل الثاني:

- [1] J. HUBBARD, PREC. ROY. SOC. (LONDON), A276,238(1963).
- [2] J.C. SLATER, PHYS. REV. 51(1937) 846.
- [3] J. HUBBARD, PREC. ROY. SOC. (LONDON), A276 (1936) 238.
- [4] J.C. SLATER, PHYS. REV.51 (1937) 846.
- [5] Y. KURTULUS, R. DRONSKOWSKI, PHYS. REV. B71(2005) 014425.

النتائج

و

المناقشة

1.III المقدمة:

الهدف من هذا الفصل هو دراسة الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة (A°)، معامل الانضغاطية B و المشتقة الأولى لهذا المعامل (B')، الخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية و الجزئية ، للبيروفيسكايت المزدوج (رباعي الزوايا) Sr_2GaSbO_6 تم الحصول على النتائج في سياق نظرية دالية الكثافة DFT و ذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) [1،2] و المدمجة في برنامج Wein2K [3]. حيث أنه لحساب كمون تباديل-ارتباط استخدمنا تقريبا التدرج المعمم (GGA) [4]. و تقريبا GGA-EV [5].

2.III تفاصيل الحساب :

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية ، باستخدام طريقة FP-LAPW في تقريبا GGA و GGA-EV المدمجة في Wein2K. لكل عملية حسابية ، نحدد قيم المعاملات الهامة التالية حيث تم فرض القيمة $R_{MT}K_{max} = 8$ ، حيث K_{max} قطع الموجة المستوية R_{MT} هو أصغر أنصاف أقطار كرة MT، دورات الحساب الذاتي (Self-Consistent) تعتبر الحسابات متقاربة عندما تكون الفرق بين الطاقة الاجمالية للنظام و الفرق في الشحنة بين دورتين متتاليتين هو $10^{-6}Ry$ و 10^{-3} على التوالي.

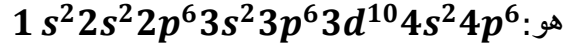
$$K_{point}(\text{tetragonal}) = 2000$$

$$G_{max} = 12$$

$$l_{max} = 10 \text{ العزم الزاوي [6].}$$

يعطى التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية بالشكل :

بالنسبة للذرات سترونتيوم Sr التوزيع الإلكتروني



و لذرات غالسيوم Ga التوزيع الإلكتروني هو: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

وذرات ائمد Sb التوزيع الإلكتروني هو: $K_r, 4d^{10} 5s^2 5p^3$

أما ذرات الأكسجين O فالتوزيع الإلكتروني هو: $1s^2 2s^2 2p^4$

ولإدخال مواقع الذرات تم الاستعانة بالنموذج البلوري التجريبي لـ Schimek ومساعدوه [7]. حيث

يتبلور مركب $\text{Sr}_2\text{GaSbO}_6$ في الطور رباعي الزوايا مع مجموعة الفضاء space group I 4/m.

أين تأخذ ذرات السترونتيوم Sr، غالسيوم Ga، ائمد Sb، الأكسجين O1 و O2 يتم وضع الذرات على

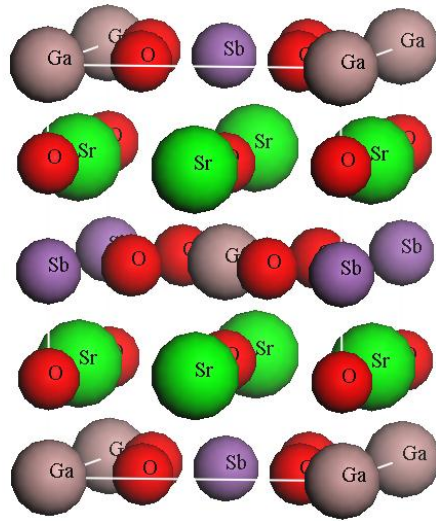
مواقع $4e (0,0,0.239)$ ، $2b (1/2,1/2,0)$ ، $2a(0,0,0)$ ، $4d(0,1/2,1/4)$ و

$8h(0.201,0.278,0)$ على التوالي.

تم اختيار أنصاف اقطار كرة MT كالتالي:

الذرة	Sr	Ga	Sb	O
MT(u.a.)	2.5	1.8	1.96	1.8

الجدول 1: اختيار أنصاف اقطار كرة MT.

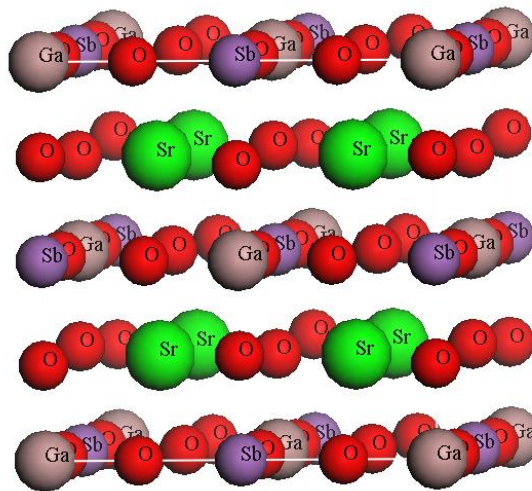


الشكل(III-1) : البنية البلورية للمركب Sr_2GaSbO_6 حالة رباعي الزوايا.

الهيكل المكعب لهذا المركب هو مجموعة الفضاء $Fm-3 m$. في هذا الهيكل ، يتم وضع الذرات Sr

و Ga و Sb و O على مواقع $8c(1/4,1/4,1/4)$ ، $4b(1/2,0,0)$ ، $4a(0,0,0)$ و

$24e(0.2391,0,0)$ على التوالي [8].



الشكل (III.2) : البنية البلورية المكعبة للمركب Sr_2GaSbO_6 .

3.III الخصائص البنيوية :

لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية لمركب Sr_2GaSbO_6 في تقريب التدرج

المعمم (GGA) و المبينة في الشكل (3.III) و لحساب ثوابت الشبكة البلورية ، معامل

الشبكة $a(A^\circ)$ ، $c(A^\circ)$ ، معامل الانضغاطية B و المشتقة الاولى لهذا المعامل B' استخدمنا معادلة

Murnaghan التالية [9]:

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] \quad (III. 1)$$

النتائج المحصل عليها لثوابت الشبكة معامل الانضغاطية B و المشتقة الاولى لمعامل الانضغاط B'

مرفقة بالقيم التجريبية لهذا المركب . بالنسبة للقيم المتحصل عليها لثوابت الشبكة $a(A^\circ)$ ، $c(A^\circ)$

في تقريب GGA جيدة مقارنة مع القيم التجريبية.

أما بالنسبة لمعامل الانضغاطية و مشتقته الأولى لم يثبت أي دراسة تجريبية أو نظرية في الأعمال

السابقة.

ومن أجل ذلك قمنا بمقارنة دقة نتائجنا بالقيم النظرية و التجريبية للمركبات: Sr_2ZrTiO_6 [10]

Sr_2CoNbO_6 [11]، Ca_2TiMnO_6 [12]، بالنسبة لمعامل الانضغاطية للمركبات

يبدوا أن مواد Sr_2ZrTiO_6 و Sr_2CoNbO_6 و Ca_2TiMnO_6 أكبر بكثير من مواد

Sr_2GaSbO_6 في مرحلة رباعي الزوايا . هذا يشير إلى أن Sr_2GaSbO_6 أقل انضغاطا من تلك

المواد.

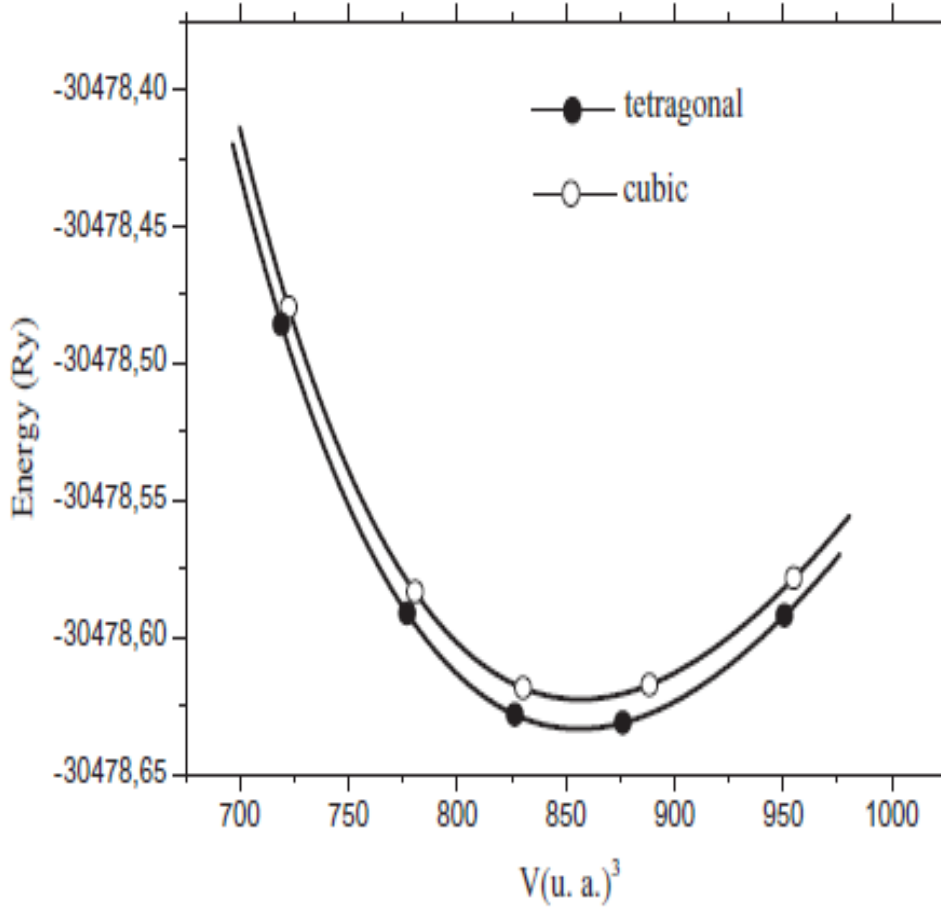
كما يمكن ملاحظة بسهولة أن الطور رباعي الزوايا أكثر استقرار من الطور المكعب لذلك قمنا

بدراسة الخصائص الالكترونية لطور رباعي الزوايا فقط [8].

الجدول 2

ثوابت الشبكة ($a(\text{Å})$)، معامل الانضغاطية B ، ومشتقته B' للمركب $\text{Sr}_2\text{GaSbO}_6$

compounds		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'
Sr ₂ GaSbO ₆	This work	5.6341	7.9442	141.0575	4.6376
	Exp [13]	5.60	7.90	-	-
Sr ₂ ZrTiO ₆	FP-LAPW-GGA [10]	5.7022	8.1338	166.23	-
	Exp [10]	5.6633	8.0249	-	-
Sr ₂ CoNbO ₆	FP-LAPW-GGA [11]	5.680	8.161	154.445	-
	Exp [11]	5.5960	7.9881	-	-
Ca ₂ TiMnO ₆	FP-LAPW-GGA [12]	5.33678	7.73317	182.8837	-
	Exp [12]	5.3394	7.7366	-	-



الشكل (3.III): تغيرات الطاقة الكلية للمركب Sr_2GaSbO_6 بدلالة الحجم.

4.III الخصائص الالكترونية :

أهمية الخصائص الالكترونية في المادة ، تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين

العناصر المختلفة للمادة ، و تشمل هذه الخصائص (عصابة الطاقة ، كثافة الحالات الكلية و الجزئية

للمركب Sr_2GaSbO_6) ، تم باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل

FP-LAPW (حالة التقريب النسبي لدالة الموجة) تحصلنا على عصابات الطاقة في نقاط عالية

التناظر في منطقة بريلوين الأولى، هذه النقاط في فضاء الشبكة المعكوسة

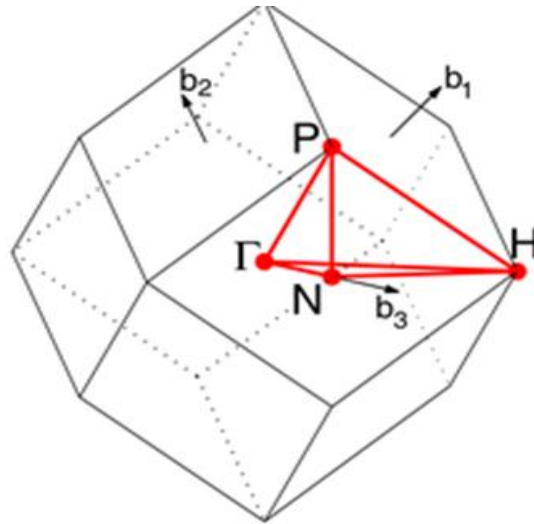
كالتالي :

$\Gamma(000)$

$N(001)$

$P(111)$

$H(101)$

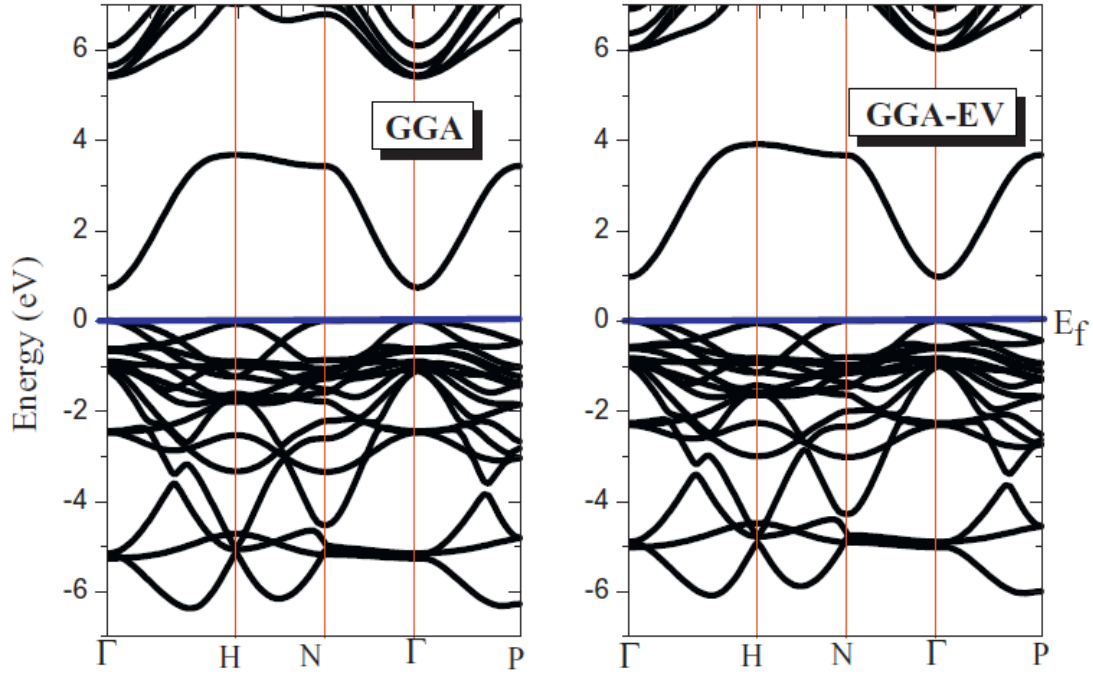


الشكل (4-III): منطقة بريلوين الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر.

III. 1.4 عصابات الطاقة :

في كلا من تقريب GGA أو GGA-EV و باستخدام الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW وجدنا أن المركب هو مركب نصف ناقل و ذات انتقال مباشر (مانع طاقي مباشر) أي يوجد الحد الأقصى لعصابة التكافؤ عند النقطة Γ_V و يوجد الحد الأدنى لعصابة التوصيل عند النقطة Γ_C .

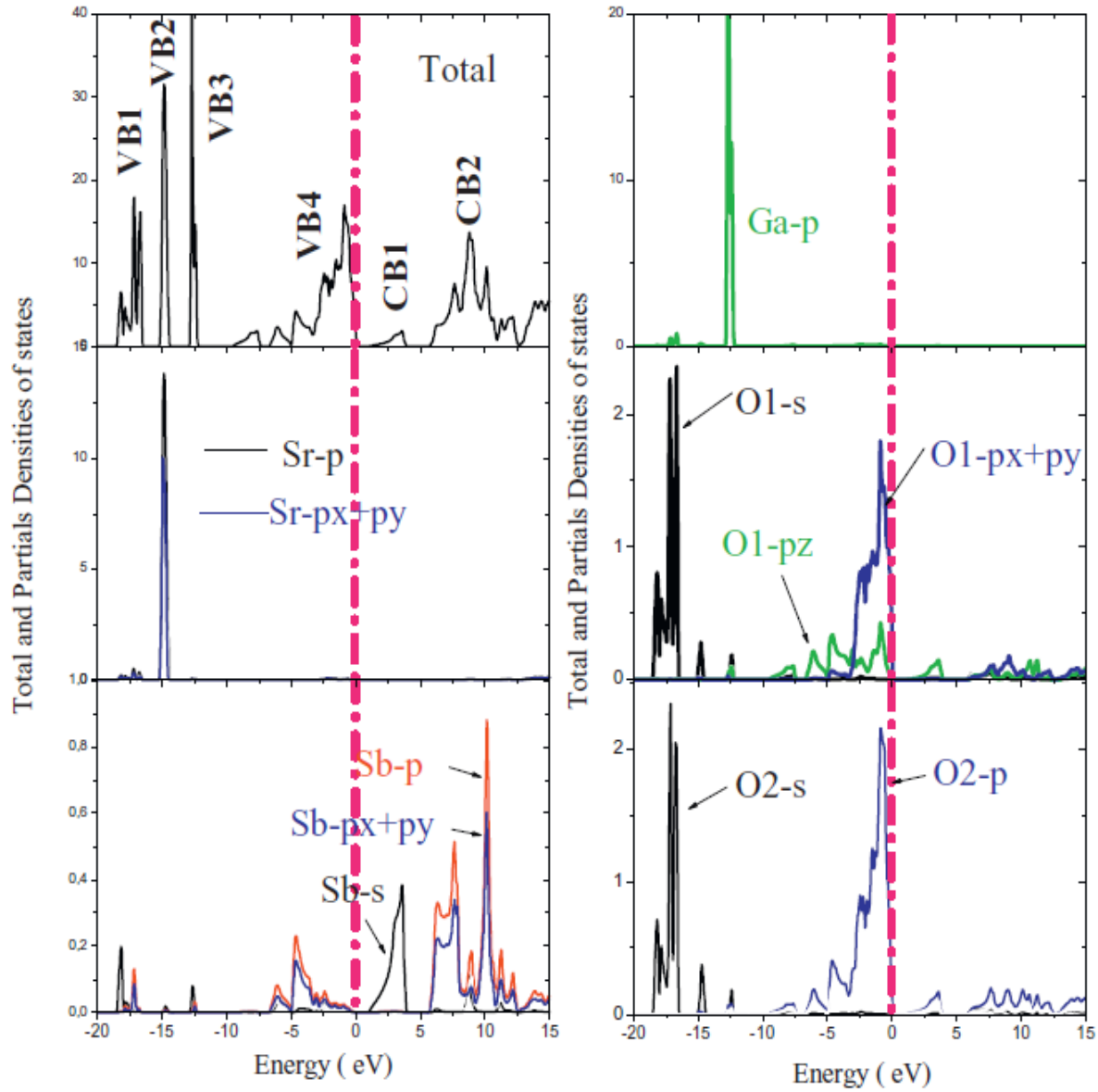
الشكل (5-III) يمثل بنية عصابة الطاقة في تقريب GGA-EV حيث كانت قيمة الحاجز الطاقي (eV1.00) وفي تقريب GGA (eV0.75) و كما هو معتاد تقريب GGA-EV يزيد عرض المانع الطاقي.



الشكل (5-III): بنية عصابات الطاقة لاتجاهات عالية التناظر في منطقة برلوين Brillouin من بنية رباعي الزوايا.

2.4.III كثافة الحالات الكلية و الجزئية :

لتحديد بنية عصابات الطاقة للمركب Sr_2GaSbO_6 في حالة رباعي الزوايا قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية و الجزئية الموضحة في الشكل (6.III).



الشكل (6.III): الكثافة الكلية و الجزئية للمركب $\text{Sr}_2\text{GaSbO}_6$ حالة رباعي الزوايا باستخدام طريقة GGA-EV .

الشكل (6.III) يوضح مساهمة المدارات الذرية في منطقة الحالات القلبية في المجال الطاقى $20\text{ev} - 15\text{ev}$ ، حيث يمكننا التمييز بين أربع عصابات تكافؤ مهمة، و التي ندعوها ببساطة VB1 ، VB2 ، VB3 و VB4 من قمة عصابات التكافؤ. وجدنا مساهمة إلكترونات المدار الذري S للأكسجين O هي الأساسية لأعلى عصابة VB1 ، بينما مساهمة p و $(P_X + P_Y)$ للسترونسيوم Sr وتشكل الإلكترونات لأدنى العصابات VB2 ، تنشأ عصابة التكافؤ VB3 تقريبا بشكل كامل من مدار الغاليوم (Ga) "P" ، التهجين (P_Z) (the Hybridization) و "P" نجد إلكترونات لذرتين من الأكسجين تساهم في عصابة التكافؤ VB4 ، فوق مستوى فيرمي، نجد مساهمة إلكترونات المدار الذري S للذرة الإثمد Sb هي الأساسية لأعلى عصابة نقل CB1 ، و المدار الذري "P" و $(P_X + P_Y)$ للذرة الإثمد Sb - "S" تساهم في عصابة النقل CB2 [14].

المراجع:

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147(2002) 71.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local orbitals Program For Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2.
- [4] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [5] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B* 47(1993) 1316.
- [6] H.J. Monkhorst, Special points for Brillouin-zone integrations, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [7] G.L. Schimek, W.T. Pennington, P.T. Wood, Joseph W. Kolis, Supercritical ammoniasynthesis and characterization of four new alkali metal silver antimony sulfides : $M\text{Ag}_2\text{SbS}_4$ and $M_2\text{AgSbS}_4$ ($M = \frac{1}{4}\text{K}, \text{Rb}$), *J. Solid State Chem.*
- [8] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [9] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [10] D.A. Landinez Téllez, L.A. Carrero Bermúdez, C.E. Deluque Toro, R. Cardona, J. Roa Orjas, Crystallographic, Ferroelectric and electronic

properties of the Sr₂ZrTiO₆ double perovskite, *Modern Phys. Lett. B* 27 (20) (2013) 1350141.

[11] J.M. Rendón Ramirez, O.A. Almanza, m.R. Cardona, D.A. Landinez Téllez, J. Roa-Orjas, Structural, magnetic and electronic properties of the Sr₂CoNbO₆ complex perovskite, *Int. J. Modern Phys.* 27 (28) (2013) 1350171.

[12] J.P. GarzónLópez, R. Cardona, A. Sarmiento Santos, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, Crystallographic and electronic structure of the Ca₂TiMnO₆ double perovskite, *Physica B* 455 (2014) 53–55.

[13] M.W. Lufaso, R.B. Macquart, Lee Yong Jae, T. Vogt, H.C. zur Loye, Structural studies of Sr₂GaSbO₆, Sr₂NiMoO₆, and Sr₂FeNbO₆ using pressure and temperature, *J. Phys.* 18 (2006) 8761–8780.

[14] A. Lawal, A. Shaari, R. Ahmed, Norshila Jarkoni, Sb₂Te₃ crystal a potential absorber material for broadband photodetector: A first-principles study, *Results Phys.* 7 (2017) 2302–2310.

خلاصة

عامة

تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة الخصائص البنيوية ، الإلكترونية للمركب Sr_2GaSbO_6 ، معتمدين

على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW ، المدمجة في برنامج

Wien2K ، في الإطار العام لنظرية الكثافة الدالية و مع اعتماد تقريب التدرج المعمم GGA و

GGA-EV.

يمكن تلخيص هذه النتائج فيما يلي :

- ❖ بالنسبة للمركب Sr_2GaSbO_6 هو مركب نصف ناقل، معظم النتائج المتحصل عليها لثوابت الشبكة $a(A^\circ)$ و $c(A^\circ)$ جيدة مقارنة مع القيم التجريبية ، أما بالنسبة لمعامل الانضغاطية و مشتقته الأولى لم يثبت أي دراسة تجريبية أو نظرية في الأعمال السابقة.
- ❖ تشير عصابة الطاقة المحسوبة لهذا المركب إلى وجود فجوة انتقال مباشر عند نقطة التناظر العالي Γ مساوية إلى 1eV باستخدام تقريب GGA-EV ، و مصدر الحالات لعصابات التكافؤ و النقل تم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية و الجزئية.

ملخص

تم التحقق من الخصائص الهيكلية والإلكترونية للمركب ي رباعي الزوايا Sr_2GaSbO_6 باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و المكمون الكامل في تقريب التدرج المعم لـ (Perdew - Burk - Ernzerhof (PBE و Engel - Vosko . نتائج ثوابت الشبكة (a، c) وجدت في توافق جيد مع البيانات التجريبية المتاحة. كما تم حساب النتائج معامل الانضغاطية B ومشتق له B بالنسبة للضغط". تم الحصول على بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالة (DOS) لرباعي الزوايا Sr_2GaSbO_6 . في تقريب EV-GGA للحصول على قيمة فجوة نطاق أفضل (1.00 eV) مقارنة بـ (GGA-PBE) (0.75eV)

Abstract

Structural and electronic properties of the tetragonal structure Sr_2GaSbO_6 compound have been investigated using a full relativistic version of the full-potential augmented plane-wave method. The generalized gradient approximation (GGA) is used as an exchange correlation potential with Perdew–Burk–Ernzerhof (PBE) and Engel–Vosko (EV) as exchange correlation functional. The lattice parameters (a, c) are optimized and found in good agreements with the available experimental data. Results are given for bulk modulus B and the pressure derivative of the bulk modulus B'. Band structure and densities of states (DOS) of tetragonal Sr_2GaSbO_6 have been obtained. The EV-GGA scheme was selected to obtain better band gap value (1.00 eV) as compared to GGA-PBE (0.75 eV).

Résumé

Les propriétés structurelles et électroniques du composé de structure tétragonale Sr_2GaSbO_6 ont été étudiées en utilisant une version relativiste complète de la méthode des ondes planes augmentées à plein potentiel. L'approximation de gradient généralisée (GGA) Perdew - Burk - Ernzerhof (PBE) et Engel - Vosko (EV) comme fonctionnelle de corrélation d'échange. Les paramètres de réseau (a, c) sont optimisés et trouvés en bon accord avec les données expérimentales disponibles. Les résultats sont donnés pour le bulk module de volume B et la dérivée de pression du module de volume B ». La structure de bande et les densités d'états (DOS) de Sr_2GaSbO_6 tétragonale ont été obtenues. Le schéma EV-GGA a été sélectionné pour obtenir une meilleure valeur de bande interdite (1,00eV) par rapport au GGA-PBE (0,75eV).