

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم
قسم: الفيزياء
رقم: 2025/.....

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): بن ميخوت عيسى

تحت عنوان

مساهمة في دراسة الخواص الفيزيائية لمركب أكسيد
البيروفسكايت

تمت المناقشة يوم / / 2025/ أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	حرايز مناد
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	رغدي امينة
مساعد مشرف	جامعة العلوم والتكنولوجيا هواري بومدين	منجحي عادل
مناقشا	جامعة المسيلة	خريفي جلال

السنة الجامعية: 2025/2024

شكر و تقدير

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في انجاز هذه الرسالة ، وأخص بالذكر الأستاذة رغدي امينة على إشرافها وتتبعها المستمر طيلة انجاز هذا البحث ، و كذلك إرشاداتها ونصائحها القيمة ، وتشجيعاتها لنا في مسيرة البحث و الأستاذ **منجحي عادل** على تقديمه لنا يد المساعدة و تزويدنا بالمعلومات المناسبة لإتمام هذا البحث كما نتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ **حرايز مناد** على تفضله برئاسة لجنة المناقشة ،

وأتقدم بشكري للأستاذ **خريفي جلال**

وأشكرهم جزيل الشكر على موافقتهم المشاركة في لجنة المناقشة.

إهداء

بسم الله و الصلاة و السلام على رسول الله صلى الله عليه وسلم

و على آله و صحبه أجمعين أما بعد :

اهدي ثمرة جهدي و إجتهادي الى أبي و أمي العزيزين الذين

سانداني بالدعاء اطال الله عمرهما و امدهما بالصحة و العافية

إلى زوجتي الغالية التي شجعتني على المضي قدما في هذا

العمل و أبنائي معاذ و مؤيد

كما اهدي هذا العمل الى أصدقائي عمر هزيل و محمد لبصير

و براهيم قوادري و دويدي بكر حمزة بزيو

و زملائي في العمل محمد قزولة و حسين بوضياف و الحاج

زكراوي و معلمي مرباح و حسين كتاب

الفهرس

1	مقدمة
الفصل الاول عموميات حول مركبات البيروفسكايت		
3	لمحة التاريخية .1.I
4	بنية البيروفسكايت البلورية .2.I
5	انواع البيروفسكايت .3.I
5	البيروفسكايت البسيط .1.3.I
5	البيروفسكايت المعقد .2.3 I
6	البيروفسكايت المزدوج .3.3 I
6	تصنيف مركبات البيروفسكايت .4 I
6	عائلة الأكاسيد .1.4.I
6	عائلة الهالوجينات .2.4.I
7	عوامل استقرار بنية البيروفسكايت .5. I
7	معامل التحمل t .1 .5. I
7	أيونية الروابط .2.5.I
8	خصائص مواد البيروفسكايت وتطبيقاتها .6. I
9	الخاتمة .7. I
10	قائمة مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني طرق المبادئ الاولى و الحسابات النظرية

12	مقدمة .1.II
----	-------	-------------

12 معادلة شرودينغر	.2.II
13 تقريب بورن – اوبنهاير	.3.II
14 تقريب هار تري-فوك	.4.II
15 نظرية دالة الكثافة	.5.II
15 معادلات كوهن-شام	.1.5.II
17 الأنواع المختلفة للدوال التقريبية لطاقة التبادل والارتباط	.6.II
17 تقريب كثافة الموضع LDA	.1.6.II
18 تقريب التدرج المعمم GGA	.2.6.II
18 اقسام طرق الحساب	.7.II
18 أسلوب الكمون الكامل	.2.7.II
18 أسلوب الكمون الزائف	.2.7.II
19 الخاتمة	.8.II
20 قائمة مراجع الفصل الثاني	

الفصل الثالث النتائج والمناقشة

23 مقدمة	.1.III
23 طريقة الحساب	.2.III
24 الخواص البنيوية للمركب $CsTiO_3$.3.III
26 الخصائص الإلكترونية للمركب $CsTiO_3$.4.III
26 بنية عصابة الطاقة الإلكترونية	.1.4.III
27 كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS)	.2.4.III

29 الخصائص الضوئية	.5.III
29 دالة العزل الكهربائي	.1.5.III
31 معامل الامتصاص	.2.5.III
32 معامل الانكسار	.3.5.III
33 قائمة مراجع الفصل الثالث	
34 الخاتمة العامة	
35 ملخص	

قائمة الاشكال		
الصفحة	عنوان الشكل	الشكل
الفصل الاول		
3	صورة للعالم ليف بيروفسكي ومركب البيروفسكايت الطبيعي CaTiO_3	1.I
4	البنية البلورية للبيروفسكايت ABX_3	2.I
5	الشكل البلوري للبيروفسكايت حال تغيير المرجع، (a) الكاتيون A في المبدأ، (b) الكاتيون B في المبدأ	3.I
الفصل الثاني		
17	مخطط حلول كوهن شام	1.II
الفصل الثالث		
24	بنية ثلاثية الابعاد للمركب CsTiO_3	1.III
25	تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب CsTiO_3	2.III
27	يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب CsTiO_3	3.III
28	كثافة الحالات الكلية (TDOS) للمركب CsTiO_3	4.III
29	كثافة الحالات الالكترونية الجزئية (PDOS) للمركب CsTiO_3	5.III
30	الجزء التخليبي $\epsilon_2(\omega)$ و الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة العزل للمركب CsTiO_3	6.III
31	معامل الامتصاص للمركب CsTiO_3	7.III
32	معامل الانكسار للمركب CsTiO_3	8.III

قائمة الجدول		
الصفحة	عنوان الجدول	الجدول
الفصل الاول		
7	أنواع البنية البلورية للبيروفسكايت بحسب قيمة معامل التحمل	1.I
الفصل الثالث		
25	قيم كل من ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتق معامل الانضغاط للمركب $CsTiO_3$	1.III
26	قيمة عصابة الطاقة ممنوعة للمركب $CsTiO_3$ باستخدام تقريبي GGA	2.III

مقدمة

مقدمة

تُعد مركبات البيروفسكايت فئة من المواد التي جذبت الكثير من الاهتمام نظرًا لخصائصها المميزة وتطبيقاتها الواسعة في مجالات متعددة مثل الطاقة الكهروضوئية، والإلكترونيات، والطاقة. لقد أحدثت البيروفسكايت ثورة في مجال الخلايا الكهروضوئية بفضل قدرتها على تحقيق مردودات عالية جدًا في تحويل الطاقة. ففي أقل من عشر سنوات، تمكنت الخلايا الشمسية المصنوعة من البيروفسكايت من تحقيق كفاءات مماثلة، بل وأحيانًا أعلى، من تلك التي تحققتها الخلايا الشمسية المصنوعة من السيليكون، والتي تهيمن على السوق. كما تتميز البيروفسكايت بقدرتها على تعديل خصائصها بطرق متعددة، مثل الاستبدال الأيوني، التطعيم (dopage)، وتعديل البنية البلورية، مما يمنحها أهمية خاصة في التطبيقات التكنولوجية المتنوعة.

تُعد أكاسيد البيروفسكايت من المواد ذات البنية البلورية الفريدة من نوعها إضافة إلى الخصائص الإلكترونية والبصرية المتميزة، مما جعلها محط اهتمام واسع في الأوساط العلمية والصناعية تُصنف أكاسيد البيروفسكايت عادة ضمن الصيغة العامة ABO_3 ، وتتميز بعض أنواعها بكونها أنصاف معادن، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات الإلكترونيات مثل $CsTiO_3$ مركب يمتلك ثوابت عازلية عالية وسلوك بصري متباين، مما يؤهلها لاستخدامات متعددة في الإلكترونيات الدقيقة والضوئية. ، بالإضافة إلى ذلك، تسمح طرق المحاكاة بتحديث المفاهيم والعلاقات الرياضية تدريجيًا مع التقدم العلمي، بهدف تقريب النتائج النظرية قدر الإمكان من النتائج التجريبية.

يهدف هذا العمل إلى المساهمة في تحديد الخصائص البنيوية والإلكترونية وكذلك الخصائص البصرية لمركب أكسيد البيروفسكايت $CsTiO_3$ ، الذي نعتبره من المواد الأقل دراسة، خاصة من الناحية النظرية، وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية و الكمون الزائف (PP-PW)، في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) عبر برنامج CASTEP

يتضمن هذا العمل ثلاثة فصول رئيسية :

الفصل الأول: يحتوي على لمحة تاريخية حول البيروفسكايت، بنيته، أنواعه، شروط استقراره، وتطبيقاته المختلفة

الفصل الثاني: يقدم عرضًا نظريًا لمعادلة شرودينغر وأفضل التقريبات الممكنة، بالإضافة إلى شرح

لنظرية دالة الكثافة (DFT) وبرنامج CASTEP .

الفصل الثالث: يُخصّص لعرض النتائج المحصّلة وتحليلها، مع التركيز على دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية و البصرية للمركب المدروس.

وأخيرًا، سنختتم هذا العمل بتلخيص لأهم النتائج المحققة.

الفصل الأول

عموميات حول مركبات
البيروفسكايت

1.1. لمحة تاريخية

يشهد التطور العلمي تقدماً متسارعاً لا يتوقف عند حدود معينة، حيث تظهر الاكتشافات الحديثة التي تُحدث ثورات في مختلف المجالات العلمية. من بين هذه الاكتشافات البارزة، برزت مركبات البيروفسكايت كفئة من المواد ذات الأهمية الاستثنائية بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة.

تعود التسمية "بيروفسكايت" إلى العالم الروسي ليف أليكسييفيتش فون بيروفسكي (Lev Alekseevich perovski) (1856-1792)، أحد رواد علم المعادن في القرن التاسع عشر، حيث أُطلق اسمه تكريماً لإسهاماته العلمية البارزة. يرجع الاكتشاف الأول لهذه المواد إلى العالم الجيولوجي الألماني غوستاف روز (Gustav) عام 1839 في جبال الأورال الروسية، حيث قام بتحديد خصائص معدن تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$ كأول نموذج طبيعي لهذه العائلة من المركبات. [1]

كما شهد عام 1926 نقلة نوعية في دراسة هذه المواد عندما نجح العالم النرويجي (فيكتور غولدميت Goldschmidt) في جامعة أوسلو بإنتاج أول نموذج صناعي لمركب البيروفسكايت، مما فتح الباب أمام دراسات أعمق لخصائص هذه المواد وتطبيقاتها [1].



الشكل (1.1): صورة للعالم ليف بيروفسكي ومركب البيروفسكايت الطبيعي

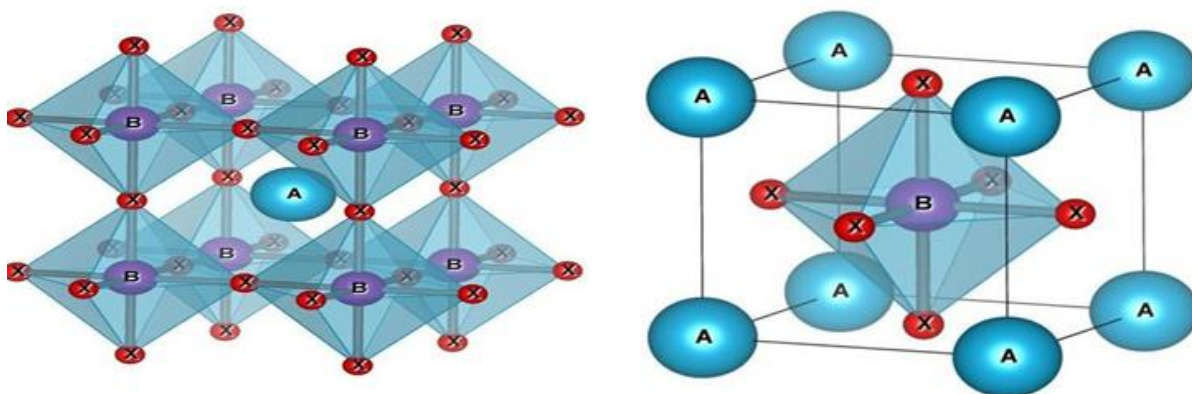


2.I. بنية البيروفسكايت البلورية

مركب البيروفسكايت هو مادة تتميز ببنية بلورية مميزة تتبع الصيغة الكيميائية العامة ABX_3 ، حيث يُشير الحرف **A** إلى كاتيون ذو قطر ايني كبير ، و **B** إلى كاتيون قطر ايني أصغر، بينما يُمثل **X** أنيونًا ، وغالبًا ما يكون من الهالوجينات مثل الكلوريد أو البروميد أو اليوديد [2].

تتمثل البنية البلورية المثالية للبيروفسكايت في شبكة مكعبة بسيطة تنتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ (رقم 221)، وهي بنية ثلاثية الأبعاد ثمانية الاسطح (BX_6) مرتبطة ببعضها البعض عن طريق **X** [3] حيث :

- يشغل الكاتيون **A** مواقع رؤوس المكعب، ويكون محاطًا بـ 12 ذرة من الأنيون **X**
- يشغل الكاتيون **B** مركز المكعب، محاطًا بستة ذرات من الأنيون **X**
- تقع أيونات **X** في منتصف وجوه المكعب، بحيث تحيط كل منها بأربع ذرات من الكاتيون **A** وذرتين من الكاتيون **B** كما هو مبين في الشكل (2.I):



الشكل (2.I): البنية البلورية للبيروفسكايت ABX_3

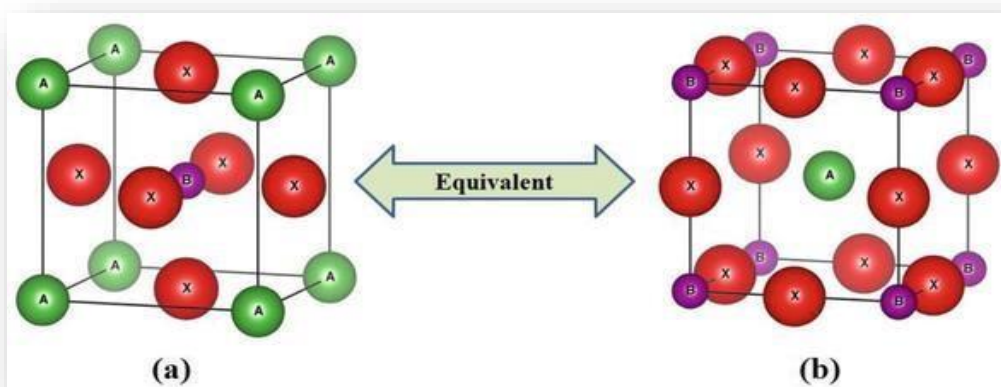
هناك طريقتان لوصف تموضع الذرات في البنية البلورية للبيروفسكايت، وذلك حسب اختيار المبدأ المرجعي المستخدم في التمثيل البلوري [4]:

الطريقة الأولى

تكون ذرات **A** رؤوس المكعب $(0, 0, 0)$ ، بينما تحتل ذرات **B** مركز الخلية المكعبة عند الموضع $(0.5, 0.5, 0.5)$ ، أما ذرات **X**، فتموضع في منتصف أوجه المكعب، أي في المواقع $(0.5, 0.5, 0)$ ، $(0.5, 0, 0.5)$ و $(0, 0.5, 0.5)$.

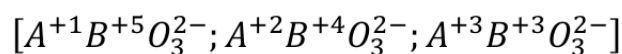
الطريقة الثانية

في هذه الحالة، يتم إزاحته مبدأ بالشعاع (0.5, 0.5, 0.5) ، مما يؤدي إلى إعادة توزيع الذرات داخل الخلية. فتنتقل ذرات A إلى الموضع (0.5, 0.5, 0.5) ، وتوضع ذرات B في الأصل عند (0, 0, 0) ، بينما تتحرك ذرات X لتشغل المواضع (0.5, 0, 0) ، (0, 0.5, 0) ، و(0, 0, 0.5) كما هو موضح في الشكل(3.I)[4]:



الشكل (3.I): الشكل البلوري للبيروفسكايت حال تغيير المرجع، (a) الكاتيون A في المبدأ، (b) الكاتيون B في المبدأ

ومن أجل تكوين بنية أكسيد البيروفسكايت، يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ للكاتيونين A و B مساوياً لـ (+6)، وذلك لضمان توازن الشحنة الكهربائية الكلية للمركب. تختلف حالات التكافؤ لكل من الكاتيون A والكاتيون B من مركب بيروفسكايت إلى آخر، كما هو موضح في التركيبات التالية[5]:



واعتماداً على احتلال الموقعين A و B يمكن تصنيف عدة أنواع من البيروفسكايت.

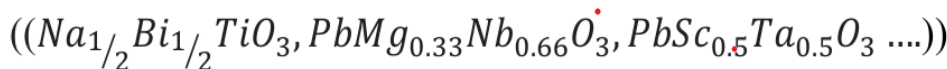
3.I. أنواع البيروفسكايت

اعتماداً على شغل الموقعين A و B في البنية البلورية، يمكن تصنيف البيروفسكايت إلى عدة أنواع، وهي:

1.3.I. البيروفسكايت البسيط : هو النوع الذي تُشغل فيه الكاتيونات A و B بنوع واحد فقط من الذرات،

مثل: $CsPbBr_3$, $BaTiO_3$, $BiScO_3$

I. 2.3. البيروفسكايت المعقد : في هذا النوع، يكون أحد الكاتيونين A أو B مكوّنًا من نوعين أو أكثر من الذرات . ويمكن أن يكون توزيع هذه الكاتيونات داخل الشبكة البلورية إما منتظمًا أو عشوائيًا مثل [6]



I. 3.3. البيروفسكايت المزدوج : يتميز هذا النوع بأن حجم الشبكة البلورية فيه مضاعف مقارنةً بالبنية البسيطة للبيروفسكايت. مثال على ذلك: Ba_2GaNbS_6 .

I. 4. تصنيف مركبات البيروفسكايت

تصنف مواد البيروفسكايت إلى عائلة الأكاسيد وعائلة الهالوجينات، وذلك بالاعتماد على العنصر الذي يشغل الموقع X في الصيغة الكيميائية العامة ABX_3 .

I.1.4. عائلة الأكاسيد (Oxide Perovskites)

تشمل عادةً عددًا كبيراً من الأكاسيد المختلفة الممثلة بالصيغة الكيميائية ABO_3 ، حيث يشير A و B إلى كاتيونات بأحجام مختلفة، و O هو أنيون الأكسجين. من أجل تشكيل بنية أكسيد البيروفسكايت، يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ للكاتيونات A و B مساوياً لـ $(6+)$ ، بحيث يكون تكافؤ الأكسجين (-6) ، فتكون الشحنة الكلية للمركب معدومة. وتختلف حالات التكافؤ للكاتيونات بحسب نوع البيروفسكايت [7]

I.2.4. عائلة الهالوجينات (Halide Perovskites)

تُعدّ الهالوجينات عناصر كيميائية تنتمي إلى المجموعة السابعة في الجدول الدوري، وتشمل الفلور (F) ، الكلور (Cl) ، البروم (Br) ، واليود (I). وتمتاز هذه العناصر بخصائص فيزيائية وكيميائية مميزة [8]، تجعلها ذات أهمية كبيرة في تكوين مواد جديدة مثل بيروفسكايت الهالوجينات، حيث يكون الأنيون (X^-) أحد عناصر الهالوجينات.

تُصنّف بيروفسكايت الهالوجينات إلى نوعين رئيسيين:

❖ البيروفسكايت غير العضوي (Inorganic Halide Perovskite) : يحتوي على كاتيون غير

عضوي في الموقع (A) ، غالبًا ما يكون معدنًا مثل السيزيوم (Cs^+)

❖ البيروفسكايت الهجين العضوي-غير العضوي (Hybrid Organic-Inorganic) :

Halide يحتوي على كاتيون عضوي في الموقع (A) ، مثل الكاتيونات من نوع $R-NH_3^+$ أو

$NH_3^+-R-NH_3^+$ ، حيث تمثل (R) مجموعة عضوية [2].

5.I عوامل استقرار بنية البيروفسكايت

استقرار بنية البيروفسكايت يعتمد أساسًا على عاملين رئيسيين:

I. 5. I .1 معامل التحمل t

تم وضع معيار أبعاد يسمى **عامل التحمل (Tolerance Factor)** بواسطة غولدشميث (Goldschmidt) هو معيار يقوم بقياس مدى استقرار و تشوه البنية البلورية [9, 10] أو بتعريف آخر هو قياس الانحراف على البنية المكعبة للبيروفسكايت وذلك اعتمادًا على القيم النسبية لأنصاف أقطار الأيونات المختلفة .

يعبر عن عامل التحمل (t) بالعلاقة التالية :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (I.1)$$

r_A و r_X و r_B تمثل أنصاف أقطار الأيونات للكاتيون A ، والكاتيون B ، وأنيون على التوالي البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت، تكون قيمة $t = 1$. أي انحراف عن هذه القيمة يشير إلى حدوث تشوه في الخلية البلورية. بناءً على قيمة عامل التحمل ، يمكن تمييز عدة حالات مختلفة، كما هو موضح في

الجدول I.1

الجدول (I.1): أنواع البنية البلورية للبيروفسكايت بحسب قيمة معامل التحمل [11].

Facteur tolérenve t	Symétrie observée	Exemple
$1 < t < 1,06$	Hexagonal	$BaTiO_3$
$0,95 < t < 1$	Cubique	$LaMnO_3$
$0,90 < t < 0,95$	Quadratique	$KNbO_3$
$0,80 < t < 0,90$	Orthorombique	$GdFeO_3$

2.5.I أيونية الروابط

تلعب الفروقات في الكهروسالبية بين الأيونات المختلفة دورًا أساسيًا في استقرار بنية البيروفسكايت. ويمكن تحديد الطابع الأيوني لهذه البنية انطلاقًا من الفرق المتوسط في الكهروسالبية، وذلك وفقًا لمقياس بولينغ

[12]

$$\Delta E = \frac{(X_{A-O}) + (X_{B-O})}{2} \quad (I.2)$$

(X_{A-O}) : الفرق في الكهروسلبية بين الكاتيون A و الانيون O

(X_{B-O}) : الفرق في الكهروسلبية بين الكاتيون B و الانيون O

6.I. خصائص مواد البيروفسكايت وتطبيقاتها

تتميز مواد البيروفسكايت ببنية بلورية خاصة تمنحها مجموعة فريدة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية، مما يجعلها مواد متعددة الاستخدامات في مجالات تقنية وعلمية مختلفة [9, 13]. تجمع هذه المواد بين خصائص بصرية، إلكترونية، حرارية كهربائية، حفزية، مغناطيسية، وميكانيكية متميزة [14].

الخصائص الرئيسية لمواد البيروفسكايت

1. الخصائص البصرية

- البيروفسكايتات الهالوجينية (مثل البيروفسكايتات العضوية المعدنية) تمتلك معامل امتصاص عالي في الطيف المرئي، مما يجعلها فعالة جدًا في تطبيقات الخلايا الشمسية.
- تُستخدم أيضًا في الصمامات الثنائية الباعثة للضوء (LEDs) والليزر بفصل انبعاثها الضوئي الفعال (الفلورة الضوئية).

2. الخصائص الإلكترونية

- تتميز بحركة عالية لحاملي الشحنة (الإلكترونات والفجوات)، مما يعزز كفاءة نقل الشحنة في الأجهزة الإلكترونية.

3. الخصائص الحرارية الكهربائية (Thermoelectricity)

- تمتلك معامل تحويل حراري كهربائي جيد، يسمح بتحويل الحرارة إلى كهرباء بكفاءة.

4. التوصيل الفائق (Supraconductivity)

- بعض مركبات البيروفسكايت تظهر ظاهرة التوصيل الفائق عند درجات حرارة مرتفعة نسبيًا، وتستخدم في المكثفات وأجهزة الميكروويف والإلكترونيات فائقة السرعة.

5. البيزو الكهربية (Piézoélectricité)

- تحول الضغط الميكانيكي أو الحرارة إلى كهرباء، وتستخدم في الميكروفونات، وأجهزة الاستشعار تحت الماء.

6. الخصائص الحفزية (Catalysts)

- تسرع التفاعلات الكيميائية، وتستخدم كمحفزات في أقطاب خلايا الوقود.

7. المقاومة المغناطيسية (Magnétorésistance)

- تغير مقاومتها الكهربائية فجأة عند تطبيق مجال مغناطيسي، وتستخدم في أجهزة وأقراص التخزين المغناطيسية.

8. الخصائص الفيروألكترونية (Ferroelectricity)

. تمتلك استقطاباً كهربائياً ذاتياً يمكن عكسه بواسطة مجال كهربائي خارجي، كما في

. مركبات BaTiO_3 و PZT .

تتمتع مركبات البيروفسكايت بخصائص فريدة ومتعددة الاستخدامات تجعلها مفيدة في مجموعة واسعة من التطبيقات التكنولوجية [15]، بدءاً من الطاقة المتجددة والإلكترونيات وصولاً إلى التحفيز الكيميائي وتخزين الطاقة. هذه القدرات الواعدة تستمر في تحفيز البحث والتطوير في العديد من المجالات العلمية والصناعية، مما يفتح آفاقاً جديدة للابتكار والتقدم التقني :

- . الخلايا الشمسية
- . الصمامات الثنائية الباعثة للضوء
- . الليزر
- . أجهزة الكشف وأجهزة الاستشعار
- . الترانزستورات والأجهزة الإلكترونية
- . تخزين الطاقة
- . تحويل الحرارة إلى كهرباء (Thermoelectricity)
- . التحفيز الكيميائي (Catalysis)
- . الذاكرة وتخزين البيانات

7. I. الخاتمة

تناول هذا الفصل عرضاً عاماً لمركبات البيروفسكايت، من حيث بنيتها البلورية، أنواعها المختلفة، وتطبيقاتها المتعددة في المجالات التقنية والعلمية

قائمة المراجع الفصل الاول

- .1 Cheng, Z. and J. Lin, *Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering*. CrystEngComm, 2010. **12**(10): p. 2646-2662.
- .2 Jemli, K., *Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage*. 2016, Université Paris Saclay (COMUE); Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie).
- .3 Meziani, A., *Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF3 et KZnF3*. 2012, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.
- .4 Perca, C., *Structure cristalline et magnétique de perovskites RBaMn2O6-d (où d= 0 et 0.5)*. 2005, Université Paris Sud-Paris XI.
- .5 Viswanathan, B., et al., *Perovskite materials an introduction*. National Centre For Catalysis Research, Department of Chemistry Indian Institute of Technology, Madras, 2019.
- .6 Hentati, M.A., *Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x% PT*. 2013, Ecole Centrale Paris; Université de Sfax. Faculté des sciences.
- .7 CHOUIAH, M.A., *Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites*. 2019, Université de Mostaganem.
- .8 Mohammed, M.H., *Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes*. 2020, Master's Thesis, Université de Mascara, Mascara.
- .9 SOUIDI, A., *Etude des propriétés spintroniques du double Perovskite type ABCO6*. 2017, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- .10 Goldschmidt, V.M., *Die gesetze der krystallochemie*. Naturwissenschaften, 1926. **14**(21): p. 477-485.
- .11 Aissat, F., *Synthèse, caractérisation et activité catalytique des matériaux de structure pérovskite*. 2019.
- .12 Pauling, L., *The chemical bond: a brief introduction to modern structural chemistry*. (No Title), 1967.
- .13 Cheong, S.-W. and M. Mostovoy, *Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity*. Nature materials, 2007. **6**(1): p. 13-20.
- .14 Djoudi, L., *SYNTHESE ET PROPRIÉTÉS D'OXYDES MIXTES A BASE DE LANTHANE, ALUMINIUM ET NICKEL*. 2016, Université Mohamed Khider-Biskra.
- .15 Ramesh, R. and N.A. Spaldin, *Multiferroics: progress and prospects in thin films*. Nature materials, 2007. **6**(1): p. 21-29.

الفصل الثاني

المبادئ الأولى و طرق الحساب النظرية

1.II مقدمة

من أجل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للأجسام الصلبة، ظهرت العديد من الطرق التقريبية التي تهدف إلى إيجاد القيم الفيزيائية الكمية للأنظمة التي تحتوي على عدد كبير من الإلكترونات. وتُعد نظرية دالة الكثافة (DFT: Density Functional Theory) من بين أبرز هذه الطرق، حيث تهدف إلى تبسيط أو تقريب حل معادلة شرودينغر، التي تنص على أن لكل نظام كمومي دالة موجية خاصة به، الأمر الذي يجعل حلها في الأنظمة المعقدة والمتعددة الإلكترونات مهمة شبه مستحيلة. غير أن استخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) مكّن الباحثين من تجاوز هذا التعقيد، وساهم بشكل كبير في تبسيط دراسة الأنظمة ذات الإلكترونات المتعددة، مع تحقيق دقة جيدة وكفاءة حسابية عالية. وفي هذا الإطار، تم إجراء الحسابات المتعلقة بدراستنا باستخدام البرنامج CASTEP، وهو أحد البرامج المعتمدة على DFT والمستخدم على نطاق واسع لدراسة البنى البلورية والخصائص الإلكترونية والاهتزازية للمواد الصلبة [1].

2.II معادلة شرودينغر

تُعد معادلة شرودينغر من الركائز الأساسية في ميكانيكا الكم، وقد وُضعت سنة 1926 على يد الفيزيائي النمساوي إرفين شرودينغر [2] بهدف دراسة النظام الكمومي للبلورات. وتُستخدم هذه المعادلة في وصف نظام يتكوّن من جسيمات أيونية وإلكترونية، وتُعطى بصيغتها العامة كما يلي:

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

H : الهاملتوني (المؤثر الكلي للطاقة)

E : الطاقة الكلية للنظام

Ψ : الدالة الموجية للنظام.

يتكوّن الهاملتوني الكلي من مجموع الطاقات الحركية لجميع الجسيمات، بالإضافة إلى طاقات التفاعل بينها، وكذلك طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي في حالة غياب الحقل الخارجي. ويُعبّر عنه بالصيغة التالية [3]:

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

حيث :

✓ T_e الطاقة الحركية للإلكترونات

- ✓ V_{ee} الطاقة تفاعل الكترون -الكترون
- ✓ T_N الطاقة الحركية للأنوية
- ✓ V_{NN} الطاقة الكامنة تفاعل نواة -نواة
- ✓ V_{eN} طاقة الكامنة للتفاعل الكترون – نواة

يمكن تمثيل معادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن للنظام المكون من إلكترونات وأنوية بالشكل التالي:

$$(T_e + T_N + V_{ee} + T_{NN} + V_{NN})\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (II.3)$$

بحيث تمثل $\Psi(r, R)$ دالة موجة وتعلق بكل موقع الجسيمات الاكترونات و انوية اما بالنسبة E تمثل الذاتية الموافقة.

بالنسبة لمعظم الأنظمة الفيزيائية، فإن حل هذه المعادلة بدقة يُعد أمرًا غير ممكن بسبب العدد الكبير من الجسيمات التي يجب أخذها في الاعتبار، بالإضافة إلى تعقيد التفاعلات الناتجة عن ذلك [4] ولتسهيل حل هذه المعادلة، تم تطوير العديد من التقريبات، وكانت أولى هذه المحاولات تلك التي اقترحها كلٌّ من ماكس بورن (Max Born) ويوليوس روبرت أوبنهايمر (Julius Robert Oppenheimer) سنة 1927 ، والتي تُعرف باسم تقريب بورن-أوبنهايمر [5].

3.II تقريب بورن – اوبنهايمر Born Oppenheimer

يُعتبر تقريب بورن-أوبنهايمر، المعروف أيضًا بالتقريب الأديباتكي، أولى التقريبات المستخدمة لحل معادلة شرودنجر للأنظمة المعقدة. يقوم هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن حركة الأنوية، اعتمادًا على الفرق الكبير في الكتلة بين النواة والإلكترونات ، حيث إن كتلة النواة n أكبر بكثير من كتلة الإلكترون m_e أي $M_n \gg m_e$ [6]

بناءً على ذلك، يُقسم الهاملتوني الكلي إلى جزئين: جزء إلكتروني وجزء نووي مرتبط بالنواة، حيث تُعتبر النواة ثابتة خلال حركة الإلكترونات. ويكتب الهاملتوني الكلي كالتالي:

$$H = H_{NN} + H_e \quad (II.4)$$

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (II.5)$$

ومنه معادلة شرودنجر للإلكترونات تأخذ الشكل:

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

في هذا التقريب، لا يمكن حل معادلة شرودنغر (II.6) بدقة بسبب أن الإلكترونات لا تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض، وذلك نتيجة وجود تفاعلات قوية بين الإلكترونات (تفاعل إلكترون-إلكترون). وهذا يشكل مشكلة رياضية معقدة يصعب حلها بشكل دقيق.

ولتبسيط هذه الإشكالية، يُستخدم تقريب آخر يُعرف بتقريب هارترى-فوك (Hartree-Fock approximation)

4.II. تقريب هارترى-فوك Hartree-Fock:

يقوم تقريب هارترى على فرضية مفادها أن كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل ضمن مجال متوسط c ناتج عن تأثير باقي الإلكترونات والنواة. وبناءً على هذه الفرضية، يمكن كتابة الهاملتوني الكلي كنتاج عن مجموع هاملتونيات، كل واحد منها يصف حركة إلكترون واحد فقط [7]

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

H_i : الهاملتوني الموافق للإلكترون

وبالتالي، تُكتب الدالة الموجية الكلية للنظام الإلكتروني على شكل جداء دوال موجية أحادية لكل إلكترون:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (II.8)$$

حيث:

N : هو العدد الإجمالي للإلكترونات.

$\Psi_i(r_i)$: هي الدالة الموجية الخاصة بالإلكترون i

بعد أن قدم هارترى هذا التقريب لحل معادلة شرودنغر باستخدام نظرية الإلكترونات الحرة، واجه صعوبات في الحصول على حلول دقيقة، نتيجة تجاهله لمبدأ باولي للاستبعاد وعدم أخذه بعين الاعتبار للسبين الإلكتروني. وقد استلزم ذلك البحث عن تقريبات أكثر دقة.

في عام 1930، قام فوك (Fock) [8] بإدخال تعديلات جوهرية على تقريب هارترى، حيث طُوّر النموذج بإضافة مبدأ السبين إلى نظام الإلكترونات. ومع وجود $N!$ احتمالاً لتوزيع الإلكترونات على المواضع المختلفة، تم استبدال الدالة الموجية الكلية بدالة موجية تُعبر عن محدد سليتر، كما يلي: [9]

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (II.9)$$

ويمثل العامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ معامل التنظيم

يُستخدم هذا التقريب على نطاق واسع في الكيمياء الكمومية لدراسة الذرات والجزيئات، بينما تُعتمد في فيزياء الحالة الصلبة طرق أكثر تطورًا ودقة مثل نظرية الكثافة الوظيفية [10]

5.II. نظرية دالة الكثافة

تهدف نظرية دالة الكثافة إلى تقديم صياغة مبسطة لمعادلة شرودنغر، وذلك من خلال استخدام كثافة الإلكترونات بدلاً من الدوال الموجية المعقدة للتعبير عن الطاقة الحركية والتفاعلات بين الإلكترونات في النظام المدروس. ويسهّل هذا التبسيط التعامل مع الأنظمة متعددة الإلكترونات.

تم اقتراح أول نموذج لهذه النظرية عام 1927 من قبل **توماس وفيرمي** [11] ، [12] حيث افترضوا أن الإلكترونات في المادة تتصرف كغاز إلكتروني متجانس ومنتظم. إلا أن هذا النموذج كان تقريبياً وغير دقيق. وقد تطورت النظرية لاحقاً في منتصف الستينيات على يد **هوهنبرغ وكوهين وشام** [13] ، الذين أثبتوا أن جميع خواص النظام الكمومي يمكن التعبير عنها بدلالة كثافة الإلكترونات

1.5.II. معادلات كوهن-شام

اقترح كوهن وشام طريقة تعتمد على تحويل نظام إلكترونات متفاعلة ومعقد إلى نظام افتراضي يتكون من إلكترونات غير متفاعلة، بحيث يحافظ هذا النظام الافتراضي على نفس الكثافة الإلكترونية للنظام الحقيقي. [14] تُكتب دالة الطاقة الكلية $E[\rho]$ وفق العلاقة التالي

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{ext}[\rho] + U_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (II.10)$$

حيث:

- $T_S[\rho]$ الطاقة الحركية لنظام إلكترونات غير متفاعلة.
- $V_{ext}[\rho]$ الكمون الخارجي المتولد عن تأثير الانوية
- $U_H[\rho]$ طاقة هارترلي وهي طاقة التفاعل الكولومبي بين الإلكترونات
- $E_{XC}[\rho]$ طاقة التبادل والارتباط، التي لا تملك تعبيراً رياضياً دقيقاً وإنما تُحسب بواسطة تقريبات

$$E_{xc}(\rho) = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (II.10)$$

اختيار كوهن وشام لنظام خيالي مكون من N إلكترون غير متفاعل يعني حل معادلات شرودنغر "أحادية الإلكترون" المكونة من N معادلة. وهذا يقودنا إلى إعادة صياغة المشكلة على شكل ثلاث معادلات مترابطة ، تُعرف بمعادلات كوهن-شام، وهي كما يلي :

1- تعريف الكمون الفعال

الكمون الفعال $V_{eff}(\rho)$ هو مجموع الكمون الخارجي الناتج عن تأثير الأنوية، وكمون هارترى، وكمون التبادل والارتباط

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}(\rho) = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \quad (II.11)$$

2- معادلات شرودينغر أحادية الإلكترون

استخدام الكمون الفعال، تُحل معادلات شرودنغر الأحادية لكل إلكترون i لحصول على الدوال الموجية $\phi_i(r)$ والطاقة الذاتية ϵ_i

$$V_{eff}(r) \rightarrow \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (II.12)$$

3- حساب الكثافة الإلكترونية

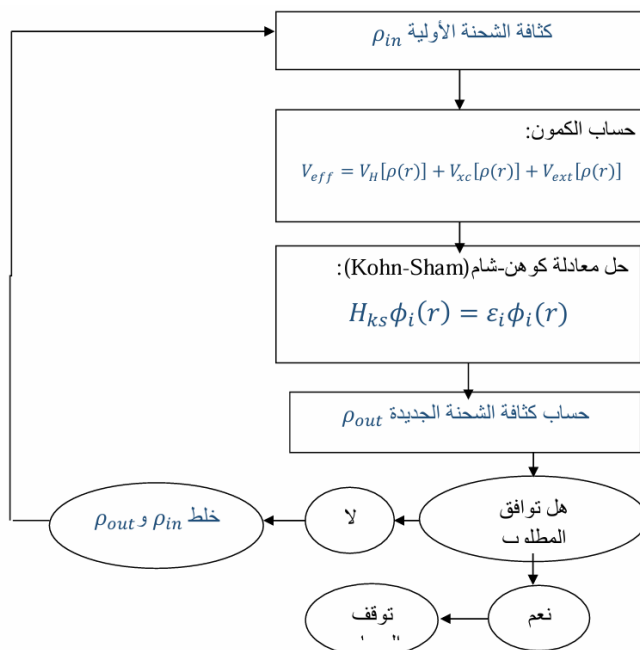
تُحسب الكثافة الإلكترونية الكلية من خلال جمع مربعات الدوال الموجية لكل الإلكترونات:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (II.13)$$

نظرًا لأن هذه المعادلات تعتمد على بعضها البعض (حيث يعتمد الكمون الفعال على الكثافة ρ ، والكثافة تعتمد على الدوال الموجية التي تعتمد بدورها على الكمون ، يتم حلها بطريقة ذاتية الاتساق كما يلي :

- نبدأ بتخمين كثافة إلكترونية أولية ρ_{in} .
- نحسب الكمون الفعال V_{eff} بناءً على هذه الكثافة.
- نحل معادلات شرودينغر للحصول على الدوال الموجية $\phi_i(r)$
- نعيد حساب الكثافة ρ_{out} باستخدام الدوال الموجية الجديدة.
- نكرر هذه الخطوات حتى تتطابق الكثافة الداخلة ρ_{in} مع الكثافة الخارجة ρ_{out} ضمن معيار تقارب محدد.

بهذه الطريقة، يتم الوصول إلى الحل النهائي للنظام، كما هو موضح في الشكل (3.II)



الشكل (1.II) : مخطط حلول كوهن شام

6.II. الأنواع المختلفة للدوال التقريبية لطاقة التبادل والارتباط

توجد عدة أنواع من التقريبات للدالة الوظيفية الخاصة بطاقة التبادل والارتباط E_{xc} ، ومن بين هذه التقريبات نذكر ما يلي:

1.6.II. تقريب كثافة الموضع LDA

يُعد تقريب كثافة الموضع (LDA) من أبسط التقريبات لطاقة التبادل والارتباط [15] تقوم فكرة هذا التقريب على استبدال الكثافة الإلكترونية لنظام حقيقي بكثافة غاز إلكترونات متجانس [16] وقد تم اعتماد هذا الطرح من طرف كوهن وشام سنة 1965، لحل معادلة التبادل والارتباط كما يلي :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int [\rho(r)] \epsilon_{xc}(r) d^3r \quad (II. 14)$$

ويُعبّر عن الطاقة $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ على الشكل :

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (II. 15)$$

وتحسب مساهمة التبادل ϵ_x بواسطة معادلة ديراك كما يلي [17] :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (II.16)$$

2.6.II. تقريب التدرج المعمم GGA

تقريب التدرج المعمم (GGA) هو تعديل لتقريب كثافة الموضع (LDA) ، حيث تعتبر الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني دالة لكل من الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ وتدرجها $\nabla\rho(r)$ بالتالي تُكتب علاقة التبادل والارتباط في تقريب GGA بالشكل التالي [18][19] :

ومنه تكتب علاقة تبادل الارتباط في التدرج المعمم بالشكل التالي :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho(r)) = \int f(\rho, \nabla\rho) d^3r \quad (II.17)$$

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

حيث تعتمد الدالة f على نوع تقريب GGA المستخدم ، من بين أشهر هذه التقريبات : تقريب لي-يانغ-بار [20] (Lee, Yang and Parr)، تقريب بيرديو ووانغ [21] (Perdew and Wang - PW91)، وايضا تقريب بيرديو-بيرك-إرنز هوف [22] (Perdew-Burke-Ernzerhof - PBE).

7.II. اقسام طرق الحساب

وفقاً للتقريبات المعتمدة لدراسة إلكترونيات البلورة، يمكن تصنيف طرق الحساب إلى فئتين رئيسيتين:

1.7.II. أسلوب الكمون الكامل (Full-Potential Method)

تعتمد هذه الطريقة على أخذ جميع الإلكترونات في الاعتبار، بما في ذلك إلكترونات القلب والتكافؤ، دون أي تقريب في شكل الكمون المؤثر. يتم تمثيل الكمون الإلكتروني بدقة عالية في جميع مناطق البلورة، بما في ذلك منطقة النواة. من أشهر تطبيقات هذه الطريقة طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطياً (Linearized Augmented Plane Wave – LAPW) والتي تُستخدم في برامج

مثل WIEN2k.[20]

مميزات الطريقة

- دقة عالية جداً في حساب البنية الإلكترونية.
- مناسبة لدراسة الخواص التي تتطلب معرفة دقيقة لتوزيع الإلكترونات قرب النواة

2.7.II. أسلوب الكمون الزائف (Pseudopotential Method)

في هذا الأسلوب، يتم تبسيط الحسابات عن طريق استبدال تأثير النواة وإلكترونات القلب بكمون فعال (شبه كمون)، والتركيز فقط على إلكترونات التكافؤ التي تلعب الدور الأساسي في التفاعلات الكيميائية

والفيزيائية. هذا التبسيط يقلل بشكل كبير من عدد المعادلات والمتغيرات، ويسمح باستخدام دوال موجية أبسط مثل الموجات المستوي [23].

مميزات الطريقة

- تقليل كبير في الجهد الحسابي والوقت .
- مناسبة لدراسة الأنظمة الكبيرة والمعقدة.
- دقة جيدة في معظم الحسابات المتعلقة بخواص التكافؤ.

في هذه الدراسة، تم استخدام برنامج **CASTEP** (Cambridge Serial Total Energy Package) لإجراء الحسابات العددية ضمن إطار نظرية دالة الكثافة (DFT) يعتمد البرنامج على طريقة الموجات المستوية (Plane Wave basis set) مع استخدام تقنيات شبه الكمون (Pseudopotentials) لتبسيط تمثيل تأثير النواة والإلكترونات القلب ، مما يتيح تحقيق توازن جيد بين الدقة والكفاءة الحسابية. كما يتيح **CASTEP** إمكانية تطبيق تقريبات مختلفة لطاقة التبادل والارتباط مثل **LDA** و **GGA** ، مما يسمح بدراسة الخصائص الإلكترونية والبنوية للمواد الصلبة بدقة عالية..

8.II. الخاتمة

في هذا الفصل، تناولنا التحديات التي تواجه ميكانيكا الكم في دراسة الأنظمة الفيزيائية، وسلطنا الضوء على بعض الأساليب والطرق التقريبية المعتمدة للتغلب عليها، مثل تقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارتر-فوك. كما قمنا بتفصيل نظرية دالة الكثافة (DFT) ، التي تُعد من بين أكثر النظريات فعالية، حيث تقوم بتبسيط معادلة شرودينغر من خلال التعبير عن الطاقة بدلالة كثافة الإلكترونات الكلية وتتميز هذه النظرية بقدرتها على إجراء الحسابات في وقت وجيز مقارنة بالتقريبات الأخرى، وقد تم اعتمادها بشكل أساسي في هذا العمل خلال إعداد هذه المذكرة.

قائمة المراجع الفصل الثاني

1. Khaldi, A., et al., *Phase transition, mechanical stability and optical response of MnSe: Pressure effect*. Physica B: Condensed Matter, 2019. **553**: p. 6-10.
2. Kiréev, P., *La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir*. 1975, Moscou.
3. Sakurai, J.J. and J. Napolitano, *Modern quantum mechanics*. 2020: Cambridge University Press.
4. Ashcroft, N.W. and N. Mermin, *Solid state*. Physics (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C, 1976. **1**.
5. Griffiths, D.J. and D.F. Schroeter, *Introduction to quantum mechanics*. 2018: Cambridge university press.
6. Born, M. and W. Heisenberg, *Zur quantentheorie der molekeln*. Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten, 1985: p. 216-246.
7. Born, M. and R. Oppenheimer, *On the quantum theory of molecules*, in *Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers*. 2000, World Scientific. p. 1-24.
8. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060.
9. Szabo, A. and N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. 1996: Courier Corporation.
10. Meziani, A., *Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF3 et KZnF3*. 2012, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.
11. Thomas, L.H. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1927. Cambridge University Press.
12. Fermi, E., *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): p. 73-79.
13. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
14. Cottenier, S., *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium, 2002. **4**(0): p. 41.
15. CHOUIAH, M.A., *Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites*. 2019, Université de Mostaganem.
16. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Physical review letters, 1980. **45**(7): p. 566.
17. Dirac, P.A. *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1930. Cambridge University Press.
18. Wu, Z. and R.E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2006. **73**(23): p. 235116.
19. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
20. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001. **60**(1): p. 155-169.
21. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical review B, 1981. **23**(10): p. 5048.
22. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.

-
23. Payne, M.C., et al., *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. *Reviews of modern physics*, 1992. **64**(4): p. 1045.

الفصل الثالث

الحسابات و المناقشة

1.III. مقدمة

يهدف هذا العمل إلى دراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، والبصرية لمركبات البيروفسكايت ذات البنية المكعبة، والتي تتميز بالصيغة العامة ABX_3 . في دراستنا، ركزنا على مركب $CsTiO_3$ ، وهو أحد مركبات عائلة البيروفسكايت، وذلك بالاعتماد على المحاكاة باستخدام برنامج "CASTEP". استناداً إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT).

2.III. طريقة الحساب

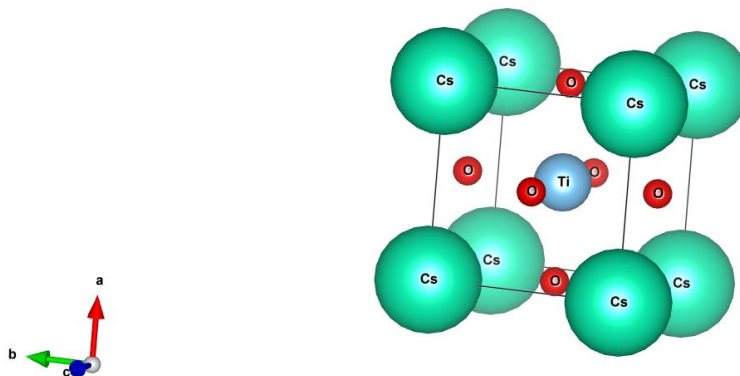
لدراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية تم اجراء الحسابات الحالية باستخدام طريقة الموجة المستوية و الكمون الزائف (PP-PW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية DFT المدمجة في برنامج CASTEP تم اختيار تقريب GGA-BLYP لحساب دالة التبادل والارتباط. استُخدمت طاقة قطع تبلغ 600 eV وعدد نقاط k في منطقة بريلوان الأولى هو $7 \times 7 \times 7$ ، وذلك لضمان دقة النتائج يمتلك هذا المركب بنية بلورية مكعبة مثالية تُصنف ضمن المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ رقم (221)، حيث يتموضع كل من الكاتيونات والأنيونات في مواقع محددة ضمن الشبكة البلورية : ذرة السيزيوم (Cs) تقع عند نقطة أصل للإحداثيات البلورية، وتوضع ذرة التيتانيوم (Ti) في مركز المكعب، بينما تحتل ذرات الأوكسجين (O) مراكز الأوجه. يُمكن التعبير عن التوزيع الذرات كما يلي :

Cs عند (0, 0, 0) \downarrow

Ti عند (1/2, 1/2, 1/2) \downarrow

O عند (0, 0.5, 0.5) ، (0.5, 0, 0.5) ، (0.5, 0.5, 0) \downarrow

يُوضح الشكل (1.III) البنية البلورية النموذجية لمركب $CsTiO_3$ وفق هذا الترتيب



الشكل (1.III): بنية ثلاثية الابعاد للمركب $CsTiO_3$

كذلك يعطى التوزيع الالكتروني لكل العناصر الكيميائية الموجودة في بنية المركب CsTiO_3 بـ :

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

$$[\text{Ti}]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$$

$$[\text{O}]: 1s^2 2s^2 2p^4$$

3.III. الخواص البنيوية للمركب CsTiO_3

يُعد حساب الخصائص البنيوية أمرًا بالغ الأهمية في دراسة أي مادة، حيث يُمكننا من توظيف النتائج المتحصّل عليها في تحديد خصائصها الفيزيائية الأخرى ، ويهدف هذا الحساب إلى تحديد حجم الخلية V_0 التي توافق أدنى قيمة للطاقة E (الحالة الاساسية) ، بالإضافة إلى حساب معامل الانضغاطية B_0 ومشتقه الأول بالنسبة للضغط B' ، وذلك بالاعتماد على معادلة **Birch Murnaghan**، التي يمكن التعبير عنها كما يلي [1]:

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

E_{tot} : الطاقة الاجمالية

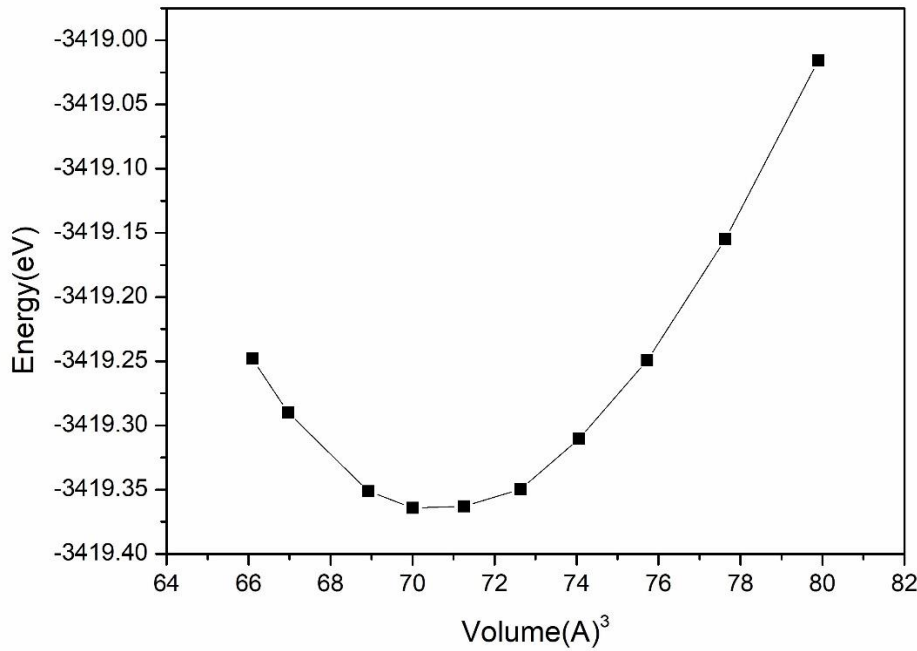
B_0 : معامل الانضغاط

E_0 : الطاقة الكلية في الحالة الاساسية

V_0 : حجم توازن الشبكة البلورية

B' : مشتق وحدة الانضغاط

تم تمثيل منحنيات تغيّر الطاقة وفقًا للحجم في الشكل (2.III) . أما نتائج عملية التحسين، والتي تشمل ثوابت الشبكة، معامل الانضغاط، والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط ، وتم جمعها مع دراسات اخرى في الجدول (1.III):



الشكل (2.III): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب CsTiO₃

الجدول (1.III): قيم كل من ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتق معامل الانضغاط للمركب CsTiO₃

CsTiO ₃	GGA	طرق اخرى [2]
a(Å)	134.	4.09
V₀ Å³	70.632	68.877
B(GPa)	115.668	122.35
B'	4.404	4.63
E₀(eV)	-3419.366	

نلاحظ من خلال الجدول أن النتائج المتحصّل عليها متقاربة مع نتائج دراسات سابقة أُجريت على مركب

CsTiO₃

4.III الخصائص الإلكترونية للمركب CsTiO₃

1. 4.III. بنية عصابة الطاقة الإلكترونية

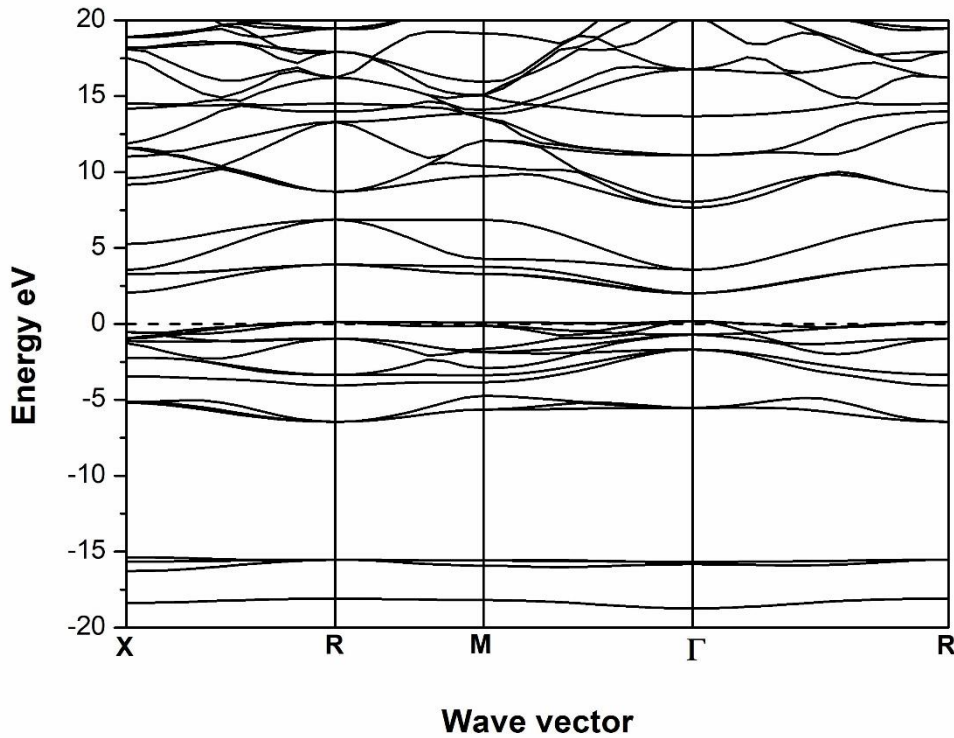
تُعد دراسة الخصائص الإلكترونية ذات أهمية كبيرة لفهم السلوك الإلكتروني للمركب ، أي لتصنيفه ضمن فئة المواد العازلة ، أو الموصلة ، أو شبه الموصلة . وقد قمنا بتمثيل بنية نطاق الطاقة الإلكترونية وكثافة الحالات الإلكترونية (DOS) للأوربيبتالات الخاصة بالمركب.

بالنسبة للمواد شبه الموصلة ، تتميز بنية النطاق الإلكتروني بوجود فجوة طاقوية ، وهي الفرق في الطاقة بين أعلى مستوى في نطاق التكافؤ وأدنى مستوى في نطاق التوصيل . وتُعد هذه الفجوة من أهم المعايير في تحليل البنية الإلكترونية ، نظرًا لتأثيرها المباشر على الخصائص الكهربائية والبصرية للمادة . ومن ثم فإن معرفة قيمة هذه الفجوة تُوفر مؤشرًا مهمًا حول إمكانية استخدام المادة في تطبيقات إلكترونية أو ضوئية متعددة .

تم حساب بنية عصابة الطاقة الإلكترونية ، كما هو موضح في الشكل (3.III) ، حيث نلاحظ وجود مانع طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل تتقابلان في نقطة التماثل Γ لمنطقة بروين للمركب CsTiO₃ ، و من خلال هذه القيمة يمكن تصنيف المركب CsTiO₃ - نصف ناقل بفجوة مباشرة تم مقارنتها مع نتائج أعمال سابقة . وتُعرض هذه القيم في الجدول III.2.

الجدول (III.2). قيمة عصابة الطاقة ممنوعة للمركب CsTiO₃ باستخدام تقريبي GGA

CsTiO ₃	GGA	حسابات أخرى
Gap(eV)	1.84	1.90[2] 1.68 [3]

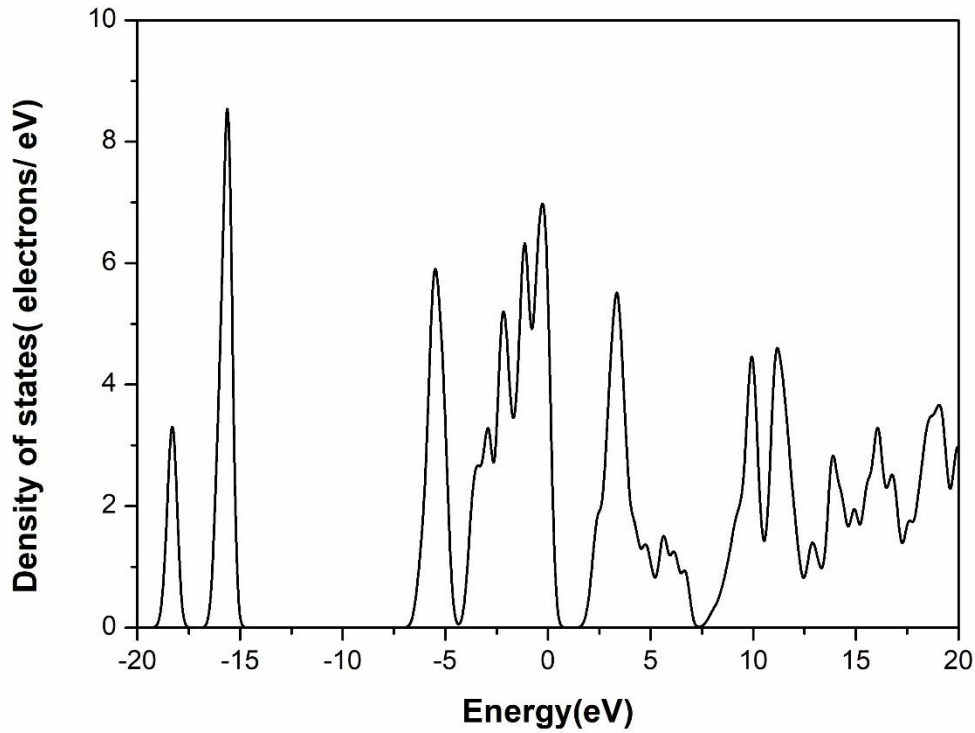


الشكل (3.III): يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب CsTiO₃

ومن خلال قيم المدرجة في الجدول نلاحظ توافق هذه النتائج النظرية التي توصلنا إليها بشكل جيد مع نتائج حسابية أخرى منشورة سابقاً كما هو موضح في المراجع [7].

2.4.III. كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS)

تُتيح كثافة الحالات تحديد الإلكترونات المساهمة في تشكل بنية عصابة الطاقة ، ومن ثم فهم كيفية تشكل الروابط بين الذرات. لقد قمنا بتمثيل الكثافة الكلية للحالات (Total Density Of States, TDOS) لمركب البيروفسكايت CsTiO₃ في الشكل III.5 ، يظهر لنا عدم وجود قيم كثافة الكلية بجوار مستوى فرمى وهذا يؤكد انه مركب نصف ناقل

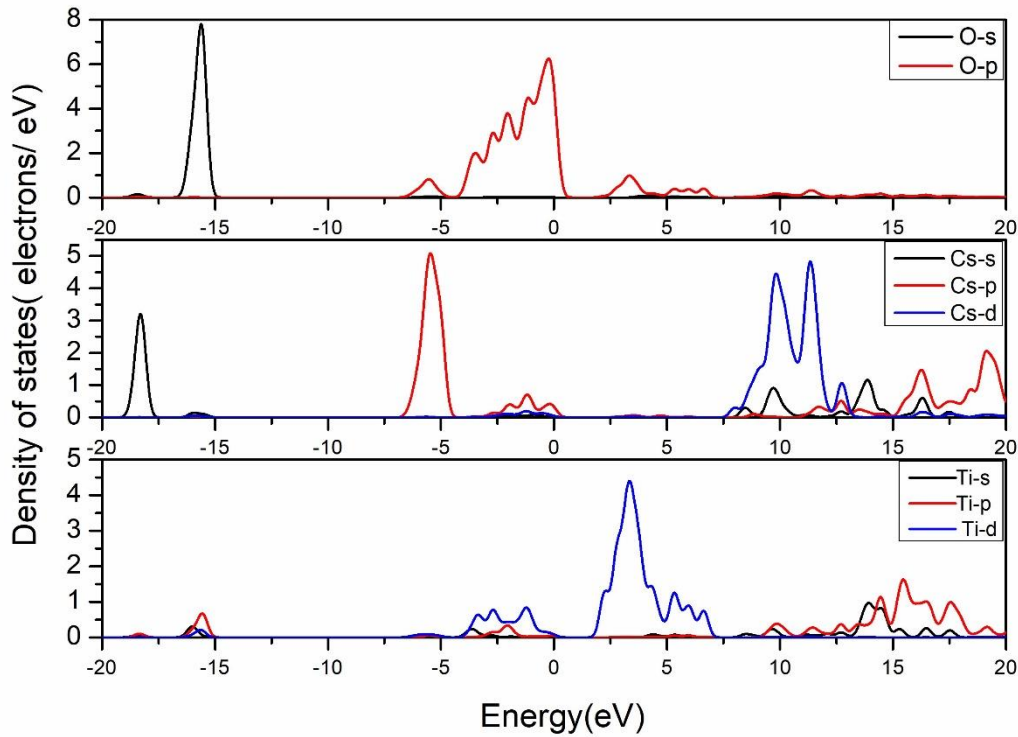


الشكل (4.III): كثافة الحالات الكلية (TDOS) للمركب CsTiO_3

أما بخصوص مساهمة المدارات الذرية بالنسبة الى بنية طاقة الموضح في الشكل (5.III) يمكن ملاحظة ما يلي :

1- في المجال الطاقى بين 0 eV و 10 eV ، تظهر مساهمة قوية لإلكترونات مدارات p لكل من ذرتي Cs و O

2- في المجال الطاقى بين 2 eV و 7 eV ، توجد مساهمة واضحة لإلكترونات مدارات d لذرة Ti



الشكل (5.III): كثافة الحالات الإلكترونية الجزئية (PDOS) للمركب CsTiO₃

5.III الخصائص الضوئية

1.5.III دالة العزل الكهربائي

تُستخدم دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$ لوصف الخصائص الضوئية للمادة ، حيث تعبر عن استجابة الإلكترونات في المادة الصلبة للموجات الكهرومغناطيسية. يمكن تمثيل هذه الدالة كدالة معقدة تعتمد على التردد ω وتكتب على النحو التالي [4, 5]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1.III)$$

$\epsilon_1(\omega)$: هو الجزء الحقيقي الذي يصف انتشار الضوء داخل المادة

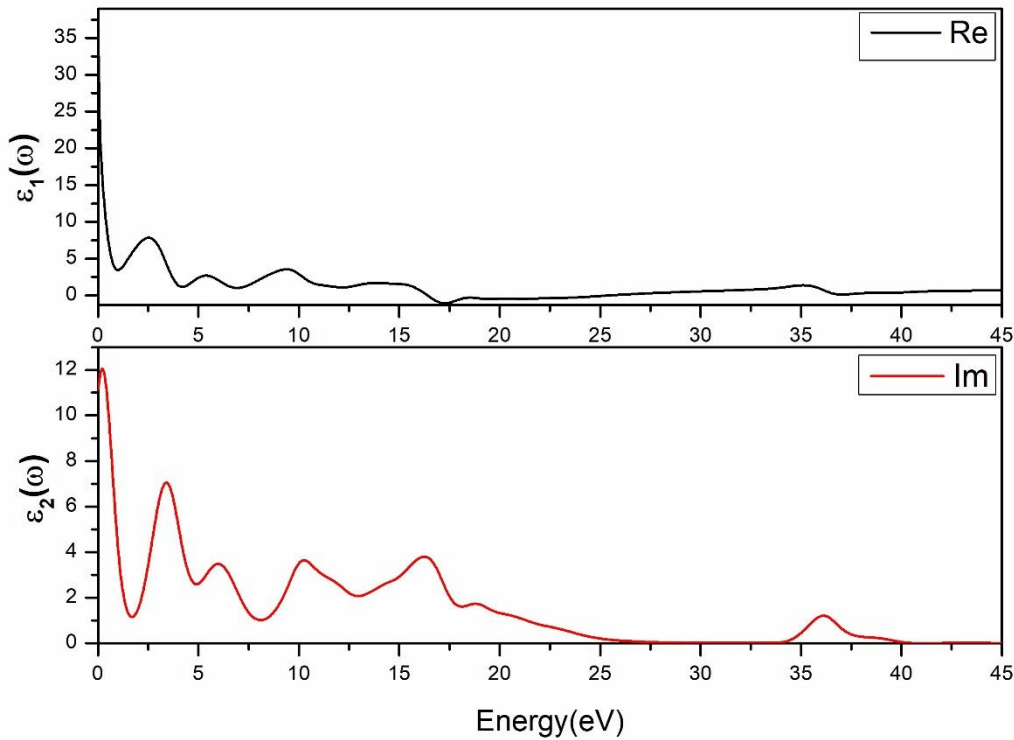
$\epsilon_2(\omega)$: هو الجزء التخيلي الذي يعبر عن امتصاص المادة للضوء

إن معرفة الجزئين الحقيقي والتخيلي للدالة العازلة تُمكن من حساب الخصائص البصرية المهمة مثل معامل الامتصاص ومعامل الانكسار .

بالنسبة للجزء الحقيقي من الدالة العازلة $\epsilon_1(\omega)$ للمركب CsTiO₃ فهو موضح في الشكل (III.7).

نلاحظ القيمة الثابتة $\epsilon_1(0)$ ثابت العزل السكوني ، الذي يصف استجابة المادة العازلة عند تطبيق مجال كهربائي ساكن وقد تم تقديره بحوالي 39 eV ثم تتناقص قيمة $\epsilon_1(\omega)$ تدريجياً بشكل متذبذب ، لتُصبح سالبة تحديداً في النطاق بين 15 eV و 20 eV .

ايضا تشير نتائج تحليلنا للجزء التخيلي من الدالة العازلة $\epsilon_2(\omega)$ يبين طيف عتبة الامتصاص الأساسي الناتجة عن الانتقال الالكتروني من اعلى نقطة من حزمة التكافؤ الى أدنى نقطة من حزمة النقل تبدأ عند حوالي 1.80 eV تتبع عتبة الامتصاص بذروات متمركزة عند 3.44 eV ، 6.05 eV ، 10.40eV ، 16.36 eV و 36.11 eV،



الشكل (6.III): الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ و الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة العزل للمركب CsTiO_3

2.5.III معامل الامتصاص

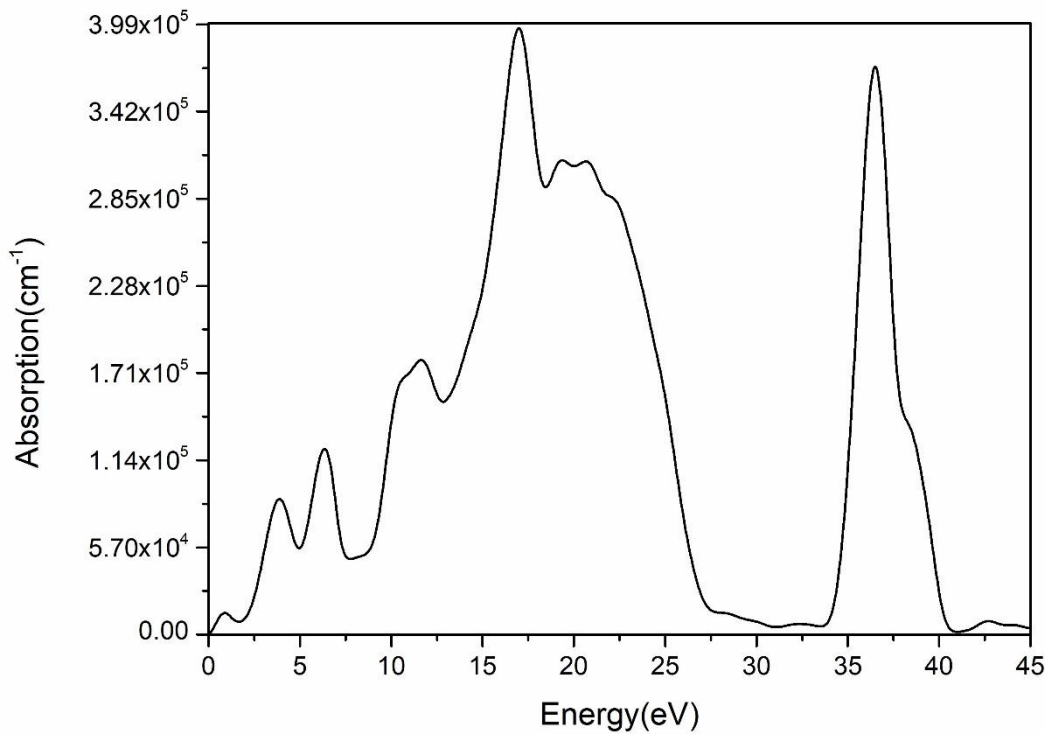
معامل الامتصاص (Absorption Coefficient) هو مقياس يعبر عن قدرة مادة معينة على امتصاص الضوء أو الإشعاع الكهرومغناطيسي عند طول موجي أو طاقة معينة. يُستخدم هذا المعامل لفهم

الخصائص البصرية للمادة ، مثل نطاق الامتصاص الطيفي ، وتحديد الطاقات التي تبدأ عندها المادة بامتصاص الفوتونات ، مما يعكس التفاعلات الإلكترونية داخل المادة .

في حالة المركب $CsTiO_3$ ، تم حساب معاملات الامتصاص باستخدام تقريبية (GGA) في مجال الطاقة من 0 إلى 55 eV وأظهرت النتائج الموضحة في الشكل (7.III). أن:

- يبدأ الامتصاص عند طاقة تقارب 1.80 eV وهو ما يعادل طول موجي حوالي 4960 nm ، ويقع ضمن نطاق الأشعة تحت الحمراء (IR).
- يوجد امتصاص واضح عند ذروتين في المجال الطاقى من 3.44 eV إلى 6.05 eV ما يعادل أطوال موجية بين 360.5 nm و 205.0 nm ضمن نطاق الأشعة فوق البنفسجية (UV).
- هناك ذروة امتصاص عالية عند 16.36 eV (≈ 75.8 nm) ، وأخرى عند 36.11 eV (طول موجي 34.3 nm) ، وهما ضمن نطاق الأشعة السينية الناعمة (Soft X-rays) .

هذا يشير إلى أن $CsTiO_3$ يمتلك سلوكاً بصرياً واسع النطاق، حيث يمتد امتصاصه من الأشعة تحت الحمراء مروراً بالأشعة فوق البنفسجية وصولاً إلى الأشعة السينية، مع تسجيل أعلى قيم للامتصاص في نطاقى الأشعة فوق البنفسجية والأشعة السينية

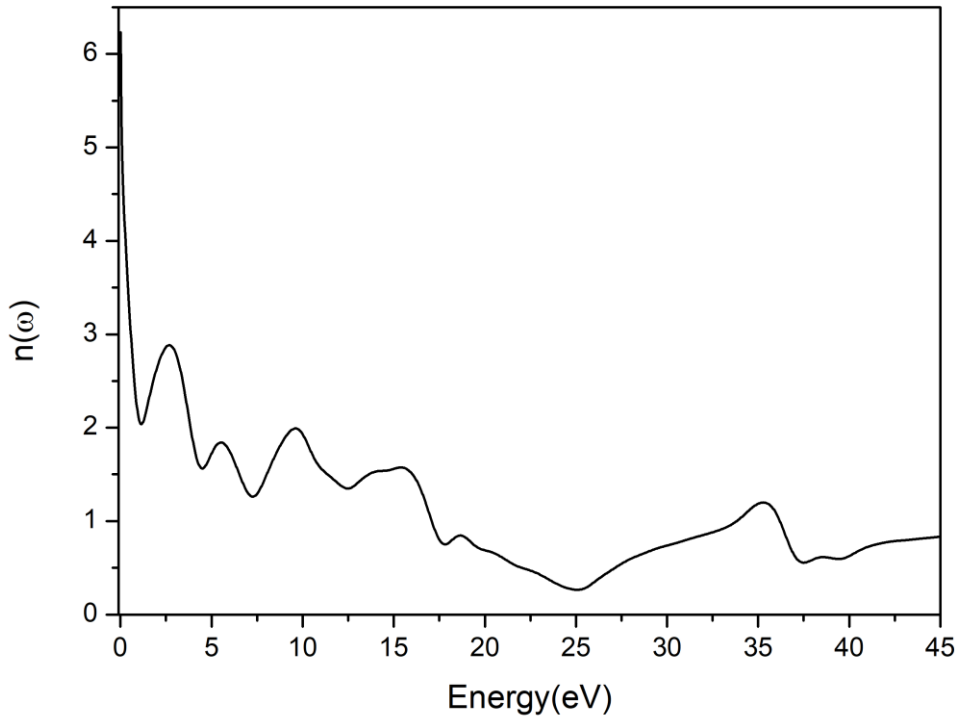


الشكل (7.III):معامل الامتصاص للمركب $CsTiO_3$

3.5.III معامل الانكسار

قيمة معامل الانكسار $n(\omega)$ للوسط البصري هي عبارة عن مُعامل يعتمد على سرعة انتشار الضوء داخل ذلك الوسط. يتم تعريفها على أنها نسبة سرعة الضوء في الفراغ وسرعة الضوء في الوسط الذي ينتشر فيه بمعنى آخر، كلما زاد معامل الانكسار، قلت سرعة الضوء في المادة [6].

نتائج معامل الانكسار $n(\omega)$ للمركب أكسيد بيروفسكايت CsTiO_3 التي تم الحصول عليها موضحة في الشكل (8.III). نلاحظ أن قيمة معامل الانكسار عند الطاقة صفر $n(0)$ تبلغ ذروتها عند طاقة 6.20 eV ومن ثم يتغير معامل الانكسار بزيادة طاقة الفوتون حيث يتزايد وينقص بشكل متذبذب مع كل زيادة في طاقة الفوتون



الشكل (8.III):معامل الانكسار للمركب CsTiO_3

قائمة مراجع الفصل الثالث

- .1 Murnaghan, F.D., *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
- .2 Hussain, M.I., et al., *Ab initio prediction of the structural, electronic and optical behavior of novel combinations of ternary perovskite oxides ATiO₃ (A= Rb, Cs, Fr) using the Hubbard 'U' correction for optoelectronic devices*. Journal of Computational Electronics, 2020. 19: p. 1380-1388.
- .3 Parvaiz, M.M., et al., *A DFT Investigation for structural, electronic, optical, and elastic properties of inorganic oxide perovskites CsXO₃ (X= Ti, Mn, Cu) for photosensitive applications*. Optik, 2024. 306: p. 171795.
- .4 Sahnoun, M., et al., *Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of KMgF₃*. Materials Chemistry and Physics, 2005. 91(1): p. 185-191.
- .5 De L. Kronig, R., *On the theory of dispersion of x-rays*. Journal of the Optical Society of America, 1926. 12(6): p. 547-557.
- .6 Bouarissa, N., *Energy gaps and refractive indices of Al_xGa_{1-x}As*. Materials chemistry and physics, 2001. 72(3): p. 387-394.

الخاتمة العامة

في هذا العمل، قمنا بإجراء دراسة للخصائص البنيوية، الإلكترونية، والبصرية لمركب أكسيد البيروفسكايت CsTiO_3 ، الذي يتبلور في بنية مكعبة، وذلك باستخدام طريقة شبه الكمون والموجة المستوية المدرجة في برنامج CASTEP. وقد تم التعامل مع طاقة التبادل والارتباط باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA-BLYP نتائج المتحصل عليها في هذا العمل كما يلي :

✓ الخصائص البنيوية:

- تم حساب الحجم عند التوازن، ومعامل الانضغاط B، ومشتق معامل الانضغاط الأول B' .
- أظهرت النتائج توافقاً جيداً مع القيم النظرية والتجريبية المتوفرة في الدراسات السابقة.
- تشير قيمة معامل الانضغاط لمركب CsTiO_3 والمقدرة بـ 115.66 GPa إلى أن المادة صلبة نسبياً وصعبة الانضغاط.

✓ الخصائص الإلكترونية:

- تم حساب فجوة الطاقة والكثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية
- أظهرت النتائج أن CsTiO_3 هو نصف ناقل ذو فجوة طاقة غير مباشرة من Γ ، مما يجعله مناسباً لتطبيقات الأجهزة الضوئية الإلكترونية. (optoelectronics).

✓ الخصائص البصرية:

- تم حساب الدالة العازلة المركبة $\epsilon(\omega)$ ، معامل الانكسار $n(\omega)$ ، ومعامل الامتصاص $\alpha(\omega)$
- بينت النتائج أن المادة تُظهر امتصاصاً قوياً فوق البنفسجية والأشعة السينية، مما يجعلها مرشحة واعدة في تطبيقات الخلايا الشمسية والأجهزة البصرية الإلكترونية.

ملخص

يُعد مركب CsTiO_3 من المواد الواعدة في التطبيقات الإلكترونية والبصرية بفضل خصائصه المتميزة. في هذا العمل، تم دراسة خواصه البنيوية، والإلكترونية، والبصرية باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) وطريقة الموجة المستوية وشبه الكمون الزائف. أظهرت النتائج توافقًا جيدًا مع الدراسات السابقة من حيث ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط. كما كشفت الدراسة أن CsTiO_3 هو نصف ناقل، ويمتلك خصائص بصرية مثل دالة عازلة، ومعامل انعكاس وامتصاص مميزة، مما يجعله مناسبًا لتطبيقات الإلكترونيات والضوئيات.

Résumé

Le composé CsTiO_3 est considéré comme un matériau prometteur pour les applications électroniques et optiques en raison de ses propriétés remarquables. Dans ce travail, ses propriétés structurales, électroniques et optiques ont été étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode des ondes planes et l'approximation des pseudopotentiels. Les résultats ont montré une bonne concordance avec les études précédentes en ce qui concerne la constante de réseau et le module de compressibilité. L'étude a également révélé que CsTiO_3 est un semi-conducteur et qu'il possède des propriétés optiques notables telles que la fonction diélectrique, le pouvoir réfléchissant et le coefficient d'absorption, ce qui le rend adapté aux applications en électronique et en optoélectronique.

Abstract

The compound CsTiO_3 is considered a promising material for electronic and optical applications due to its outstanding properties. In this work, its structural, electronic, and optical properties were studied using Density Functional Theory (DFT), the plane-wave method, and the pseudopotential approximation. The results showed good agreement with previous studies in terms of lattice constant and bulk modulus. The study also revealed that CsTiO_3 is a semiconductor and possesses notable optical properties such as the dielectric function, reflectivity, and absorption coefficient, making it suitable for electronics and optoelectronic applications.