

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف المسيلة



جامعة محمد بوضياف - المسيلة
Université Mohamed Boudiaf - M'sila

ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم

قسم: الفيزياء

رقم: PH/MAT/26/2025

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: رايس سعد

تحت عنوان:

دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية لمركب $CdLiF_3$

تمت المناقشة يوم 23/06/2025 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ	عماري الربيع
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر- ب-	بوخاري عمار
مساعد المشرف	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر- أ-	علالي جمال
مناقشا	جامعة محمد بوضياف- المسيلة	أستاذ محاضر- أ -	بن رزقة الحاج

السنة الجامعية : 2025/2024

شكر وتقدير

الحمد والشكر الأول لله عز وجل خالق الإنسان وواهب العقل والبيان الذي يسر لنا سبل النجاح وأخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم ووقفنا لإنجاز هذا العمل المتواضع فله الحمد حتى يرضى وله الحمد

بعد الرضا.

وأقدم ببالح الشكر والتقدير للأستاذ المشرف بوخاري عمار لما قدمه لي من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملي هذا أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه في خدمة العلم.

كما أشكر كل من مد لي يد العون والمساعدة من أساتذة وطلبة، وخاصة الطالب عشوش رائد و بلحوت أنور كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل ولو بكلمة طيبة بعثت في نفسي حسن العمل

والمواصلة.

الأستاذ: رايس سعد

الاهداء

إلى من كانت دعواتهم سرّ تقديمي، وسند روحي في كل مراحل حياتي...

إلى أمي العطوف، نبع الحنان والدعاء، التي سهرت وتعبت لأجل راحتي،

وإلى أبي الكريم رحمه الله ، مصدر قوتي وفخري، الذي لم يبخل عليّ بشيء.

إلى إخوتي الأعزاء وبالأخص عامر ، الجودي ، عبد الوهاب ، الذين كانوا لي العون والسند،

وإلى كل أصدقائي وزملائي الذين شاركوني هذه الرحلة العلمية بكل ما فيها من تعب وفرح .

وبالأخص، أهدي هذا الإنجاز إلى صديقي الوفي سعودي علاء الدين ، رفيق الدرب .

فهرس المحتويات

I.....	الشكر والتقدير
II.....	الإهداء
III	فهرس المحتويات
VI.....	قائمة الأشكال
VII.....	قائمة الجداول
IX.....	الملخص
IX	Summary
XI.....	المقدمة عامة
IXII.....	قائمة المراجع

الفصل الأول: أنصاف النواقل ومركبات البيروفسكايت

2.....	1.1. مقدمة
2.....	2.1. الناقلية في المواد الصلبة
3.....	3.1. أنصاف النواقل
3.....	4.1. أنواع أنصاف النواقل
3.....	1.4.1. أنصاف النواقل الذاتية (intrinsic)
3.....	2.4.1. أنصاف النواقل المطعمة (Extrinsic)
4.....	1.2.4.1. نصف ناقل من نوع N
4.....	2.2.4.1. نصف ناقل من نوع P
5.....	5.1. الإنتقالات الإلكترونية
5.....	1.5.1. الانتقالات الإلكترونية المباشرة
5.....	2.5.1. الانتقالات الإلكترونية الغير المباشرة
6.....	6.1. إستخدامات أنصاف النواقل

6	7.I البيروفسكايت
7	8.I البنية البلورية لبنية البيروفسكايت
8	9.I تصنيف مركبات البيروفسكايت
8	1.9.I عائلة الأكاسيد
8	2.9.I عائلة الهالوجينات
8	10.I التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت
10	قائمة المراجع

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة، الأمواج المستوية و الكمون الزائف

11	1.II مقدمة
11	2.II معادلة شرودينغر
13	3.II المستوى الأول: تقريب بورن - أوبنهايمر (الكاظم)
13	4.II المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT
13	1.4.II نظريتي هوهنبارغ وكوهن
15	2.4.II معادلات كوهن شام
16	5.II المستوى الثالث: حلول معادلة كوهن - شام
17	6.II دالية تبادلي-ارتباط
17	1.6.II تقريب كثافة الموضع LDA
17	2.6.II تقريب التدرج المعمم GGA
20	7.II طريقة الأمواج المستوية و الكمون الزائف
20	1.7.II نظرية بلوخ
21	2.7.II طريقة الأمواج المستوية APW
21	3.7.II طريقة شبه الكمون (PP) Pseudopotentials
21	4.7.II إنشاء كمون زائف
22	5.7.II الكمون الزائف فائق النعومة
24	قائمة المراجع

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

26	1.III مقدمة
26	2.III طريقة الحساب
27	3 . III الخواص البنوية لمركب $CdLiF_3$
29	4 . III الخواص الإلكترونية لمركب $CdLiF_3$
29	1.4 . III بنية عصابة الطاقة الإلكترونية
30	2.4.III كثافة الحالات الكلية والجزئية
32	5 . III الخواص الضوئية لمركب $CdLiF_3$
32	1.5.III دالة السماحية
34	2.5.III معامل الامتصاص
35	3.5.III قرينة الانكسار ومعامل الخمود
36	4.5.III معامل الانعكاس
37	5.5.III معامل ضياع الطاقة الإلكترونية
39	خاتمة عامة
41	الملخص

الصفحة	العنوان	الشكل
02	نطاق الطاقة.	الشكل (1.I)
04	تطعيم السيلسيوم بذرة خماسية التكافؤ Sb .	الشكل (2.I)
05	تطعيم السيلسيوم بذرة ثلاثية التكافؤ B .	الشكل (3.I)
06	الانتقالات الإلكترونية المباشرة و الغير مباشرة.	الشكل (4.I)
07	بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$.	الشكل (5.I)
07	البنية البلورية للبيروفسكايت ABX_3 والتي تشكل شبكة من ثماني الوجوه (BX_6) .	الشكل (6.I)
18	مخطط حلول كوهم-شام.	الشكل (1.II)
21	كمون إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له	الشكل (2.II)
27	البنية البلورية لمركب $CdLiF_3$	الشكل (1.III)
28	منحنى تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم لمركب $CdLiF_3$.	الشكل (2.III)
30	بنية عصابة الطاقة الإلكترونية لمركب $(CdLiF_3)$.	الشكل (3.III)
31	كثافة الحالات الكلية لمركب $CdLiF_3$.	الشكل (4.III)
32	كثافة الحالات الجزئية لمركب $CdLiF_3$	الشكل (5.III)
33	أطياف الجزء التخيلي لدالة السماحية.	الشكل (6.III)
33	أطياف الجزء الحقيقي لدالة السماحية.	الشكل (7.III)
35	معامل الامتصاص بدلالة الطاقة لمركب $CdLiF_3$.	الشكل (8.III)
35	قرينة الانكسار ومعامل الخمود بدلالة الطاقة لمركب $CdLiF_3$.	الشكل (9.III)

36	شروط التقارب.	الشكل (10.III)
37	مقارنة بين مركب $CdLiF_3$ و مركب $CsCdF_3$.	الشكل (11.III)

فهرس الجدول :

الصفحة	العنوان	الجدول
03	أنواع مركبات أنصاف النواقل.	الجدول (1.I)
26	مقارنة بين مركب $CdLiF_3$ و مركبات أخرى.	الجدول (1.III)
29	مقارنة بين مركب $CdLiF_3$ و مركبات أخرى.	الجدول (2.III)

المخلص :

تعالج هذه الدراسة الخواص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية لمركب البيروفسكايت $CdLiF_3$ الموجود في المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ (221) ، تم استخدام طريقة الموجات المستوية التي تم تنفيذها في برنامج CASTEP ضمن تقريب التدرج المعمم في الحسابات (GGA) في إطار نظرية دالية الكثافة DFT، تبين أن المركب ذو بنية مستقرة ، وأشارت حسابات بنية النطاق الإلكتروني وكثافة الحالات أن المركب المدروس عبارة عن نصف ناقل مع فجوة نطاق غير مباشرة بقيمة (1.96 eV) ، من خلال دراسة دالة السماحية أظهرت أن المركب يملك خواص ضوئية جيدة (من حيث الامتصاص والانتشار) ، تشير هذه الخصائص إلى أن المركب $CdLiF_3$ إمكانيات واعدة في التطبيقات التي تتطلب امتصاصًا فعالاً في مجال UV مثل العدسات البصرية، الكواشف الضوئية، الخلايا الشمسية والطلاءات الواقية من الأشعة فوق البنفسجية .

Summary:

This study deals with the structural, electronic and optical properties of the perovskite compound $CdLiF_3$ in the space group $Pm\bar{3}m$ (221), the plane wave method implemented in the CASTEP program was used within the generalized gradient approximation in calculations (GGA) within the framework of density functional theory DFT, it was found that the compound has a stable structure, electronic band structure calculations and density of states indicated that the studied compound is a half carrier with an indirect band gap of (1.966 eV). By studying the permittivity function, it was shown that the compound has good optical properties (in terms of absorption and diffusion). These properties indicate that $CdLiF_3$ has promising potential in applications that require efficient absorption in the UV range, such as optical lenses, photodetectors, and UV protective coatings.

المقدمة العامة

المقدمة العامة :

يعد علم المواد من العلوم التطبيقية الأساسية التي تُعنى بدراسة خصائص المواد وتراكيبها بمختلف أنواعها، مثل المعادن والفلزات، والسيراميك، والبلاستيك، والمواد المركبة، إضافة إلى المواد النانوية والبيولوجية. يهدف هذا التخصص إلى تطوير مواد جديدة وتحسين المواد الحالية بما يتناسب مع متطلبات الاستخدامات المتنوعة في المجالات الهندسية والتكنولوجية. و تم تركيز معظم الأعمال البحثية على تطوير مواد صلبة جديدة بفضل خصائصها المحددة [1].

قبل استخدام المواد الصلبة في الصناعة، من الضروري ضمان جودة خصائصها الفيزيائية الكيميائية. يتطلب فهم هذه الخصائص معرفة أساسية بهيكلها واستقرارها ومختلف خواصها الهيكلية، الإلكترونية والميكانيكية. كما يعتمد تصنيف المواد على التطبيقات المطلوبة. على وجه الخصوص، بالنسبة للتطبيقات الكهروضوئية أو الفوتوضوئية، نحن مهتمون بأنصاف النواقل التي أثارت اهتماما شديدا في كل من تحليلها التجريبي وتطورها النظري. أتاحت أنصاف النواقل بديلاً جديداً للإلكترونيات الحديثة، والواقع أن الطبيعة المباشرة لفجوة الطاقة لمعظم هذه المواد هي التي تمنحها مكانا متميزا في مجال الإلكترونيات الضوئية [2].

من بين المواد النصف ناقلة أثارت المواد ذات بنية البيروفسكايت اهتماما كبيرا أكثر من عقدين بسبب خصائصها الكهربائية والمغناطيسية الفريدة وكذلك سلوكها البصري الخاص [3]. تم استخدام كلمة بيروفسكايت أول مرة من قبل عالم المعادن الألماني غوستاف روز في عام 1831، للإشارة إلى تيتانات الكالسيوم من الصيغة CaTiO_3 كان اختيار هذا الاسم هو إحياء ذكرى عالم المعادن الروسي ألكسيفيتش بيروفسكي [4].

وتنقسم المذكرة الى ثلاث فصول تتمثل في :

❖ الفصل الاول :

تتم في هذا الفصل دراسة نظرية لجزئين مهمين، أولا سنتطرق لأهم المفاهيم حول أنصاف النواقل وأبرز ما تتميز به، أما الجزء الثاني فسيتم التعرف فيه على مركبات البيروفسكايت وبنيتها وأنواعها إضافة إلى أهم تطبيقاتها. و على الخصوص مركب CdLiF_3 ، الذي سنقوم بدراسة خصائصه في الفصل الثالث.

❖ الفصل الثاني :

في هذا الفصل سنتعرف على الأساليب والتقريبات المستعملة لحل المشاكل التي تواجهها ميكانيك الكم في دراسة الأنظمة الفيزيائية، كتقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هار تري-فوك، كما فصلنا في دراستنا نظرية دالية الكثافة (DFT) التي تعتمد علي طريقة الموجة المستوية، وشبه الكمون لحساب طاقة الحالات الأساسية للأنظمة الذرية، كما سنتعرف على البرنامج الحسابي (CASTEP).

❖ الفصل الثالث :

في هذا الفصل نعرض مختلف النتائج المتحصل عليها وهي: الخواص البنيوية، والإلكترونية والضوئية، ثم قمنا بتفسيرها ومقارنتها ببعض الدراسات المتوفرة. وسوف ننهي هذه المذكرة بخلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها والأفاق المستقبلية لمركبات البيروفسكايت.

قائمة المراجع :

- [1] Benamer, A. (2018). Etude des propriétés physiques de quelques composés intermétalliques binaires : APt3 (A=Mg, Sc, Y et Zr). Effet du bore et de la pression hydrostatique, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas–Sétif 1. Sétif.
- [2] Chenine, D. (2019). Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem.
- [3] Youb, O. (2019). Etude ab–Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux anti pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem.
- [4]. Souza E. C. C. d and Muccillo R. (2010). "Properties and applications of perovskite proton conductors," Materials Research, vol. 13, pp. 385-394.

الفصل الأول:

أنصاف النواقل ومركبات

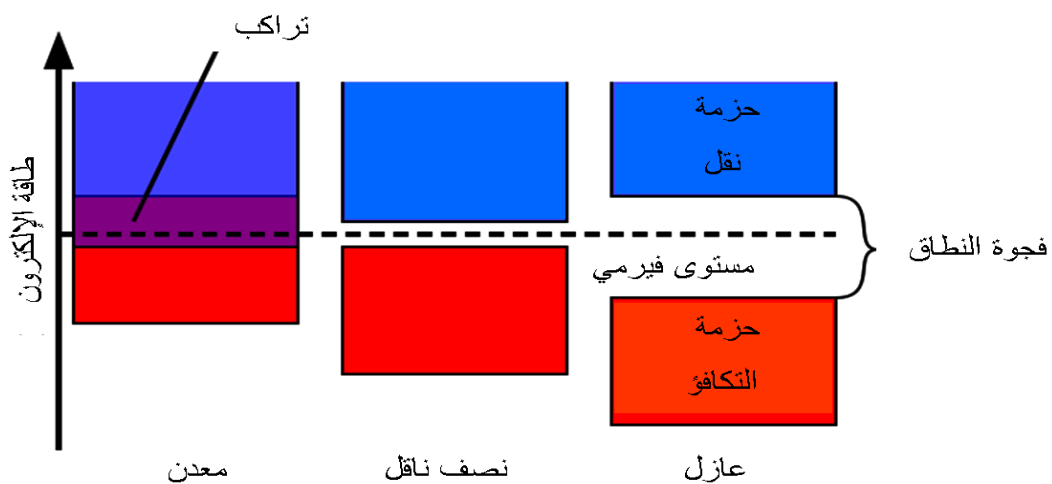
البيروفسكايت

1.1. مقدمة

يركز هذا الفصل على محورين أساسيين ضمن إطار البحث: أنصاف النواقل ومركبات البيروفسكايت، في القسم الأول سيتم تناول المفاهيم الأساسية المتعلقة بأشباه الموصلات، بدءًا من تعريفها وتصنيفاتها، مرورًا بدراسة الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل. أما القسم الثاني، فسيُخصص لتحليل مركبات البيروفسكايت، حيث سيتم استعراض بنيتها البلورية، إلى جانب تسليط الضوء على أهم التطبيقات التكنولوجية، بالإضافة إلى ذلك سيتم التطرق إلى دراسة مركب $CdLiF_3$ ، الذي يُعد محور البحث، حيث سيتم استعراض خصائصه الفيزيائية والكيميائية بالتفصيل في الفصل الرابع.

2. I. الناقلية في المواد الصلبة :

تنقسم المواد الصلبة حسب ناقليتها الكهربائية إلى ثلاث أصناف، ناقلة (Conductors)، عازلة (Insulator) ونصف ناقلة (Semiconductors) وذلك حسب تركيب الحزم الإلكترونية وعرض النطاق الممنوع الفاصل بين عصابة التكافؤ (valance band) وعصابة التوصيل (conduction band) حيث تنتقل الإلكترونات الموجودة في عصابة التوصيل التي تحتوي على ثغوب ذات شحنة موجبة معاكسة لشحنة الإلكترونات وذلك باكتساب الإلكترونات طاقة مكافئة لهذا الانتقال تسمى الطاقة النطاق الممنوع E_g (Energy band gab)، حيث كلما زادت قيمة هذه الطاقة زاد عرض النطاق الممنوع بين عصابتي التكافؤ والتوصيل. وفي الموصلات لا يوجد نطاق طاقة تماما مما يميز الطيف بتداخل بين العصابات التكافؤية وعصابات التوصيل وفي المواد العازلة يكون هذا النطاق واسع جدا مما يتطلب طاقة E_g أكبر لنقل الإلكترون ويوضح الشكل (I.1) هذه التغيرات.



الشكل (1.1): نطاق الطاقة.

3.I. أنصاف النواقل:

هي مواد ذات خصائص كهربائية تتوسط بين النواقل والعوازل، حيث تحتوي على ثلاث عصابات رئيسية: عصابة التكافؤ، عصابة النقل، وبينهما العصابة الممنوعة. عند درجات الحرارة المنخفضة، تعمل أنصاف النواقل كعوازل، ولكن مع ارتفاع درجة الحرارة تزداد ناقليتها الكهربائية. تتميز هذه المواد بعدة خواص تجعلها ضرورية في العديد من التطبيقات العلمية والتقنية، ومن أبرز تلك الخواص ما يلي [1،2] :

الجدول (1.I) : أنواع مركبات أنصاف النواقل

أمثلة	تركيبية أنصاف النواقل
Pb . Sn . Ge . Si . C	أحادية
SiC . GeSi . GaAs. ZnO. PbS	ثنائية
BaTiO ₃ .	ثلاثية

4.I. أنواع أنصاف النواقل:

1.4.I. أنصاف النواقل الذاتية (intrinsic) :

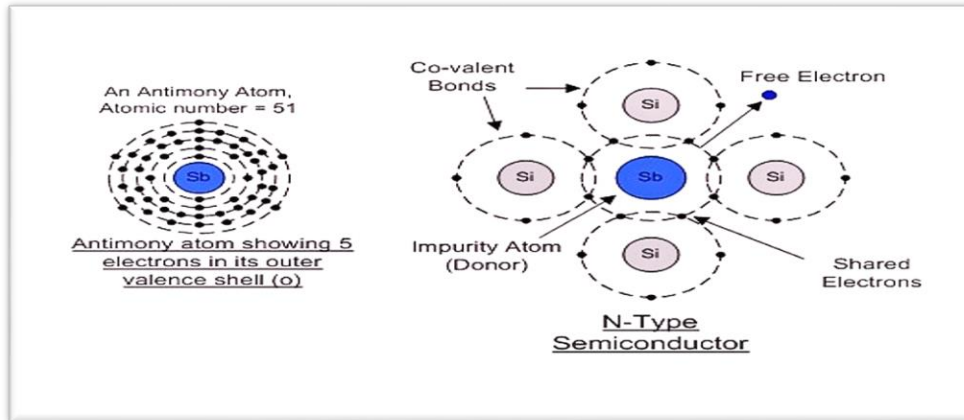
تنتمي إلى عناصر المجموعة الرابعة من الجدول الدوري يتميز نصف الناقل الذاتي بتساوي عدد الإلكترونات مع عدد الثقوب ، تعرف على أنها عناصر نقية خالية من الشوائب و العيوب البلورية. تتأثر النواقل الذاتية بتغير درجة الحرارة، فعند درجات الحرارة المنخفضة تكون عصابة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات و عصابة التوصيل فارغة تماماً، حيث عند درجة حرارة الصفر المطلق يتوسط مستوي طاقة فارمي النطاق الممنوع أما عند درجات الحرارة المرتفعة تنتقل الإلكترونات جزئياً من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل تاركة ثقوب موجبة الشحنة في عصابة التكافؤ مما يسهل انتقال الإلكترونات عبر هذه الثقوب. من أشهر أنصاف النواقل النقية في الجدول الدوري نجد (الجرمانيوم 32) و(السليسيوم 14) حيث كلاهما رباعي التكافؤ و الشكل التالي يبين التوزيع الإلكتروني لعنصري السليسيوم و الجرمانيوم [3].

2.4. I. أنصاف النواقل المطعمة (Extrinsic) :

يكون نصف الناقل غير نقي إذا أضفنا له بعض الشوائب حيث يؤدي إلى زيادة نوع من حاملات الشحنة على حساب الآخر فنحصل إما على نصف ناقل من النوع P أو نصف ناقل من النوع N [4] .

1.2.4.I نصف ناقل من نوع N:

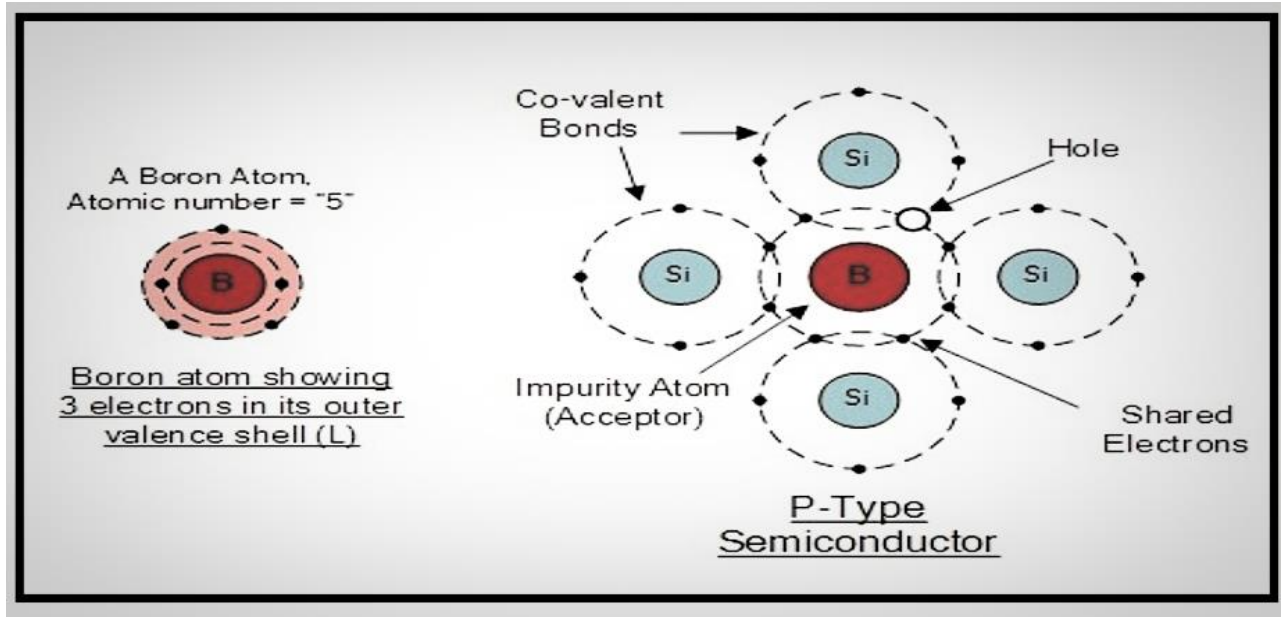
هو نصف ناقل أدت عملية تطعيمه بالشوائب إلى إنتاج زيادة في عدد الإلكترونات الحرة أكثر من عدد الفجوات. نأخذ على سبيل المثال بلورة السيليكون المطعمة بذرة الأنثيمون خماسية التكافؤ، ستشكل أربعة روابط تساهمية مع ذرات السيليوم المجاورة، الإلكترون الخامس لذرة الأنثيمون ضعيف الربط في درجة حرارة الغرفة وبذلك ينتقل الى شريط التوصيل ويكون حر [5] ، كما هو موضح في الشكل (I.2).



الشكل (2.I) : تطعيم السيليوم بذرة خماسية التكافؤ Sb.

2.2.4.I نصف ناقل من نوع P:

هو نصف ناقل أدت عملية تطعيمه بالشوائب إلى إنتاج زيادة في عدد الفجوات أكثر من عدد الإلكترونات الحرة. ندخل في هذه الحالة على البلورة ذرات مستقبلية (أي تجذب لها) مثل إدخال ذرة البورون الثلاثية التكافؤ على بلورة السيليوم فإنها تلتقط لتشكل الرابطة الرابعة مع ذرة السيليوم هذه العملية تخلف فجوة في شريط التكافؤ يمكنها التحرك بحرية وبالتالي تشارك في التوصيل الكهربائي [5]، كما هو موضح في الشكل (I.3).



الشكل (3.1): تطعيم السيليسيوم بذرة ثلاثية التكافؤ B.

تتمثل عملية التطعيم في إضافة كميات صغيرة جدا من شوائب معينة أي جزء من 10 جزء من ذرات البلورة.

5.1. الإنتقالات الإلكترونية :

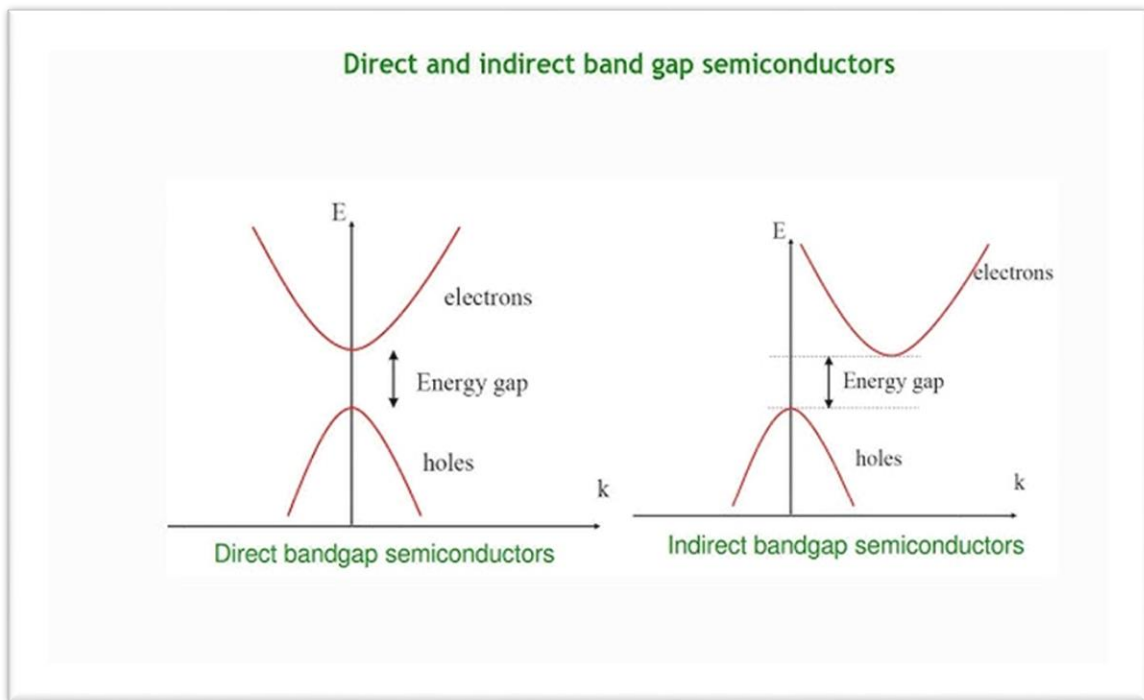
يوجد نوعين من الانتقالات الإلكترونية في أنصاف النواقل: انتقالات مباشرة وانتقالات غير مباشرة وتعتمد على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ و أدنى نقطة في أسفل حزمة النقل.

1.5.1. الانتقالات الإلكترونية المباشرة :

نقول عن الإنتقالات الإلكترونية أنها مباشرة عند انتقال الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى أسفل حزمة النقل عند النقطة نفسها ($\Delta K = 0$) بصورة عمودية، كما هو ممثل في الشكل (I.4).

2.5.1. الانتقالات الإلكترونية الغير المباشرة :

عند انتقال الإلكترون من أعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أدنى نقطة في حزمة النقل بصورة غير عمودية ($\Delta K \neq 0$) يسمى هذا الانتقال بالانتقال الغير مباشر [6]، كما هو ممثل في الشكل (I.4).



الشكل (4.I) : الانتقالات الالكترونية المباشرة و الغير مباشرة.

6.I. استخدامات أنصاف النواقل :

- تستخدم في المصابيح (LED الثنائي الباعث للضوء)، فهي تستهلك طاقة أقل من المصابيح المتوهجة التي تعتمد على تسخين سلك معدني كما أن هذه المصابيح تدوم لفترة طويلة جدا [7] مقارنة بالأخرى، كما تتوهج بألوان مختلفة حسب نوع نصف الناقل المستخدم .
- الليزر الذي يستخدم في العديد من المجالات نذكر منها: المجال الطبي وقطع المعادن .
- صناعة الصمامات التي تمثل مصدر الأمان في الدارة الكهربائية من خلال تمريره للتيار الكهربائي في اتجاه واحد .
- الترنزستور الذي يستخدم في تضخيم الإشارات الكهربائية .
- الخلايا الشمسية التي تحول ضوء الشمس إلى طاقة كهربائية [8] .
- الكاميرات و أجهزة التحكم عن بعد.

7.I. البيروفسكايت :

تم وصف البيروفسكايت لأول مرة حوالي عام 1830 من قبل الجيولوجي غوستاف روز، ويأتي اسمه من اسم ليف أليكسييفيتش فون بيروفسكي، عالم المعادن الروسي. في البداية، كان معدنا قيما، تيتانات الكالسيوم CaTiO_3 بهيكل مكعب بسيط [9]، كما يوضحه الشكل (I.5). بعد بضع سنوات، أصبح مصطلح أكسيد مجموعة المركبات التي تمتلك جميعها نفس الترتيب الذري ABX_3 ، حيث A هو أكبر كاتيون، B قد يكون هذا الانيون أكسيد أو فلورايد، وفي

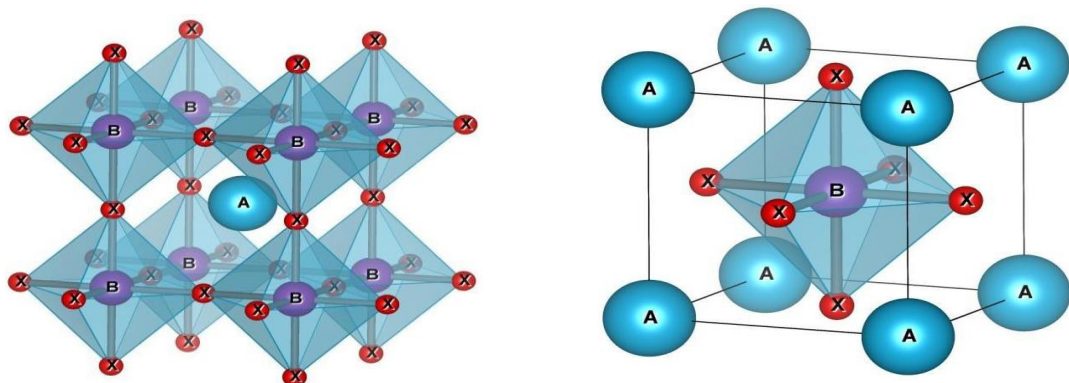
بعض الحالات، كلوريد، بروميد، يوديد، كبريتيد أو هيدريد. حاليا، تم توسيع عائلة البيروفسكايت عن طريق إضافة هياكل أخرى، وهي البيروفسكايت العضوي (البيروفسكايت الهجين). يحتل هيكل البيروفسكايت مكانا كبيرا جدا في الأنظمة الثلاثية المعروفة باسم تكوين ABX_3 ، وهذا لا يرجع فقط إلى حدوثه على نطاق واسع، ولكن أيضا إلى سلسلة من الخصائص المثيرة للاهتمام والمفيدة المتعلقة بهذا النوع الهيكلي [10،11].



الشكل (5.I) : بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$.

8.I. البنية البلورية لبنية البيروفسكايت:

للبيروفسكايت بنية مثالية هي مكعب بسيط ينتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ رقم (221) يتم وصفها بواسطة شبكة مكونة من كومة ثلاثية الأبعاد من ثماني الأسطح مرتبطة ببعضها البعض عن طريق ربط ذرات X كما هو موضح في الشكل (I.6).



الشكل (6.I) : البنية البلورية للبيروفسكايت ABX_3 والتي تشكل شبكة من ثماني الوجوه (BX_6) .

9.I تصنيف مركبات البيروفسكايت :

تصنف مواد البيروفسكايت إلى عائلة الأكاسيد وعائلة الهلوجينات على أساس العنصر الذي يحتل الموقع X في الصيغة الكيميائية ABX_3 لهذه المواد.

1.9.I عائلة الأكاسيد:

تشتمل عائلة البيروفسكايت على عدد كبير من الأكاسيد المختلطة الممتلئة في الصيغة الكيميائي (ABO_3) ، حيث A و B عبارة عن كاتيونات ذات أحجام مختلفة كما ذكرنا سابقا و O هو أنيون الأكسجين [12]، من أجل تشكيل بنية أكسيد البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ في الكاتيونات A و B مساويا إلى (+6)، وهذا للتعويض عن تكافؤ الأكسجين الثلاثي (-6) الذي يبقى ثابتا، ومنه تكون الشحنة الكلية للمركب معدومة، وتختلف حالات التكافؤ للكاتيونات A و B من بيروفسكايت إلى آخر، على سبيل المثال $(A^{+1} B^{+5} O^{-2})_3$.

2.9.I عائلة الهالوجينات:

الهالوجينات هي عناصر من الجدول الدوري وتتمثل في الفلور (F) ، الكلور (Cl) ، البروم (Br) ، اليود (I)، فالخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر موضوع دراسات متعمقة، وهي جزء من المجموعة السابعة للجدول الدوري التي لديها تكافؤ (-1) وتتحد مع المعادن لتشكيل هاليدات [13]. يشير مصطلح البيروفسكايت بشكل عام إلى أكاسيد فلزية لها هيكل من البيروفسكايت وتم تصنيف معظمها على أنها مواد كهربائية عازلة أو كهروضغطية. للتطبيقات الكهروضوئية [14]. في حين أن بيروفسكايت الهلوجينات التي تختلف عن بيروفسكايت الأكاسيد بحقيقة أن أنيونات الهلوجين تحل محل أنيونات الأكسيد (ABX_3) ؛ A: كاتيون أحادي التكافؤ، B: كاتيون معدن ثنائي التكافؤ، X : أنيون الهلوجين)، اعتمادا على العنصر الذي يحتل الموقع A لبيروفسكايت الهلوجين يمكن تصنيف نوعين وهما:

- ✓ بيروفسكايت الهلوجين الغير عضوية: هي التي يكون فيها الكاتيون A معدني مثل (Cs) .
- ✓ البيروفسكايت المهجن العضوي-غير العضوي: يشكل فصيلة فرعية من هلوجينات البيروفسكايت التي يتم فيها استبدال الكاتيون A غير العضوي بجزيء عضوي من النوع $(R-NH_3)$ أو (NH_3-RNH_3) [15].

10.I التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت :

تلعب البيروفسكايت دورا مهما في تكنولوجيا الصناعة، يتم استخدامها في المكثفات والذاكرات [16] وأجهزة الميكرواوند [17]، الترانسيستور [18]، الثنائيات الباعثة لضوء والكاشف الضوئي [19]، و تستخدم في المجال الطبي مثل الفلوروبيروفسكايت التي تستخدم في قياس الجرعة أثناء العلاج الإشعاعي والتي يمكن استخدامها أيضا في تصنيع لوحات التصوير الشعاعي للأشعة السينية [21]، ولها المزيد من التطبيقات في السيراميك الشفاف [22]، والخلايا الكهروضوئية [23]، وخلايا الوقود، وهي فائقة التوصيل في درجات حرارة عالية نسبيا [24]، وتغير مقاومتها

الكهربائية فجأة عند وضعها في مجال مغناطيسي . للبيروفسكايت إمكانية استخدام عالمية، من الممكن تغيير خصائصه ضمن حدود واسعة جدا لهذا السبب أطلق عليها اسم «بيروفسكايت الحرباء الكيميائية» .

- [1] محمد. قعقع، "الإلكترونيات الأساسية"، جامعة دمشق، دمشق، 2014 ص. 317 – 299 .
- [2] Kiréev, P. S. (1978). "Semiconductor physics", Publishers Moscow, Moscow, P.16-331.
- [3] رياض كمال الحكيم. عادل خضر حسين، "أسس الهندسة الالكترونية"، مطبعة وزارة التعليم العالي، (1980).
- [4] Doral, A. N. (1992). "Semiconductor Physics and devices", Irwin, USA.
- [5] Tauc, J.« Amorphous and liquid semiconductors », Phenum press, London, N.Y (1974).
- [6] Dutertre, J. M. cours Electronique analogique « Introduction aux semi- conducteurs La jonction PN », (2021-2022).
- [7] Fahrenbruch A. L. and Bube R. H. Led "Fundamentals of Solar Cells", Academic, New York, (1993).
- [8] Dahl, J. « Spectroscopic studies of V-III semiconductors materials for improved devices », University of Turku, (2015).
- [9] Abdelmoumene Ben Ahmed, « Etude et Modélisation des Structures à Base des Boites Quantiques Pour la Conversion Photovoltaïque ».
- [10] Lebid M. (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃, mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [11] Arar R. (2018), Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF₃ (X=Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW, thèse de doctorat, université djillali liabes, sidi bel Abbes.
- [12] Djoudi, L. (2016) Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra.
- [13] Houari, M. (2019) Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem.
- [14] Yuan, Y. Xiao, Z. Yang, B. and Huang, J. (2014). "Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices," Journal of Materials chemistry A, vol. 2, pp. 6027-6041.
- [15] Jemli, M. K. Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay.

- [16] Sasani, A. (2021). First and second principles study of magnetic and multiferroic properties of rare-earth orthoferrites, thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique.
- [17] Bali, H. and Raveau, B. (1983). Mat. Chem. And Phys. 8 .469
- [18] Xing, G. Mathews, N. Sun, S. Lim, S. S. Lam, Y. M. Grätzel, M. et al. (2013) "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃," Science, vol. 342, pp. 344-347.
- [19] Che, X. (2018) Étude théorique de matériaux pérovskites halogénées, thèse de doctorat, Université de Rennes 1. Rennes.
- [20] Murtaza, G. Khenata, R. Khalid, M. and Naeem, S. (2013). "Elastic and optoelectronic properties of RbMF₃ (M= Zn, Cd, Hg): A mBJ density functional calculation," Physica B: Condensed Matter, vol. 410, pp. 131-136.
- [21] Courty, Ph. Ajot, H. Marcilly, Ch. and Delmon, B. (1973) Powder Technology, 7 .21.
- [22] Kunioka A. and Sakai, Y. (1965). Solid-State Electronics, 8. 961
- [23] Gariglio S. et Triscone, J.M. (2011). Compte Rendu Physique, 59. 1.
- [24] Chun-lian Hu et al. (2009). Solide State Communications, 149 .334.

الفصل الثاني:
نظرية دالية الكثافة

1.II مقدمة:

تعد دالة الموجة من المفاهيم الجوهرية في ميكانيكا الكم، وقد أدخلها العالم النمساوي إروين شرودنغر في عشرينيات القرن العشرين، لتكون الأساس الرياضي في وصف سلوك الأنظمة الكمومية. غير أن حل معادلة شرودنغر بدقة يواجه تحديات كبيرة، إذ لا يتوفر حل تحليلي مضبوط لها إلا في الحالات البسيطة، مثل الذرات أحادية الإلكترون. أمام هذه الصعوبات، ظهرت نظرية دالية الكثافة (DFT) كأداة قوية لفهم ودراسة الأنظمة متعددة الإلكترونات، وحققت نجاحًا كبيرًا في مجالات فيزياء الحالة الصلبة والكيمياء الكمومية. وقد شكّلت نظرية هوهنبرغ وكوهن حجر الأساس لهذا النهج، حيث أسست لإطار نظري يمكن من خلاله وصف خصائص الأنظمة الكمومية المعقدة بدلالة كثافة الإلكترونات بدلاً من دالة الموجة الكاملة، مما قلّل بشكل كبير من التعقيد الحسابي.

في هذا الفصل، سنستعرض الأسس النظرية لنظرية دالية الكثافة، مع التركيز على صياغة هوهنبرغ وكوهن وتحليلها كقاعدة لفهم التفاعلات الإلكترونية. كما سنعرض معادلات كوهن-شام التي تمثل الصيغة التطبيقية الأكثر شيوعًا في DFT، بالإضافة إلى مناقشة أهم التقريبات المستخدمة، مثل تقريب التبادل والارتباط. كذلك سنوضح كيفية نمذجة حركة الإلكترونات وحساب الطاقة الكامنة للتبادل والارتباط، مع تقديم لمبدأ عمل كل من طريقة الموجات المستوية وطريقة الكمون الزائف. وأخيرًا سيتم التعريف بالبرنامج الحسابي المستخدم في هذه الدراسة، مع بيان خصائصه ودوره في إنجاز الحسابات الكمومية بدقة وكفاءة.

2.II معادلة شرودينغر :

تُعد معادلة شرودنغر إحدى الركائز الأساسية في ميكانيكا الكم، إذ تُستخدم لوصف سلوك الجسيمات الكمومية مثل الإلكترونات داخل الذرات، بالإضافة إلى مجموعة متنوعة من الأنظمة الفيزيائية الأخرى [1]. قام الفيزيائي النمساوي إروين شرودنغر (Erwin Schrödinger) بصياغة هذه المعادلة نظريًا في عام 1925، لتعبر عن كيفية تطور الدالة الموجية للجسيم مع الزمن، والتي تحتوي على جميع المعلومات القابلة للوصف حول حالته الكمومية. (I-II)

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

بحيث :

- **H**: الهاملتونيان، الذي يصف الطاقة الكلية للنظام.
- **Ψ**: دالة الموجة التي تحتوي على جميع المعلومات الكمومية للنظام.
- **E**: طاقة الحالة الأساسية للنظام.

❖ الهاملتونيان الكلي :

يتكون الهاملتونيان الكلي H من مجموع الطاقات الحركية للجسيمات و طاقة التفاعل بينها، كما يمكن أن يشمل تأثيرات التفاعل مع الوسط الخارجي عند الضرورة، في حالة غياب الحقول الخارجية يمكن التعبير عن الهاملتونيان بالصيغة التالية :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N} \quad (2-II)$$

بحيث :

$$\hat{T}_e = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 i) \quad (\text{الطاقة الحركية للإلكترونات}) \quad (3-II)$$

$$\hat{T}_N = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2 \alpha) \quad (\text{الطاقة الحركية للأنوية}) \quad (4-II)$$

$$\hat{V}_{e-e} = (\text{طاقة التفاعل بين الإلكترونات}) \quad (5-II)$$

$$\sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|\bar{r}_\alpha - \bar{r}_j|} \right)$$

$$\hat{V}_{e-N} = (\text{طاقة التفاعل بين الإلكترونات والأنوية}) \quad (6-II)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} - \frac{e^2 H Z_e}{|\bar{r}_i - \bar{R}_\alpha|}$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\bar{R}_\alpha - \bar{R}_\beta|} \quad (\text{طاقة التفاعل بين الأنوية}) \quad (7-II)$$

توضيح الرموز والمعاملات:

• M و m : تمثل كتل الإلكترونات والأنوية على الترتيب.

• $Z_\alpha e$: شحنة الأنوية.

• $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$: المسافة بين النواتين α, β .

• $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$: المسافة بين النواة والإلكترون.

• $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$: المسافة بين الكترينين.

• ∇_i^2 : مؤشر لا بلاس يعطى بالعلاقة : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

تحتوي معادلة شرودنغر (1-II) على عدد كبير من المتغيرات عند تطبيقها على بلورة صلبة فعلى سبيل المثال، في بلورة تحتوي على حوالي 5×10^{22} ذرة في كل واحد cm^3 ومع اعتبار العدد الذري $Z=14$ ، فإن عدد المتغيرات سيكون في حدود 2×10^{24} متغيرًا [2]. إن إيجاد حل عام، سواء تحليلي أو عددي لمعادلة شرودنغر في مثل هذه الحالة هو أمر غير ممكن. في ميكانيك الكم الحديث، لا توجد طريقة عامة تسمح بإيجاد حل دقيق لمسألة تحتوي على

هذا العدد الكبير من الجسيمات. ولهذا السبب يتم عادة إدخال سلسلة من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيط المعادلة (I-II) وجعلها قابلة للحل، في العموم يتم اعتماد عدة تقريبات رئيسية تطبق على ثلاث مستويات مختلفة ضمن المنهج النظري.

II.3. المستوى الأول: تقريب بورن - أوبنهايمر (الكاسم)

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات وكتل الأنوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة، معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات ويُؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي: $V_{NN} = Cte$ ، $T_{NN} = 0$ [1].

أي يصبح الهاملتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان إلكتروني وهاملتونيان نووي على الشكل:

$$(II.4)H = V_{NN} + H_e$$

بحيث:

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

ويسمى H_e بهاملتونيان الإلكترونات.

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات هي:

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

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

II.4. المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT

تعد نظرية دالية الكثافة (DFT) واحدة من أبرز الطرق العددية المعتمدة في التنبؤ بالخصائص الفيزيائية والكيميائية للجزيئات والمواد، وهي تُستخدم على نطاق واسع في فيزياء الحالة الصلبة والكيمياء النظرية. وتتميز DFT بكونها أداة فعالة لدراسة البنية الإلكترونية للأنظمة متعددة المكونات، حيث تقوم على وصف النظام من خلال كثافة الإلكترونات بدلاً من الدالة الموجية الكاملة، مما يقلل بدرجة كبيرة من التعقيد الحسابي. تعود الجذور النظرية لهذه المنهجية إلى أعمال توماس وفيرمي في عام 1927 [4,5]، حيث اقترحا نموذجاً أولياً يعتمد على الدور المركزي لكثافة الإلكترونات في تحديد الطاقة الإجمالية للنظام. وفيما بعد، قام ديراك [5] بإدخال تحسينات على هذا النموذج، من خلال تضمين تأثيرات التبادل الكمومي. لقد تم تطوير ال DFT على مرحلتين: نظرية هوهنبارغ و كوهن (Hohenberg and Kohn) عام 1965 [6]. و معادلات كوهن و شام (Kohn equations – Sham) عام 1965 [7].

II.4.1. نظريتي هوهنبارغ وكوهن:

تم تأسيس نظرية دالة الكثافة (DFT) على أساس نظري صلب بفضل نظريتين رياضيتين وضعهما هوهنبرغ وكوهن عام 1964. هاتان النظريتان تمثلان حجر الأساس الذي تقوم عليه DFT ، وهما قابلتان للتطبيق على الأنظمة متعددة الإلكترونات التي تضم N جسيمًا متفاعلاً فيما بينها تحت تأثير كمون خارجي V_{ext} ناتج عن مواقع وأنوية الذرات في النظام المدروس [6].

✓ النظرية الأولى:

تنص على أن جميع الخواص الفيزيائية للحالة الأساسية لنظام متعدد الإلكترونات تحدد بشكل فريد بواسطة الكثافة الإلكترونية $\rho(\vec{r})$ التي تعتمد فقط على الإحداثيات الفضائية الثلاثة (وليس على متغيرات 3N)، بالتالي فإن أي قيمة مرصودة $\langle \hat{O} \rangle$ في الحالة الأساسية يمكن التعبير عنها بدلالة الكثافة فقط:

$$O\langle\Psi|O|\Psi\rangle = O(\rho) \quad (11-II)$$

مما يسمح بتخفيض التعقيد من 3N متغيرًا إلى 3 فقط، باستخدام دالية الكثافة.

✓ النظرية الثانية:

تأكد أن الكثافة الإلكترونية التي تعطي الحد الأدنى للطاقة الكلية هي بالضبط كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، وبالتالي فإن جميع خصائص الحالة الأساسية يمكن التعبير عنها بدلالة كثافة الإلكترونات كما يلي:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (12-II)$$

ويتم التعبير عن دالة الطاقة الكلية للحالة الأساسية من خلال المعادلة:

$$H(\rho) = E_{V_{ext}}[\rho] \quad (13-II)$$

$$F_{HK}(\rho) = \langle\Psi|T + U|\Psi\rangle \quad (14-II)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle\Psi|\hat{T} + \hat{V}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{V}_{ext}|\Psi\rangle \quad (15-II)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (16-II)$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle\Psi|\hat{T} + \hat{V}|\Psi\rangle \quad (17-II)$$

بحيث:

- $F_{HK}[\rho]$: هي دالية هوهنبرغ وكوهن.
- $E_{V_{ext}}[\rho]$: هي الطاقة الكلية لـ N جسيمة متفاعلة في وجود الكمون الخارجي هي V_{ext} .

• \hat{T} : الطاقة الحركية للإلكترونات.

• \hat{V} : طاقة التفاعل بين الإلكترونات.

الدالية F_{HK} لا تعتمد على الكمون الخارجي ولا على مواقع النوى، بل تعبر فقط عن خواص التفاعل بين الإلكترونات. وفقاً لمبدأ التباين (Rayleigh- Ritz) فإن الكثافة التي تُحقق القيمة الصغرى للطاقة الكلية $E_{V_{ext}}[\rho]$ هي الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية [6].

II.2.4. معادلات كوهن وشام:

قدّم كوهن وشام سنة 1965 مساهمة بارزة في تطوير نظرية دالة الكثافة (DFT) من خلال صياغة معادلات عملية تتيح حساب كل من الكثافة الإلكترونية والطاقة الكلية لأنظمة الإلكترونات المتفاعلة الخاضعة لكمون خارجي. وتُعد هذه المعادلات خطوة محورية جعلت من DFT أداة قابلة للتطبيق الفعلي في دراسة الأنظمة الذرية والجزيئية والصلبة. تعتمد هذه الطريقة على فكرة جوهرية تتمثل في تحويل النظام الحقيقي (الذي يتضمن إلكترونات متفاعلة ضمن كمون خارجي) إلى نظام افتراضي مكافئ يتكون من إلكترونات غير متفاعلة، تتحرك ضمن كمون فعال. يشمل هذا الكمون الفعال الكمون الخارجي V_{ext} ، كمون هارترتي الناتج عن التنافر الكهروستاتيكي بين الإلكترونات، وكمون التبادل والارتباط (exchange-correlation potential) الذي يقرب تأثير التفاعل الكمومي بين الإلكترونات. أثبت كوهن وشام أنه يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية لنظام مكون من N إلكترونًا، متفاعلاً في وجود كمون خارجي V_{ext} ، من خلال حل مجموعة من المعادلات الأحادية الإلكترون ذاتية الاتساق [7]، والتي تشتق منها الكثافة الإلكترونية بالشكل:

$$\rho(\vec{r}) = \sum \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (18-II)$$

حيث تمثل $\phi_i(\vec{r})$ الدوال المدارية (Kohn-Sham orbitals) التي تحقق المعادلة:

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = (\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_x + \hat{V}_{ext})\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (19-II)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_x + \hat{V}_{ext} \quad (20-II)$$

بحيث:

• $T_0(\rho)$: الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

• V_H : كمون هارترتي (التفاعل الكهروستاتيكي بين الإلكترونات).

• T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

• V_{xc} : كمون تبادل الارتباط ويكتب بالعلاقة:

$$V_{xc} = V_x + V_c \quad (21-II)$$

يعتمد كل من مؤثر هارترتي V_H ومؤثر تبادل-ارتباط V_{xc} على دالية الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، لكن هذه الكثافة نفسها تعتمد بدورها على المدارات الموجية $\phi_i(r)$ ، والتي تمثل المجهول الأساسي في معادلات كوهن-شام، هذا الاعتماد المتبادل بين $\rho(r)$ و $\phi_i(r)$ يخلق ما يعرف بـ: مسألة التماسك الذاتي، ومن أجل حل المعادلة (18-II) نتبع طريقة الدورات التكرارية. نقوم أولاً بتقدير ابتدائي للكثافة الإلكترونية ρ^0 ، باستخدام هذه الكثافة يتم إنشاء الهاملتونيان الفعال الأول H_{KS}^1 . يتم حل معادلات كوهن-شام للحصول على مجموعة المدارات الموجية $\phi_i^1(r)$ والتي بواسطتها يتم حساب الكثافة الإلكترونية الجديدة $\rho^1(\vec{r})$ ، والتي تختلف عادة عن الكثافة الابتدائية ρ^0 ، لذا يتم استخدامها لبناء الهاملتونيان التالي H_{KS}^2 . يتم تكرار نفس العملية لحساب $\phi_i^2(r)$ و $\rho^2(\vec{r})$ ، تستمر العملية بهذه الطريقة حيث يتم إدخال الكثافة الجديدة المحسوبة في كل مرة للحصول على مدارات جديدة، إلى أن يتم الوصول إلى كثافة إلكترونية تحقق شرط التقارب المحدد مسبقاً. عند تحقيق هذا الشرط، يقال أن النظام قد وصل إلى حالة تماسك ذاتي، وتستخدم الكثافة النهائية $\rho^f(\vec{r})$ لإنشاء الهاملتونيان النهائي H_{KS}^f . يوضح الشكل (1.II) في الوثيقة مخطط للعملية التكرارية المتبعة لحساب التماسك الذاتي في طريقة كوهن-شام.

5.II. المستوى الثالث: حلول معادلة كوهن - شام

يتطلب حل معادلات كوهن-شام عملياً اختيار مجموعة من دوال الأساس ϕ_p^b ، والتي تستخدم لبناء المدارات الموجية المطلوبة. يتم تمثيل كل دالة موجية من حلول معادلات كوهن-شام على شكل توسع خطي في مجموعة دوال الأساس المختارة كما يلي:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^p c_p^m \phi_p^b \quad (22-II)$$

بحيث:

- ϕ_m : تمثل دوال الأساس.
- c_p^m : هي معاملات التوسع (Coefficients)

وبالتالي فإن حل معادلات كوهن-شام يختزل إلى إيجاد المعاملات c_p^m التي تحقق المعادلة التفاضلية عند إدراجها في الصيغة السابقة، يعد اختيار نوع دوال الأساس (مثل موجات مستوية أو دوال ذرية) من العوامل الحاسمة في دقة وكفاءة الحل العددي.

6.II. دالية تبادل-ارتباط :

تعد دالة التبادل والارتباط $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ من أهم المكونات في نظرية دالة الكثافة (DFT)، إذ إنها تُجسد تأثيرات التفاعل الكومومي المعقدة بين الإلكترونات، بما يشمل ظاهرتي التبادل (الناتج عن مبدأ باولي) والارتباط (الناتج عن التأثير الديناميكي بين الإلكترونات). حتى يومنا هذا، لا توجد صيغة رياضية دقيقة وشاملة لهذه الدالة، بسبب الطبيعة المعقدة للتفاعلات الكومومية. ويمثل هذا أحد التحديات النظرية الأساسية في DFT، كما يجعل منها موضوعًا مفتوحًا للبحث والتطوير المستمرين. رغم ذلك طورت عدة تقريبات عملية لحساب كمون ودالية تبادل-ارتباط، وهي تستخدم على نطاق واسع في الحسابات التطبيقية ضمن إطار DFT فيما يلي أهم التقريبات المستخدمة:

1.6.II. تقريب كثافة الموضع LDA:

يستند هذا التقريب بشكل أساسي إلى افتراض أن الكثافة الإلكترونية تتبع سلوك كثافة غاز الإلكترونات المتجانس [8]، يتم التعبير عن طاقة التبادل والارتباط ضمن هذا التقريب بالعلاقة:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] dr^3 \quad (23-II)$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$: طاقة تبادل - ارتباط لغاز الإلكترون المتجانس ρ وتكون بالصيغة التالية:

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (24-II)$$

عند أخذ مبدأ السبين في الاعتبار (في المواد المغناطيسية)، يتم تعديل الصيغة لتصبح:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (25-II)$$

2.6.II. تقريب التدرج المعمّم GGA:

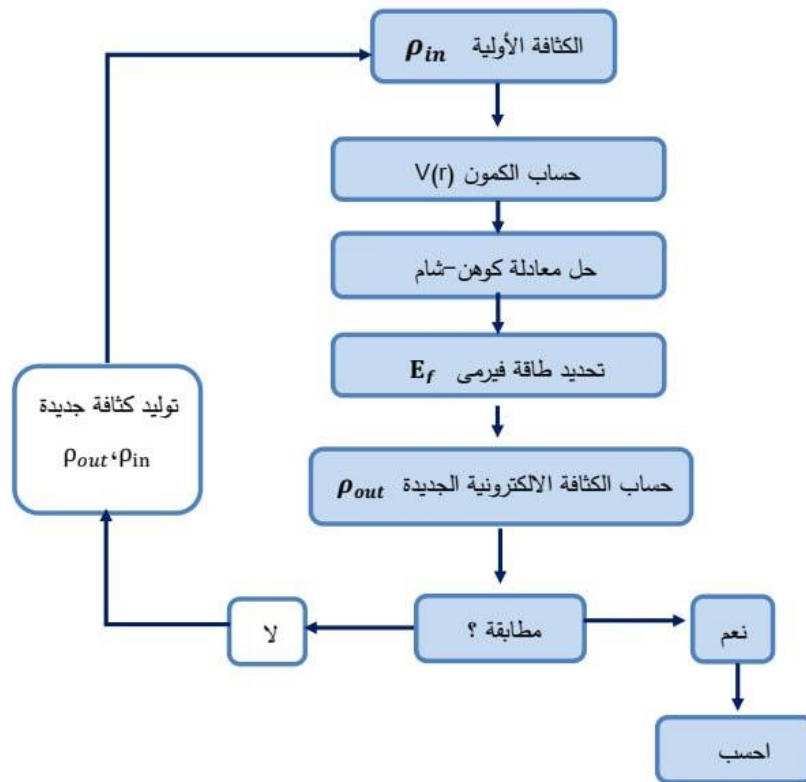
يعد تقريب التدرج المعمّم (Generalized Gradient Approximation - GGA) تصحيحًا محسنًا لتقريب الكثافة الموضعية LDA حيث يوفر تحسينات واضحة مقارنة بالآخر. يتمثل الفرق الأساسي بين التقريبين في أن (GGA) لا يعتمد فقط على الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ بل يأخذ أيضًا تدرج الكثافة $\nabla \rho(r)$ بعين الاعتبار، مما يسمح بوصف أكثر دقة لتفاعلات التبادل والارتباط [9].

يمكن التعبير عن طاقة تبادل - الارتباط وفق تقريب التدرج المعمّم (GGA) على النحو التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla \rho] dr^3 \quad (26-II)$$

حيث يمثل $\nabla \rho(r)$ تدرج الكثافة الإلكترونية، مما يسمح بأخذ التغيرات المحلية للكثافة بعين الاعتبار، وبالتالي تحسين دقة الحسابات المتعلقة بطاقة التبادل والارتباط.

توجد العديد من الصيغ المختلفة لتقريب التدرج العام للكثافة (GGA) ، وكل منها تم تطويره من طرف باحثين مختلفين لأغراض محددة نذكر منها ما تم اقتراحه من طرف Becke عام 1988 [10]، تعد من أوائل محاولات إدخال تأثير التدرج في دالة التبادل، GGA91 أو GGA-PW الذي طور من طرف (Wang و Perdew) وهو من الصيغ الكلاسيكية التي تستخدم في الفيزياء الصلبة [11]. GGA96 أو GGA-PBE إقترحها (Perdew و Burke و Ernzerhof) سنة 1996، تعد من أكثر تقريبات GGA استخدامًا نظرًا لتوازنها بين الدقة والبساطة [12]. GGA-RPBE طورت من طرف Hammer وآخرين كتحسين إضافي لـ PBE خاصة لسطوح الفلزات والتفاعلات الكيميائية [13]. بصفة عامة، تقدم تقريبات GGA تحسينات ملحوظة مقارنة بـ LDA، خصوصًا فيما يتعلق ب: الطاقة الكلية، طاقة الارتباط والخصائص البنيوية. استعملنا في هذا العمل تقريب التدرج المعمم GGA-WC المقترح من طرف (Cohen و Wu) ، الذي قدم نتائج مرضية [14].



الشكل (1.II) : مخطط حلول كوهن-شام.

7.II. طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف :

1.7.II. نظرية بلوخ :

ناقش فيليكس بلوخ عام 1928، عواقب تناظر الحالة الصلبة على حسابات دالة الموجة. تقول نظرية بلوخ أنه في المادة الصلبة الدورية، يمكن كتابة كل دالة موجية $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$ على أنها حاصل ضرب موجة مستوية ودالة $f_k(\vec{r})$ لها دورية شبكة برافي [15].

$$\Psi_i(\vec{r}) = f_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (27-II)$$

$$f_k(\vec{r}) = f_k(\vec{r} + \vec{R}) \quad (28-II)$$

\vec{K} : يسمى متجه بلوخ ويعمل كرقم كمي للنقل. يميز دالة موجة الإلكترون الواحد وهو متجه للشبكة العكسية المحصورة في منطقة بريليون الأولى (ZB)، وهي أصغر وحدة في الشبكة العكسية تسمح بإعادة بناء النظام بالكامل عن طريق التناظر. يمكن بعد ذلك اختزال المشكلة إلى دراسة خلية أولية من البلورة اللانهائية. نستنتج أن

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i(\vec{G}+\vec{K})} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \quad (29-II)$$

حيث: \vec{G} هي متجهات الشبكة العكسية و C_i هي المعاملات التي يتم تحديدها عددياً من خلال الحل الذاتي لمعادلات كوهن-شام.

يعد هذا التمثيل أساسياً في طريقة الموجات المستوية (Plane Wave Method) المعتمدة في الحسابات باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT)، نظراً لبساطتها العددية وسهولة تطبيقها على الأنظمة الدورية. مع ذلك فإن كل موجة مستوية في التوسيع تمتلك طاقة حركية تتناسب مع مربع طول متجهها $|\vec{G} + \vec{K}|^2$ ، ولأن الموجات ذات الطاقة الحركية العالية تساهم بشكل طفيف في بناء دالة الموجة، يتم إدخال ما يعرف بـ طاقة القطع (Energy Cutoff) والتي تستخدم لتحديد الحد الأعلى للطاقة الحركية للموجات المدرجة في الحساب. هذا الإجراء يقلل عدد الموجات المستوية وبالتالي يخفض الكلفة الحسابية، ولكنه يدخل أيضاً خطأً عددياً يمكن التحكم فيه. فكلما زادت طاقة القطع، زادت دقة التمثيل على حساب الموارد الحسابية المطلوبة. وبالتالي، يعد اختيار طاقة القطع المناسبة عاملاً حاسماً لتحقيق توازن بين الدقة الفيزيائية والكفاءة العددية في حسابات البنية الإلكترونية للمواد الصلبة.

II.2.7. طريقة الأمواج المستوية APW:

اقترح Slater عام 1939 طريقة الموجة المستوية (Augmented Plane Wave) والتي تعتمد على مبدأ أن الإلكترونات القريبة من النواة (القلبية) تتصرف تصرف النواة أما إلكترونات التكافؤ البعيدة نسبياً عن النواة تتصرف تصرف إلكترونات حرة [17].

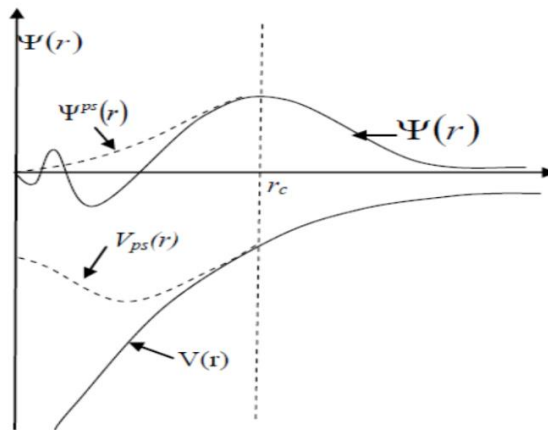
II.3.7. طريقة شبه الكمون (PP) Pseudopotentials:

خلال التركيز فقط على إلكترونات التكافؤ، واستبعاد التأثير المباشر للنواة وإلكترونات القلب. يتم ذلك عبر استبدال التأثير الكلي للنواة والإلكترونات الداخلية، التي تكون مرتبطة بها بشدة، بكمون فعال يُعرف بشبه الكمون، يؤثر فقط على إلكترونات التكافؤ. تستند هذه الطريقة إلى حقيقة أن الإلكترونات الداخلية (القلب) تشغل مدارات ذات طاقة منخفضة وتتركز بالقرب من النواة، ولا تساهم في تكوين الروابط الكيميائية. في المقابل، فإن إلكترونات التكافؤ أقل ارتباطاً بالنواة وتنتشر في الفضاء المحيط بها، وهي التي تتحكم بشكل أساسي في الخصائص الكيميائية والفيزيائية [17,16]. ضمن هذا الإطار، لا تُستخدم دوال الموجة الحقيقية للإلكترونات، بل يتم اعتماد ما يُعرف بشبه دوال الموجة. تُفرض هذه الدوال بحيث تتطابق مع الدالة الأصلية خارج منطقة القلب، بينما يتم تعديلها داخل هذه المنطقة لإزالة العقد والتذبذبات الحادة الناتجة عن شرط التعامد بين الدوال [18].

II.4.7. إنشاء كمون زائف:

يجب أن يحقق الكمون الزائف الخصائص التالية .

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



الشكل (II.2): كمون إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له.

5.7.II. الكمون الزائف فانق النعومة :

في حالة المعادن أو المواد التي تمر بمرحلة انتقالية وتُصنف ضمن أشباه النواقل الخاصة، فإن استخدام طريقة الكمونات الزائفة (pseudo-potentials) مع قاعدة موجية محفوظة (norm-conserving basis) قد يؤدي إلى زيادة كبيرة في عدد الموجات المستوية اللازمة لوصف إلكترونات التكافؤ بدقة. ويعود السبب في ذلك إلى أن نصف قطر القطع (cutoff radius) في هذه الحالة يجب أن يكون صغيراً نسبياً، حتى تُحافظ الكمونات الزائفة على الخصائص الفيزيائية الدقيقة داخل منطقة القلب. هذا الحجم الصغير يتطلب تمثيلاً أكثر تفصيلاً في الفضاء الحقيقي، ما يترتب عليه استخدام عدد أكبر من الموجات المستوية في الفضاء العكسي لضمان الدقة في الحسابات. في عام 1990، قام فاندربيلت (Vanderbilt) بتطوير نوع جديد من الكمونات الزائفة، تُعرف باسم الكمونات الزائفة فائقة النعومة (Ultrasoft Pseudopotentials)، حيث صُممت بحيث تكون دوال الموجة الزائفة أكثر سلاسة ضمن منطقة الأساسية. وقد أتاح هذا التطوير استخدام نصف قطر قطع أكبر، مقارنة بالكمونات الزائفة التقليدية، دون فقدان الدقة أو الإخلال بشروط الحفاظ على القاعدة (Norm-conservation) [19].

الهدف الرئيسي من هذه المقاربة هو تقليل طاقة القطع (Cutoff Energy) المطلوبة لوصف المدارات الإلكترونية، وخصوصاً المدارات الموضعية، مما يسهم في تقليل عدد الموجات المستوية اللازمة في الحسابات وبالتالي تحسين الكفاءة الحسابية بشكل كبير، خاصة في الأنظمة المعقدة.

8.II. برنامج CASTEP :

جميع النتائج الحسابية المعروضة في هذه المخطوطة تم الحصول عليها باستخدام كود حسابي تجريبي يُعرف باسم (CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)، أي حزمة الطاقة الكلية المتتابعة في كامبريدج. تم تطوير برنامج CASTEP لأول مرة عام 1988 من قبل باين وزملائه [20، 22، 23]، ويعتمد على نظرية دالة الكثافة (DFT)، حيث يستخدم الموجات المستوية وطريقة الكمون الزائف لحساب الطاقة الكلية، ومن ثم استخراج الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للأنظمة الذرية. في إطار الحسابات الإلكترونية من المبادئ الأولى، يتم تمثيل تفاعلات الإلكترون-أيون باستخدام كمونات زائفة (Pseudopotentials)، وهي أدوات عديدة تُمكن من التخلص من الإلكترونات القريبة للنواة دون فقدان الدقة في وصف الإلكترونات التكافؤية. وتوجد صيغتان رئيسيتان لهذه الكمونات:

• الكمونات الزائفة الحافظة للمعايير (Norm-conserving pseudopotentials).

• الكمونات الزائفة فائقة النعومة (Ultrasoft pseudopotentials).

يتم حساب دوال الموجة الإلكترونية وكثافة الشحنة بطريقة ذاتية الاتساق من خلال تقليل مباشر للطاقة الكلية، وفقاً لصيغة كوهن-شام ضمن DFT. يحسب فقط مدارات كوهن-شام المرتبطة بمتجهات G التي تنتمي إلى الجزء غير القابل للاختزال من منطقة بريلوان (Irreducible Brillouin Zone - IBZ). ويرجع ذلك إلى أن كثافة الإلكترونات يمكن إعادة بنائها بشكل فريد اعتماداً على هذه الحالات، شريطة الأخذ في الاعتبار خطوة التماثل واستخدام مصفوفات

التماتل الخاصة بالمجموعة الفراغية (Space Group) للنظام المدروس. تعد خطوة التماثل ضرورية أيضاً لحساب القوى الداخلية والضغوط، وضمان أن تكون كثافة الإلكترونات متماثلة صراحةً بما يتماشى مع تماثلات البنية البلورية. وتُسهم هذه الإجراءات في تقليل الزمن الحسابي، خاصة عند استخدام شبكات k كثيفة، حيث يكون عدد نقاط k كبيراً. ومن الجدير بالذكر أن برنامج CASTEP يتمتع بكفاءة عالية في التوازي (Parallelization)، خصوصاً فيما يتعلق بنقاط k ، مما يجعله مثالياً للحسابات المعقدة والمكثفة. يعتمد CASTEP في أخذ عينات منطقة بريلوان على طريقة Monkhorst-Pack، التي تُولّد شبكة موحدة من نقاط k موزعة بانتظام على طول المحاور الثلاثة في الفضاء المتبادل. يتم استغلال تناظر النظام البلوري لتقليل عدد نقاط k المطلوبة داخل الخلية البدائية، ما يؤدي إلى تخفيض التكلفة الحسابية دون التأثير على دقة النتائج. تكون القوى المؤثرة على الذرات، وموتر الإجهاد (Stress Tensor)، وكذلك الإزاحات الذرية وتغيرات معاملات الشبكة البلورية، متماثلة دوماً بفضل هذه المعالجة التماثلية الدقيقة [21].

- [1] Schrödinger, E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28, 1049.
- [2] Kiréev, P. (1979). *la physique des semi-conducteurs* (Edition Mir, Moscou).
- [3] Thomas, L. H, Proc. (1927). *Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542
- [4] Dirac, P. A. M. Proc. (1930). *Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26, 376-385.
- [5] Hohenberg, P. Kohn, W. (1964). *Phys. Rev. B* 13. 864.
- [6] Hohenberg, P. Kohn, W. (1964). *Phys. Rev. B* 136. 864.
- [7] Kohn, W. Sham, L.J. (1965). *Phys. Rev. A* 140,1133.
- [8] Sham, L.J. Kohn, W. (1966). *Phys. Rev* 145- 561.
- [9] Boumaza ,A. (2014). *Thèse de doctorat. Univ. Annaba. Algeria.*
- [10] Becke, A.D. (1989). *Phys. Rev. A* 38 ,3098.
- [11] Perdew, J.P. Wang, Y. (1992). *Phys. Rev. B* 45,13244.
- [12] Perdew, J.P. Burke, K. M. Ernzerhof, (1996). *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865.
- [13] Hammer, B. Hansen, L.B. Norskov, J.K. (1999). *Phys. Rev. B* 59 ,7413.
- [14] Cohen, Wu, Z.R.E. (2006) *Phys. Rev. B* 73, 235116.
- [15] Perdew, J.P Wang, Y. (1992) *Phys. Rev. B* 45, 13244.
- [16] Schrödinger, E. *Ann.* (1926). *Phys.* 79, 489.
- [17] Herring, C. (1940). A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Physical Review*, 57(12), 1169.
- [18] Chelikowsky, J. R., & Cohen, M. L. (n.d). Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of semiconductors.
- [19] Gera Bastard , *wave mechanics applied semiconductor structures*, les editions de physique, Paris,(1988)
- [20] Payne, M.C. Teter, M.P. Allan, D.C. Arias T.A. and Joannopoulos, J.D. (1992). *Reviews of Mod. Phy*, 64 (4).
- [21] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. (1976). *Phys. Rev. B* 13 ,5188.

[22] Stewart, C.J. Segall, M.D. Pickard , C.J. Hasnipm, J.P. Probert M.J. Refson K. and Payne, M. C. Kristallogr, Z. 220 (2005) 567.

[23] Segall, M.D. Lindan, P.J.D Probert, M.J. Pickard, C.J. Hasnip, P.J. Clark S.J. and Payne, M.C. J. (2002). Phys. Cond. Matter. 14 ,2717.

الفصل الثالث : النتائج

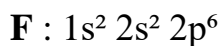
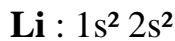
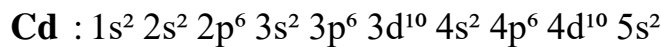
و المناقشة

1.III مقدمة:

تعتبر مركبات البيروفسكايت من أبرز المواد المستعملة في كثير من المجالات ، ولدراسة هذه المركبات نلجأ إلى الطرق الحسابية لمعرفة الخواص الفيزيائية والكيميائية . باستعمال برنامج (CASTEP) سنقوم بدراسة الخواص البنيوية ، الإلكترونية و الضوئية لمركب $CdLiF_3$ من أجل ترشيحه كمادة جيدة تستخدم في مختلف التطبيقات التكنولوجية .

2.III طريقة الحساب:

تم إجراء الحسابات الحالية باستخدام طريقة الموجة المستوية ذات الجهد الكاذب (PP-PW) في إطار نظرية الكثافة التابعية DFT المدمجة في برنامج CASTEP. باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA-PBE الذي اقترحه Perdew-Burke-Ernzerhof وذلك من أجل إجراء حسابات المبادئ الأولية للخواص البنيوية ,الإلكترونية و الضوئية لمركب البيروفسكايت $CdLiF_3$ ، وذلك لحساب طاقة الارتباط التبادلي داخل الإلكترونات مع شبه الكمون فائق النعومة (ultrasoft). عملية الحساب تمت في شبكة مكونة من $(12 \times 12 \times 12)$ نقطة من (k-points) موزعة بانتظام في منطقة بريليون الأولى وذلك باستعمال الطريقة المعيارية Monkhorst-pack .
التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية يعطى بالشكل التالي :



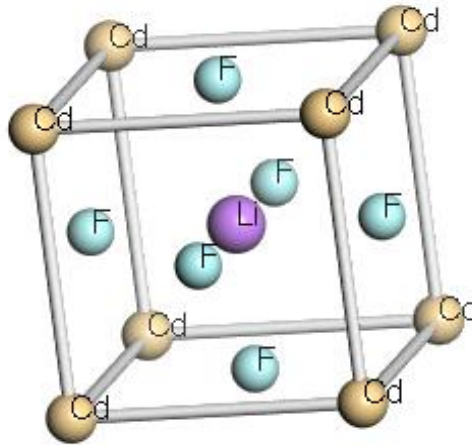
لإجراء هذا الحساب نضبط الطاقة الحركية $E_{\text{couple}} = 650 \text{ eV}$. مع اختيار شروط التقارب حسب الجدول التالي:

الجدول (1.III) : شروط التقارب.

Energy change	$5 \cdot 10^{-6} \text{ eV/atom}$
Maximum Force	0.01 eV/\AA
Maximum Stress	0.02 Gpa
Maximum Displacement	$5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$
SCF (convergence threshold)	$5 \cdot 10^{-7} \text{ eV/atom}$

III . 3 الخواص البنيوية لمركب $CdLiF_3$:

المركب الذي تناولناه في دراستنا هو $CdLiF_3$ وهو فلورليثيوم الكاديوم ، يتبلور هذا المركب في هيكل مكعب ينتمي إلى المجموعة الفضائية $M\bar{3}m$ (221) حيث تتموضع ذرات الكاديوم (Cd) في رؤوس المكعب (0، 0، 0)، ذرات الليثيوم (Li) في مركز المكعب (0.5،0.5،0.5) و الفلور (F) في أنصاف أضلع المكعب (0،0.5،0.5) كما هو موضح في الشكل (1.III).



الشكل (1.III) : البنية البلورية لمركب $CdLiF_3$.

حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة، لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة E ، وكذلك حساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول B' وذلك باستخدام معادلة Murnaghan [1] ، تعطي هذه المعادلة كتالي :

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

E_{tot} : الطاقة الإجمالية بدلالة الحجم.

E_0 : الطاقة الكلية عند الاستقرار.

V_0 : حجم الشبكة الأولية عند الاستقرار.

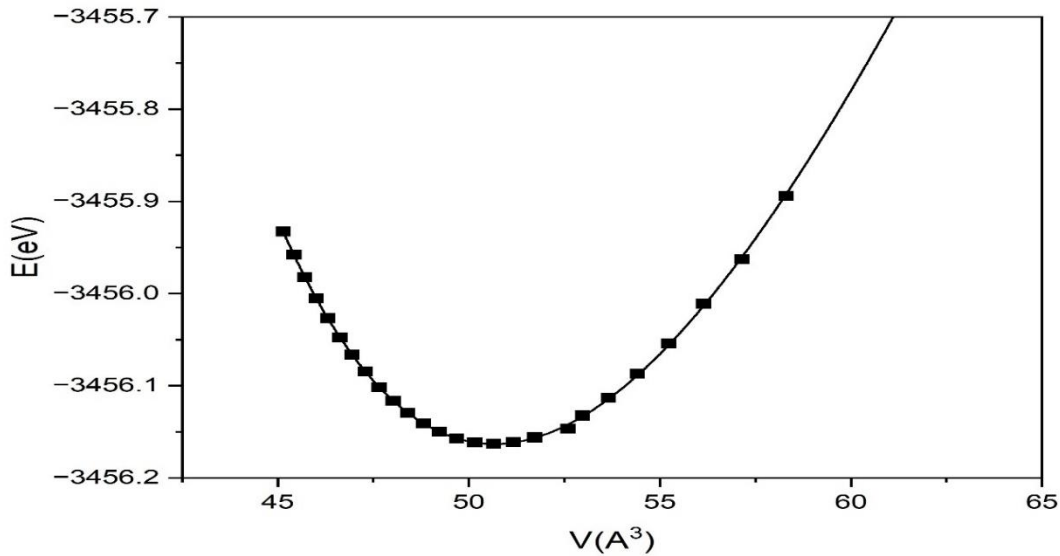
B_0 : معامل الانضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية:

$$B_0 = V_0 \left(\frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right)$$

B' : مشتق معامل الانضغاطية ويعرف بالعلاقة:

$$B' = \frac{\delta B}{\delta P}$$

تم تمثيل منحنى الطاقة بدلالة الحجم للمركب CdLiF_3 وفق معادلة Murnaghan كما يبينه الشكل (2.III).



الشكل (2.III) : منحنى تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم لمركب CdLiF_3 .

من خلال الرسم البياني للطاقة بدلالة الحجم , يبين أن بنيتها لها طاقة سالبة , مما يشير أن المركب CdLiF_3 مستقر كيميائياً و له حالة استقرار عند طاقة $- 3456.163 \text{ eV}$.

نعرض في الجدول (1.III) القيم المحسوبة لهذه المركبات، حيث يُلاحظ توافق جيد بين نتائج بعض الدراسات السابقة، سواء لنفس المركبات أو لمركبات ذات تشابه كبير في البنية البلورية [3,6]. وبالنسبة للبنية المكعبة لمركبات البيروفسكايت، ينبغي أن يكون معامل التسامح محصوراً بين 0.7 و 1.0 لضمان استقرار البنية البلورية. بناءً على هذه النتائج، يمكن الاستنتاج أن المواد قيد الدراسة أظهرت بنية بلورية مستقرة [6].

الجدول (1.III) : مقارنة بين مركب $CdLiF_3$ و مركب $CsCdF_3$.

الثوابت	القيم المتحصل عليها	دراسات سابقة
ثابت الشبكة $a(\text{Å})$	3.71	4.74
معامل الانضغاطية $B_0(\text{Gpa})$	98.46	79
مشتقة معامل الانضغاطية $B'(\text{Gpa})$	4.70	3.80
الحجم في حالة التوازن $V_0(\text{Å}^3)$	50.66	/
الطاقة في حالة التوازن $E_0(\text{eV})$	-3456.16	/

من خلال النتائج المتحصل عليها ومقارنتها مع نتائج الدراسات السابقة تبين أن قيمة ثابت الشبكة a (بوحد Å) وقيمة معامل الإنضغاط B ومشتقه B' المتحصل عليها والمستخرجة من هذا العمل تظهر تقاربا جيدا مع نتائج دراسات سابقة

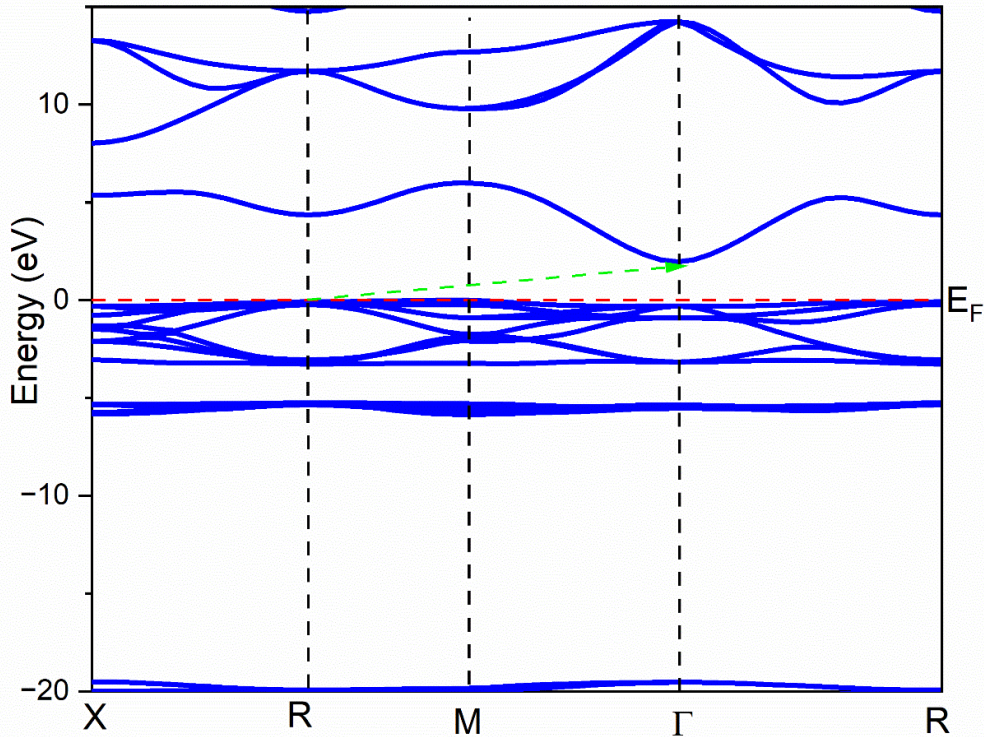
III. 4 الخواص الإلكترونية لمركب $CdLiF_3$:

دراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات تسمح بتحديد نوع المركب سواء كان عازل , ناقل أو نصف ناقل، وكذلك تحديد الروابط بين ذراته وذلك للفهم الجيد للخصائص الفيزيائية للمركب .

III. 1.4 بنية عصابة الطاقة الإلكترونية:

تعرف عصابة الطاقة على أنها تمثيل لقيم الطاقة بالنسبة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة في الشبكة المعكوسة، وللتبسيط يتم التعامل فقط مع اتجاهات التناظر الأعلى في منطقة Brillouin الأولى، ويمكن تعريف فجوة الطاقة على أنها الفرق بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل في نقاط تناظرية محددة حسب الشكل (3.III). نلاحظ من خلال بنية عصابة الطاقة التي حصلنا عليها بتقريب (GGA- PBE) في الشكل (3.III) وجود فجوة طاقة غير مباشرة بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل تقعان في نقطة عالية التناظر Γ في عصابة النقل لمنطقة بريليون للمركب $CdLiF_3$ ، إذا يمكن تصنيف المركب $CdLiF_3$ كنصف ناقل بفجوة غير مباشرة بقيمة طاقة

قدرها $E_g = 1.96 \text{ eV}$. بالمقارنة مع النتائج المتوفرة في الدراسات العلمية، لفجوة الطاقة للمواد المدروسة. نلاحظ توافقها مع التي تم حسابها في هذه الدراسة [7].



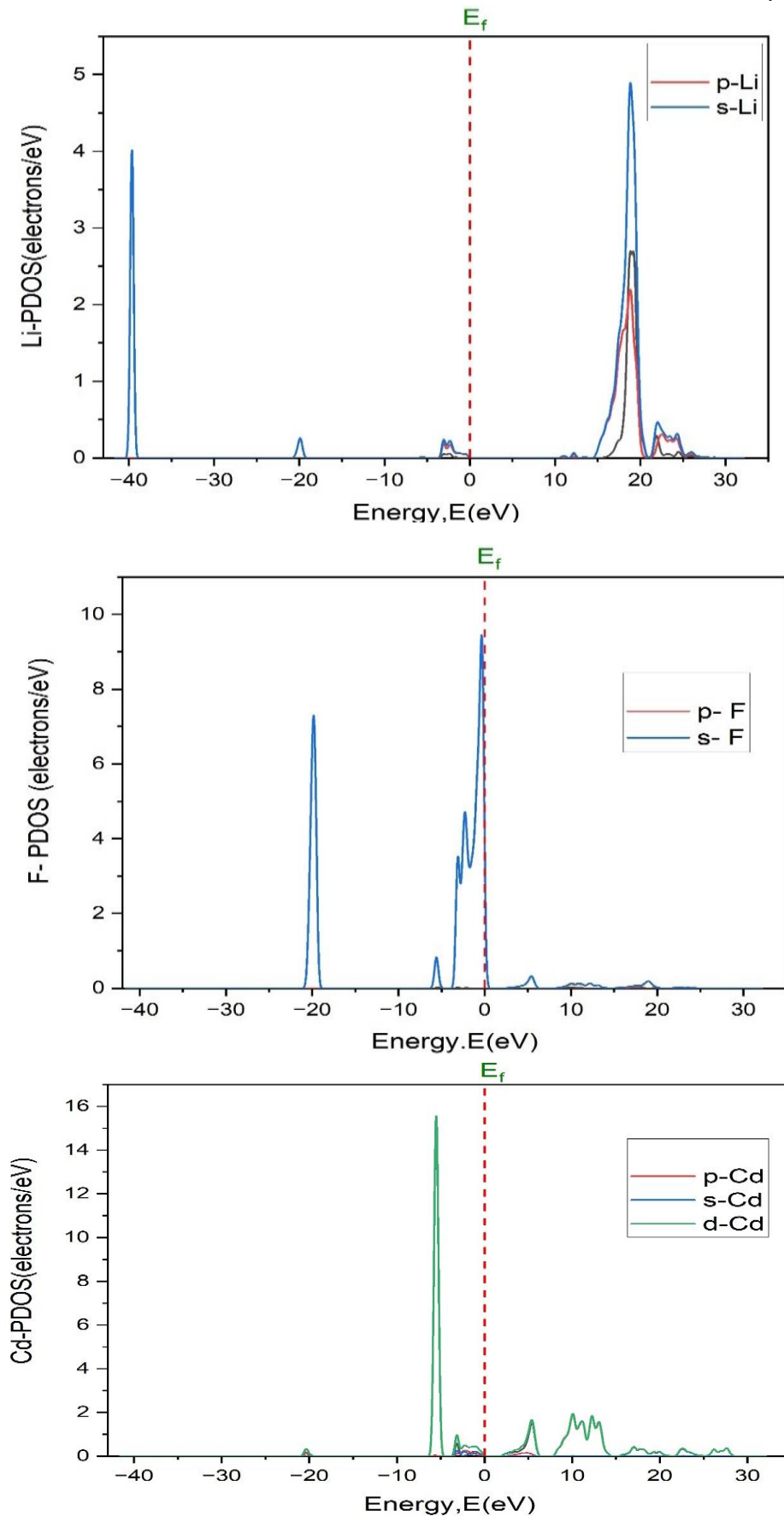
الشكل (3.III) : بنية عصابات الطاقة لمركب CdLiF_3 .

2.4.III كثافة الحالات الكلية والجزئية:

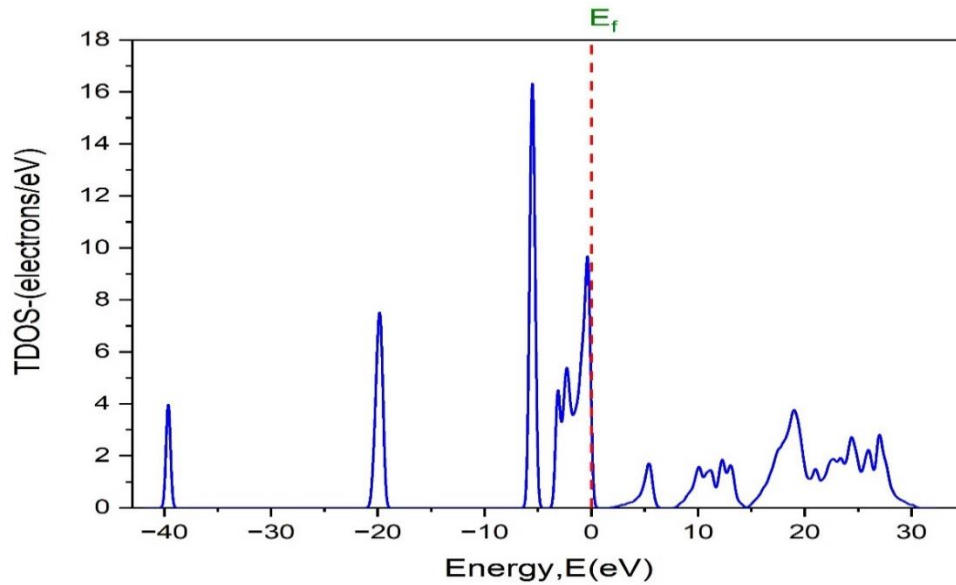
كثافة الإلكترون للحالات (DOS) هي واحدة من أكثر الخصائص الإلكترونية إثارة للاهتمام في فيزياء الجوامد. في الواقع، تسمح لنا حسابات الكثافة الإلكترونية للحالات بتحديد التوزيع العام للحالات كدالة للطاقة، ومعرفة الطبيعة والحالات المسؤولة عن الروابط، ونوع التهجين، لتحديد الصفة السائدة لكل منطقة ويمكنها أيضا تحديد قيمة الطاقة لفجوة نطاق أشباه الموصلات. لفهم بنية النطاق الإلكتروني للمركب بشكل أفضل، نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية والجزئية (TDOS)، (PDOS) الممثلة في الشكل (4. III) لمركب CdLiF_3 [8،12].

من خلال كثافة الحالات الجزئية، من الواضح أن المدار الذري s-F مساهمته كبيرة في المجال -3.62 eV إلى 0 eV في عصابة التكافؤ للمركب CdLiF_3 . فيما يخص ذرة Li، الحالات الناتجة من s-Li و p-Li لهما مساهمة ضعيفة في عصابة التكافؤ قريب من مستوى فارمي في نفس المجال تقريبا من -3.34 eV إلى 0 eV ، كما لهما مساهمة في شريط النقل بعيدة نوعا ما من مستوى فيرمي في المجال من 14.3 eV إلى 26.3 eV . أما في ما يخص ذرة Cd، الحالات الناتجة من d-Cd له مساهمة كبيرة في المجال -6.26 eV إلى -4.81 eV ، كما له مساهمة ضعيفة قريبة من مستوى فارمي في المجال -3.66 eV إلى 0 eV ويساهم أيضا في عصابة النقل بمساهمتين واحدة ضعيفة قريبة من

مستوى فارمي في المجال من 2.03 eV إلى 6.22 eV والأخرى في المجال من 7.85 eV إلى 14.13 eV من خلال تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية و الجزئية تبين أن المركب $CdLiF_3$ عبارة عن نصف ناقل ذو انتقالات إلكترونية غير مباشرة .



الشكل (4.III): كثافة الحالات الجزئية لمركب $CdLiF_3$.



الشكل (5.III) : كثافة الحالات الكلية لمركب $CdLiF_3$.

III. 5 الخواص الضوئية لمركب $CdLiF_3$:

III.5.1 دالة السماحية:

تعتبر دالة السماحية $\epsilon(\omega)$ ضرورية لوصف سلوك المواد المعرضة لتأثير الإثارة الضوئية الخارجية . وتكتب هذه الدالة على الشكل التالي

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2-III)$$

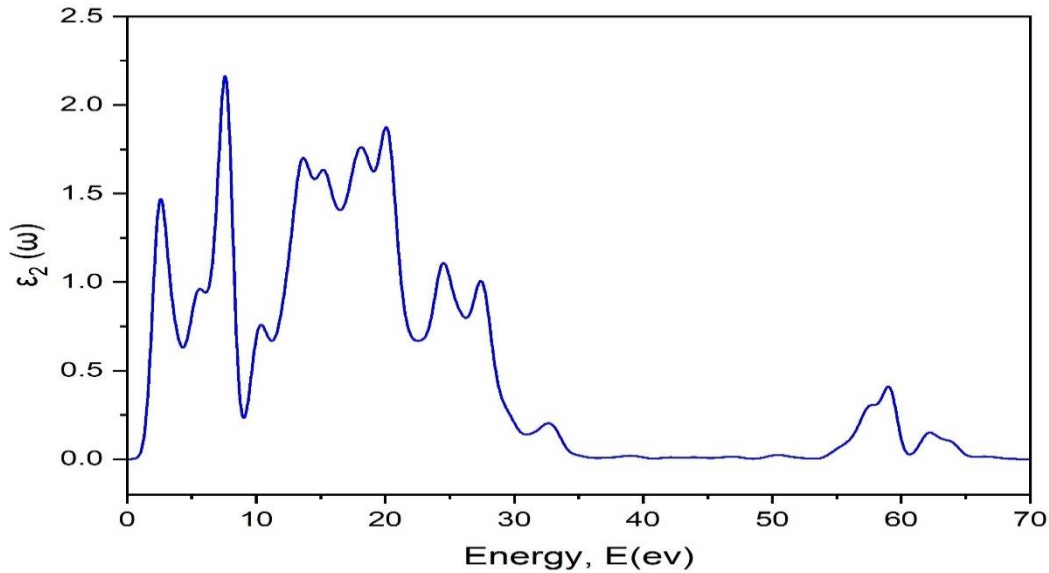
حيث:

$\epsilon_1(\omega)$: الجزء الحقيقي والذي يعبر عن استجابة المادة للتغيرات الكهربائية (انتشار الضوء داخل المادة).

$\epsilon_2(\omega)$: الجزء التخيلي والذي يعبر عن الامتصاص الطاقوي داخل المادة.

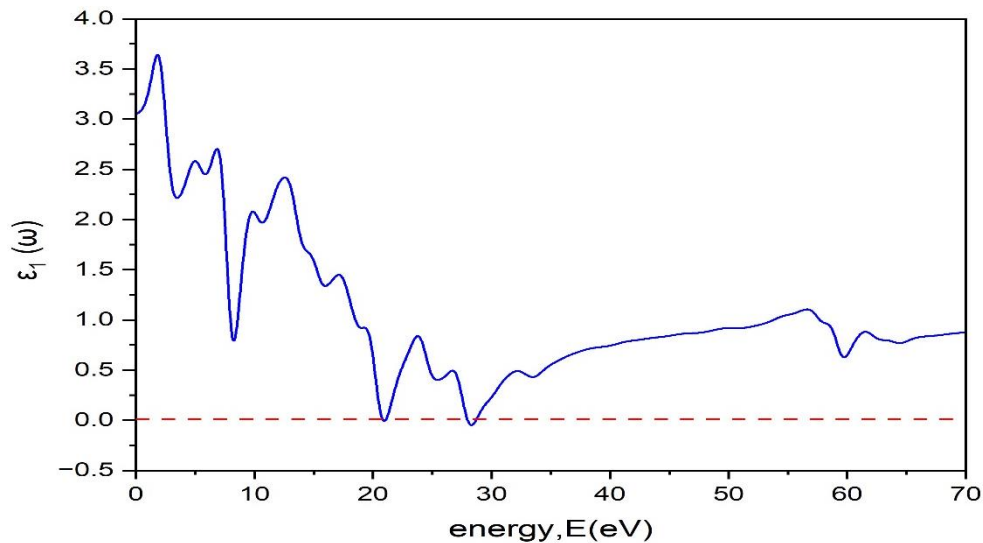
يعرض الشكل (6.III) أطيف الجزء التخيلي لدالة السماحية، يتضح من منحنى الامتصاص ضمن المجال الطاقوي $[0 \text{ eV} - 70 \text{ eV}]$ عتبة الانتقال الضوئي والتي تمثل الانتقال من أعلى قمة في عصابة التكافؤ إلى أدنى قاع في عصابة النقل ، تبدأ عند طاقة قدرها 1.96 eV ، مما يشير إلى عتبة الامتصاص الأساسية للمركب. كما تظهر النتائج وجود قمم امتصاص واضحة وقوية عند الطاقات 7.54 eV و 2.60 eV و 20.16 eV ، بالإضافة إلى ظهور مجموعة من القمم الأخرى عند طاقات أعلى. هذه القمم تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية بين المستويات المختلفة في عصابتي التكافؤ و النقل.

من خلال تحليل الجزء التخيلي من دالة السماحية الكهربائية $\epsilon_2(\omega)$ ، يمكن ملاحظة أن معظم قيم الامتصاص تتركز في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (UV)، وهو ما يدل على قدرة عالية للمركب في امتصاص الفوتونات في هذا المجال الطاقوي. في المقابل، يظهر المركب امتصاصاً محدوداً في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي. تشير هذه الخصائص إلى أن للمركب CdLiF_3 إمكانيات واعدة في التطبيقات التي تتطلب امتصاصاً فعالاً في مجال UV، مثل العدسات البصرية، الكواشف الضوئية، والخلايا الشمسية [13].



الشكل (6.III) : أطياف الجزء التخيلي لدالة السماحية.

يعرض الشكل (7.III) أطياف الجزء الحقيقي لدالة السماحية من خلال تحليل هذا المنحنى، تمكنا من تحديد قيمة ثابت العزل السكوني $\epsilon_1(\omega = 0)$ للمركب حيث بلغت قيمته $\epsilon_1(\omega = 0) = 3.05$ ، كما نلاحظ أن أطياف الجزء الحقيقي لدالة السماحية تسجل قيم عظمى عند طاقة 3.36eV وبالتالي يكون الانتشار أعظمي، ثم تتناقص عند طاقات معينة تقل عن الصفر وذلك يرجع لطبيعة المعدنية للمركب [14].



الشكل (7.III) : أطياف الجزء الحقيقي لدالة السماحية.

2.5.III معامل الامتصاص:

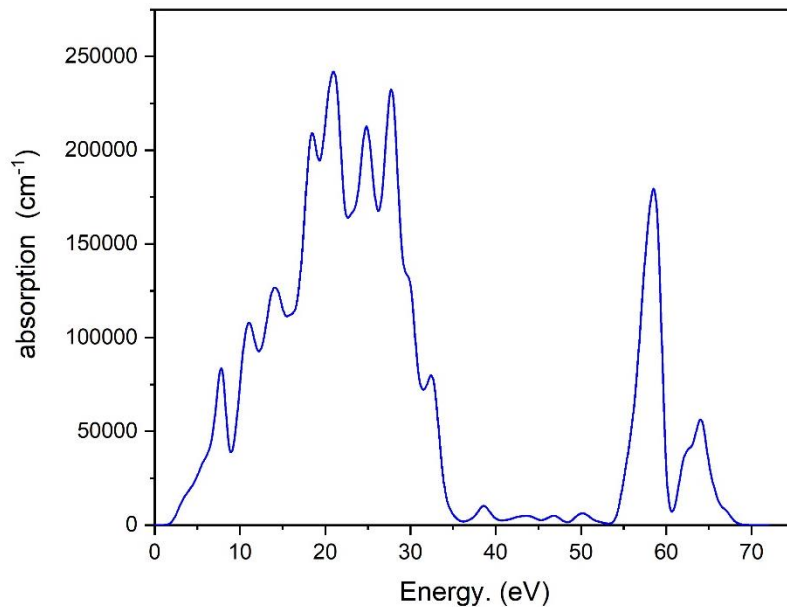
يعرف معامل الامتصاص بأنه مقياس يُستخدم لوصف قدرة المادة على امتصاص الضوء عند طول موجي معين. يعتمد الامتصاص الضوئي على البنية الإلكترونية للمادة وعلى فجوة الطاقة بينها وبين الحالة المثارة. يحدث الامتصاص عندما يتوافق تردد الفوتون الساقط مع طاقة الانتقال الإلكتروني داخل المادة لذلك فإن العلاقة بين فجوة الطاقة E_g و معامل الامتصاص α كالتالي :

$$\alpha = \frac{A[E-E_g]^{1/2}}{hv} \quad (3-III)$$

يمثل معامل الامتصاص دالة في طول الموجة، ويُستخدم للحصول على معلومات حول خصائص الامتصاص للضوء في المواد. يشير الامتصاص الضوئي إلى انتقال الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى حالات غير مشغولة في نطاق التوصيل . ويمكن الحصول على معامل الامتصاص باستخدام العلاقة التالية [15] .

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi(\omega)}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\omega)+|\varepsilon|}{2}} \quad (4-III)$$

يمثل الشكل (8.III) منحنى معامل الامتصاص بدلالة الطاقة . الامتصاص الضوئي للمركب المدروس في مجال طاقة يمتد من 0 إلى 75 إلكترون فولت. يُلاحظ من خلال المنحنى أن الامتصاص يبدأ بالارتفاع التدريجي عند طاقات منخفضة (1.96 eV) ، مما يشير إلى بداية انتقالات إلكترونية بين نطاقي التكافؤ والتوصيل، أي أن قيمة فجوة الطاقة (Band Gap) تقع ضمن هذا المجال .مع زيادة طاقة الفوتونات، يرتفع معامل الامتصاص بشكل حاد، خاصة في المجال من حوالي 10 إلى 30 إلكترون فولت، مما يدل على وجود انتقالات إلكترونية قوية ناجمة عن امتصاص الفوتونات ذات الطاقة العالية. تبلغ القمم الرئيسية للامتصاص ذروتها في هذا المجال، مما يعكس كثافة عالية من الحالات الإلكترونية المساهمة في الانتقالات .بعد هذا المجال، ينخفض معامل الامتصاص نسبيًا ليعاود الارتفاع مرة أخرى بشكل ملحوظ حول 60 eV ، مما قد يُعزى إلى انتقالات إلكترونية داخلية أو إلى إثارة مستويات عميقة في الذرات المكونة للمركب. يشير هذا إلى أن المركب يمتلك قدرة امتصاصية ممتازة في مدى واسع من الطاقات، مما يجعله مناسبًا للتطبيقات في مجال الخلايا الشمسية أو الأجهزة الكهروضوئية التي تتطلب امتصاصًا قويًا للفوتونات ذات الطاقة العالية.

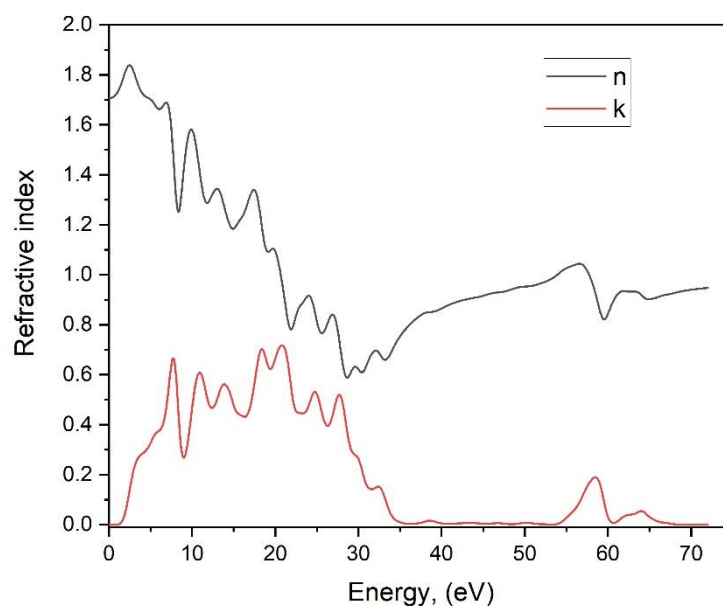


الشكل (8.III): معامل الامتصاص بدلالة الطاقة لمركب $CdLiF_3$.

3.5.III قرينة الانكسار ومعامل الخمود:

يبين الشكل (9.III) أطيف معامل الانكسار $n(\omega)$ و معامل الخمود (معامل الانكسار التخيلي) $K(\omega)$ لمركب المدروس . نلاحظ أن الجزء الحقيقي n يشهد أعلى قيمة له في المجال الطاقوي المنخفض، حيث تبلغ ذروته حوالي 1.83، ثم يبدأ بالانخفاض التدريجي مع تزايد الطاقة، وهو سلوك شائع في معظم المواد العازلة أو شبه الموصلة. من جهة أخرى، يمثل الجزء الخيالي k الامتصاص الضوئي في المادة، ويظهر بوضوح أنه يبدأ بالزيادة من الصفر، ويصل إلى عدة قمم ضمن المجال من 5 eV إلى 30 eV، مما يشير إلى وجود انتقالات إلكترونية قوية في هذا المجال الطاقوي. هذه القمم تعكس وجود حالات إلكترونية تسمح بامتصاص الفوتونات وانتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل. الانخفاض التدريجي لكل من n و k بعد الطاقة 30 eV يشير إلى انخفاض فعالية الامتصاص،

التي تكون شفافة الطاقوي.



وهو ما يتفق مع سلوك المواد نسبياً في هذا المجال

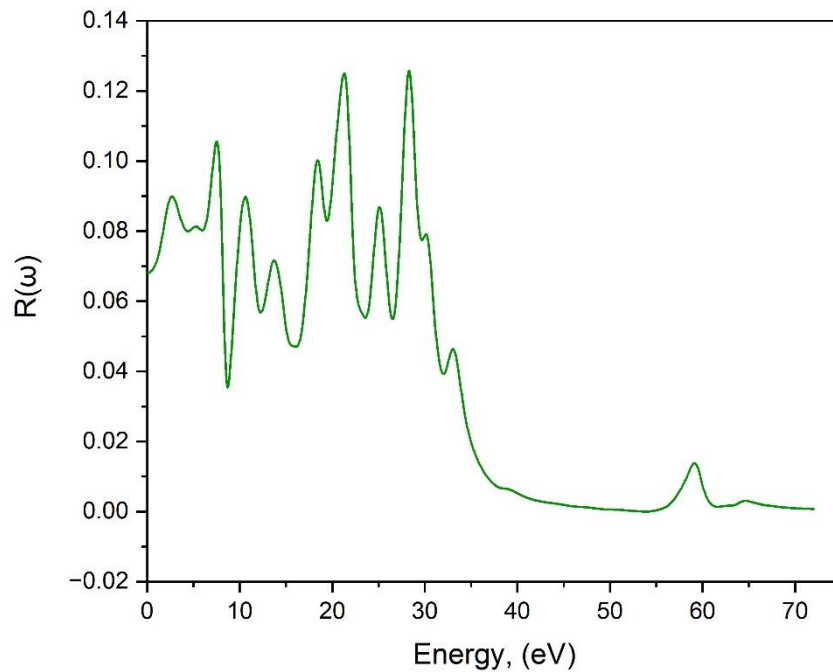
الشكل (9.III): معامل الانكسار ومعامل الخمود لمركب $CdLiF_3$.

4.5.III معامل الانعكاس:

إن الانعكاس عامل مهم للغاية وهو جزء من الطاقة المنعكس في واجهة المادة الصلبة ، إذا افترضنا اتجاه السطح البلوري موازي للمحور الضوئي، فإن الانعكاسية $R(\omega)$ مشتقة مباشرة من فرينسيل [16] .

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \quad (5-III)$$

من الشكل (10.III) نلاحظ أن الانعكاسية تتزايد من قيمة 0.068 عند الطاقة 0 eV إلى مجموعة من القمم 0.09 عند الطاقة 2.7 eV ، 0.1 عند طاقة 7.5 eV ، وقيمة عظمى 0.12 عند الطاقين (21.3 eV و 28.3 eV). مما يدل على تفاعل قوي بين الفوتونات والبنية الإلكترونية للمركب . حيث تصل أعلى قيمة للانعكاسية إلى حوالي 0.13، وهي قيمة منخفضة نسبياً، مما يشير إلى أن المادة ذات شفافية جيدة في معظم أجزاء الطيف، خاصة بعد 40 eV حيث تنخفض الانعكاسية إلى قيم شبه مهملة .



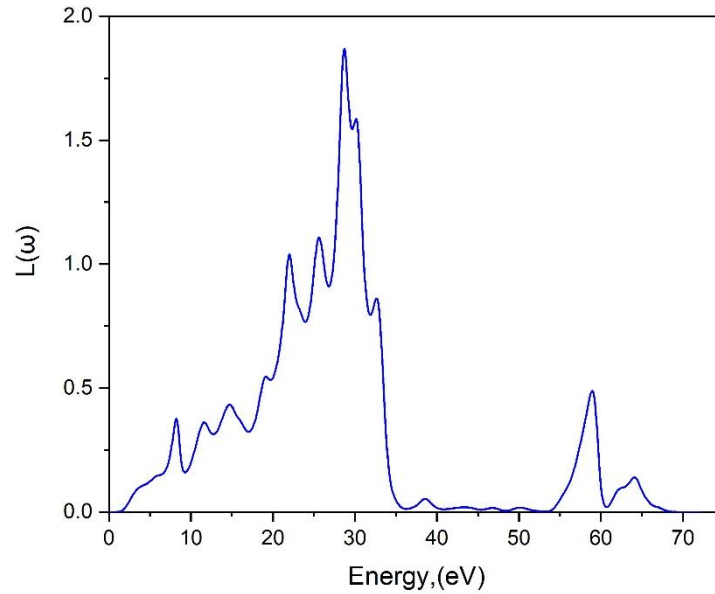
الشكل (10.III) : معامل الانعكاس بدلالة الطاقة لمركب $CdLiF_3$.

5.5.III معامل ضياع الطاقة الإلكترونية:

العبرة الأساسية لضياع الطاقة الإلكترونية $L(\omega)$ تكتب من الشكل التالي [16] :

$$L(\omega) = -\text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (6\text{-III})$$

يبين الشكل (11.III) معامل ضياع الطاقة الإلكترونية بدلالة الطاقة $L(\omega)$. نلاحظ من الشكل أن الذروة التي تظهر عند الطاقة 28.6 eV تمثل خاصية مرتبطة مع تجاوب البلازما (الحركة الاهتزازية الجماعية للإلكترونات التكافؤ) وهي توافق التناقص المفاجئ لطيف الانعكاس.



الشكل (11.III) : معامل ضياع الطاقة الإلكترونية بدلالة الطاقة لمركب CdLiF_3 .

- [1] Tyuterev V.G. et al, Computational Materials Science,38 (2006), p. 350–353.
- [2] Rahman, A., Tahir, M.B Khan, N. Khalid, N.R. Ali, F. Computational Condensed Matter, 33 (2022), p. e00742.
- [3] Gómez-Peralta, J. Bokhimi, X. Materials Chemistry and Physics, 267 (2021), p. 124710.
- [4] Chouit, N. Korba, S.A. Slimani, M. Meradji, H. Ghemid, S. Khenata, R. Physica Scripta, 88 (2013), p.035702.
- [5] Mousa, A. Abu-Jafar, M. Dahliah, D. Shaltaf R. Khalifeh, J. Journal of Electronic Materials, 47 (2018), pp. 641-650.
- [6] Vaitheeswaran, G., Kanchana, V., Kumar, R. S., Cornelius, A. L., Nicol, M. F., Svane, A., Christensen, N. E., & Eriksson, O. (2009). High-pressure structural study of fluoro perovskite CsCdF₃ up to 60 GPa: A combined experimental and theoretical study. arXiv preprint arXiv:0905.3988
- [7] William P. Dumke, Indirect Transitions at the Center of the Brillouin Zone: Application to InSb and a Possible New Effect, Physical Review, Vol. 108, No. 6, pp. 1419–1423, 1957.
- [8] Youb, O. Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie.
- [9] El Hassasna, A. Bechiri, A. Bouarissa, N. Mater. Res. Express 6 (2019) 085915 [10] S. Zerroug, A. Gueddim, N. Bouarissa, J. Comput. Electron. 15 (2016) 473.
- [10] Harrache, Y. Bouarissa, N. Solid State Commun. 295 (2019) 26.
- [11] Algarni, H. Gueddim, A. Bouarissa, N. Khan, A. Ziani, H. Res. Phys. 15 (2019) 102694.
- [12] William P. Dumke, Indirect Transitions at the Center of the Brillouin Zone: Application to InSb and a Possible New Effect, Physical Review, Vol. 108, No. 6, pp. 1419–1423, 1957.
- [13] Khan U.A. et al, Journal of Materials Research and Technology, 20 (2022), p. 3296-3305.
- [14] Wooten, F. Optical Properties of Solids, Academic New York, 1972
- [15] Flórez, M. Recio, J.M. Francisco, E. Blanco, M.A. Martín Pendás, A. Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [16] Djamel, A. (2017). Thèse de doctorat, Physique, Université Farhat Abbas, Sétif.

خاتمة عامة:

في هذا البحث، تم إجراء دراسة شاملة للخصائص البنيوية، الإلكترونية والبصرية لمركب $CdLiF_3$ وذلك باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA-PBE ضمن إطار نظرية دالة الكثافة (DFT)، بالاعتماد على برنامج CASTEP. تمت الاستعانة بعدة نماذج تقريبية في الحسابات، من بينها تقريب التدرج المعمم (GGA) لمعالجة تأثيرات تبادل-الارتباط. أظهرت نتائج المحاكاة توافقاً جيداً مع التوقعات النظرية، مما يبرز فعالية المنهجيات المعتمدة في توصيف الخصائص الفيزيائية للمادة. هذا يعزز من إمكانية الاعتماد على الأساليب الحسابية كبديل موثوق في بعض الحالات عن القياسات التجريبية، خاصة في دراسة المواد الجديدة أو النادرة.

وفيما يلي أهم النتائج النظرية التي تم التوصل إليها من خلال الحسابات:

✓ الخصائص البنيوية:

أظهرت نتائج الدراسة أن القيم المحسوبة لكل من ثابت الشبكة a_0 ، معامل الانضغاطية B، مشتق معامل الانضغاطية B'، كانت متوافقة مع النتائج النظرية المنشورة سابقاً. كما بين تحليل النتائج أن البنية البلورية للمركب مستقرة.

✓ الخصائص الإلكترونية:

من خلال النتائج المتحصلة عليها بينت أن المركب $CdLiF_3$ عبارة عن نصف ناقل، وتتميز بوجود فجوة طاقة غير مباشرة بقيمة طاقة قدرها $E_g = 1.96 \text{ eV}$. كما تم تحليل كثافة الحالات الجزئية والكلية واستنتاج الحالات الإلكترونية المساهمة.

✓ الخصائص الضوئية:

تمت دراسة دالة السماحية $\epsilon(\omega)$ وتحليل أطيف الامتصاص والانتشار ضمن المجال الطاقوي [0 eV إلى 70 eV]، أظهرت النتائج أن عتبة الانتقال الضوئي تبدأ من طاقة 1.96 eV، كما تبين أن الامتصاص الأكبر يحدث في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و يكون محدوداً في نطاق الأشعة المرئية، وكذلك الحد الأقصى للامتصاص وقلة الانعكاسية والضياع الطاقوي في منطقة المجال المرئي. مما يدل على إمكانية استخدام المادة في التطبيقات الضوئية مثل الخلايا الشمسية و العدسات البصرية.

المخلص :

تعالج هذه الدراسة الخواص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية لمركب البيروفسكايت $CdLiF_3$ الموجود في المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ (221)، تم استخدام طريقة الموجات المستوية التي تم تنفيذها في برنامج CASTEP ضمن تقريب التدرج المعمم في الحسابات (GGA) في إطار نظرية دالية الكثافة DFT، تبين أن المركب ذو بنية مستقرة ، وأشارت حسابات بنية النطاق الإلكتروني وكثافة الحالات أن المركب المدروس عبارة عن نصف ناقل مع فجوة نطاق غير مباشرة بقيمة (1.96 eV) ، من خلال دراسة دالة السماحية أظهرت أن المركب يملك خواص ضوئية جيدة (من حيث الامتصاص والانتشار) ، تشير هذه الخصائص إلى أن المركب $CdLiF_3$ إمكانيات واعدة في التطبيقات التي تتطلب امتصاصاً فعالاً في مجال UV ، مثل العدسات البصرية، الكواشف الضوئية، الخلايا الشمسية والطلاءات الواقية من الأشعة فوق البنفسجية .

Summary:

This study deals with the structural, electronic and optical properties of the perovskite compound $CdLiF_3$ in the space group $Pm\bar{3}m$ (221), the plane wave method implemented in the CASTEP program was used within the generalized gradient approximation in calculations (GGA) within the framework of density functional theory DFT, it was found that the compound has a stable structure, electronic band structure calculations and density of states indicated that the studied compound is a half carrier with an indirect band gap of (1. 966 eV). By studying the permittivity function, it was shown that the compound has good optical properties (in terms of absorption and diffusion). These properties indicate that $CdLiF_3$ has promising potential in applications that require efficient absorption in the UV range, such as optical lenses, photodetectors and UV protective coatings.