

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي بسكيكدة

قسم الفيزياء والكيمياء

دراسة نظرية للخصائص الفيزيائية لمركبات بيروفسكية

$CsGeX_3$  ( $X=I_3, Cl_3, Br_3$ ) باستعمال المحاكاة

مذكرة التخرج لنيل شهادة أستاذ التعليم الثانوي

تحت إشراف الأستاذ:

• أم العز فيصل

من إنجاز الطالب:

• جلال محمد

لجنة المناقشة:

الاسم واللقب	الرتبة العلمية	الصفة
نميري وردة	أستاذة محاضرة "أ"	رئيسة
بن رضوان رباب	أستاذة محاضرة "ب"	مناقشة
أم العز فيصل	أستاذ محاضر "أ"	مشرفا

السنة الجامعية 2024-2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## شكر وتقدير

الحمد والشكر لله عزوجل أولا الذي بوأنا هذه الدرجة والذي ويسر لنا الأمر لإنجاز هذا العمل المتواضع والصلاة والسلام على نبينا محمد خاتم الأنبياء والمرسلين وبعد:

أقدم أسى عبارات الشكر والتقدير لكل أساتذة قسم الفيزياء الأفاضل وأخص بالذكر الأستاذ المؤطر الدكتور "أم العز فيصل" الذي تكرم بالإشراف على هذا البحث فحفظه الله ومتعته بالصحة والعافية

كما أتقدم بالشكر للأساتذة أعضاء لجنة المناقشة الأستاذة "نميري وردة" والأستاذة "بن رضوان رباب" على تفضلهم لقبول مناقشة هذا العمل المتواضع وتقييمه.

# إهداء

إلى أمي العزيزة، ووالدي الكريم، وإخوتي وإلى روح أختي الطيبة رحمها الله، إلى جميع أصدقائي الرائعين

وإلى كل من مد لي يد العون وساعدني أثناء دراستي حتى بلوغي هذه المرحلة

أهدي هذا الجهد.

الفهرس

## الفهرس

1..... مقدمة عامة

### الفصل الأول: عموميات حول البيروفسكايت

4..... 1 مقدمة:

5..... 1.1 البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت:

7..... 2.1 أنواع بنية البيروفسكايت

8..... 3.1 تصنيف مركبات البيروفسكايت:

8..... 1.3.1 عائلة الأكاسيد

9..... 2.3.1 عائلة الهالوجينات

9..... 4.1 شروط استقرار بنية البيروفسكايت

10..... 1.4.1 معامل التسامح (t)

11..... 2.4.1 أيونية الروابط:

11..... 5.1 الخواص الفيزيائية والكيميائية للبيروفسكايت وتطبيقاتها:

11..... 1.5.1 نظرية أحزمة الطاقة: (Band Theory of Solids):

12..... 2.5.1 المواد الناقلة:

13..... 3.5.1 المواد العازلة

14..... 4.5.1 مواد شبه ناقلة

15..... 5.5.1 متعدد الخصائص الحديدية

16..... 6.1 البيروفسكايت والخلايا الشمسية:

17..... 7.1 أنصاف النواقل:

17	تعريف أنصاف النواقل	1.7.1
19	أنواع أنصاف النواقل	2.7.1
21	الانتقالات الالكترونية لأنصاف النواقل	3.7.1
23	قائمة مراجع الفصل الأول	
<b>الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة (DFT) وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل (FPLAPW)</b>		
27	2 مقدمة	
28	معادلة شرودينغر للبلورة	1.2
30	تقريب بورن-أوبنهايمر (Born-Oppenheimer Approximation)	2.2
31	تقريب هارترى (Hartree Approximation)	3.2
32	تقريب هارترى-فوك (Hartree-Fock Approximation)	1.3.2
33	نظرية دالية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory - DFT)	4.2
34	الأسس النظرية لنظرية دالة الكثافة:	1.4.2
38	نظرية كوهن-شام	5.2
39	حلول معادلات كوهن شام	1.5.2
41	تقريب كثافة الموضع LDA	6.2
42	تقريب التدرج المعمم (GGA)	7.2
42	تقريب mBJ	8.2
43	طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا	9.2
43	طريقة APW	1.9.2
45	طريقة الأمواج المتزايدة خطيا FP-LAPW	2.9.2

47	..... خوارزمية برنامج WIEN2k	10.2
47	..... مخطط العمل الأساسي:	1.10.2
48	..... البرامج الفرعية ومهامها:	2.10.2
48	..... برامج SCF بالتفصيل:	3.10.2
49	..... ملحوظة تقنية:	4.10.2
49	..... خوارزمية WIEN2k تتكون من ثلاث مراحل أساسية:	5.10.2
50	..... قائمة مراجع الفصل الثاني.	

### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

53	..... مقدمة.	3
54	..... التوزيع الإلكتروني لبنية البيروفسكايت:	1.3
55	..... حساب معامل التسامح t للمركبات الثلاثة:	2.3
56	..... تفاصيل الحساب:	3.3
59	..... الخواص البنيوية.	4.3
60	..... دراسة المركب $CsGeI_3$ .	1.4.3
62	..... دراسة المركب $CsGeBr_3$ .	2.4.3
64	..... دراسة المركب $CsGeCl_3$ .	3.4.3
66	..... الخواص البنيوية.	4.4.3
68	..... الخواص الإلكترونية.	5.3
68	..... منطقة بريلوان:	1.5.3
69	..... بنية عصابات الطاقة الإلكترونية:	2.5.3
69	..... مخططات عصابات الطاقة الإلكترونية.	3.5.3

6.3 حساب الفجوة الطاقوية:..... 73

---

7.3 تحليل خاص بكل مركب:..... 75

قائمة مراجع الفصل الثالث..... 76

خلاصة عامة..... 78

ملخص..... 79

## قائمة الأشكال

4	الشكل (1.I): بيرفسكايت تيتانات الكالسيوم $\text{CaTiO}_3$
5	الشكل (2.I): البنية المثالية للبيروفسكايت $\text{ABX}_3$
5	الشكل (3.I): شبكة أولية لهيكل أكسيد البيروفسكايت $\text{ABO}_3$
6	الشكل (4.I): الجانب التكافئي لهيكل البيروفسكايت
6	الشكل (5.I): بنية البيروفسكايت بطريقتين
7	الشكل (6.I): بنية البيروفسكايت البسيط
7	الشكل (7.I): بنية البيروفسكايت المعقد
11	الشكل (8.I): تأثير تداخل مستويات الطاقة مع بعضها البعض على المادة الصلبة
12	الشكل (9.I): حزم الطاقة في المواد الصلبة
13	الشكل (10.I): حزم الطاقة في المواد العازلة
14	الشكل (11.I): حزم الطاقة في أشباه النواقل
20	الشكل (12.I): أنواع أنصاف النواقل المطعمة
21	الشكل (13.I): الانتقالات الالكترونية المباشرة
22	الشكل (14.I): الانتقالات الالكترونية غير المباشرة
33	الشكل (1.II): مخطط للعملية الدورية لحلول معادلة كوهن شام
46	الشكل (1.III): التمثيل التخطيطي للبيروفسكايت $\text{CsGeX}_3$
52	الشكل (2.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $\text{CsGeI}_3$ بتقريب PBE
52	الشكل (3.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $\text{CsGeI}_3$ بتقريب WC-GGA
53	الشكل (4.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $\text{CsGeI}_3$ بتقريب PBEsol
53	الشكل (5.III): منحنى المقارنة بين التقريبات الثلاثة للمركب $\text{CsGeI}_3$

54	الشكل (6.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $\text{CsGeBr}_3$ بتقريب PBE
54	الشكل (7.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $\text{CsGeBr}_3$ بتقريب PBEsol
55	الشكل (8.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $\text{CsGeBr}_3$ بتقريب WC-GGA
55	الشكل (9.III): منحى المقارنة بين التقريبات الثلاثة للمركب $\text{CsGeBr}_3$
56	الشكل (10.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $\text{CsGeCl}_3$ بتقريب PBE
56	الشكل (11.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $\text{CsGeCl}_3$ بتقريب WC-GGA
57	الشكل (12.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $\text{CsGeCl}_3$ بالتقريب PBEsol
57	الشكل (13.III): منحى المقارنة بين التقريبات الثلاثة للمركب $\text{CsGeCl}_3$
61	الشكل (14.III): منطقة بريلوان
62	الشكل (15.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeI}_3$ بالتقريب mBJ
63	الشكل (16.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeI}_3$ بالتقريب PBE
63	الشكل (17.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeI}_3$ بالتقريب WC-GGA
64	الشكل (18.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeI}_3$ بالتقريب PBEsol
64	الشكل (19.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeBr}_3$ بالتقريب mBJ
65	الشكل (20.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeBr}_3$ بالتقريب PBE
65	الشكل (21.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeBr}_3$ بالتقريب WC-GGA
66	الشكل (22.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeBr}_3$ بالتقريب PBEsol
66	الشكل (23.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeCl}_3$ بالتقريب mBJ
67	الشكل (24.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeCl}_3$ بالتقريب PBE
67	الشكل (25.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeCl}_3$ بالتقريب WC-GGA
68	الشكل (26.III): عصابات الطاقة للمركب $\text{CsGeCl}_3$ بالتقريب PBEsol

## قائمة الجداول

10	الجدول (1.I): تطور البنية البلورية وفق معامل التسامح
15	الجدول (2.I): بعض مركبات البيروفسكايت والتطبيقات الممكنة لها
18	الجدول (3.I): بعض أنصاف النواقل الأحادية والمركبة
39	الجدول (1.II): البرامج الفرعية لبرنامج WIEN2K
40	الجدول (2.II): برامج SCF لبرنامج WIEN2K
47	الجدول (1.III): أنصاف أقطار أنوية المركبات الثلاثة
48	الجدول (2.III): قيم معامل التسامح للمركبات الثلاثة
49	الجدول (3.III): قيم $R_{MT}$ لكل مكون بمختلف التقريبات
59	الجدول (4.III): قيم الخصائص الفيزيائية للمركبات الثلاثة
69	الجدول (5.III): قيم الطاقة والفجوة الطاقوية للمركبات الثلاثة باستخدام التقريبات

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

تُعد فيزياء المواد المكثفة والمواد الصلبة من أبرز التخصصات العلمية التي تلعب دورًا محوريًا في تطوير التطبيقات الاقتصادية والطاقوية، إذ تهتم بدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد وتصنيفها حسب طبيعتها كمواد أو عوازل، أو أشباه نواقل، وتقييم مدى ملاءمتها للاستخدام في مختلف التقنيات الطاقوية، خاصة في مجال الطاقات المتجددة. وتُمثل هذه المواد محور اهتمام واسع للباحثين سواء في المجال النظري أو التجريبي، حيث شهدت العقود الأخيرة تركيزًا متزايدًا على تطوير مواد صلبة مبتكرة تجمع بين الأداء العالي وتكلفة الإنتاج المنخفضة. وتُعد الطاقة الضوئية إحدى أبرز مصادر الطاقة المتجددة المعتمدة حاليًا، نظرًا لوفرتها واستمراريتها، وقد أتاح هذا النوع من الطاقة إمكانية تحويل ضوء الشمس مباشرة إلى طاقة كهربائية عبر الخلايا الشمسية، التي تعتمد على مواد شبه ناقلة مثل السيليكون والكادميوم، لما لها من خصائص إلكترونية متميزة تسمح بتحقيق كفاءة عالية في عملية التحويل. وتتطلب المواد المستخدمة في تصنيع هذه الخلايا معايير صارمة تشمل الكفاءة، والثبات البنيوي والإلكتروني، وانخفاض التكلفة، فضلًا عن مقاومة الظروف البيئية كالضغط والحرارة، مع الأخذ بعين الاعتبار الجوانب البيئية مثل قابلية إعادة التدوير وتأثير المادة على المحيط الحيوي. وتُعد أشباه النواقل من المواد التي حظيت باهتمام علمي متزايد بفضل فجوتها الطاقوية المناسبة للتطبيقات الكهروضوئية، خاصة تلك التي تتبلور وفق بنية البيروفسكايت، وهي بنية بلورية مميزة تُستخدم بكفاءة في الأجهزة الإلكترونية الحديثة وأنظمة التحويل الطاقوي، وتاريخيًا يرجع أول استخدام لمصطلح "بيروفسكايت" إلى سنة 1838 من طرف العالم الألماني غوستاف روز (Gustav Rose)، أستاذ علم المعادن بجامعة برلين، الذي أسهم بشكل كبير في تأسيس علم المعادن من خلال أبحاثه الرائدة في البنيات البلورية والجيولوجية للمواد.

ان العمل المنجز في هذه المذكرة يتمثل في حساب الخصائص البنيوية والالكترونية لمركبات بيروفسكية  $CsGeBr_3$

.  $CsGeCl_3$  و  $CsGeI_3$

ولتحقيق هذا العمل تناولنا مايلي:

**الفصل الأول:** تطرقنا إلى التعريف بالبيروفسكايت والبنية البلورية وأنواعها ثم تصنيف مركبات البيروفسكايت وشروط استقرار بنيته التي تعتمد على عاملين هما: عامل التسامح وأيونية الروابط ثم إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية

للبيروفسكايت وتطبيقاتها وفي الأخير تطرقنا إلى مجال الخلايا الشمسية الذي يمكن تحسينه والحصول على أفضل النتائج منه باستخدام البيروفسكايت.

**الفصل الثاني:** يُعنى الفصل الثاني بدراسة نظرية للنظام البلوري من خلال معادلة شرودينغر حيث تم التطرق إلى أهم التقريبات المعتمدة لتبسيط حل هذه المعادلة، مثل تقريب بورن-أوبنهايمر، وتقريب هارترى، وهارترى-فوك. كما تم التوسع في شرح نظرية دالية الكثافة (DFT)، بما في ذلك تقريب توماس-فيرى، ونظريتي هوهنبرغ-كوهن، اللتين تمثلان الأساس النظري لدالة الكثافة، بالإضافة إلى نظرية كوهن-شام ومعادلتها. كذلك تناولنا تقريبي كثافة الموضع (LDA) والتدرج المعمم (GGA) و الكمون المعدل لبريك وجونسون (mBJ). وأخيراً تم تقديم شرح مفصل لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) مع استعراض برنامج Wien2k وخصائصه الحسابية وخوارزميته المعتمدة في النمذجة الإلكترونية للمواد.

**الفصل الثالث:** في هذا الفصل قمنا بحساب الخواص البنيوية للمركبات الثلاثة باستخدام مختلف التقريبات

(WC-GGA ; PBEsol ; PBE)، والذي أتاح لنا حساب ثابت الشبكة، ومعامل الانضغاطية B، إضافة إلى المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية Bp بعد ذلك، تم التطرق إلى دراسة السلوك الإلكتروني لكل مركب، حيث حدد نوع وقيمة الفجوة الطاقوية من خلال دراسة منحنيات عصابات الطاقة.

**الفصل الأول:**

**عموميات حول البيروفسكايت**

## 1 مقدمة:

في عام 1839، اكتشف الجيولوجي غوستاف روز معدن البيروفسكايت في جبال الأورال الروسية، وسُمي المعدن تيمناً بعالم المعادن الروسي ليف أليكسييفيتش فون بيروفسكي. كان هذا المعدن، تيتانات الكالسيوم ( $\text{CaTiO}_3$ )، يُعتبر ذا قيمة عالية نظراً لهيكله المكعب البسيط [1]. لاحقاً، أصبح مصطلح "أكسيد البيروفسكايت" يُستخدم للإشارة إلى مجموعة من المركبات التي تتبع الصيغة العامة  $\text{ABX}_3$ ، حيث A هو الكاتيون الأكبر حجماً، و B هو الكاتيون الأصغر حجماً، و X هو الأنيون الذي غالباً ما يكون أكسيداً، ولكنه قد يكون أيضاً فلورايداً، كلورايداً، بروميداً، يوديداً، كبريتيداً أو هيدريداً.

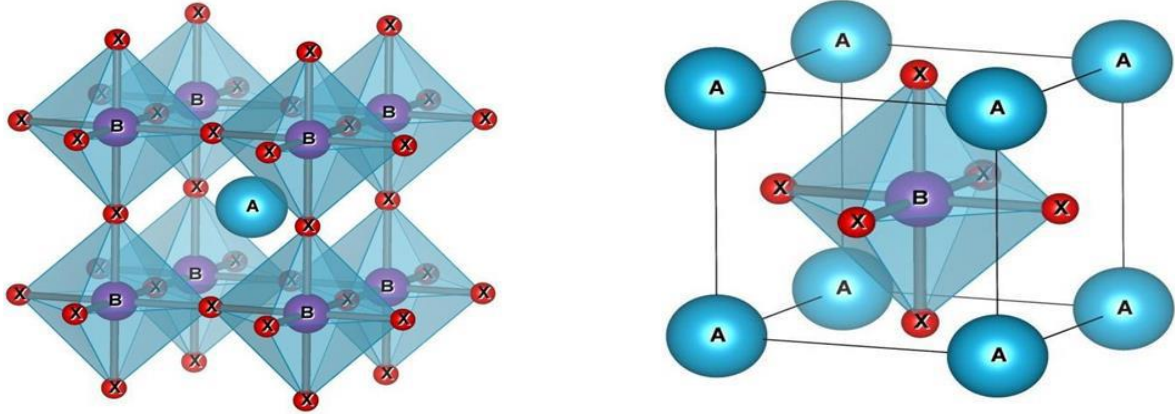
مع تقدم الأبحاث، تم توسيع نطاق عائلة البيروفسكايت لتشمل هياكل أخرى، مثل البيروفسكايت العضوي (أو الهجين) [2.3] مما يعكس تنوع هذه البنية البلورية. تتميز بنية البيروفسكايت بانتشارها الواسع وخصائصها المثيرة للاهتمام، مما يجعلها محط اهتمام في العديد من التطبيقات العلمية والصناعية.



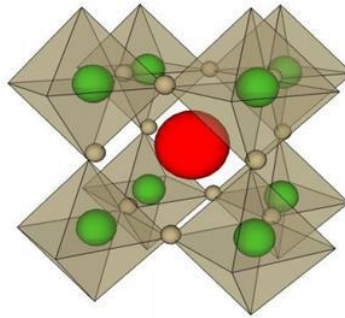
الشكل (1.1): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم  $\text{CaTiO}_3$

## 1.1 البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت:

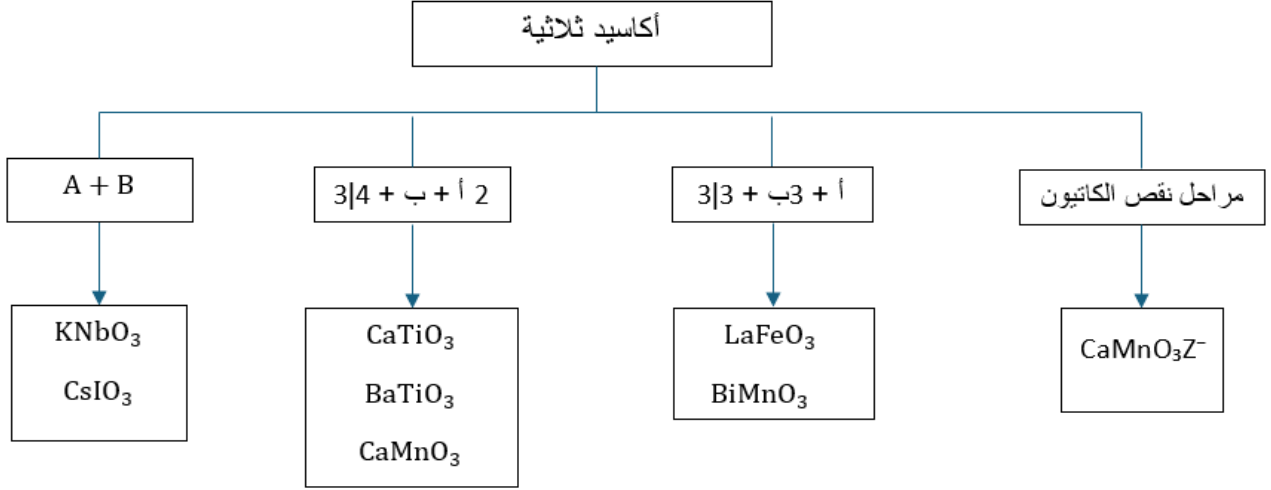
تتميز بنية البيروفسكايت المثالية بأنها مكعب بسيط، حيث تنتمي إلى المجموعة الفضائية  $Pm-3m$  (الرقم 221). تُوصف هذه البنية بشبكة ثلاثية الأبعاد من أوكتايدرات متصلة عبر روابط بين ذرات الأنيون  $X$ ، مما يساهم في استقرار الهيكل كما هو موضح في الشكل (2.1):

الشكل (2.1): يمثل البنية المثالية للبيروفسكايت  $ABX_3$ 

والتي تشكل شبكة من ثماني الوجوه ( $BX_6$ ) تتميز ببنية البيروفسكايت بوجود مزيج من الكاتيونات الكبيرة  $A$  (مثل القلويات، أو التربة النادرة) والكاتيونات الأصغر  $B$  مثل المعادن الانتقالية. تتوزع هذه الكاتيونات في مواقع محددة داخل الشبكة البلورية حيث الكاتيون  $A$  يقع في وسط التجويف الذي يتكون من ثماني أوكتايدرات أكسيد والكاتيون  $B$  يقع في وسط كل أوكتايد الأكسيد. اعتمادًا على الاتجاه  $[100]$ ، يحدث تناوب بين طبقات  $AO$  و  $BO_2$ ، مما يساهم في استقرار الهيكل البلوري. هذه البنية توفر مرونة كبيرة في إدخال مجموعة واسعة من العناصر الكيميائية، مما يسمح بتشكيل مركبات متنوعة ضمن هذا الهيكل [4].

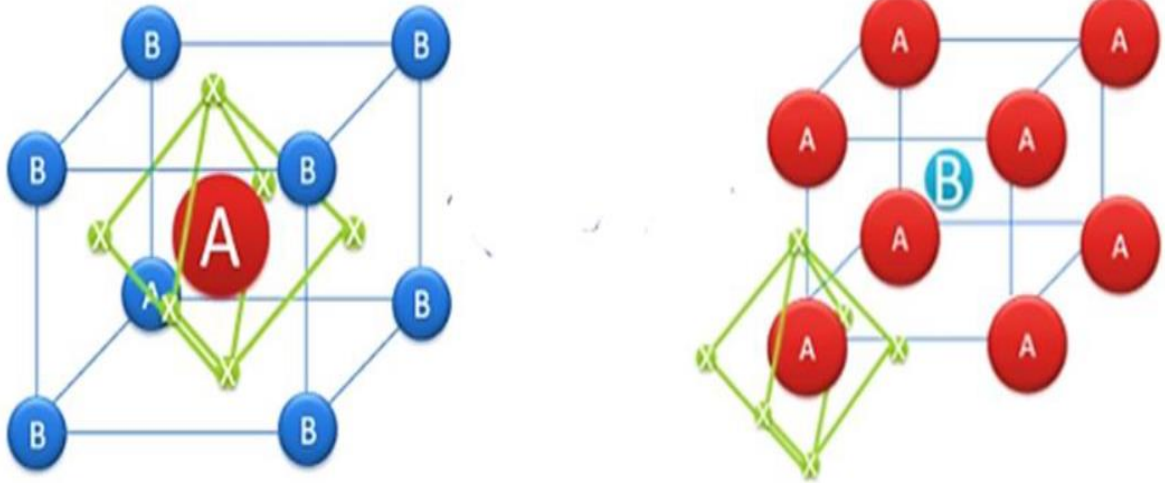
الشكل (3.1): شبكة أولية لهيكل أكسيد البيروفسكايت  $ABO_3$

تُظهر أنظمة البيروفسكايت تنوعًا كبيرًا في التراكيب البلورية، حيث يمكن أن تحتوي على مجموعات مختلفة من الكاتيونات مثل  $A^+$  و  $B^{5+}$ ،  $A^{2+}$ ،  $B^{4+}$ ،  $A^{3+}$  و  $B^{3+}$ ، بالإضافة إلى العديد من تركيبات العيوب في نظام  $ABX_3$ . لضمان الحياد الكهربائي، يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ للكاتيونات  $A$  و  $B$  مساويًا لـ  $6+$ . يُظهر الشكل (4.1) الهيكل التنظيمي مع أمثلة توضح هذا المفهوم [5].



الشكل (4.1): الجانب التكافئي لهيكل البيروفسكايت [5]

يشير مصطلح "أكسيد البيروفسكايت" إلى مجموعة واسعة من الأكاسيد المختلطة التي يعبر عنها تقليديًا بالصيغة الكيميائية  $ABO_3$  تتميز هذه الأكاسيد بتركيب بلوري يتضمن كاتيونات  $A$  كبيرة الحجم برقم تنسيق 12 مثل  $Ba^{2+}$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$ ،  $Na^+$ ،  $K^+$  في مواقع الزوايا المكعبة، وكاتيونات  $B$  أصغر حجمًا برقم تنسيق [6] مثل  $Ti^{4+}$ ،  $Sn^{4+}$ ،  $Zr^{4+}$ ،  $Nb^{5+}$  في مركز المكعب، وأنيونات الأكسجين  $O^{2-}$  في وسط الأوجه المكعبة 6. يتم تمثيل هذه البنية بواسطة المجموعة الفضائية  $Pm-3m$  (الرقم 221)، حيث يشغل الكاتيون  $A$  الموضع  $(0, 0, 0)$ ، والكاتيون  $B$  الموضع  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ، وأنيونات الأكسجين في المواقع  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ،  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ، و  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  [7]. تُظهر هذه البنية تكاملاً بين التوزيع المكاني للكاتيونات والأنيونات، مما يسهم في استقرار الهيكل البلوري وتنوع الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد.

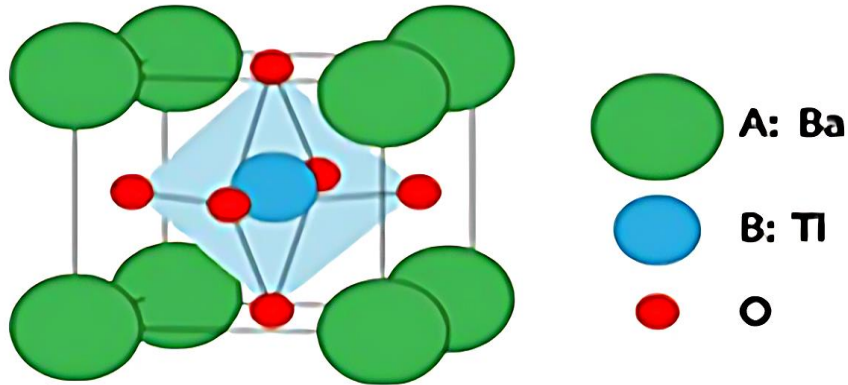


الشكل (5.I): بنية البيروفسكايت بطريقتين (A) و (B) [8]

## 2.1 أنواع بنية البيروفسكايت

يتم تصنيف بنية البيروفسكايت اعتمادًا على أنواع الذرات التي تشغل الموقعين A و B، وبالتالي فإن هذه الفئة تنقسم إلى فئتين: أ\_ بنية بسيطة: في هذه الحالة، تشغل الكاتيونات A و B نوعًا واحدًا من الذرات، مما يؤدي إلى تشكيل البيروفسكايت البسيط.

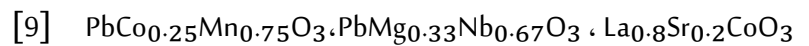
مثل:  $\text{BaTiO}_3$  و  $\text{BaMnO}_3$  و  $\text{PbTiO}_3$ .

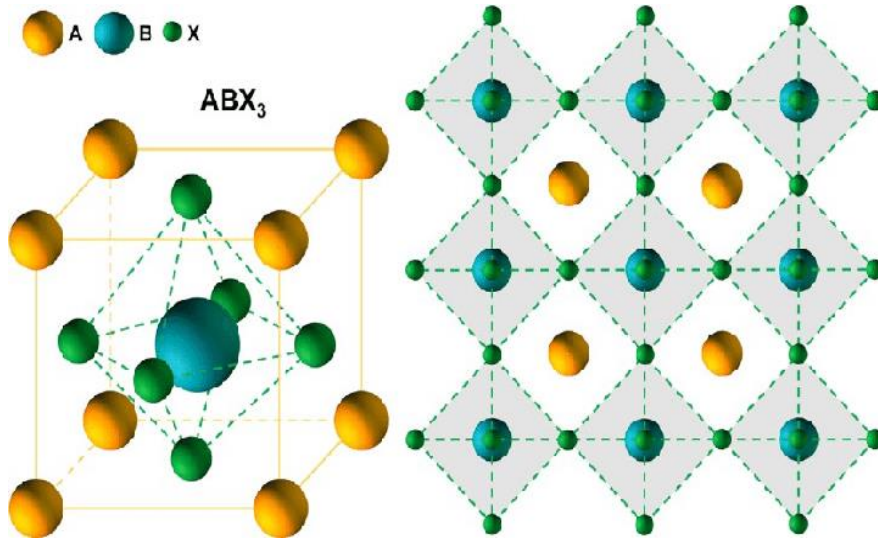


الشكل (6.I): بنية البيروفسكايت البسيط

ب\_ بنية معقدة:

في هذا النوع من التركيبة البنيوية، تشغل الكاتيونات نوعين من الذرات يشكلان بيروفسكايت معقد، مثل المركبات:





الشكل (7.I): بنية البيروفسكايت المعقد

## 3.1 تصنيف مركبات البيروفسكايت:

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

## 1.3.1 عائلة الأكاسيد

تشتمل عائلة البيروفسكايت على مجموعة واسعة من الأكاسيد المختلفة التي تتبع الصيغة الكيميائية العامة  $ABO_3$ ، حيث يمثل العنصر A كاتيوناً كبير الحجم، وB كاتيوناً أصغر، وO هو أنيون الأكسجين. من أجل تحقيق بنية أكسيد البيروفسكايت، يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ للكاتيونات A وB مساوياً لـ 6+، لتعويض التكافؤ الثابت للأكسجين (-6)، مما يضمن حياد الشحنة الكلية للمركب. تختلف حالات التكافؤ للكاتيونات A وB من مركب بيروفسكايت إلى آخر، مما يؤدي إلى تنوع الخصائص والوظائف لهذه المواد [10].

## 2.3.1 عائلة الهالوجينات

الهالوجينات هي مجموعة من العناصر الكيميائية التي تنتمي إلى المجموعة 17 (المجموعة السابعة عشر) في الجدول الدوري، وتضم: الفلور (F)، الكلور (Cl)، البروم (Br)، اليود (I)، الأستاتين (At)، والتينيسين (Ts). تتميز هذه العناصر بامتلاكها سبعة إلكترونات في غلافها الخارجي، مما يجعلها تميل إلى اكتساب إلكترون واحد لتكوين أيونات سالبة الشحنة (-1) وتشكيل مركبات تعرف بالهاليدات عند اتحادها مع المعادن [11].

حتى عام 2005، كان مصطلح "البيروفسكايت" يُستخدم بشكل عام للإشارة إلى أكاسيد معدنية ذات هياكل بلورية من نوع البيروفسكايت، والتي كانت تُصنف غالبًا كمواد عازلة كهربائيًا أو كهروضغطية [12]. ومع ذلك، في السنوات الأخيرة، ظهرت اهتمام متزايد بتطبيقات هذه المواد في مجالات أخرى، مثل الأجهزة الكهروضوئية، نظرًا لخواصها الفريدة التي تجمع بين الاستقطاب الذاتي والقدرة على امتصاص الضوء. تختلف بيروفسكايت الهالوجينات عن بيروفسكايت الأكاسيد في أن أيونات الهالوجين (X) تحل محل أيونات الأكسيد (O) في الصيغة الكيميائية العامة  $ABX_3$ ، حيث:

• A: كاتيون أحادي التكافؤ مثل  $(Cs^+، CH_3NH_3^+، NH_2CHNH_2^+)$

• B: كاتيون معدن ثنائي التكافؤ مثل  $(Pb^{2+}، Sn^{2+})$

• X: أيون الهالوجين مثل  $(Cl^-، Br^-، I^-)$

اعتمادًا على العنصر الذي يشغل الموقع A، يمكن تصنيف بيروفسكايت الهالوجين إلى نوعين رئيسيين:

1. بيروفسكايت الهالوجين غير العضوي: حيث يكون الكاتيون A معدنًا غير عضوي، مثل Cs.

2. بيروفسكايت الهالوجين المهجن العضوي: حيث يتم استبدال الكاتيون A غير العضوي بجزئ عضوي، مثل  $CH_3NH_3^+$

أو  $NH_2CHNH_2^+$ ، مما يؤدي إلى تشكيل هيكل هجين يجمع بين الخصائص العضوية وغير العضوية [13].

## 4.1 شروط استقرار بنية البيروفسكايت

يعتمد استقرار بنية البيروفسكايت أساسًا على عاملين هما:

عامل التسامح (t) وأيونية الروابط الأيونية الموجبة.

1.4.1 معامل التسامح (t)

وهو عبارة عن مقدار بعدي يتعلق بالخلية يرمز له بالرمز  $t$  حيث تم تعريفه من طرف العالم Goldschmidt في عام 1927 [14]. يُعدُّ معامل التسامح (t) من المؤشرات الهندسية الأساسية في دراسة استقرار البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت. يُستخدم هذا العامل لتقييم مدى التشوه الذي قد يصيب الشبكة البلورية، حيث يعتمد بشكل رئيسي على أنصاف أقطار الأيونات المكونة للمركب. نظرًا لأن حجم الكاتيونات A و B يلعب دورًا حاسمًا في تحديد استقرار الشبكة البلورية، فإن تحليل هذا العامل يُعتبر أداة فعالة للتنبؤ بوجود التشوهات البنيوية المحتملة، ويتم تحديد عامل التسامح بواسطة العلاقة:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

t : معامل التسامح

$R_A$  : قيمة أنصاف الأقطار الأيونية للكاتيونات A

$R_B$  : قيمة انصاف الأقطار الأيونية للكاتيونات B

$R_X$  : قيمة الأشعة الأيونية لأنيون الأكسجين

يُعتبر عامل التسامح (t) مؤشرًا هندسيًا مهمًا يصف درجة الانحراف عن البنية البلورية المثالية للبيروفسكايت. تُعتبر البنية البلورية مستقرة في نطاق القيم  $0.75 < t < 1.06$ ، حيث تكون البنية مكعبة مثالية عندما  $t = 1$  عند الابتعاد عن هذه القيمة، قد تتعرض البنية لتشوهات مختلفة. على سبيل المثال، إذا كان معامل التسامح في نطاق  $0.75 < t < 0.96$ ، فإن التشوه يكون تقويميًا، بينما في نطاق  $0.99 < t < 1.06$ ، تكون البنية مكعبة. لذلك، يمكن تمييز العديد من الحالات وفقًا لقيمة معامل التسامح كما هو موضح في الجدول (1.I) [15]

الجدول (1.I): تطور البنية البلورية وفق معامل التسامح [16]

$t < 1,06$	$0.75 < t < 1,06$			$0.75 < t$
	<i>Pérovskite</i>			
Ilménite	$0.75 < t < 1,06$ Distorsion Orthorhombique $LaMnO_3$	$0.75 < t < 1,06$ Distorsion Rhombodrique $(KNbTiO_3)$	$0.75 < t < 1,06$ Cubique $(BaZrO_3)$	Hexagonal $(BaTiO_3)$

## 2.4.1 أيونية الروابط:

تُعد الأيونية في الروابط بين الأيونات الموجبة (الكاتيونات) والأيونات السالبة (الأنيونات) من العوامل الحاسمة في تحديد استقرار مركبات البيروفسكايت، مثل المركب  $ABO_3$  [17]. تساهم الطبيعة الأيونية لهذه الروابط في تعزيز التباين في الكهروسلبية بين الأيونات، مما يؤدي إلى زيادة الاستقرار الحراري للمركب. كلما كانت الروابط الأيونية أكثر وضوحًا، زاد الاستقرار الحراري للمركب. ويمكن حساب أيونية الروابط بالعلاقة التالية:

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

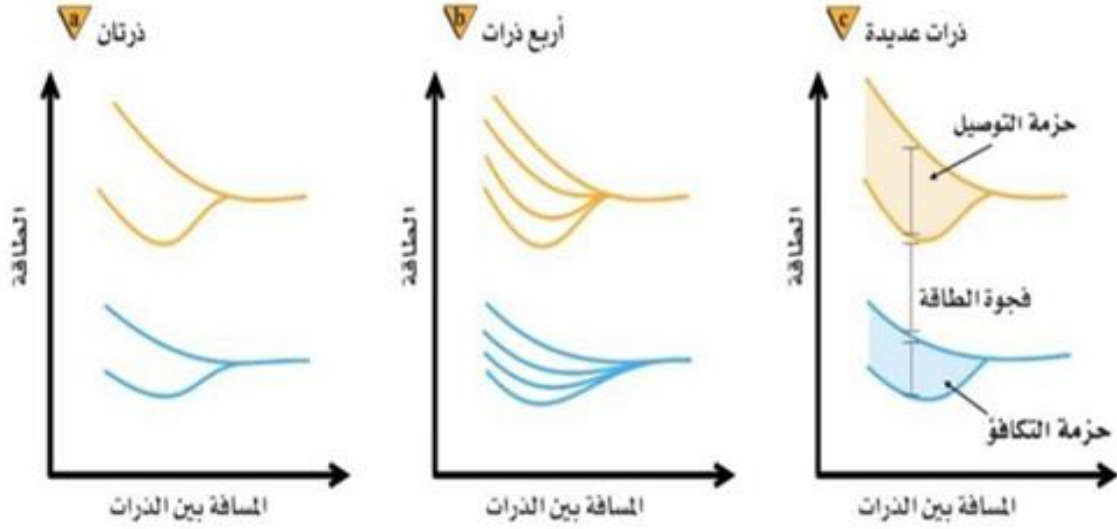
حيث  $X_{A-X}$  و  $X_{B-X}$  الاختلافات في الكهروسلبية بين الكاتيونات A و B والأنيون X المجاور لهما. هيكل البيروفسكايت يكون أكثر استقراراً عندما يكون للروابط المبينة طابع أيوني قوي [10].

## 5.1 الخواص الفيزيائية والكيميائية للبيروفسكايت وتطبيقاتها:

## 1.5.1 نظرية أحزمة الطاقة: (Band Theory of Solids):

تُعرف حُزَم الطاقة بأنها مجموعات ضخمة من مستويات الطاقة التي يمكن للإلكترونات شغلها ضمن البنية البلورية للمواد الصلبة. ففي الذرة المنفردة، تتوزع الإلكترونات ضمن مستويات طاقة محددة وثابتة. إلا أن تواجد عدد كبير من الذرات المرتبطة في البنية البلورية يؤدي إلى تداخل هذه المستويات، مما ينتج عنه تكوّن نطاقات طاقة متصلة تُعرف بحُزَم الطاقة أو شرائط الطاقة. تتوزع مستويات الطاقة ضمن هذه الحُزَم بشكل مترابط، بحيث تُشكل كل حزمة مجموعة من المستويات المتقاربة جداً، ويُعبّر عن الفرق بين مستويين متجاورين منها بفاصل طاقة يُرمز له بـ  $\Delta E$ . ورغم أن هذه الحُزَم تتكون من مستويات طاقة فردية، إلا أنها تبدو متصلة بسبب صِغَر الفروق بينها. من بين أهم هذه الحُزَم في المواد الصلبة، حزمة التكافؤ (Valence Band)، التي تكون عادة ممتلئة بالإلكترونات، وحزمة التوصيل (Conduction Band)، التي تمثل مستويات الطاقة الأعلى والتي يمكن أن تنتقل إليها الإلكترونات عند اكتسابها طاقة كافية. ويفصل بين هاتين الحُزمتين نطاق طاقٍ خالٍ من المستويات المسموح بها، يُعرف بمنطقة الحظر أو "الحزمة الممنوعة" (Forbidden Band) وتُعد هذه المنطقة عائقاً أساسياً أمام انتقال الإلكترونات، إذ لا يمكنها التواجد ضمنها. يُستخدم مفهوم الفجوة الطاقية بين حُزمتي التكافؤ والتوصيل (Band Gap) في تفسير الخصائص الكهربائية للمواد

الصلبة، حيث يُمثل هذا الفرق الطاقى عاملاً محورياً في تصنيف المواد إلى عوازل (Insulators)، أنصاف نواقل (Semi-conducteurs)، نواقل (Conducteurs)، وذلك بناءً على قدرة الإلكترونات على الانتقال من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل [18].



الشكل (8.I): تأثير تداخل مستويات الطاقة مع بعضها البعض على المادة الصلبة

### 2.5.1 المواد الناقلة:

تُعرف المواد الناقلة بأنها تلك القادرة على تمرير التيار الكهربائي بكفاءة عالية، ويُعزى ذلك إلى بنيتها الذرية التي تسهل حركة الإلكترونات. وتُعد المعادن النقية، مثل النحاس والفضة والذهب، من أفضل الموصلات الكهربائية، وذلك لكونها مكونة من ذرات تحتوي على إلكترون تكافؤ واحد ضعيف الارتباط بالنواة. هذا الارتباط الضعيف يسمح بتحرر إلكترونات التكافؤ بسهولة، مما يؤدي إلى تكوين ما يُعرف بالإلكترونات الحرة.

تنتشر هذه الإلكترونات الحرة ضمن البنية البلورية للمادة وتتحرك بتوجيه من المجال الكهربائي، ما يؤدي إلى توليد تيار كهربائي منتظم. ومن منظور ميكانيكا الكم، فإن في المواد الناقلة تتداخل حزمة التكافؤ (Valence Band) مع حزمة التوصيل (Conduction Band)، مما يؤدي إلى غياب الفجوة الطاقية المحظورة (Forbidden Band)، هذا التداخل يُتيح انتقال الإلكترونات بحرية دون الحاجة إلى طاقة إضافية، وهو ما يفسر الكفاءة العالية للموصلية الكهربائية في هذه المواد، كما هو موضح في الشكل

(9.I):



الشكل (9.I): حزم الطاقة في المواد الصلبة

### 3.5.1 المواد العازلة

تُعرف المواد العازلة بأنها تلك التي لا تسمح بمرور التيار الكهربائي تحت الظروف الاعتيادية. وتتميز هذه المواد بتركيبها الجزيئي المعقد، إذ تتكوّن غالبًا من مركّبات تضم أكثر من عنصر. على خلاف المواد الناقلة، تكون إلكترونات التكافؤ في العوازل مرتبطة بشدة مع أنوية الذرات، مما يحدّد بدرجة كبيرة من قدرتها على التحرر، وينتج عنه ندرة الإلكترونات الحرة القادرة على الحركة داخل المادة.

ومن منظور البنية الإلكترونية، تمتاز المواد العازلة بوجود فجوة طاقة واسعة بين حزمة التكافؤ (Valence Band) وحزمة التوصيل (Conduction Band)، حيث تبلغ هذه الفجوة عادة حوالي 15(eV)، ما يمنع انتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل في ظل الظروف العادية. ونتيجة لذلك، تظل حزمة التوصيل فارغة، مما يُفسر العدم العملي للتوصيل الكهربائي في المواد العازلة، كما هو موضح في الشكل (10.I):



الشكل (10.I): حزم الطاقة في المواد العازلة

#### 4.5.1 مواد شبه ناقلة

تُعد أشباه النواقل فئة مميزة من المواد تمتلك خصائص فيزيائية تقع في موقع وسيط بين المعادن (المواد الناقلة) والعوازل. وقد بدأ الاهتمام العلمي بهذه المواد مع مطلع القرن التاسع عشر، لما أبدته من سلوك كهربائي فريد. في أشباه النواقل، يظهر نوعان من آليات التوصيل الكهربائي: التوصيل الإلكتروني، الناتج عن حركة الإلكترونات، والتوصيل عبر الثقوب (Hole Conduction)، الذي ينتج عن حركة ما يشبه الشحنات الموجبة نتيجة غياب الإلكترونات.

تتميز أشباه الموصلات بقدرتها على السماح بحركة الإلكترونات بحرية أكبر مما هو عليه في العوازل، ولكن بدرجة أقل مقارنة بالمواد الموصلة. وتقع المقاومة الكهربائية النوعية لهذه المواد بين قيم المقاومة الخاصة بالموصلات والعوازل، ما يجعلها ذات كفاءة معتدلة في التوصيل الكهربائي.

ومن حيث البنية الطاقية، تمتلك أشباه الموصلات فجوة طاقة (Band Gap) محدودة نسبياً، تتراوح عادة في حدود  $1 \text{ eV}$  بين حزمة التكافؤ (Valence Band) وحزمة التوصيل (Conduction Band) [19]، مما يتيح للإلكترونات الانتقال بين الحزمتين عند

توفر طاقة حرارية أو ضوئية مناسبة، ويُفسّر قابليتها للتوصيل تحت ظروف معينة، كما هو موضح في الشكل (11.I):



الشكل (11.1): يوضح حزم الطاقة في أشباه النواقل

### 5.5.1 متعدد الخصائص الحديدية

تُصنَّف المواد متعددة الخصائص الحديدية ضمن فئة خاصة من المواد متعددة الوظائف، حيث تتميز بامتلاكها خصائص فيرومغناطيسية وكهروحيديية في آنٍ واحد، ومن أبرز الأمثلة على هذه المواد مركبا  $\text{BiFeO}_3$  و  $\text{PbTiO}_3$ . وقد حظيت هذه المواد باهتمام بحثي واسع في السنوات الأخيرة، نظرًا لإمكاناتها التطبيقية الواسعة في مجالات متنوعة، مثل الأجهزة الإلكترونية، وحدات تخزين البيانات، أجهزة الاستشعار، محولات الطاقة، والمحركات. تعود خاصية تعدد الوظائف في هذه المواد إلى التفاعل المتبادل بين الاستقطاب الكهربائي والمجال المغناطيسي [20]، وهو ما يؤدي إلى نشوء ظاهرة تُعرف بالتأثير الكهرومغناطيسي. هذا التداخل الفريد بين الاستقطاب والمغنطة يُتيح إمكانية التحكم في الخصائص المغناطيسية من خلال تطبيق مجال كهربائي والعكس، مما يُعد أساسًا لتطوير تقنيات جديدة في مجال المواد الذكية والمتقدمة، والجدول التالي يوضح بعض تطبيقات مواد البيروفسكايت والتطبيقات الممكنة لها:

الجدول (2.1): بعض مركبات البيروفسكايت والتطبيقات الممكنة لها

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

### 6.1 البيروفسكايت والخلايا الشمسية:

يُعد البيروفسكايت من المواد البلورية الواعدة في مجال تحويل الطاقة الشمسية، وقد اكتسب أهمية متزايدة في السنوات الأخيرة نتيجة لخواصه الفيزيائية والإلكترونية الفريدة التي تتيح استخدامه كمادة فعالة في تصنيع الخلايا الشمسية من النوع A. تتميز مواد البيروفسكايت مثل ميثيل أمونيوم يوديد الرصاص ( $CH_3NH_3PbI_3$ )، بقدرتها العالية على امتصاص الضوء في مدى واسع من الطيف الشمسي، إضافة إلى امتلاكها فجوة طاقة مثالية تبلغ نحو 1.5(eV)، وهو ما يجعلها مناسبة تمامًا لتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية بكفاءة عالية. كما تُظهر هذه المواد خصائص ممتازة من حيث طول عمر حاملات الشحنة وسرعة حركتها، مما يسهم في تقليل الفاقد وتحسين أداء الخلية الشمسية.

لقد شهد مجال الخلايا الشمسية المعتمدة على البيروفسكايت تطورًا سريعًا، حيث ارتفعت كفاءتها من أقل من 4% عند اكتشافها لأول مرة في عام 2009 إلى ما يزيد عن 25% في المختبرات بحلول عام 2023، وهو ما يضعها في منافسة مباشرة مع خلايا السيليكون التقليدية، بل ويتجاوزها في بعض التركيبات المزدوجة التي تجمع بين البيروفسكايت والسيليكون معًا. هذا الإنجاز الكبير يرجع إلى

سهولة تصنيع خلايا البيروفسكايت باستخدام تقنيات منخفضة التكلفة مثل الترسيب بالدوران والطباعة، دون الحاجة إلى درجات حرارة مرتفعة، مما يجعل إنتاجها مناسباً للتوسع الصناعي.

ورغم هذا التقدم، لا تزال هناك تحديات كبيرة تقف أمام التبني التجاري الواسع لهذه التكنولوجيا. من أبرز هذه التحديات قصر عمر الخلايا الناتج عن عدم الاستقرار الكيميائي والحراري للبيروفسكايت، خاصة في ظروف الرطوبة والحرارة والضوء المستمر. كما يشكّل احتواء بعض التركيبات على الرصاص مصدر قلق بيئي وصحي يتطلب حلولاً فعالة، إما من خلال تطوير بدائل خالية من الرصاص أو تحسين آليات الحماية والتغليف لمنع التسرب.

ورغم هذه التحديات، يُنظر إلى خلايا البيروفسكايت الشمسية باعتبارها مستقبلاً واعداً للطاقة النظيفة، لما تقدمه من إمكانيات هائلة في خفض التكلفة وزيادة الكفاءة وتوسيع مجالات الاستخدام، سواء في التطبيقات المحمولة، أو في الأسطح الشفافة، أو ضمن نظم هجينة متقدمة. ومن المتوقع أن تلعب هذه التقنية دوراً مهماً في التحول العالمي نحو مصادر الطاقة المتجددة في العقود القادمة.

## 7.1 أنصاف النواقل:

### 1.7.1 تعريف أنصاف النواقل

أنصاف النواقل هي مواد تمتلك ناقلية كهربائية تقع بين تلك الخاصة بالنواقل والعوازل، وتتميز بوجود ثلاث عصابات رئيسية: عصابة التكافؤ، عصابة النقل، وبينهما العصابة الممنوعة. فعند درجات الحرارة المنخفضة، تُظهر أنصاف النواقل سلوكاً عازلياً، في حين تتحول إلى مواد ناقلة عند رفع درجة حرارتها.

وتتميز أنصاف النواقل بعدة خصائص تجعلها ذات أهمية بالغة في التطبيقات التقنية والعلمية [6 - 5]، من أبرزها:

ناقليتها تتأثر بعوامل متعددة مثل الحرارة، الضوء، المجال المغناطيسي، ووجود كميات ضئيلة من الشوائب [7].

تحتوي على نوعين من حوامل الشحنة: الإلكترونات والفجوات.

نصف الناقل النقي يظهر ما يُعرف بالناقلية الذاتية.

تمتلك قدرة كهروحرارية مرتفعة مقارنة بتلك الناتجة من المعادن [8].

من حيث التركيب، قد تكون أنصاف النواقل عنصراً نقياً من عناصر المجموعة الرابعة (IV) من الجدول الدوري، أو مركبات

ثنائية ناتجة عن دمج عناصر من أعمدة مختلفة، مثل:

عنصر من العمود الثالث (III) مع عنصر من العمود الخامس (V) ، لتكوين مركب من نوع [27-25] (III-V) .

أو عنصر من العمود الثاني (II) مع عنصر من العمود السادس (VI) ، مكونين بذلك مركبًا من نوع (II-VI) . [30-28]

إضافةً إلى ذلك، هناك أنواع أكثر تعقيدًا مثل المركبات الثلاثية أو حتى الرباعية [31-36] .

والجدول (3.I) يمثل أنصاف النواقل الأحادية والمركبة:

الجدول (3.I): بعض أنصاف النواقل الأحادية والمركبة

أنصاف نواقل نقية (IV)	أنصاف نواقل ثنائية				أنصاف نواقل ثلاثية	أنصاف نواقل رباعية
	IV-IV	III-V	II-VI	V-VI		
Ge Sn ، Si.C  Pb	SiC  GeSi	AlP, GaN  Alas, Gap  GaAs	ZnO  ZnS  ZnSe  ZnTe  CdO	PbS, PbTe	Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As  GaAs <sub>γ</sub> P <sub>1-γ</sub>  BaTiO <sub>3</sub> , CsPbI <sub>3</sub>	Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As <sub>γ</sub> Sb <sub>1-γ</sub>

## 2.7.1 أنواع أنصاف النواقل

## 1.2.7.1 أنصاف النواقل الذاتية (النقية):

تُعرف المواد شبه الناقلة النقية والخالية من الشوائب بأنصاف النواقل الذاتية. وهي عادةً عناصر تنتمي إلى المجموعة الرابعة (IV) من الجدول الدوري، مثل السليكون (Si) والجرمانيوم (Ge) في هذه المواد، تكون عصابة التكافؤ مشبعة تمامًا بالإلكترونات، بينما تكون عصابة النقل فارغة تمامًا عند درجة حرارة الصفر المطلق (0 K)، مما يجعل هذه المواد تُظهر سلوكًا عازليًا في هذه الحالة [24,37].

عند رفع درجة حرارة أنصاف النواقل الذاتية، تكتسب بعض الإلكترونات في عصابة التكافؤ طاقة حرارية كافية تسمح لها بالانتقال إلى عصابة النقل، مُخلفة وراءها فجوات في عصابة التكافؤ. ويكون عدد الفجوات الناتجة مساويًا لعدد الإلكترونات المنتقلة إلى عصابة النقل [39,38]، مما يؤدي إلى توليد ناقلية ذاتية في المادة.

في هذه الحالة، يقع مستوى فيرمي في منتصف الفجوة الطاقوية الممنوعة عند درجة حرارة الصفر المطلق، كما توضحه العلاقة التالية: [40]

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (1.1)$$

حيث:

$E_f$ : طاقة مستوى فيرمي.

$E_c$ : طاقة الحد الأدنى لعصابة النقل.

$E_v$ : طاقة الحد الأعلى لعصابة التكافؤ.

ويُعرف مستوى فيرمي بأنه أعلى مستوى طاقة يشغله الإلكترون عند درجة حرارة الصفر المطلق، أي أن جميع مستويات الطاقة الأعلى منه تكون فارغة. ومع ارتفاع درجة الحرارة، تزداد احتمالية انتقال الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى، متجاوزة بذلك مستوى فيرمي.

## 2.2.7.1 أنصاف النواقل غير الذاتية (المطعمة):

يُطلق على نصف الناقل وصف غير ذاتي عندما يتم تطعيمه بشوائب تؤدي إلى زيادة نوع محدد من حوامل الشحنة على حساب النوع الآخر، مما يؤدي إلى تغيير واضح في خواصه الكهربائية. وتنقسم أنصاف النواقل غير الذاتية إلى نوعين أساسيين:

نصف ناقل من النوع n

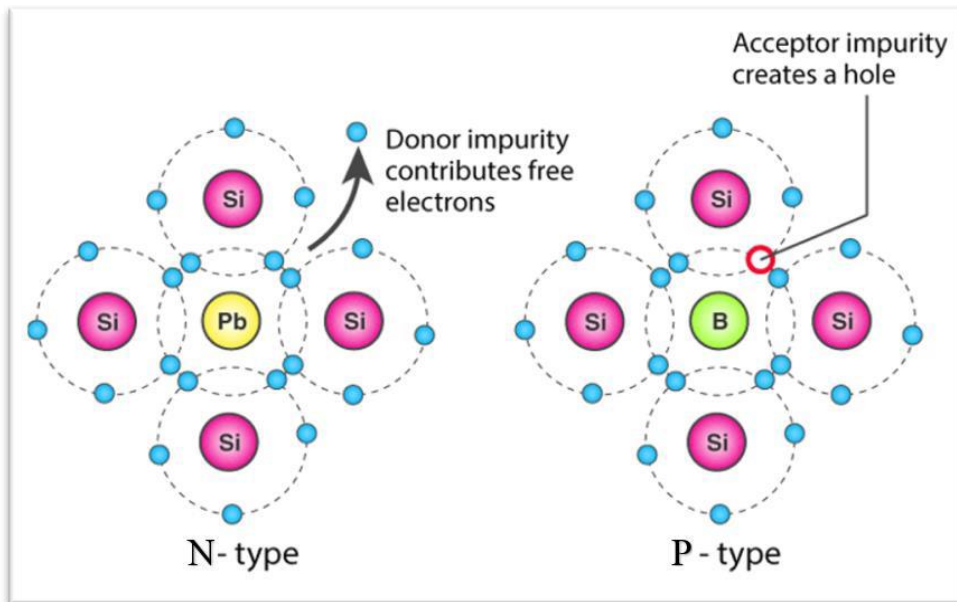
نصف ناقل من النوع p [41]

في أنصاف النواقل من النوع p، تكون الفجوات هي حوامل الشحنة الأغلبية، في حين تكون الإلكترونات هي حوامل الشحنة الأقلية. ويتم الحصول على هذا النوع من خلال تطعيم نصف ناقل نقي مثل السليكون (Si) بشوائب ثلاثية التكافؤ تُعرف بالشوائب المستقبلة، ومن أمثلتها: البور (B)، الألمنيوم (Al)، والغالسيوم (Ga). عند إدماج هذه الذرات مع الشبكة البلورية للسليكون، تنشأ فجوات إضافية تساهم في نقل الشحنة. أما في أنصاف النواقل من النوع n، فتكون الإلكترونات هي حوامل الشحنة الأغلبية، بينما تكون الفجوات هي حوامل الشحنة الأقلية. ويتم الحصول على هذا النوع عبر تطعيم السليكون بشوائب خماسية التكافؤ تُعرف بالشوائب المانحة، مثل: الزرنيخ (As)، الفسفور (P)، والأنتيموان (Sb). وتؤدي هذه الذرات إلى إدخال إلكترونات إضافية حرة في البنية البلورية.

أما بالنسبة إلى مستوى فيرمي في أنصاف النواقل المطعمة، فإنه:

يقترّب من عصابة النقل في أنصاف النواقل من النوع n.

بينما يقترّب من عصابة التكافؤ في النوع p. [43,42]



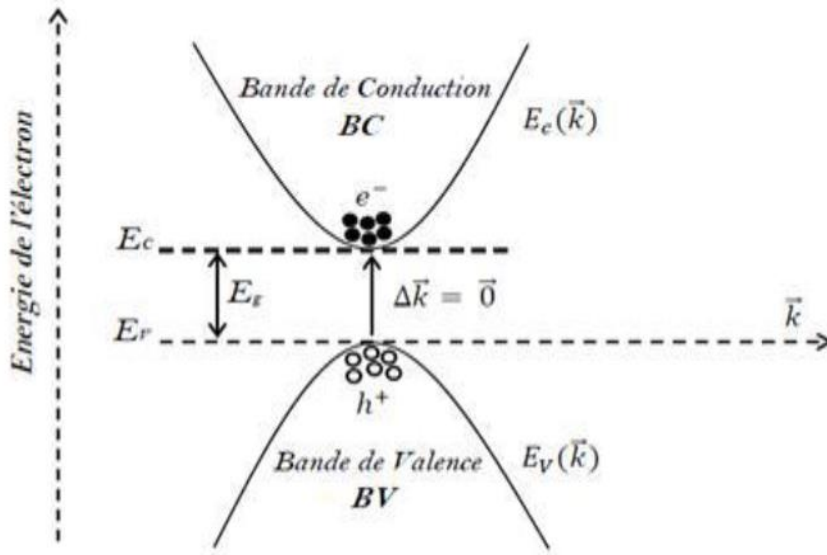
الشكل (12.I): أنواع أنصاف النواقل المطعمة

### 3.7.1 الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل

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

### 4.7.1 الانتقالات الإلكترونية المباشرة

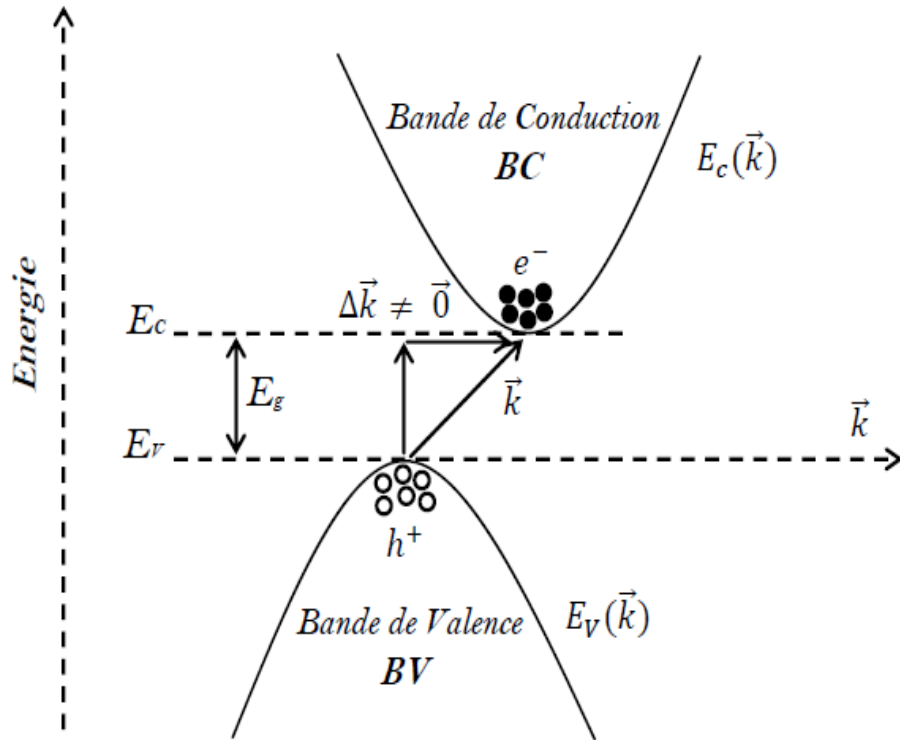
تُوصف الانتقالات الإلكترونية بأنها انتقالات مباشرة عندما ينتقل الإلكترون من أعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أدنى نقطة في حزمة النقل ضمن نفس متجه الموجة، أي عندما يكون التغير في شعاع الموجة  $\Delta k=0$  ويحدث هذا الانتقال بصورة عمودية كما يظهر في منحنى الطاقة بدلالة شعاع الموجة  $E=f(k)$ ، كما هو موضح في الشكل (13.1):



الشكل (13.1): الانتقالات الإلكترونية المباشرة

### 5.7.1 الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة

يُطلق على الانتقال الإلكتروني صفة غير مباشر عندما ينتقل الإلكترون من أعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أدنى نقطة في حزمة النقل، ولكن دون أن يحدث ذلك عند نفس شعاع الموجة، أي عندما يكون  $\Delta k \neq 0$  ويحدث هذا النوع من الانتقال بصورة غير عمودية في مخطط الطاقة بدلالة شعاع الموجة  $E=f(k)$  كما هو موضح في الشكل (14.1). [44]



الشكل (14.I): الانتقالات الالكترونية غير المباشرة

## قائمة مراجع الفصل الأول:

- [1] M. Lebid (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$ , mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [2] R. Arar (2018), Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoropérovskites à base de sodium  $\text{NaXF}_3$  ( $X=\text{Mg, Zn}$ ) par la méthode FP-LAPW, thèse de doctorat, université djillali liabes, sidi bel abbes.
- [3] A. Sasani, (2021). First and second principles study of magnetic and multiferroic properties of rare-earth orthoferrites, thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique.
- [4] A. Wu, H. Shen, J. Xu, L. Jiang, L. Luo, S. Yuan, & H. Zhang (2011). Preparation and magnetic properties of  $\text{RFeO}_3$  nanocrystalline powders. *Journal of sol-gel science and technology*, 59(1), 158-163.
- [5] A. Azzouz (2019), Etude des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites  $\text{PrFeO}_3$  et  $\text{PrMnO}_3$  et leur composé  $\text{PrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , mémoire de master. Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen.
- [6] K. Bamzai, & M. Bhat (2014). Electrical and magnetic properties of some rare earth orthoferrites ( $\text{RFeO}_3$  where  $R= \text{Y, Ho, Er}$ ) systems *Integrated Ferroelectrics*, 158(1), 108-122.
- [7] F. Stevens (2016), Coating of crystallized Yttrium Orthoferrite ( $\text{o-YFeO}_3$ ) by wet deposition methods, thèse de doctorat, université de liège, Belgique.
- [8] M. Markova-Velichkova, T. Lazarova, V. Tumbalev, G. Ivanov, D. Kovacheva, P. Stefanov & A. Naydenov, (2013). Complete oxidation of hydrocarbons on  $\text{YFeO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$  catalysts. *Chemical engineering journal*, 231, 236-244.
- [9] V. Popkov, O. Almjashaeva, A. Semenova, D. Kellerman, V. Nevedomskiy, & V. Gusarov (2017). Magnetic properties of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystals obtained by different soft-chemical methods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(10), 7163-7170.

- [10] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn badis. Mostaganem, 2019
- [11] M. Houari, Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn badis. Mostaganem, 2019
- [12] Y. Yuan, Z. Xiao, B. Yang, and J. Huang, "Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices," Journal of Materials chemistry A, vol. 2, pp. 6027-6041, 2014
- [13] M. K. Jemli, Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay. Paris, 2016
- [14] S. Amel, Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO<sub>6</sub>, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn badis. Mostaganem, 2017
- A. Benaicha, synthèse et propriétés des oxydes lafe<sub>1-x</sub>cuxo<sub>3</sub>, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2018
- J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, Phys. Rev. B, 68 (2003) 144431
- L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967)
- 2023 للتعليم الثانوي- نظام المسارات وزارة التعليم المملكة العربية السعودية كتاب الفيزياء3
- الفيزياء للصف السادس العلمي مديرية العامة للمناهج وزارة التربية جمهورية العراق الطبعة التاسعة 2023
- [20] A. Khiat (2020), Étude et réalisation de structure pérovskite non stœchiométrique PbTiO<sub>3-δ</sub> pour des applications ferroélectriques, thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran.
- [21] ر. كمال الحكيم، ع. خضر حسين، أسس الهندسة الإلكترونية، مطبعة وزارة التعليم العالي، بغداد، 1980
- [22] R. A. Smith, Semiconductors, 2nd ed., Cambridge Press, 1987.
- [23] عزيز داخل، مقدمة في فيزياء الجسم الصلب (الجزء الثاني) ، ديوان المطبوعات الجامعية، الجزائر، 1988
- [24] مؤيد جبريل يوسف، فيزياء المادة الصلبة، مطبعة جامعة بغداد، الجزء الثاني، 1989

- [25] N. Bouarissa, "Semiconductors," Mater. Chem. Phys., vol. 65, pp. 100–107, 2000.
- [26] N. Bouarissa, "Title," Physica B, vol. 406, pp. 2583, 2011.
- [27] N. Bouarissa, "Title," Phys. Stat. Sol. B, vol. 231, pp. 391, 2002.
- [28] L. Hannachi and N. Bouarissa, "Title," Physica B, vol. 404, pp. 3650, 2009.
- [29] F. Mezrag, W. Kara Mohamed, and N. Bouarissa, "Title," Physica B, vol. 405, pp. 2272, 2010.
- [30] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodriguez-Hernández, A. Muñoz, "Title," Eur. Phys. J. B, vol. 73, pp. 185, 2010.
- [31] N. Bouarissa, "Title," Phys. Lett. A, vol. 245, pp. 285, 1998.
- [32] N. Bouarissa, "Title," Phys. Status Solidi B, vol. 210, pp. 797, 1998.
- [33] N. Bouarissa, "Title," Philos. Mag. B, vol. 80, pp. 1743, 2000.
- [34] N. Bouarissa and S. Saib, "Title," J. Appl. Phys., vol. 108, pp. 113710, 2010.
- [35] K. Kassali and N. Bouarissa, "Title," Microelectron. Eng., vol. 54, pp. 277, 2000.
- [36] N. Bouarissa, "Title," Superlatt. Microstruct., vol. 26, pp. 279, 1999.
- [37] م. قطع، الإلكترونيات الأساسية، جامعة دمشق، دمشق، ص. 299–317، 2015.
- [38] M. A. Omer, Elementary of Solid-State Physics, Addison-Wesley, Boston, 1975.
- [39] A. N. Doral, Semiconductor Physics and Devices, Irwin, USA, 1992.
- [40] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, London, 1974.
- [41] 1987، صبحي سعيد الراوي، فيزياء الإلكترونيات، مطبعة جامعة الموصل، 1987.
- [42] B. L. Sharma and R. K. Purohit, Semiconductor Heterojunctions, Pergamon Press, 1974.
- [43] Fahrenbruch A. L. and Bube R. H., Fundamentals of Solar Cells, Academic Press, New York, 1993.

## الفصل الثاني:

نظرية دالية الكثافة (DFT) وطريقة  
الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات  
الكمون الكامل (FP-LAPW)

## 2 مقدمة:

من حيث المبدأ، يمكن حساب جميع خصائص الأنظمة الإلكترونية والنوية عند دراسة مادة ما. وقد كان من المعروف جيداً منذ تطور ميكانيكا الكم أن جميع خصائص المواد تنبع من هذه النظرية. غير أن التفاعلات بين الجسيمات تفرض تحديات كبيرة. وللتغلب على هذه المشكلة، يمكن استخدام أدوات حسابية مناسبة تتيح الحصول، على الأقل، على تقديرات تقريبية، المشكلة النظرية الأساسية في فيزياء الحالة الصلبة تكمن في فهم التنظيم الداخلي للجسيمات التي تشكل المادة، والتي تؤثر على خصائصها. تتكون هذه المواد من إلكترونات ونوى تشكل نظاماً معقداً عالي التفاعل بين العديد من الجسيمات، مما يجعل حل معادلة شرودينغر مسألة صعبة للغاية. كما أشار ديراك في عام 1929، يعتمد التقدم في هذا المجال على تطوير تقنيات تقريبية دقيقة بما فيه الكفاية. ولهذا السبب تطورت نظرية الكثافة الدالية (DFT).

لفهم مادة معينة، من الضروري معرفة خصائصها الإلكترونية، الهيكلية، والبصرية، وغيرها، وهو ما يعني دراسة التفاعلات بين الإلكترونات والأيونات التي تتكون منها المادة. أثبتت الميكانيكا الكلاسيكية عدم كفايتها في هذا السياق، مما استدعى اللجوء إلى ميكانيكا الكم، التي تعتمد أساساً على حل معادلة شرودينغر [1]

في هذا الفصل، سنناقش المستويات المختلفة للتقريبات اللازمة لحل معادلة شرودينغر لنظام معقد. المستوى الأول من التقريب هو تقريب كبت الحركة، والذي يتضمن فصل الحركات النووية عن الإلكترونية. ثم ننتقل إلى المستوى الثاني، حيث نعرض طريقتين رئيسيتين: Hartree-Fock و DFT.

يعتمد تقريب Hartree-Fock على تحليل دالة الموجة متعددة الإلكترونات إلى حاصل ضرب وظائف دورانية أحادية الإلكترون، بينما في نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، تكون الطاقة الكلية للحالة الأساسية دالة فريدة لكثافة الإلكترون

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

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

## 1.2 معادلة شرودينغر للبلورة

تعتبر معادلة شرودينغر منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للمواد حيث تصف الحالة المستقرة [2].

$$H \psi = E \psi \quad (\text{II. 2})$$

حيث:

1. H : يمثل الهاميلتون.

2.  $\Psi$  : دالة الموجة هي دالة لجميع الإحداثيات النووية والإلكترونية.

3. E : طاقة النظام.

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

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

$T_N$ : هي الطاقة الحركية للنواة

$$T_N = \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{RA}^2 \quad (\text{II. 3})$$

$T_e$ : هي الطاقة الحركية للإلكترون

$$T_e = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{ri}^2 \quad (\text{II. 4})$$

$V_{eN}$ : طاقة التفاعل بين الإلكترون والنواة

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

$V_{ee}$ : طاقة التفاعل للإلكترونات

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

$V_{NN}$ : طاقة التفاعل للنواة

$$V_{NN} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad (\text{II. 7})$$

أما:

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

$e$ : شحنة الالكترون.

$m_e$ : كتلة الالكترون.

$M_n$ : كتلة النواة.

$Z_i e$ : شحنة النواة.

$Z_i$ : الاعداد الذرية للنوية  $i$ ,  $j$  على التوالي

تكون معادلة شرودينغر مستقلة عن الزمن وتعطى بالعلاقة التالية:

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{II. 9})$$

بحيث تمثل  $\Psi$  دالة الموجة وتتعلق بكل مواقع الجسيمات الككترونات أنوية ،  $E$  تمثل القيمة الذاتية الموافقة. معادلة

شرودينغر ل  $N$  ذرة تحتوي على  $(Z + 1) 3N$  متغير، أي أن المعادلة ذات عدد كبير من المجاهيل، الأمر الذي يجعلها

مستحيلة الحل، ومن أجل تبسيطها وتسهيل حلها وضعت عدة تقريبات نذكر منها

## 2.2 تقريب بورن-أوبنهايمر (Born-Oppenheimer Approximation)

يعتمد تقريب بورن-أوبنهايمر على الفرق الكبير في الكتلة بين الإلكترونات والنوى. فكتلة النواة تفوق كتلة الإلكترون بمئات أو آلاف المرات، مما يجعل حركة الإلكترونات أسرع بكثير من حركة النوى. نتيجة لهذا الاختلاف الكبير في الكتلة والزمن الحركي، يمكن اعتبار النوى ثابتة الموضع بالنسبة لحركة الإلكترونات، أي أن اهتزازاتها تُهمل في التحليل الإلكتروني. وبالتالي، يتم فصل الحركة الإلكترونية عن الحركة النووية [3].

✓ وفقاً لهذا التقريب، يتم إهمال:

- الطاقة الحركية للنوى:

$$T_N = 0$$

- وتُعتبر طاقة التنافر النووي (النواة-نواة) قيمة ثابتة (لأن مواضع النوى ثابتة):

$$V_{N-N} = \text{cte}$$

وبذلك يُبسّط الهاملتونيان الكامل إلى شكل يعتمد فقط على إحداثيات الإلكترونات، مما يُسهّل حل معادلة شرودينغر الإلكترونية للنظام وفق المعادلة التالية:

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

ويسمى  $H_e$ : بهاملتونيان الإلكترونات

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات:

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

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

## 3.2 تقريب هارترى (Hartree Approximation)

تفرض صعوبة وصف التفاعلات بين الإلكترونات في نظام متعدد الجسيمات علينا اللجوء إلى استخدام تقريبات مناسبة لحل معادلة شرودينغر. في عام 1928 كان الفيزيائي دوغلاس هارترى (Douglas Hartree) أول من اقترح تقريبًا يعتمد على فكرة الإلكترونات المستقلة. [4]

وفقًا لهذا التقريب، يُفترض أن كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل في مجال متوسط (Mean Field) ناتج عن تأثير النوى وبقية الإلكترونات في النظام. هذا يُبسّط كثيرًا المشكلة المعقدة للتفاعلات متعددة الأجسام، حيث لا يُؤخذ في الاعتبار الترابط الكامل بين الإلكترونات، وإنما يُعامل كل إلكترون على أنه يتأثر بمجال فعال فقط.

$$\Psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.12})$$

في هذا النموذج المبسط، يتم التعامل مع إلكترون وحيد.

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

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

يكتب الهاميلتونيان للجمله بالشكل التالي

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

يكتب هاميلتون الالكترن بالشكل التالي :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.15})$$

( $r_i$ ): الطاقة الكامنة للإلكترون  $i$  في حقل الأنوية  $\alpha$

$V_i(r_i)$ : الكمون الفعال لهارترى

تكتب معادلة هارترى ذات الإلكترون الواحد كالآتي:

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

### 1.3.2 تقريب هارترى-فوك (Hartree–Fock Approximation)

يُعد تقريب هارترى-فوك امتدادًا لتقريب هارترى ففي عام 1930، قام الفيزيائي فلاديمير فوك [5]. بتحسين نموذج هارترى من خلال معالجة النقص الأساسي فيه، وهو عدم احترام مبدأ باولي للاستبعاد.

أظهر فوك أن دالة الموجة التي يفترضها تقريب هارترى (وهي حاصل ضرب دوال موجية مستقلة) لا تضمن التماثل الصحيح (التبديل المُضاد) المطلوب للإلكترونات، التي تُعد جسيمات فيرميونية أي أن دالة الموجة يجب أن تكون مضادة للتماثل عند تبادل إلكترونين.

لحل هذه المشكلة:

قدّم فوك فكرة استخدام محدد سلاتر (Slater Determinant) [6]، وهو بناء رياضي يسمح بتمثيل دالة موجية متعددة الإلكترونات بحيث تحقق:

- خاصية مضادة التماثل (Antisymmetry)

- احترام مبدأ باولي تلقائيًا (أي لا يمكن للإلكترونين امتلاك نفس الحالة الكمومية)

كما أدخل تقريب فوك تأثير السبين (العزم المغزلي) في دوال الموجة الإلكترونية، بحيث تصبح كل دالة  $\psi_i$

دالة في الموضع  $\mathbf{r}$  وفي اتجاه السبين  $\sigma$ :

وبهذا الشكل:

يتم استبدال دالة الموجة الكاملة بالنموذج التالي:

$$\Psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots; r_n, \sigma_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1, \sigma_1) & \psi_2(r_1, \sigma_1) & \dots & \psi_n(r_1, \sigma_1) \\ \psi_1(r_2, \sigma_2) & \psi_2(r_2, \sigma_2) & \dots & \psi_n(r_2, \sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n, \sigma_n) & \psi_2(r_n, \sigma_n) & \dots & \psi_n(r_n, \sigma_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.17})$$

أين:

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

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

#### 4.2 نظرية دالية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory - DFT)

تُعد نظرية دالة الكثافة الوظيفية (DFT) من أهم النظريات الأساسية في فيزياء المادة المكثفة وكيمياء الكم، حيث توفر إطاراً قوياً وفعالاً لدراسة الأنظمة متعددة الإلكترونات.

الفكرة الأساسية:

بدلاً من حل معادلة شرودينغر الكاملة التي تعتمد على دالة موجة متعددة المتغيرات

(معقدة جداً لنظام يحتوي على عدد كبير من الإلكترونات)، تعتمد DFT على الكثافة الإلكترونية  $\rho$  بوصفها المتغير

الأساسي الوحيد، أي: الكمية الفيزيائية الوحيدة الضرورية لوصف النظام هي الكثافة الإلكترونية ثلاثية الأبعاد،  $\rho$  وليس

دالة الموجة الكاملة.

## 1.4.2 الأسس النظرية لنظرية دالة الكثافة:

## 1.1.4.2 مبرهنتا هوهنبرغ وكوهن

## 2.1.4.2 المبرهنة الأولى:

لكل نظام من الإلكترونات في حالة أساسية، هناك تطابق واحد-لواحد بين الكثافة الإلكترونية  $\rho$ ، وجهد التفاعل الخارجي  $V_{\text{ext}}$  (أي جهد النوى)، وبالتالي فإن كل خاصية للنظام هي دالة في  $\rho$ .

## 1.2.1.4.2 المبرهنة الثانية:

توجد دالة طاقة وحيدة  $E[\rho]$  تصل إلى القيمة الدنيا في الحالة الأساسية الحقيقية عندما تكون الكثافة صحيحة. أي أن الكثافة التي تحقق أقل طاقة ممكنة هي الكثافة الفعلية للنظام.

## 2.2.1.4.2 نموذج توماس-فيرمي

تعود البدايات المفاهيمية لنظرية دالة الكثافة الوظيفية إلى نموذج توماس-فيرمي (Thomas-Fermi)، الذي اقترحه كل من ليوبلين توماس [7] وإنريكو فيرمي [8] عام 1927، وذلك بعد فترة قصيرة من صياغة قوانين ميكانيكا الكم. سعى توماس وفيرمي إلى تقدير الطاقة الكلية لنظام من الإلكترونات كدالة في الكثافة الإلكترونية  $\rho(\mathbf{r})$  دون الحاجة إلى استخدام دالة الموجة متعددة المتغيرات. ولهذا الغرض، استخدم ما يُعرف بالتعبير المحلي (local expression) لكل من:

- الطاقة الحركية
- وطاقة التبادل والارتباط

وذلك لغاز من الإلكترونات المتجانسة (أي ذات توزيع متساوٍ في الفضاء)، ثم عمّم هذا التعبير ليشمل نظامًا غير متجانس بالشكل الآتي:

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

حيث:

$E_\alpha[\rho(r)]$ : تمثل كثافة الطاقة المرتبطة بالجزء  $\alpha$  (مثل الطاقة الحركية أو طاقة التبادل) محسوبة عن الكثافة المحلية  $\rho$ .

- يُفترض أن هذه الطاقة في كل نقطة تُحسب كما لو أن الإلكترونات في تلك النقطة تشكّل غازًا إلكترونيًا متجانسًا.

### الأساس الإحصائي للنموذج:

يعتمد نموذج توماس-فيرمي على أساس إحصائي، حيث يُقارب توزيع الإلكترونات حول الذرات باعتبارها:

- موزعة بشكل منتظم في فضاء الطور (Phase Space).
  - كل حجم فرعي  $L^3$  يحتوي على عدد ثابت من الإلكترونات  $N$ .
  - عند درجة حرارة الصفر المطلق، تُفترض الإلكترونات كفيرميونات مستقلة (غير مترابطة).
  - تمتد الحركة الإلكترونية حتى نصف قطر فيرمي  $f$ ، أي أن الإلكترونات تشغل كرة في فضاء العزم حتى هذا الحد.
- هذا النموذج يُعد أول تطبيق عملي لفكرة أن الطاقة يمكن التعبير عنها بدلالة الكثافة فقط، لكنه يعاني من عدة قيود أهمها:

- تجاهله لبنية المدارات.
- دقته المحدودة في الحالات غير المتجانسة.
- عدم أخذه في الحسبان لتأثيرات التبادل والارتباط بشكل كافٍ.

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

يعطي عدد الإلكترونات في الإحداثيات المكانية في فضاء الطور هذا

$$n(r) = \frac{8}{3\pi^2} R_f^3(r) \quad (\text{II.20})$$

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

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

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

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

هذا يعني أن كثافة طاقة الحركة تعطى على النحو التالي:

$$E(\rho) = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{II. 23})$$

لذلك تكتب طاقة الحركة على النحو التالي:

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

أي أن النظام غير المتجانس يعتبر محليا نظاما متجانسا، وهذا هو نفس التقريب المستخدم في نظرية الكثافة ومع ذلك تكمن نقطة الضعف في هذا النهج في التعبير عن الطاقة الحركية في حالة عدم (DFT) الوظيفية وجود مدار ولا تسمح لها بتحقيق دقة مرضية.

بعد ذلك بقليل، اقترح ديراك أن تؤخذ تأثيرات التبادل في الاعتبار من خلال دمج مصطلح يتوافق مع كثافة طاقة التبادل في غاز متجانس من الإلكترونات. كل هذه التقديرات التقريبية ساهمت سابقا في تطوير نظرية الكثافة الوظيفية.

### 3.1.4.2 نظريات هوهنبرغ-كوهن

تُعد نظرية هوهنبرغ-كوهن، التي طُرحت عام 1964، البداية الحقيقية لوضع الأساس النظري لدالة الكثافة. وفي عام 1965، أصبحت هذه النظرية قابلة للتطبيق على نظام من الجسيمات المتفاعلة، حيث قدم العالمان هوهنبرغ وكوهن [9] النظريتين الأساسيتين التاليتين:

## 1.3.1.4.2 النظرية الأولى: لهوهنبرغ-كوهن

تنص النظرية الأولى على أن الطاقة الكلية لنظام من الإلكترونات المتفاعلة ضمن كمون خارجي (يمثل كمون النوى) هي دالة وحيدة لكثافة الإلكترونات. وهذا يعني أن جميع الخواص الفيزيائية للنظام يمكن اشتقاقها بدقة إذا كانت الكثافة الإلكترونية معروفة.

حيث:

$E(\rho)$ : دالة الطاقة

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II. 25})$$

حيث:

$$F_{H.K}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (\text{II. 26})$$

باستخدام تقريب هارترى، نجد:

$$E(\rho) = F_{H.K}(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II. 27})$$

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

## 2.3.1.4.2 النظرية الثانية: لهوهنبرغ - كوهن:

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

النظرية الثانية لهوهنبرغ-كوهن هي مبدأ متغير مشابه للمبدأ المقترح أصلاً في نهج هارترى-فوك لدالة

الموجية، ولكن هذه المرة تنطبق على كثافة الإلكترون الدالية.

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

حيث:  $\rho_0(r)$  هي الكثافة الإلكترونية الدقيقة للحالة الأرضية للنظام

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 30})$$

تعطى عبارة تابع الطاقة الكلية بالشكل التالي:

$$E[\rho(r)] = F_{H,K}[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II. 31})$$

$V_{\text{ext}}$ : تمثل الكمون الخارجي المؤثر على الجسيمات

التابع الكلي لهوهنبارغ-كوهن يعطى بالعلاقة:

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

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

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

## 5.2 نظرية كوهن-شام

في سنة 1965 وضع العالمان كوهن وشام عبارة كثافة الإلكترونات على شكل مجموع لكثافة الجسيمات

واستخدام مبدأ التغاير من أجل الحصول على طاقة الحالة الأساسية. [10]

كما يلي:  $F[\rho]$  بتطبيق نظرية كوهن شام نكتب عبارة  $F[\rho(r)]$  بالشكل التالي:

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

$T[\rho]$ : الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات

$E_H[\rho]$ : طاقة التفاعل لهاتري الكترون الكترون

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

$E_{xc}[\rho]$ : طاقة التبادل والارتباط

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

شامتكتب-كوهن معادلة كالتالي:

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

يعطى الكمون الفعال بالعلاقة:

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

$V_{\text{ext}}(r)$ : يمثل كمون الانوية

$V_H$ : يمثل كمون هارثري

$V_{xc}(r)$ : يمثل كمون تبادل ارتباط

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

### 1.5.2 حلول معادلات كوهن شام

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

ومدارات كوهن شام [11]. حيث تعطى دالة الموجة الأساسية بالعلاقة:

$$\Psi_i(r) = \sum_a C_{ia} \Phi_a(r)$$

$C_{ia}$ : يمثل معاملات النشر لدالة الموجة

$\Phi_a$ : يمثل المعادلة الأساسية

حلول معادلة كوهن شام تعطى بالعلاقة التالية:

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

H: هاميلتونيان كوهن شام

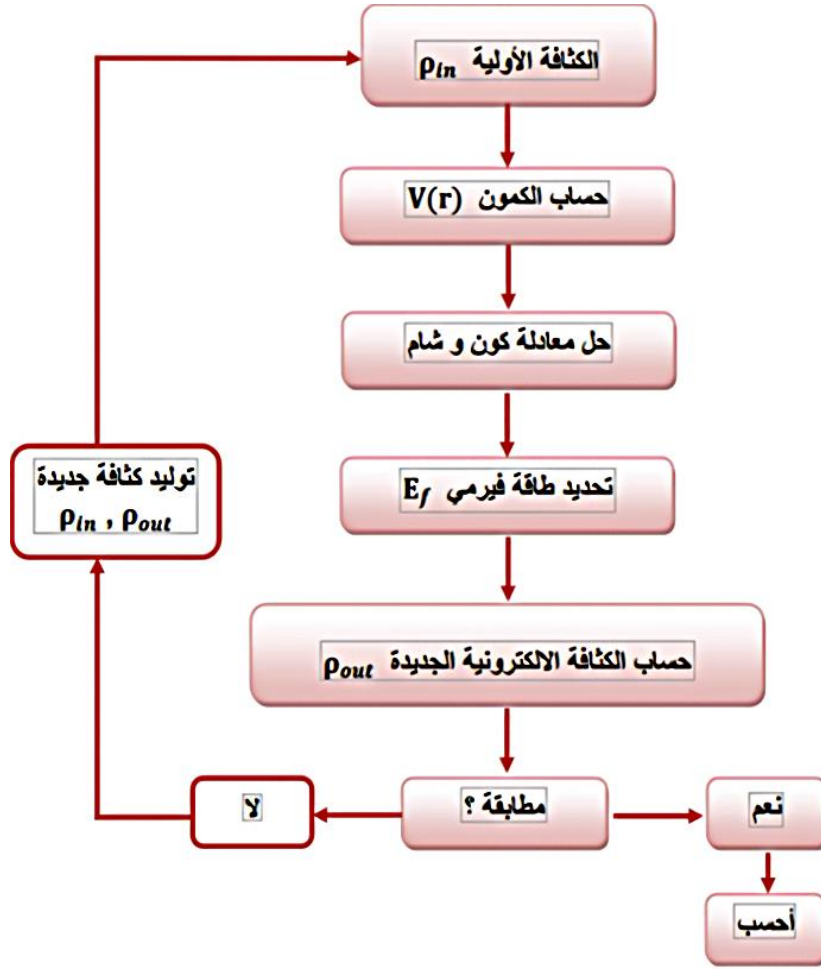
حل معادلة كوهن شام باستخدام حلقة تكرارية موضحة في الشكل (II.1)، وذلك من أجل S مصفوفة التغطية أجل النقاط العالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى، لتبسيط الحساب بحيث ندخل الكثافة الابتدائية للتكرار الأول ثم نحل معادلة كوهن شام في هذه المرحلة حساب الكثافة الجديدة، اذا تغيرت الكثافة نرجع للخطوة الأولى ونقوم بالمنج بين الكثافتين يتم كما يلي:

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

$i$ : معامل التكرار

$\alpha$ : معامل المنج

وتستمر الحلقة التكرارية حتى نحصل على التقارب المطلوب.



الشكل (1.II): مخطط للعملية الدورية لحلول معادلة كوهن شام

## 6.2 تقريب كثافة الموضع LDA

هو أحد أبسط وأكثر التقريبات شيوعاً في نظرية دالة الكثافة، يُستخدم لحساب طاقة التبادل والارتباط في نظام إلكتروني غير متجانس (مثل الذرات، الجزيئات، والمواد الصلبة)، من خلال افتراض أن كثافة الإلكترون تتغير ببطء، بحيث يمكن اعتبار كل نقطة في الفضاء كنظام إلكتروني متجانس محلياً.

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

ويمكن تقسيم المقدار  $\epsilon_{xc}[\rho]$  الى مساهمة في التبادل ومساهمة في الارتباط

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (II.42)$$

حيث:

هي طاقة تبادل ارتباط الجسم في غاز الالكترونات المتجانس له كثافة الكترونية ، تعطى  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$

مساهمة التبادل بواسطة معادلة ديراك للغاز المتجانس: [12]

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

## 7.2 تقريب التدرج المعمم (GGA)

تقريب التدرج المعمم هو تعديل لتقريب الكثافة الموضعية (LDA) حيث يتجاوزه في الدقة ويأخذ في اعتباره . تغيرات الكثافة عبر تدرج الكثافة الالكترونية  $\nabla\rho(r)$  [13].

تكتب عبارة الطاقة تبادل ارتباط بالشكل التالي:

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

$f$ : عامل تحسين يعتمد أساسا على GGA المستعملة.

## 8.2 تقريب mBJ

صياغة جديدة لكمون التبادل ارتباط [14] نموذجاً Becke و Johnson قدم التقريب المعدل يسهم في تحسين دقة فجوة الطاقة، خاصة في سياق وظائف التبادل والارتباط الإمكانية على الكثافة الالكترونية اللامكانية ووظائف الكثافة العامة التي تعتمد على التدرج الكثافي.

ويمكن صياغتها على النحو التالي:

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

حيث تشير:

$\rho_\sigma$ : كثافة الإلكترون

$t_\sigma$ : كثافة الحركة

$\sigma$ : هو السبين يستخدم كرمز للإشارة إلى الحالة الكمالية أو التكافؤ الإلكتروني للإلكترونات في النظام يتم توجيه اهتمام خاص إلى الكمون الجديد المعروف باسم الذي يعطي بواسطة عبارة رياضية خاصة

التالية:

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

ووفقا لهذا النموذج تعطى عبارة كثافة الإلكترونات بالعبارة:

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

وكثافة الطاقة الحركية بالعبارة:

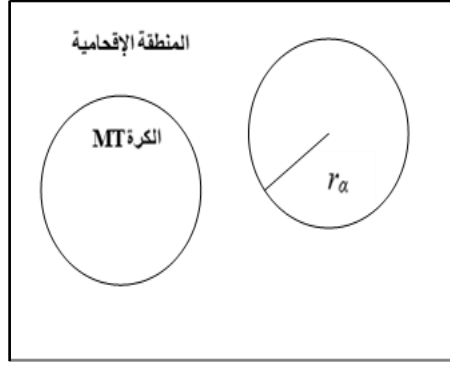
$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla^2 \psi_{i,\sigma}(r)$$

## 9.2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا

### 1.9.2 طريقة APW

نشر سلتر في سنة 1937 م [15] طريقة الموجة المستوية المتزايدة، بعد ذلك عرض أندرسون. طريقة الأمواج المتزايدة خطيا والكمون الكامل وكتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ سلتر شكل دالة الإلكترونات، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات

إلى منطقتين M.T



المنطقة الأولى: داخل كرة M.T تشمل كل من الانوية والالكترونات شديدة الارتباط.

المنطقة الثانية: المنطقة الإقحامية تحيط بالكرات، وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالانوية

حيث:  $r_\alpha$  يمثل نصف قطر كرة MT ويعطى بالعلاقة:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)\cdot r} & r > r_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 47})$$

أين:

$\Omega$ : يمثل حجم الخلية الموحدة

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

$C_G$ : معاملات النشر

حلول معادلة شرودينغر تكون:

أولاً: حلول شعاعية داخل الكرة M.T

ثانياً: موجة مستوية في المنطقة الإقحامية

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

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

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

M.T من أجل الدوال الشعاعية  $U_1$  و  $U_2$  الموافقة للقيم الذاتية للطاقة تصبح معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2(rU_1)}{dr^2} - U_1 \frac{d^2(rU_2)}{dr^2} \quad (\text{II. 49})$$

ولضمان استمرارية الدالة  $\phi(r)$  على سطح الكرة داخل منطقة M.T (Muffin-Tin)، تُعبّر المعاملات  $A_{lm}$  بدلالة

معاملات الموجات المستوية  $C_G$  في المنطقة البينية (interstitial region) وتُسمى المعاملات الطاقوية  $E_l$  بمعاملات

التغاير (matching coefficients).

في طريقة APW (Augmented Plane Wave)، وبعد إجراء الحسابات الجبرية، نحصل على العلاقة التالية:

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

حيث تصبح الدوال الذاتية المعرفة بواسطة  $G$  متوافقة مع الدوال الشعاعية داخل كرة M.T، وبالتالي نحصل على الدالة

الأساسية لنمط APW.

تمثل دوال APW حلولاً لمعادلة شرودينغر داخل كرة M.T بالنسبة للطاقة  $E_l$ ، أي أننا نحصل على نطاق طاق (band)

يتوافق مع المعامل  $G$ .

## 2.9.2 طريقة الأمواج المتزايدة خطياً FP-LAPW

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) وهي تُمكن من تمثيل أكثر مرونة ودقة للدوال الموجية داخل كرات MT،

مما يحسن من توافقها مع التمثيل في المنطقة البينية ويزيد من دقة الحسابات البنيوية والإلكترونية.

جاءت طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) كتحسين مباشر لطريقة APW، وذلك بهدف إيجاد حل دقيق وفعال لمعادلة كوهن-شام في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT).

تقوم هذه الطريقة على تحسين تمثيل الدالة الأساسية داخل كرات MT، حيث تُكتب على شكل تركيب خطي من الدوال الشعاعية: بحيث أن الدالة الأساسية داخل كرة تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  وتمتاز بإشتقاق  $(r\dot{U}_l(r))Y_{lm}(r)$  تخضع للشرط التالي:

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

في حالة اللانسيبية الدوال  $U_l(r)$ ,  $\dot{U}_l(r)$  تضمن الإستمرارية على سطح كرة MT مع الموجة المستوية في المنطقة البينية.

إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة LAPW تصبح دالة أساسية لطريقة FP-LAPW:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (52 - II)$$

المعاملات  $B_{lm}$  الموافقة للدالة  $U_l(r)$  لها نفس طبيعة المعاملات  $A_{lm}$ .

في المناطق الفراغية تكون الدوال LAPW عبارة عن الموجة المستوية الوحيدة.

داخل كرة MT الدوال LAPW أفضل من الدوال APW.

لذلك تعتبر الدوال LAPW أفضل من الدوال APW يمكن أن تنشر على الدوال المشتقة  $\dot{U}_l(r)$  والطاقة  $E$  بالشكل:

$$(E, r) = U_l(EL, r) + (E - EL) \dot{U}_l(E, r) + O(E - EL)^2 \quad (53 - II)$$

$$0(E - EL)^2: \text{الخطأ التربيعي الطاقوي .}$$

هناك عدة مراجع تستخدم طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW و التي من بينها برنامج wien2k.

ملاحظات مهمة:

- APW : تضمن استمرارية الدالة فقط، لكن لا تضمن استمرارية المشتقة.
- LAPW : تُعالج هذه المشكلة عبر الخطية في الطاقة، ما يجعل الدوال أكثر دقة وقابلية للاستخدام في تطبيقات البنية الإلكترونية.
- FP-LAPW : هي الشكل الأكثر تطورًا، حيث لا يُفترض أي شكل تبسيطي للكُمون، ويُحسب بدقة في كل النقاط.

## 10.2 خوارزمية برنامج WIEN2k

برنامج WIEN2K يستخدم سلسلة من البرامج الفرعية والخطوات الحسابية المتتابعة لتحقيق هدفه الرئيسي: حساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة بدقة عالية، وذلك باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) وطريقة FP-LAPW .

### 1.10.2 مخطط العمل الأساسي:

1. تهيئة الحسابات تتم عبر برنامج:
  - init\_lapw : مسؤول عن التحضير الأولي وتشغيل سلسلة من البرامج الفرعية لتهيئة الملفات الأساسية
  - case.struct : يقوم أولاً بإنشاء الدليل الفرعي الذي يحتوي على ملفات الإدخال، أهمها ملف البنية البلورية

## 2.10.2 البرامج الفرعية ومهامها:

## الجدول (II.1) : البرامج الفرعية لبرنامج WIEN2K

الوظيفة	البرنامج
يحسب المسافات بين الذرات وجيرانها الأقرب، ويحدد أقطار كرات Muffin-Tin باستخدام ملف case.struct	NN
يولد الكثافة الذرية الأولية ويحسب اختلافات الطاقة بين المدارات الذرية، مما يسمح بتحديد أولي لبنية العصابات.	LSTART
يحلل تناظرات البنية البلورية، يولد عمليات التناظر والمجموعة النقطية، ويحسب معاملات التدوير المحلي والتوافق مع التماثل البلوري.	SYMMETRY
يولد نقاط k في منطقة بريلوان الأولى (BZ) بناءً على شبكة Monkhorst-Pack.	KGEN / KGFN
ينشئ الكثافة الإلكترونية الأولية من الكثافة الذرية الناتجة عن LSTART كبداية لدورة الحساب الذاتي (SCF).	DSTART

## 3.10.2 برامج SCF بالتفصيل:

الجدول (2.11): برامج SCF لبرنامج WIEN2K

الوظيفة الأساسية	البرنامج
يحسب الكمون الكلي ( $V_{tot}$ ) الناتج عن كثافة الإلكترون (الإجمالية). يشمل طاقات كولوم والارتباط ( $V_c$ ) وينتج ملفات case.vsp, case.vns: بالإضافة إلى نسخ مستقطبة للإلكترونات up/down	LAPW0
يحسب مصفوفة الهاميلتوني والتداخل، القيم الذاتية والمتجهات الذاتية، ويخزنها في case.vector هذه هي أهم خطوة في حل معادلة Kohn-Sham	LAPW1
يستخدم نواتج LAPW1 لحساب كثافة الإلكترونات التكافؤية وطاقة فيرمي، مقسمة إلى: - كثافة داخل الكرة M.T (بتوافق كروي) - كثافة في المجال البيني (بسلسلة فورييه).	LAPW2
يحسب مساهمات الحالات الأساسية — (Core states) النسبية وغير النسبية — ويولد ملف case.clmcor	LCORE
يمزج الكثافة الجديدة مع القديمة لتحديث الكثافة الإلكترونية الكلية، حتى الوصول إلى التقارب المطلوب في SCF [16]	MIXER

#### 4.10.2 ملحوظة تقنية:

- طريقة FP-LAPW تعتمد على دقة تمثيل الكثافة الإلكترونية داخل وخارج الكرات الذرية، لذلك تستخدم تحليل متعدد الأقطاب داخل الكرات، وسلسلة فورييه في الخارج.

#### 5.10.2 خوارزمية WIEN2k تتكون من ثلاث مراحل أساسية:

1. تهيئة البنية والتناظر والكثافة الأولية باستخدام أدوات مثل NN, LSTART, SYMMETRY.
2. توليد نقاط k والتهيئة العددية للحساب الذاتي (KGFN, DSTART).
3. دورة SCF الرئيسية تشمل:
  - حساب الكمونات (LAPW0)
  - حل معادلة شرودينغر (LAPW1)
  - تحديث الكثافة (LAPW2 + MIXER)

## قائمة مراجع الفصل الثاني

- [1] K. Deramchi (2012), Etude théorique des facteurs électroniques contrôlant la structure et la réactivité chimique de complexes organométallique, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Alger.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," Ann. Phys. (Leipzig), vol. 84, pp. 457–484, 1927. (curtwittig.com, numdam.org)
- [3] R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," Proc. Cambridge Phil. Soc., vol. 24, pp. 89–109, 1928.
- [4] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," Z. Phys., vol. 61, pp. 126–148, 1930.
- [5] J. C. Slater, "Atomic shielding constants," Phys. Rev., vol. 35, pp. 210–215, 1930.
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., vol. 23, pp. 542–548, 1927.
- [7] E. Fermi, "A statistical method for determining some properties of the atom," Z. Phys., vol. 48, pp. 73–79, 1928.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. B, vol. 136, pp. 864–871, 1964.
- [9] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Kluwer Academic, Boston, 1994. (scirp.org)
- [10] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW- methods: a step-by-step introduction Belgium August 6.(2004 )
- [11] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos.Soc. 26,376.(1930).

[12] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys.Rev. B23,5048.(1981).

[13] S.H. vosko, l. wilk, and m. nusair, can.j.phys.58,1200.(1980).

[14] M. Valant, T. Kolodiazhnyi, I. Arčon, F. Aguesse, A.-K. Axelsson, N.M. Alford, The Origin of Magnetism in Mn-Doped SrTiO<sub>3</sub>, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 2114–.2212

[15] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21.54691980

[16] بري السعدي ، اطروحة دكتوراه ، جامعة سطيف (2003)

**الفصل الثالث:**  
**النتائج والمناقشة**

## 3. مقدمة

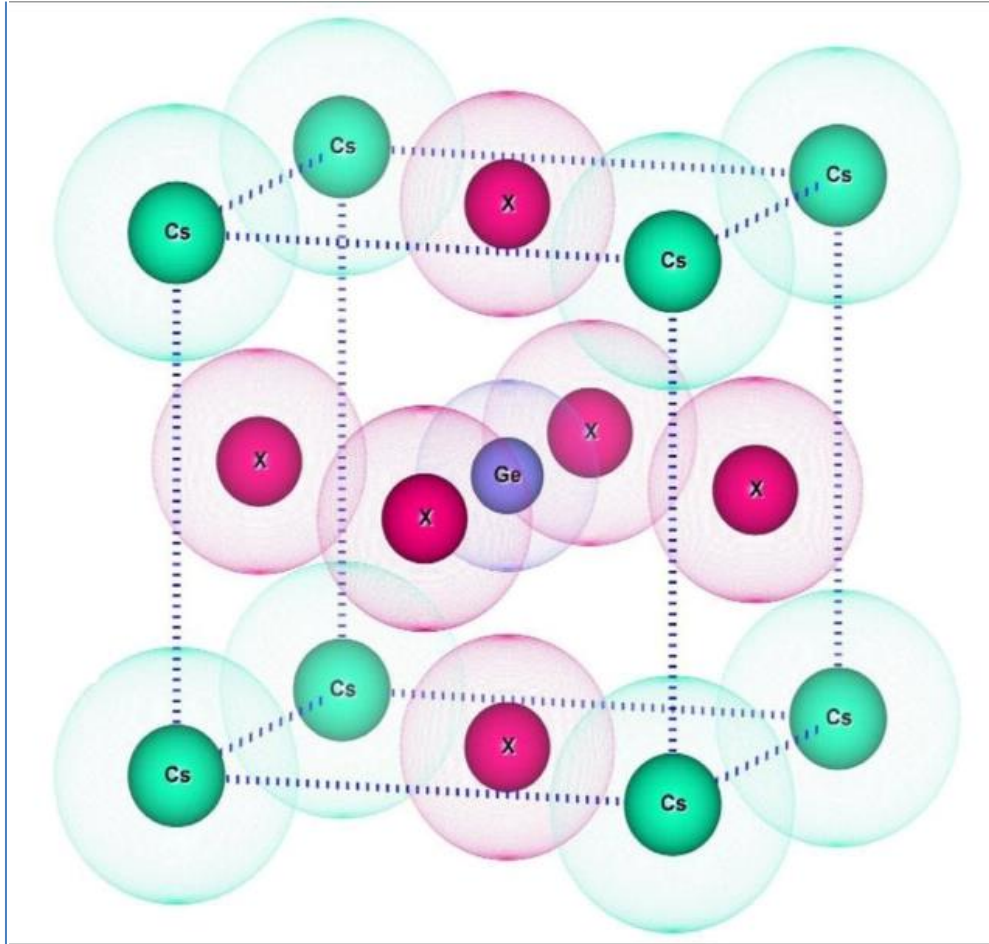
من اجل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية اخترنا مركبات البيروفسكايت  $CsGeCl_3$ ,  $CsGeI_3$  و  $CsGeBr_3$

حيث تبلور هذه المركبات في هيكل مكعب حيث ينتمي المركب  $CsGeBr_3$  إلى المجموعة الفضائية  $Pnma$  (رقم 62)، وينتمي المركب  $CsGeCl_3$  إلى المجموعة الفضائية  $Pm-3m$  (رقم 221)، والمركب  $CsGeI_3$  ينتمي للمجموعة الفضائية  $R-3$  (رقم 148).

المركب  $CsGeCl_3$ ، المعروف بكلوريد السيزيوم والجرمانيوم، يتبلور في بنية بلورية مكعبة من نوع بيروفسكايت. في هذه البنية، حيث تكون ذرة السيزيوم عند الموضع  $(0, 0, 0)$ ، و ذرة الجرمانيوم عند الموضع  $(1/2, 1/2, 1/2)$  بينما تقع ذرات الكلور عند  $(1/2, 0, 1/2)$ ،  $(0, 1/2, 1/2)$  و  $(1/2, 1/2, 0)$ . وتحيط كل ذرة جرمانيوم بست ذرات كلور، مشكّلةً شبكة ثمانية الأوجه، وتملأ ذرات السيزيوم الفراغات في الهيكل البلوري.

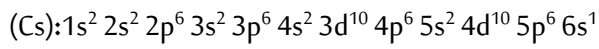
المركب  $CsGeBr_3$ ، أي بروميد السيزيوم والجرمانيوم، يتميز أيضاً ببنية بلورية مكعبة من نمط بيروفسكايت. في هذه البنية، تتوزع الذرات بنفس الطريقة حيث تكون ذرة السيزيوم عند الموضع  $(0, 0, 0)$ ، و ذرة الجرمانيوم عند الموضع  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ، بينما تقع ذرات البروم عند  $(1/2, 0, 1/2)$ ،  $(0, 1/2, 1/2)$  و  $(1/2, 1/2, 0)$ . وتحيط كل ذرة جرمانيوم بست ذرات بروم.

أما المركب  $CsGeI_3$ ، وهو يوديد السيزيوم والجرمانيوم، فيتبلور هو الآخر في نفس البنية المكعبة من نوع بيروفسكايت. ذرات السيزيوم عند الموضع  $(0, 0, 0)$ ، بينما تكون ذرات الجرمانيوم في مركز الخلية البلورية  $(1/2, 1/2, 1/2)$  وتقع ذرات اليود عند الإحداثيات  $(1/2, 0, 1/2)$ ،  $(0, 1/2, 1/2)$  و  $(1/2, 1/2, 0)$ . وتُحاط ذرة الجرمانيوم بست ذرات يود، وتشغل ذرات السيزيوم الفراغات البلورية، مما يعزز استقرار البنية.

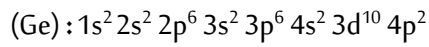


الشكل (1.III): التمثيل التخطيطي للبيروفسكايت [2] CsGeX<sub>3</sub> (X=Cl ;Br ;I)

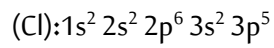
### 1.3 التوزيع الإلكتروني لبنية البيروفسكايت:



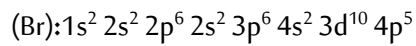
Z(Cs) = 55 :عنصر السيزيوم Cs



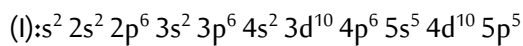
Z(Ge) = 32 :عنصر الجرمانيوم Ge



Z(Cl) = 17 :عنصر الكلور Cl



Z(Br) = 35 :عنصر البروم Br



Z(I) = 53 :عنصر اليود I

2.3 حساب عامل التسامح t للمركبات الثلاثة:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

لدينا أنصاف أقطار الأنوية :

الجدول (1.III): أنصاف أقطار أنوية المركبات الثلاثة

الأنوية	R(pm)
Cs <sup>+1</sup>	181
Ge <sup>+2</sup>	87
Br <sup>-1</sup>	182
Cl <sup>-</sup>	167
I <sup>-</sup>	206

وعليه يكون:

$$t(CsGeBr_3) = \frac{181+182}{\sqrt{2}(87+182)} = 0.9541$$

و:

$$t(CsGeCl_3) = \frac{181+167}{\sqrt{2}(87+167)} = 0.9687$$

و:

$$t(CsGeI_3) = \frac{181+206}{\sqrt{2}(87+206)} = 0.9339$$

الجدول (2.III): عامل التسامح للمركبات الثلاثة

المركب	عامل التسامح t
CsGeBr <sub>3</sub>	0.9541
CsGeCl <sub>3</sub>	0.9687
CsGeI <sub>3</sub>	0.9339

من خلال النتائج المحصل عليها نستنتج البنية المكعبة لهذه المركبات لأن قيم عامل التسامح t محصورة بين القيمتين 0.75 و 1.06 ( $0.75 < t < 1.06$ ).

### 3.3 تفاصيل الحساب:

لدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية اعتمدنا على طريقة الموجة المتزايدة والكمون الكامل (FP-LAPW) [1.3] والمدمجة في برنامج Wien2K [4] وتم اجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT، حيث اعتمدنا في حساب الخصائص البنيوية على تقريبات WC-GGA; PBE; PBEsol لتحديد ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ولحساب الخصائص الالكترونية استخدمنا تقريبات PBE; PBEsol; mBJ لحساب كون تبادل-ارتباط استخدمنا تقرب التدرج المعمم GGA [5].

تم اختيار كل أنصاف أقطار كرة MT لكل ذرة من ذرات المركبات الثلاثة:

يتعلق تحديد الخواص البنيوية الالكترونية أساسا بتحديد قيم المعاملات ( $K_{point}; R_{max}; R_{MT}$ ) في طريقة FP-LAPW لكل عملية حسابية نحدد المعاملات التالية:

1- اختيار قيمة R (نصف قطر كرة MT) لكل الذرات.

2- معامل يعطى بالعلاقة:

$$RK_{max} = R_{MT} * K_{max}$$

3-  $R_{MT}$ : أصغر قطر للكرة MT

4-  $K_{max}$ : الشعاع النظامي للموجة المستوية.

5-  $K_{point}$ : عدد النقاط في منطقة بريلوان الأولى.

6-  $G_{max}$ : أكبر طول موجة في كرة MT

الجدول التالي يوضح قيم  $R_{MT}$  التي اعتمدها في الحساب بعد دراسة المركبات بمختلف التقريبات المذكورة:

الجدول (3.III): قيم  $R_{MT}$  لكل عنصر بمختلف التقريبات

المركب	التقريب المستعمل	$R_{MT}$	Z
CsGeBr <sub>3</sub>	PBE	Cs = 2.500 Ge = 2.4200 Br = 2.4200	Cs : 55 Ge : 32 Br : 35
	PBEsol	Cs = 2.5000 Ge = 2.4200 Br = 2.4200	
	WC-GGA	Cs = 2.5000 Ge = 2.4200 Br = 2.4200	
	PBE	Cs = 2.5000 Ge = 2.5000 Cl = 2.3100	Cs : 55

CsGeCl <sub>3</sub>	PBEsol	Cs = 2.5000 Ge = 2.500 Cl = 2.3100	Ge : 32 Cl : 17
	WC-GGA	Cs = 2.5000 Ge = 2.4300 Cl = 2.2000	
CsGeI <sub>3</sub>	PBE	Cs = 2.5000 Ge = 2.5000 I = 2.5000	
	PBEsol	Cs = 2.5000 Ge = 2.5000 I = 2.5000	Cs : 55 Ge : 32 I : 53
	WC-GGA	Cs = 2.5000 Ge = 2.5000 I = 2.5000	

### 4.3 الخواص البنيوية

عد حساب الخواص البنيوية خطوة أساسية في دراسة أي مادة، إذ يُمكن من خلاله استخلاص معطيات ضرورية لتحديد خصائصها الفيزيائية الأخرى. ويهدف هذا الحساب إلى تحديد ثابت الشبكة  $a$  وحجم الخلية عند حالة التوازن  $V_0$ ، الذي يُوافق الحد الأدنى للطاقة الكلية  $E_{min}$ ، بالإضافة إلى حساب كل من معامل الانضغاطية  $B$  ومشتق معامل الانضغاطية الأول  $B'$ .

تعطى المعادلة Murnaghan كالتالي: [6]

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

حيث:

$E(V)$ : الطاقة الكلية كدالة في الحجم  $V$

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

$V_0$ : حجم توازن الشبكة الأولية

$B$ : معامل الانضغاطية المعرف بالمعادلة

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

$B'$ : مشتق وحدة الانضغاط ويتم الحصول عليه من خلال:

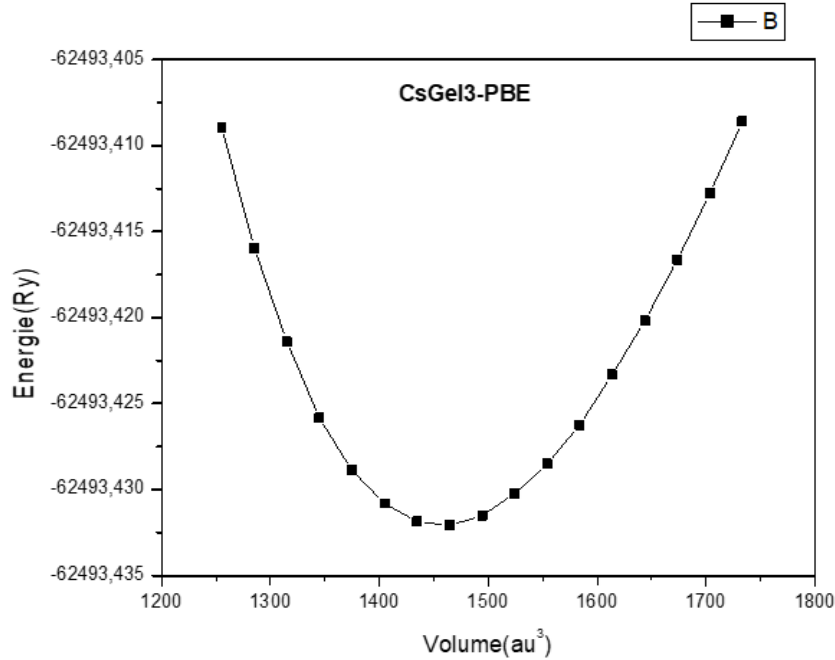
$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (4. III)$$

الهدف من هذا العمل هو تحديد حجم الخلية  $V$  عند التوازن ومنه إيجاد ثابت الشبكة الموافق للحد الأدنى

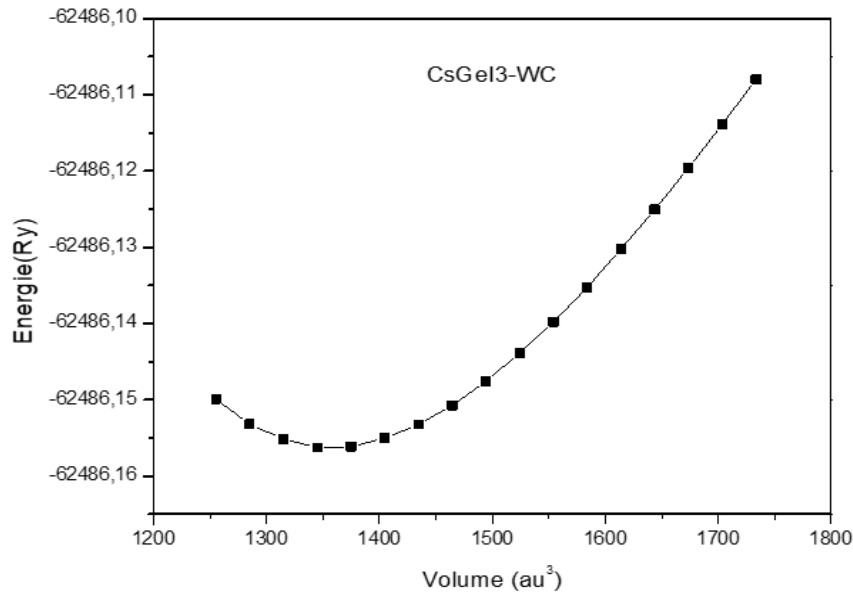
للطاقة وكذلك حساب معامل الانضغاطية  $B$  ومشتقته الأولى  $B'$

### 1.4.3 دراسة المركب CsGeI<sub>3</sub>

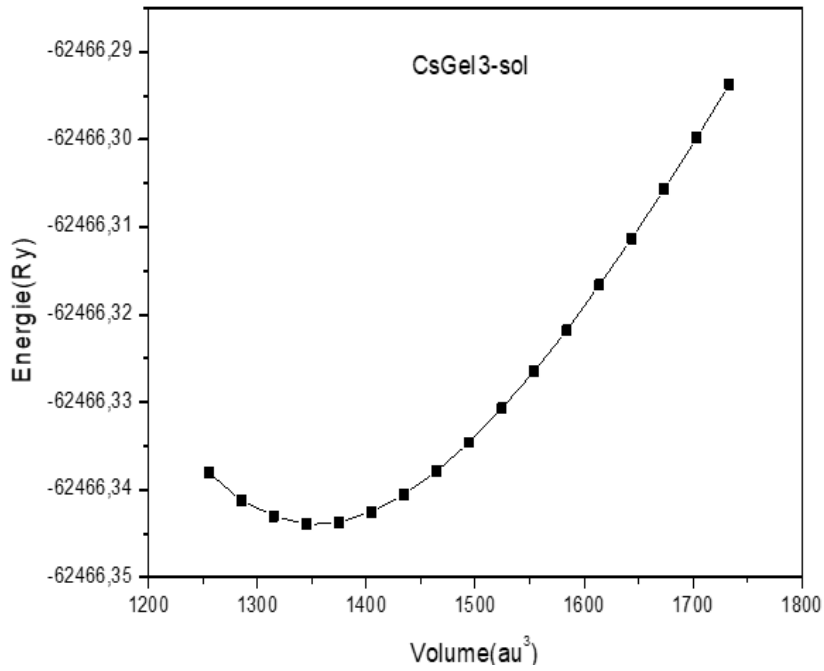
تمثل الأشكال المقابلة تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم بمختلف التقريبات حيث يتم تحديد ثابت الشبكة الموافق للحد الأدنى للطاقة عند التوازن.



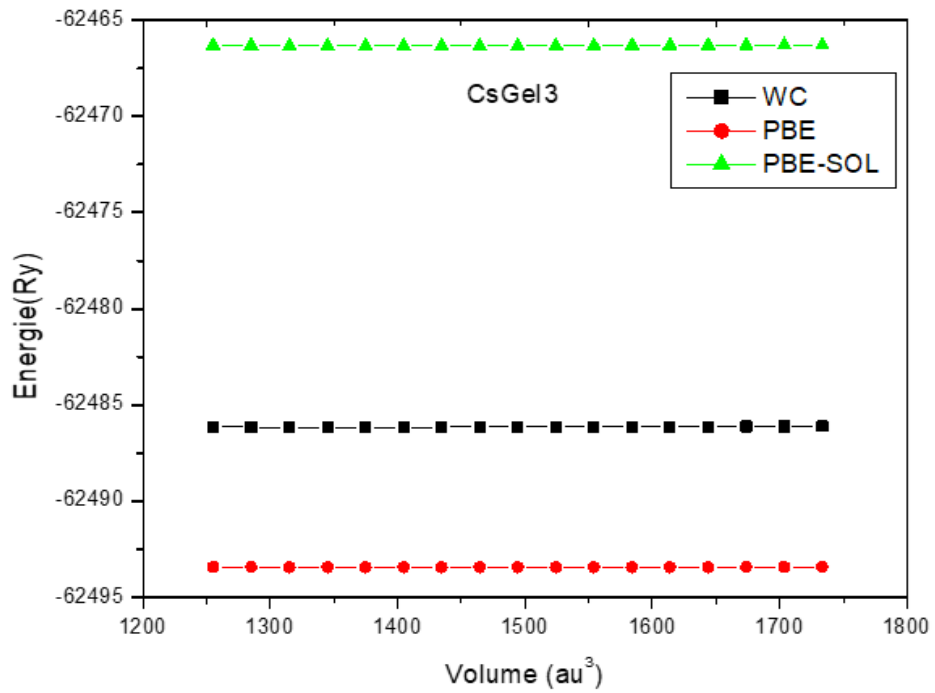
الشكل (2.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب CsGeI<sub>3</sub> بتقريب PBE



الشكل (3.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب CsGeI<sub>3</sub> بتقريب WC-GGA



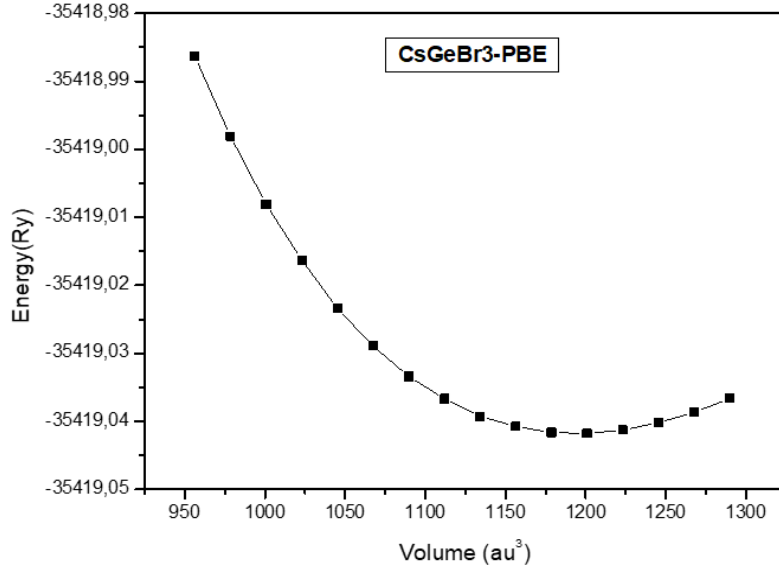
الشكل (4.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب CsGel<sub>3</sub> بتقريب PBEsol



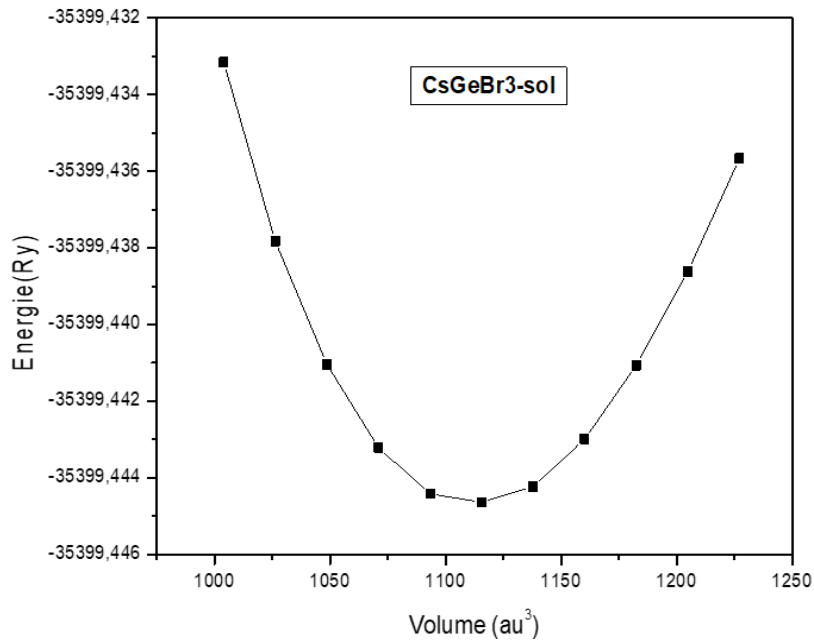
الشكل (5.III): منحنى المقارنة بين التقريبات الثلاثة لمركب CsGel<sub>3</sub>

### 2.4.3 دراسة المركب $\text{CsGeBr}_3$

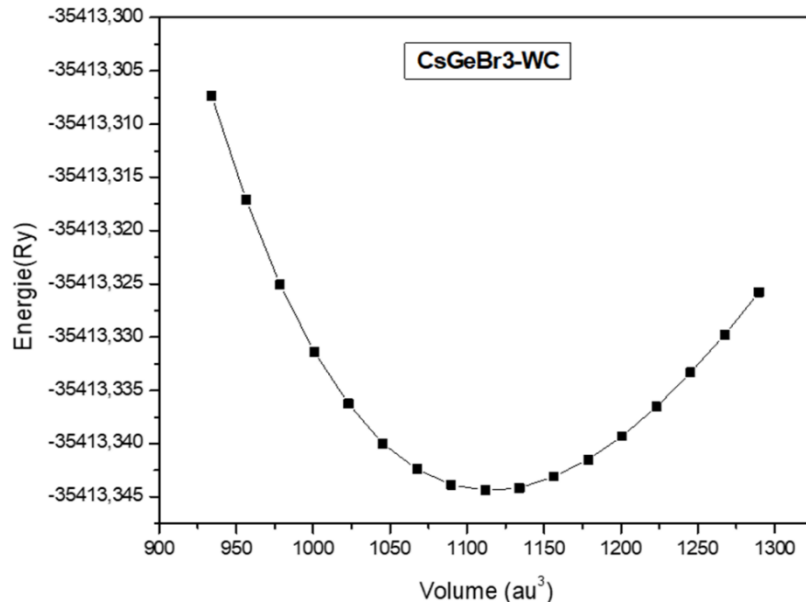
كذلك تمت دراسة هذا المركب بمختلف التقريبات وتحصلنا على منحنيات الطاقة عند التوازن بدلالة الحجم



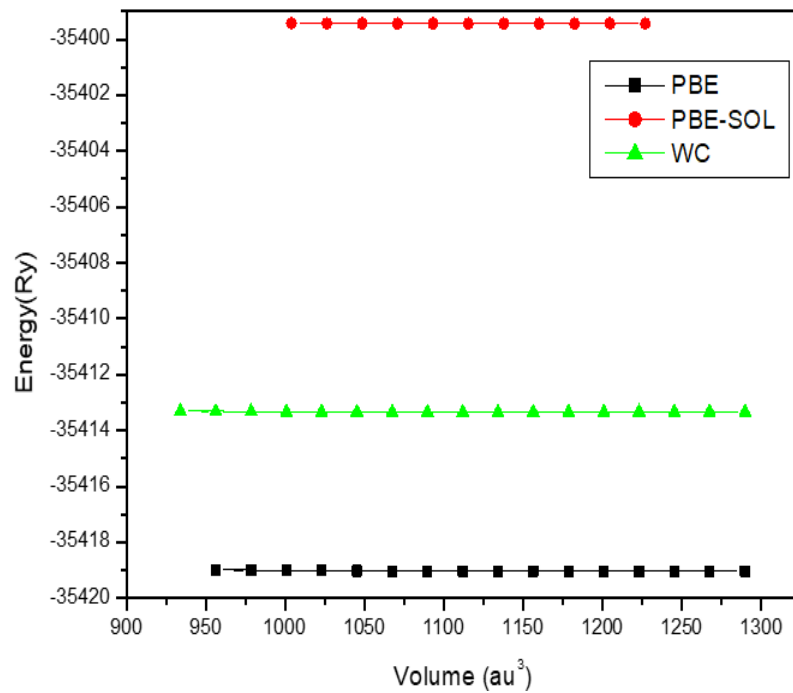
الشكل (6.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب  $\text{CsGeBr}_3$  بتقريب PBE



الشكل (7.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب  $\text{CsGeBr}_3$  بتقريب PBEsol



الشكل (8.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب CsGeBr<sub>3</sub> بتقريب WC-GGA

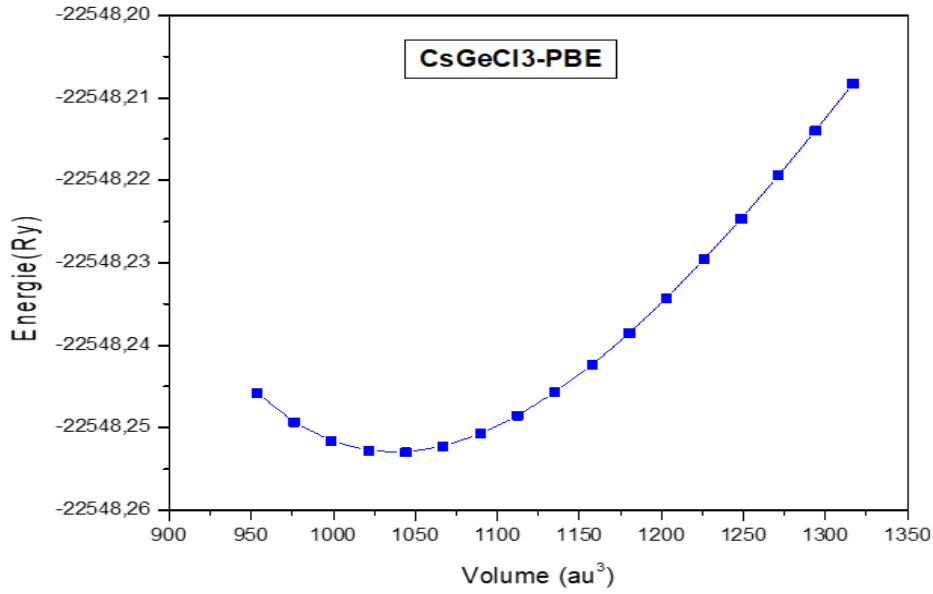


الشكل (9.III): منحنى المقارنة بين التقريبات الثلاثة للمركب CsGeBr<sub>3</sub>

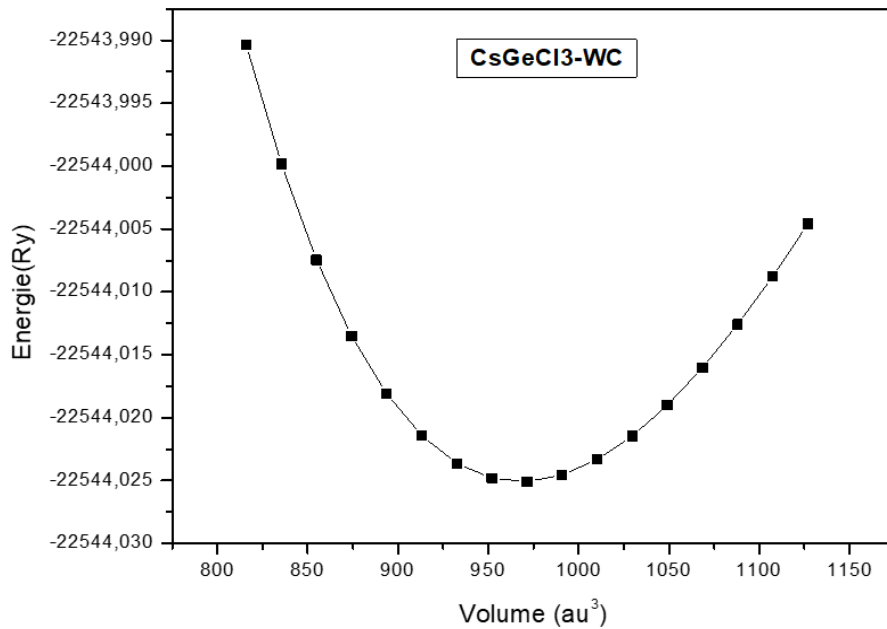
### 3.4.3 دراسة المركب $\text{CsGeCl}_3$

درسنا هذا المركب باستخدام التقريبات الثلاثة تحصلنا على المنحنيات الطاقة عند التوازن بدلالة الحجم لإيجاد

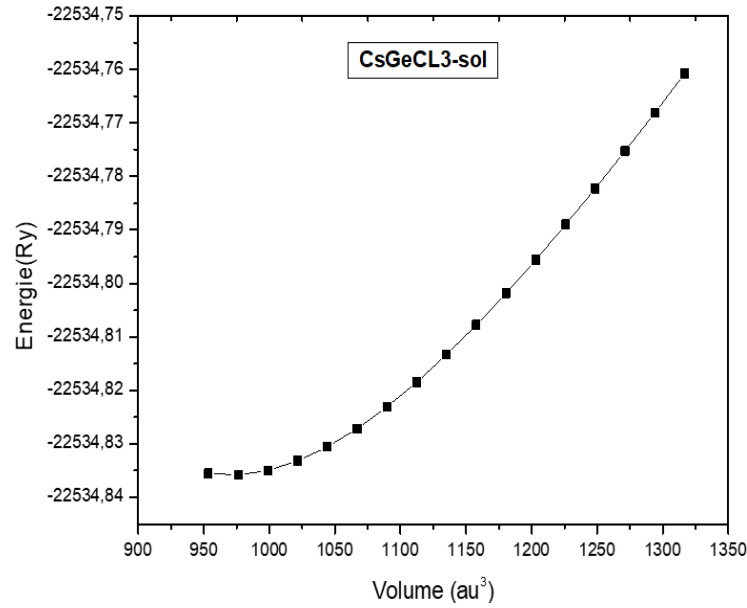
الخصائص البنيوية



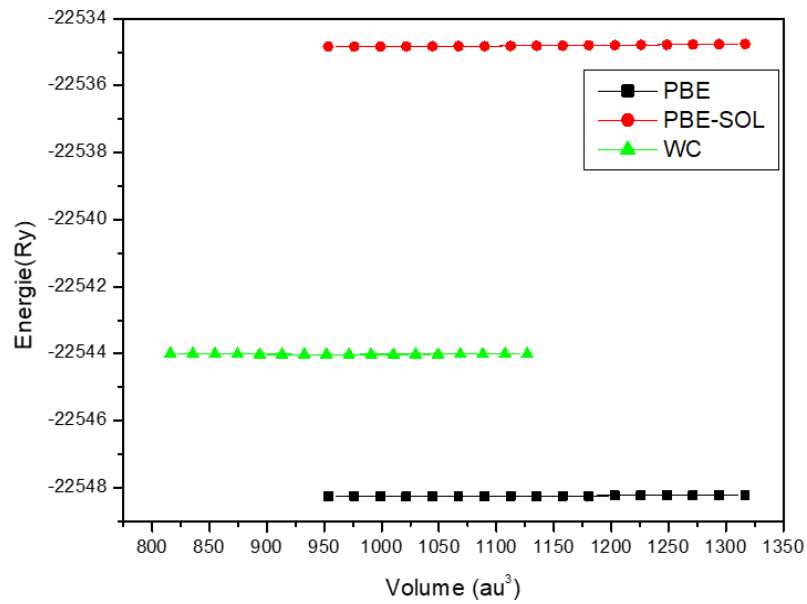
الشكل (10.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب  $\text{CsGeCl}_3$  بتقريب PBE



الشكل (11.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب  $\text{CsGeCl}_3$  بتقريب WC-GGA



الشكل (12.III): تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب CsGeCl<sub>3</sub> بالتقريب PBEsol



الشكل (13.III): منحنى المقارنة بين التقريبات الثلاثة للمركب CsGeCl<sub>3</sub>

عند دراسة المركبات (CsGeBr<sub>3</sub>; CsGeCl<sub>3</sub>; CsGeI<sub>3</sub>) بنيوياً وتمثيل منحنيات الطاقة الكلية بدلالة الحجم وفقاً لمختلف التقريبات (PBE، WC، PBEsol) ضمن منحنى واحد، لوحظ أن منحنى تقريب PBE يقع دائماً في الأسفل، يليه تقريب WC في الوسط بينما جاء منحنى PBEsol في الأعلى. يشير تموضع منحنى PBE في الأسفل إلى أن هذا التقريب يعطي أدنى طاقة للحالة الكلية، مما يدل على أن البنية المقابلة له أكثر استقراراً ترموديناميكياً مقارنةً بالتقريبات الأخرى.

وفي ضوء هذا، وبالرغم من أن بعض التقريبات الأخرى مثل PBEsol قد تُعطي أحجاماً للخلية أقرب إلى القيم التجريبية، إلا أن الاعتماد على الطاقة الكلية كمعيار أساسي لاختيار أفضل تقريب، يجعل من تقريب PBE هو الأفضل في هذه الدراسة لتحديد الخصائص البنيوية، نظراً لأنه يحدد الحجم التوازني الموافق للحالة الأرضية الأدنى طاقة، وهي الحالة الأكثر استقراراً.

### 4.4.3 الخواص البنيوية

عند تحليل العلاقة بين الطاقة الكلية وحجم الخلية لمركبات CsGeI<sub>3</sub>، CsGeBr<sub>3</sub> و CsGeCl<sub>3</sub>، يلاحظ نمط سلوكي يتجلى في انخفاض تدريجي لقيمة الطاقة حتى بلوغ الحد الأدنى ( $E_{min}$ )، الذي يمثل طاقة الحالة الأساسية. تُعدُّ هذه النقطة الحالة الأكثر استقراراً ديناميكياً وطاقوياً للمركب؛ حيث تتوازن عندها قوى التجاذب والتنافر بين الذرات، مما يعكس البنية البلورية المثلى. بعد هذه النقطة، يؤدي أي زيادة أو نقصان في حجم الخلية إلى ارتفاع الطاقة، مما يشير إلى أن الانزياح عن هذا الحجم المتوازن يُضعف استقرار المركب. بناءً على ذلك، تُستخدم القيم المرتبطة بهذه الحالة المستقرة لاستنتاج الخصائص الفيزيائية الأساسية التي تعتبر ذات أهمية كبيرة لتحديد الخواص الإلكترونية.

- ثابت الشبكة البلورية ( $a_0$ ): يمثل ثابت الشبكة الموافق لأصغر قيمة للطاقة، ويُعبّر عنه عادة بطول الحافة لوحدة الخلية في البنية البلورية. يحدد هذا الثابت أبعاد الخلية الأولية ويعكس البنية الهندسية للبلورة، ويُعد من أهم المعاملات البنيوية المؤثرة في الخصائص الفيزيائية للمادة مثل الكثافة والثوابت الإلكترونية.
- معامل الانضغاطية (B): هو مقياس لمقاومة المادة للتغير في حجمها عند تعرضها للضغط. وكلما كان هذا المعامل أكبر، كانت المادة أكثر صلابة وأقل قابلية للانضغاط، ويعبر عنه بوحدة (GPa).
- المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية (Bp): هي مقياس لمدى تغير معامل الانضغاطية نفسه عند تغير الضغط. تعبر عن سلوك المادة تحت ضغوط عالية، وتُستخدم لتقييم مدى مرونة المادة عند تغير الظروف الحجمية بشكل أكبر.
- الطاقة الدنيا ( $E_{min}$ ): الطاقة الدنيا هي أقل قيمة لطاقة النظام عند حالة التوازن، وتُشير إلى أكثر حالة استقرار للمادة من حيث البنية البلورية والحجم.

والجدول التالي يبين النتائج المحصل عليها مع مجموعة من القيم النظرية:

الجدول (4.III): قيم الخصائص الفيزيائية للمركبات الثلاثة

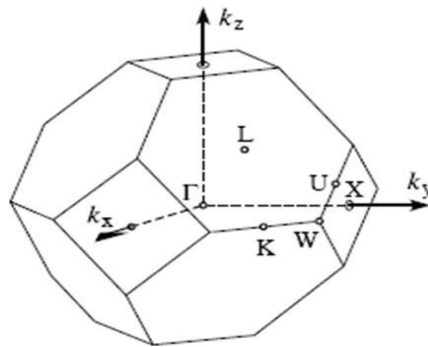
المركب	التقريب	ثابت الشبكة (Å)		V <sub>0</sub>	B (GPa)	BP	E <sub>0</sub> (eV)
		القيم المحسوبة	القيم النظرية				
CsGeI <sub>3</sub>	PBE	5.9991	6.00 [7]	1457.0053	18.1549	4.7414	-62493.432038
		WC-GGA	5.4077	5.45 [8]	1354.9949	22.0264	5.4077
	PBEsol	5.8498	5.82 [9]	1350.889	22.4034	5.3463	-62466.343981
CsGeBr <sub>3</sub>	PBE	5.6150	5.63 [10]	1194.6554	22.9743	4.1928	-35419.041814
	WC-GGA	5.4883	5.49 [11]	1115.599	26.1827	4.5792	-35413.344376
	PBEsol	5.4823	5.47 [12]	1111.9215	26.668	4.5541	-35399.444709
CsGeCl <sub>3</sub>	PBE	5.3548	5.36 [13]	1036.1696	27.4134	5.083	-22548.253009
	WC-GGA	5.2354	5.25 [14]	968.3651	30.5940	4.5898	-22544.025076
	PBEsol	5.2409	5.26 [15]	971.459	33.7157	5.7821	-22534.835880

### 5.3 الخواص الإلكترونية

تُعد الخصائص الإلكترونية ذات أهمية كبيرة في دراسة المواد، إذ تتيح فهماً دقيقاً لطبيعة الروابط المتكوّنة بين العناصر المختلفة. وتشمل هذه الخصائص: عصابات الطاقة، كثافة الشحنة، وكثافة الحالة. كما تُمكن دراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات من تصنيفها بدقة إلى مواد عازلة، ناقلة، أو شبه ناقلة، بالإضافة إلى تحديد نوع الروابط الذرية، ما يُساهم في فهم شامل للخصائص الفيزيائية للمادة. وتُعرض عصابة الطاقة داخل المنطقة الأولى لبريلوان الخاصة بالبنية CFC في الفضاء المعكوس، وفق مسارات تربط بين نقاط ذات تناظر عالٍ.

#### 1.5.3 منطقة بريلوان:

يُعدّ مفهوم منطقة بريلوان عنصراً أساسياً في وصف الخصائص الإلكترونية للبلورات، حيث يرتبط ظهوره بظواهر الحيود وفقاً لشروط لاوي، والتي تنص على أن التداخل البناء يحدث عندما ينتهي شعاع الموجة الواردة على أحد المستويات المنصفة لشعاع من الشبكة المعكوسة، أي الشعاع الذي يربط بين مبدأ الإحداثيات وعقد الشبكة المعكوسة المختلفة. يُطلق على أصغر حجم محصور بين هذه المستويات المنصفة اسم (منطقة بريلوان الأولى)، وهي تمثل خلية (Wigner-Seitz) في الفضاء المعكوس، أي مجموعة النقاط الأقرب إلى نقطة الأصل مقارنة بأي عقدة أخرى في الشبكة المعكوسة. ويمكن إنشاء هذه المنطقة عن طريق ربط النقطة المدروسة بأقرب النقاط في الشبكة المعكوسة، ثم رسم المستويات المنصفة للأشعة الرابطة بينها، ويُحدد الحجم المحصور بين هذه المنصفات على أنه منطقة بريلوان. وتجدر الإشارة إلى وجود مناطق بريلوان من رتب أعلى، والتي تُشير إلى مناطق في الفضاء العكسي ذات نفس الحجم ولكن تقع على مسافات أكبر تدريجياً من المبدأ.



الشكل (14.III): منطقة بريلوان الأولى

### 2.5.3 بنية عصابات الطاقة الإلكترونية:

تُعرف فجوة الطاقة بأنها مقدار الطاقة الضروري لنقل إلكترون من قمة شريط التكافؤ إلى أسفل شريط التوصيل، وتمثل هذه الفجوة منطقة الطاقة التي تفصل بين الشريطين، حيث لا توجد فيها حالات إلكترونية مسموح بها. ولذلك سُميت "فجوة ممنوعة" لأنها تمثل مجالاً طاقيًا لا يمكن للإلكترونات أن تشغل فيه مستويات طاقة ضمن الحالة المستقرة ولا تستقر الإلكترونات في مستويات الطاقة ضمن فجوة الطاقة في أنصاف النواقل النقية، إذ تُعد هذه الفجوة منطقة خالية من الحالات الإلكترونية. وتسمح قيمة هذه الفجوة بالتمييز بين العوازل، وأنصاف النواقل، وأنصاف المعادن، والمعادن، والنواقل. وتُعد فجوة الطاقة من الثوابت الضوئية الأساسية في فيزياء أشباه النواقل، حيث تُحدد مدى صلاحية المادة لتصنيع عدد من الأجهزة الإلكترونية مثل الخلايا الشمسية والكواشف الضوئية [6]. ويتم تحليل الخواص الإلكترونية للمادة من خلال دراسة تغيرات طاقة الإلكترون بدلالة الشعاع الموجي داخل الفضاء المعكوس، بهدف تحديد فجوة الطاقة التي تُعرف بأنها الفرق بين الحد الأعلى لشريط التكافؤ والحد الأدنى لشريط التوصيل، سواء في نفس النقطة من منطقة بريليون (في حالة الفجوة المباشرة)، أو في نقطتين مختلفتين (في حالة الفجوة غير المباشرة). وعليه، فإن وصف خصائص أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة يقتصر على دراسة الحالات الإلكترونية القريبة من مركز منطقة بريليون.

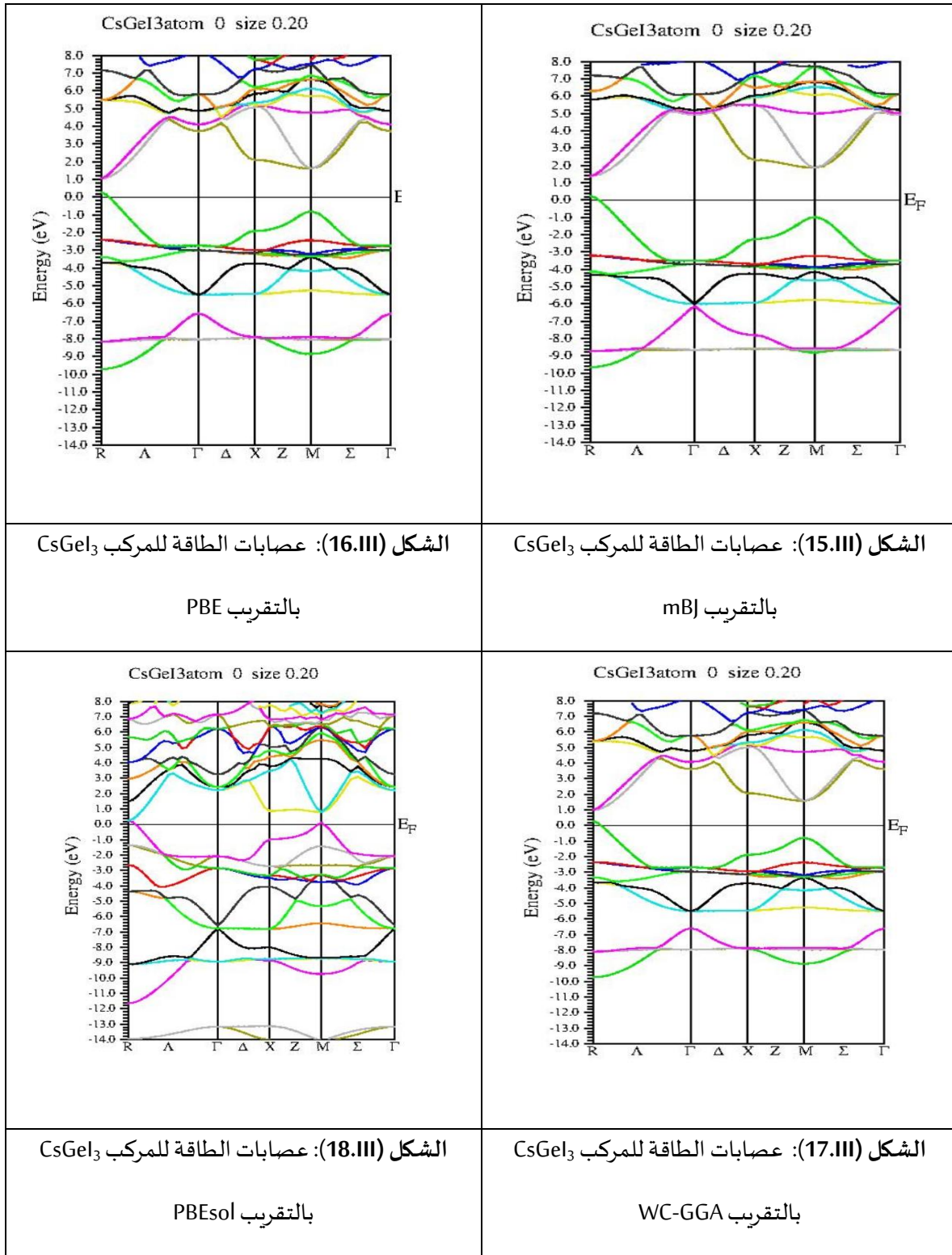
### 3.5.3 مخططات عصابات الطاقة الإلكترونية

قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات الثلاثة باستعمال التقريبات التالية:

$$\text{PBE ; PBEsol ; WC-GGA ; mbj}$$

حيث قمنا بحساب بنية عصابات الطاقة باستعمال برنامج WIEN2K انطلاقاً من ثابت الشبكة الذي تم حسابه سابقاً.

المركب  $\text{CsGeI}_3$ :



المركب  $\text{CsGeBr}_3$ :

<p>CsGeBr3_PBEatom 0 size 0.20</p>	<p>CsGeBr3_mbgatom 0 size 0.20</p>
<p>الشكل (20.III): عصابات الطاقة للمركب <math>\text{CsGeBr}_3</math> بالتقريب PBE</p>	<p>الشكل (19.III): عصابات الطاقة للمركب <math>\text{CsGeBr}_3</math> بالتقريب mBJ</p>
<p>CsGeBr3_solatom 0 size 0.20</p>	<p>CsGeBr3_wcatom 0 size 0.20</p>
<p>الشكل (22.III): عصابات الطاقة للمركب <math>\text{CsGeBr}_3</math> بالتقريب PBEsol</p>	<p>الشكل (21.III): عصابات الطاقة للمركب <math>\text{CsGeBr}_3</math> بالتقريب WC-GGA</p>

المركب  $\text{CsGeCl}_3$ :

<p>CsGeCl3_PBEatom 0 size 0.20</p>	<p>CsGeCl3atom 0 size 0.20</p>
<p>الشكل (24.III): عصابات الطاقة للمركب <math>\text{CsGeCl}_3</math> بالتقريب PBE</p>	<p>الشكل (23.III): عصابات الطاقة للمركب <math>\text{CsGeCl}_3</math> بالتقريب mbj</p>
<p>CsGeCl3_solatom 0 size 0.20</p>	<p>CsGeCl3_wcatom 0 size 0.20</p>
<p>الشكل (26.III): عصابات الطاقة للمركب <math>\text{CsGeCl}_3</math> بالتقريب PBEsol</p>	<p>الشكل (25.III): عصابات الطاقة للمركب <math>\text{CsGeCl}_3</math> بالتقريب WC-GGA</p>

### 6.3 حساب الفجوة الطاقوية:

يُحدد حساب الفجوة الطاقوية للمادة من خلال بنيتها الإلكترونية، حيث تُستخرج مواقع:

- قمة نطاق التكافؤ: أعلى مستوى طاقي مشغول بالإلكترونات.
- اسفل نطاق التوصيل: أدنى مستوى طاقي غير مشغول.

وتحسب  $E_g$  وفق العلاقة:

$$E_g = E_c - E_v \quad (4. III)$$

$E_g$ : الفجوة الطاقوية

$E_c$ : طاقة قاع نطاق التوصيل

$E_v$ : طاقة قمة نطاق التكافؤ

ونلخص في هذا الجدول القيم المحصل عليها لقيم الطاقة وقيم الفجوة الطاقوية خلال دراسة المركبات بمختلف

التقريبات:

الجدول (5.III): قيم الطاقة والفجوة الطاقوية للمركبات باستخدام التقريبات

المركب	التقريب	$E_c$	$E_v$	$E_g$	
				القيم النظرية	القيم المحسوبة
CsGeI <sub>3</sub>	mBJ	1.39193	0.22439	[16] 1.29	1.14757
	PBE	1.05544	0.26759	[16] 0.78	0.787881
	WC-GGA	0.99665	0.27953	[17] 0.73	0.717112
	PBEsol	0.25965	0.25965	[17] 0.70	0
CsGeBr <sub>3</sub>	mBJ	0.97961	0.29848	[16] 0.96	0.681162
	PBE	0.78671	0.33913	[16] 0.58	0.447641
	WC-GGA	0.7558	0.3484	[17] 0.53	0.4074
	PBEsol	0.73230	0.36202	[17] 0.51	0.3728
CsGeCl <sub>3</sub>	mBJ	1.70519	0.16858	[16] 1.53	1.53661
	PBE	1.30232	0.19844	[18] 1.06	1.10388
	WC-GGA	1.23624	0.20652	[17] 1.03	1.02972
	PBEsol	1.21837	0.20991	[17] 1.01	1.00846

نلاحظ اختلاف الفجوة الطاقوية باختلاف التقريب حيث يوضح الجدول بشكل جلي أن قيمة الفجوة الطاقوية تختلف بشكل كبير اعتماداً على طريقة التقريب المستخدمة. حيث تميل التقريبات المختلفة إلى تقديم نتائج متباينة، خاصةً فيما يتعلق بالفجوة الطاقوية التي تُعرف بأنها تُقدر بأقل من قيمتها الحقيقية في العديد من تقريبات (DFT).

## 7.3 تحليل خاص بكل مركب:

المركب  $\text{CsGeI}_3$ :

- تقريب mBJ يعطي  $E_g = 1.14757 \text{ eV}$ .
- تقريب PBE يعطي  $E_g = 0.78881 \text{ eV}$ .
- تقريب WC-GGA يعطي  $E_g = 0.717112 \text{ eV}$ .
- يلاحظ أن تقريب PBEsol يعطي  $E_g = 0$ ، مما يشير إلى أنه يعتبر هذا المركب معدناً أو شبه معدن في إطاره الخاص.

المركب  $\text{CsGeBr}_3$ :

- تقريب mBJ يعطي  $E_g = 0.681162 \text{ eV}$ .
- تقريب PBE يعطي  $E_g = 0.447641 \text{ eV}$ .
- تقريب WC-GGA يعطي  $E_g = 0.4074 \text{ eV}$ .
- تقريب PBEsol يعطي  $E_g = 0.3728 \text{ eV}$ .
- هنا، جميع التقريبات تشير إلى أن المركب شبه ناقل ذو فجوة طاوقية صغيرة، مع تقريب mBJ يعطي أعلى قيمة.

المركب  $\text{CsGeCl}_3$ :

- تقريب mBJ يعطي  $E_g = 1.53661 \text{ eV}$ .
- تقريب PBE يعطي  $E_g = 1.10388 \text{ eV}$ .
- تقريب WC-GGA يعطي  $E_g = 1.02972 \text{ eV}$ .
- هذا المركب يمتلك أكبر فجوة نطاق بين المركبات الثلاثة، مما يشير بأنه شبه ناقل ذو فجوة مقارنة بالمركبين السابقين. مرة أخرى، mBJ يعطي أعلى قيمة.

## قائمة مراجع الفصل الثالث

- [1] J. C. Slater, "Damped electron waves in crystals," *Phys. Rev.*, vol. 51, pp. 840, 1937.
- [2] ResearchGate, [www.researchgate.net](http://www.researchgate.net).
- [3] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Commun.*, vol. 114, pp. 15–20, 2000.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [6] F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 30, pp. 244, 1944.
- [7] A. Goyal, S. McKechnie, D. Pashov, W. Tumas, and A. Walsh, "Assessing the Thermodynamic Stability of Perovskite Oxides Using the Chemical Potential Limits Approach," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 1, pp. 1365–1371, 2018.
- [8] Z. Yang et al., "Structural and electronic properties of halide germanium perovskites: A first-principles study," *J. Alloys Compd.*, vol. 870, p. 159388, 2021.
- [9] J. Ma, Y. Wang, and Y. Li, "First-principles study of CsGeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) perovskites: Structural, electronic and optical properties," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 53, no. 20, p. 205103, 2020.
- [10] B. Saparov et al., "Thin-Film Deposition and Characterization of a Sn- and Pb-Free Perovskite: CsGeBr<sub>3</sub>," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 16, pp. 5622–5632, 2015.
- [11] T. Zhang et al., "First-principles investigation on electronic and optical properties of inorganic perovskites CsGeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 36, pp. 20710–20717, 2018.

- [12] W. Li et al., "Computational study of lead-free CsGeBr<sub>3</sub> perovskite: structure, stability and optoelectronic properties," *J. Mater. Sci: Mater Electron*, vol. 31, pp. 14820–14830, 2020.
- [13] P. Umari, E. Mosconi, and F. De Angelis, "Relativistic GW calculations on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> perovskites for solar cell applications," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 4467, 2014.
- [14] Y. Liu et al., "First-principles study of the optoelectronic and mechanical properties of lead-free CsGeCl<sub>3</sub> perovskite," *J. Alloys Compd.*, vol. 782, pp. 727–735, 2019.
- [15] D. Jena et al., "Ab initio study of the structural, electronic, and optical properties of inorganic halide perovskites CsBX<sub>3</sub> (B = Ge, Sn; X = Cl, Br, I)," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 23, p. 235206, 2016.
- [16] H. Ghasemi, M. Esmaili, and A. Khodadadi, "Electronic and optical properties of CsGeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) for solar cells: DFT study using MBJ potential," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 123, p. 105505, 2021.
- [17] H. Wang, Y. Wang, J. Li, and S. Chen, "Halide perovskite CsGeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I): insights into structural, electronic, and optical properties," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, pp. 17576–17583, 2018.
- [18] D. Zhang and G. Yang, "First-principles study of optoelectronic properties of CsGeCl<sub>3</sub> for photovoltaic applications," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 603, p. 412600, 2021.

## خلاصة عامة:

أجرينا في هذه المذكرة دراسة نظرية لمركبات البيروفسكايت تقوم على تحديد الخواص البنيوية والالكترونية للمركبات  $CsGeCl_3$  و  $CsGeBr_3$  و  $CsGeI_3$  باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) مع طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) عبر برنامج Wien2k.

والنتائج المحصل عليها كانت كالتالي:

## أ- الخواص البنيوية:

أظهرت الدراسة أن المركبات الثلاثة  $CsGeCl_3$  و  $CsGeBr_3$  و  $CsGeI_3$  تمتلك بنية بلورية مكعبة من نوع بيروفسكايت هالوجيني. تم تحديد الخصائص البنيوية من خلال حساب ثابت الشبكة (a)، حجم الخلية عند التوازن ( $V_0$ )، معامل الانضغاطية (B)، ومشتقه الأول (B') باستخدام معادلة مورناغان. وقد أكدت قيم عامل التسامح (t) المحسوبة الاستقرار في البنية المكعبة.

## ب- الخواص الالكترونية:

كشفت الدراسة الإلكترونية للمركبات  $CsGeCl_3$  و  $CsGeBr_3$  و  $CsGeI_3$  عن سلوك شبه ناقل واضح، تم تحديده من خلال حساب الفجوة الطاقوية باستخدام تقريبات مختلفة ضمن إطار نظرية دالة الكثافة (DFT)، وقد بينت النتائج أن الفجوات الطاقوية تقع ضمن المجال المناسب للتطبيقات الكهروضوئية، مما يعزز من إمكانية استخدام هذه المركبات في الخلايا الشمسية. كما أظهرت الدراسة توزيعاً واضحاً لحزم التكافؤ والتوصيل، مما يعكس تداخلاً فعالاً بين مدارات عناصر السيزيوم، الجرمانيوم، والهالوجينات، وهو ما يؤثر إيجابياً على خصائص النقل الإلكتروني في هذه ال

في هذا العمل، أجرينا دراسة نظرية لحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركبات البيروفسكيت  $\text{CsGeI}_3$ ,  $\text{CsGeBr}_3$  و  $\text{CsGeCl}_3$ . وذلك في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT)، باستخدام برنامج Wien2k المعتمد على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيًا ذات الكمون الكامل (FP-LAPW). وقد تم اعتماد عدة تقريبات لحساب كمون التبادل والارتباط من بينها WC-GGA، PBE-GGA، PBEsol-GGA و mBJ-GGA. بالنسبة للخصائص البنيوية، قمنا بحساب كل من ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية، المشتق الأول لمعامل الانضغاطية، طاقة الحالة الأساسية وحجم التوازن، أظهرت حسابات معامل التسامح أن جميع المركبات تمتلك استقرارًا في البنية المكعبة ويعتبر تقريب PBE-GGA أفضل تقرب في تمثيل منحنيات الطاقة بدلالة الحجم. أما الخصائص الإلكترونية، فقد قمنا بحساب وتحليل عصابات الطاقة الإلكترونية، وتحديد قيمة الفجوة الطاقوية ونوعها ووجدنا أن المركبات الثلاثة تشترك في خاصية أساسية وهي وجود فجوة طاقوية مباشرة (R-R).

#### Résumé :

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude théorique des propriétés structurales et électroniques des composés pérovskites  $\text{CsGeI}_3$ ,  $\text{CsGeBr}_3$  et  $\text{CsGeCl}_3$ , dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant le code Wien2k basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées en potentiel complet (FP-LAPW). Plusieurs approximations ont été utilisées pour le potentiel d'échange-corrélation, notamment WC-GGA, PBE-GGA, PBEsol-GGA et mBJ-GGA. Concernant les propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre du réseau, le module de compressibilité, sa première dérivée, l'énergie de l'état fondamental ainsi que le volume d'équilibre. Les calculs du facteur de tolérance montrent que tous les composés sont stables dans la phase cubique. L'approximation PBE-GGA s'est révélée être la plus précise pour la représentation des courbes de la variation de l'énergie en fonction du volume. Pour les propriétés électroniques, nous avons calculé et analysé les bandes électroniques et déterminé la valeur et la nature du gap énergétique. Les trois composés possèdent un gap direct de type (R-R).

#### Abstract:

In this study, we performed a theoretical investigation to calculate the structural and electronic properties of the compounds perovskites  $\text{CsGeI}_3$ ,  $\text{CsGeBr}_3$ , and  $\text{CsGeCl}_3$  within the framework of Density Functional Theory (DFT), using the Wien2k code based on the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method. Several approximations were used for the exchange-correlation potential, including WC-GGA, PBE-GGA, PBEsol-GGA, and mBJ-GGA. For the structural properties, we calculated the lattice constant, bulk modulus, its first derivative, the ground-state energy, and the equilibrium volume. Tolerance factor calculations showed that all the compounds are structurally stable in the cubic phase. The PBE-GGA approximation is the most accurate in computation of structural properties. Concerning the electronic properties, we calculated and analyzed the electronic band structures and determined the value and type of the energy gap. It was found that all three compounds have a direct band gap (R-R).