الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي-تبسة كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة

قسم علوم المادة

أطروحة لنيل شهادة الدكتوراه

اختصاص: فيزياء المادة المكثفة

من طرف الطالبة: **طوايبية إلهام**

تحت عنوان

دراسة الخواص البنيوية و الالكترونية والمغناطيسية لـلبيروفسكايت المزدوج المكون من المعادن الانتقالية

للمناقشة أمام اللجنة:

الرئيس	بومعالي عبد المالك	أستاذ ت. ع.	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي-تبسة
المؤطر	شمام فيصل	أستاذ ت.ع	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي-تبسة
المناقش1	عطية محمد الهادي	أستاذ ت.ع	جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي
المناقش2	بن خذير محمد لطفي	أستاذ ت.ع	جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي-تبسة

----------{ 14 جانفي 2025 }----------

ملخص

في هذا العمل قمنا بالتحقق من الخصائص الإلكترونية، المغناطيسية والمغناطيسية الضوئية لمركبات البيروفسكايت المزدوجة الجديدة والتي أساسها معادن انتقالية بهدف إيجاد مواد وظيفية جديدة لاستعمالها في مختلف التكنولوجيات الحديثة. لذلك قمنا باستخدام الموجة المستوية المتقدمة خطياً والكمون الكامل ضمن نظرية الدالة الوظيفية للكثافة المدمجة في برنامج Wien2k لدراسة الخصائص الإلكترونية، المغناطيسية والمغناطيسية الضوئية. تم معالجة كمون التبادل-الارتباط باستعمال تقريب ،GGA وللحصول على قيم دقيقة لفجوة النطاق تم تضمين حد .Hubbard

تبين النتائج أن المركبات المدروسة والتي تتبلور في بنية أحادي الميل *Monoclinic* زمرة الفضاء $P21/c$ مستقرة في الطور ضد حديد مغناطيسي ،(AFM) كما تم حساب معامل التسامح ووجد أن قيمه تشير إلى استقرار البنية في بنية أحادي الميل لجميع المركبات المدروسة في هذا العمل.

بالنسبة للخصائص الإلكترونية، تشير نتائج GGA إلى سلوك نصف معدني HM لجميع المركبات باستثناء Ca_2CoIrO_6 الذي يبدي سلوك معدن. بإضافة حد Hubbard تتسع فجوة النطاق بالنسبة للمركبات Ca_2FeIrO_6، Ca_2MnIrO_6 و Ca_2CrIrO_6. أما Ca_2CoIrO_6 فإنه يتحول من معدن إلى نصف معدن.

العزم المغناطيسي الكلي هو $6.00\mu_B$ ، $4.00\mu_B$ ،$2.00\mu_B$ ،$4.00\mu_B$ للمركبات Ca_2FeIrO_6، Ca_2MnIrO_6، Ca_2CrIrO_6 و Ca_2CoIrO_6 على الترتيب. ويكون العزم المغناطيسي للمعادن الانتقالية هو المهيمن. كما تم دراسة الخصائص المغناطيسية الضوئية للمركبات المدروسة انطلاقًا من قيم زاوية دوران كير والإهليليجية، وجدنا أن هذه المركبات يمكن استعمالها في الأجهزة الإلكترونية الضوئية كما يمكن استعمالها في أجهزة *spintronic*.

كلمات مفتاحية: نظرية الكثافة ، برنامج *Wien2k* ، سبين إلكترونيك، أنصاف المعادن ،البيروفسكايت المزدوج

Abstract

In this work, we investigate the electronic, magnetic and magneto-optical properties of new double perovskite Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CrIrO_6, and Ca_2CoIrO_6 in an attempt to find new materials that have functional properties. Therefore, we employed the full linearized augmented plane wave (FL-LAPW) method within the density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2k program. The exchange-correlation potential was treated with the GGA approximation. The U Hubbard potential term and spin-orbit coupling (SOC) were introduced to predict the correct band gap.

The results predict that the compounds are stable in the ferrimagnetic phase (FiM). The tolerance factor was calculated, and it was found that its value indicates the stability of the structure in the monoclinic phase. For the electronic properties, the results of GGA show the hafl-metallic behavior of Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, and Ca_2CrIrO_6. However, by the inclusion of the U Hubbard potential term (GGA+U), we observe that the band gap was enlarged.

The magnetic moments are 6.00, 4.00, 2.00, and $4.00\mu_B$ for Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CrIrO_6, and Ca_2CoIrO_6, respectively. The magneto-optical properties were studied through the Kerr rotation and ellipticity. The named compounds have potential applications in the field of spintronics and its devices, such as in optoelectronics technologies.

Keywords: Density Functional Theory, Wien2k, Hafl-metal, Double perovskite, Spintronics.

Résumé

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés électroniques, magnétiques et magnéto-optiques de la nouvelle pérovskite double Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CrIrO_6 et Ca_2CoIrO_6 dans le but de trouver de nouveaux matériaux dotés de propriétés fonctionnelles. Par conséquent, nous avons utilisé l'onde plane augmentée linéarisée (FL-LAPW) dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) introduite dans le programme Wien2k.

Le potentiel d'échange-corrélation a été traité avec l'approximation GGA. Le terme de potentiel U Hubbard et le couplage spin-orbite (SOC) ont été introduits pour prédire la bande interdite correcte. Les résultats prédisent que le composé est stable dans la phase ferrimagnétique (FiM). Le facteur de tolérance a été calculé et il a été constaté que sa valeur indique la stabilité de la structure en phase monoclinique.

Pour les propriétés électroniques, les résultats de GGA montrent le comportement semi-métallique de Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6 et Ca_2CrIrO_6. Cependant, par l'inclusion du terme de potentiel U Hubbard (GGA+U), nous observons que la bande interdite a été élargie. Les moments magnétiques sont respectivement de $6,00$, $4,00$, $2,00$ et $4,00$ μ_B(pour Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CrIrO_6 et Ca_2CoIrO_6.

Les propriétés magnéto-optiques ont été étudiées à travers la rotation de Kerr et l'ellipticité. Les composés cités ont une application potentielle dans le domaine de la spintronique et de ses dispositfis, comme dans les technologies optoélectroniques.

Mots clés : La théorie de la fonction de densité, Le code Wien2K, Semi-métal, Double pérovskite, Spintronique.

إهداء

إلى والدي الكريمين

إلى سندي زوجي الغالي

إلى قرة عيني تاج الدين ، رزان وروان

إلى أخواتي

إلى كل فرد من عائلتي طوايبية والوافي

شكر و عرفان

قال تعالى: ﴿لَئِن شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ﴾.

الحمد لله الذي علَّم بالقلم، علَّم الإنسان ما لم يعلم، فوهبه العقل وسائر النعم.

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة، والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وعلى آله وصحبه ومن تبع أثرهم واقتفى.

نحمدك ربنا حمدًا كثيرًا، ونشكرك شكرًا جزيلًا إذ وفقتنا لإتمام هذا العمل اليسير.

لا يسعنا إلا أن نتقدم بجزيل الشكر والعرفان وعظيم الاحترام والامتنان إلى أستاذنا الفاضل: **الأستاذ شمام فيصل** الذي اقترح هذا العمل، وقدَّم لنا كل النصح والإرشاد طيلة فترة الإعداد. ونتمنى له كل التوفيق والسداد.

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقرة: **الأستاذ بومعالي عبد المالك، الأستاذ بن خذير محمد لطفي، والأستاذ عطية محمد الهادي.**

والشكر موصول إلى كل أساتذة جامعة العربي التبسي وطاقمها الإداري. كما نشكر من كان عونًا لنا في إنجاز هذا العمل من بعيد أو قريب، على رأسهم الوالدة وزوجي، وكل من علمنا حرفًا خلال مشوارنا الدراسي.

قائمة الاختصارات و المصطلحات و الرموز[1]

الاختصار	الرمز
Double perovskite البيروفسكايت المزدوج	DP
Hafl-metal نصف معدن	HM
Light emiting diode الصمامات الثنائية الباعثة للضوء	LED
Born-Oppenheimer بورن –اوبينهايمر	BO
Hartree-Fock هارتري – فوك	HF
Density Function Theory نظرية الكثافة	DFT
Local Density Approximation تقريب كثافة الموضع	LDA
Generalized Gradient Approximation تقريب التدرج المعمم	GGA
Patial Density of states كثافة الحالات الجزئية	PDOS
Total Density of State كثافة الحالات الكلية	TDOS
Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل	FP-LAPW

المحتويات

قائمة الاختصارات و المصطلحات و الرموز

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

مقدمة عامة **1**

1 عموميات **1**

عموميات **1**

1.1 مقدمة 1

2.1 البنية البلورية والاستقرار البنيوي 2

3.1 البيروفسكايت المزدوج 3

1.3.1 اكتشاف مركبات البيروفسكايت المزدوج الجديدة باستعمال الذكاء الاصطناعي 4

2.3.1 طريقة التعلم الآلي 4

3.3.1 البيروفسكايت المزدوج الملح الصخري 6

4.1 معايير استقرار بنية البيروفسكايت المزدوج 8

1.4.1 معامل التسامح factor Tolerence 8

1.1.4.1 أنواع التشوهات في بنية البيروفسكايت 9

2.4.1 أيونية الروابط بين الأيونات في بنية مزدوج البيروفسكايت 12

5.1 المعادن الانتقالية وخصائصها 12

6.1 الخصائص الفيزيائية للبيروفسكايت المزدوج 13

1.6.1 الخصائص المغناطيسية للمواد 13

2.6.1 تصنيف المواد مغناطيسياً 15

1.2.6.1 المواد ديامغناطيسية 15

2.2.6.1 المغناطيسية المسايرة (بارامغناطيسية): Paramagnetism 16

3.2.6.1 المواد الحديدية - مغناطيسية Ferromagnetic Materials 17
4.2.6.1 المواد فيري مغناطيسية 19
7.1 التفاعلات المغناطيسية 19
1.7.1 التبادل الفائق 19
2.7.1 التبادل المزدوج 20
3.7.1 تفاعل RKKY 20
8.1 الخصائص الإلكترونية لمزدوج البيروفسكايت 21

2 نظرية دالة الكثافة وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل 24

نظرية دالة الكثافة وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل 24
1.2 مقدمة 24
2.2 معادلة شرودينغر للجسم الصلب اللبلوري 24
1.2.2 تقريب بورن- اوينهايمر Born-Oppenheimer approximation 26
2.2.2 تقريب هارتري (Hartree) 27
3.2.2 تقريب هارتري - فوك (Hartree-Fock) 28
3.2 نظرية دالة الكثافة Density Functional Theory DFT 29
1.3.2 نظرية توماس - فيرمي 29
2.3.2 نظرية هوهنبرغ - كوهن 30
1.2.3.2 المسلمة الأولى لنظرية هوهنبرغ وكوهن (الكثافة كمتغير أساسي) 30
2.2.3.2 المسلمة الثانية لنظرية هوهنبرغ (مبدأ التغاير) 31
3.3.2 معادلة كوهن- شام (Kohn-Sham) 31
4.3.2 حلول معادلة كوهن - شام 32
5.3.2 دالة التبادل - ارتباط 34
1.5.3.2 تقريب كثافة الموضع Local Density Approximation LDA 34
2.5.3.2 تقريب التدرج المعمم Generalized Gradient Approximation GGA 34
3.5.3.2 تقريب كثافة الموضع للسبين (LSDA) 35
4.5.3.2 تقريب LDA+U 35
5.5.3.2 تقريب GGA+U 35
4.2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل 36
1.4.2 طريقة الموجة المستوية المتقدمة 36
2.4.2 طريقة الأمواج المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) 38
1.2.4.2 مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا 38

3.4.2 برنامج Wien2k 39
1.3.4.2 خوارزمية Wien2k 39
5.2 خاتمة 41

3 النتائج و المناقشة **42**
1.3 مقدمة 42
2.3 طريقة الحساب 42
3.3 وصف البنية 43
4.3 دراسة الخصائص البنيوية 44
5.3 الخصائص الالكترونية 46
6.3 الخواص المغناطيسية 50
7.3 الخواص المغناطيسية ضوئية 51

خاتمة عامة **57**

المصادر **57**

قائمة الأشكال

1.1 تطبيقات البيروفسكايت المزدوج [22] 2

2.1 (a) البنية البلورية المثالية للبيروفسكايت، (b) البنية البلورية المثالية للمركب $SrTiO_3$ [23]. . . 3

3.1 (a) البحث حول كلمة perovskites من 1961-2020 , (b) البحث حول التعليم الآلي لكلمة perovskites من 2002-2020 [24] 4

4.1 خطوات لفحص مجموعات B/B' للبيروفسكايت المزدوج المستقر، باتباع خوارزمية التعلم الآلي للبيروفسكايت المزدوج [25]. 5

5.1 مركبات البيروفسكايت المزدوج $A_2BB'O_6$ مع $A = Ca, Sr, Ba$: الألوان تدل على: "الأصفر" مركبات البيروفسكايت المزدوج المعروفة ، مركبات البيروفسكايت المزدوج المتوقعة باللون "الأخضر" مع علامة "صحيح"، المركبات ذات الصيغة $A_2BB'O_6$ ولكن ليست من عائلة البيروفسكايت المزدوج باللون "الأحمر" مع علامة "خاطئ"، المركبات لم تحدد بعد باللون "الرمادي" مع علامة استفهام[25]. . 6

6.1 البنية البلورية البيروفسكايت المزدوج $A_2BB'O_6$ [50]. 7

7.1 : مركبات $A_2BB'O_6$ مع $A = Ca, Sr, Ba, La$ المدرجة في الادبيات، العمود الايسر يمثل الكاتيونات B ،السطر العلوي يمثل الكاتيونات B' ، تشير الألوان إلى مركبات البيروفسكايت التي يتم اصطناعها عند ضغط الغرفة (الأخضر) أو المستقرة إما باستخدام الضغط العالي أو ضغط الأكسجين الجزئي العالي (بنفسجي) والمركبات ذات البنية السداسية التي لا تنتمي إلى عائلة البيروفسكايت ذات الصيغة $A_2BB'O_6$ (الأصفر)، والحالات التي لا تتشكل فيها طور $A_2BB'O_6$ (الأحمر)[27]. . 8

8.1 مخطط توضيحي للعلاقة بين المجموعة والمجموعة الفرعية يصف عمليات التدوير لثمانيات الوجوه[32] . . 10

9.1 إزاحة الكاتيون في المجسم الثماني BX_6 11

10.1 تغيرات الطور بدلالة درجة الحرارة والضغط، الخط المستمر يعبر عن النتائج الحسابية، النقاط تدل على النتائج التجريبية[33]. 11

11.1 تأثيرات تشويه JT على المدارات d لمركب ثماني الوجوه[33] 12

12.1 الجدول الدوري لمندلييف[36] 13

13.1 - تغيرات الحساسية المغناطيسية بدلالة درجة الحرارة ،T ب- تغيرات المغنطة M بدلالة الحقل المغناطيسي الخارجي H 16

14.1 تغيرات الحساسية المغناطيسية بدلالة درجة الحرارة T ، ب - تغيرات المغنطة M بدلالة الحقل المغناطيسي الخارجي H 17
15.1 شبكة السبين قبل وبعد تطبيق حقل خارجي 17
16.1 شبكة السبين قبل وبعد تطبيق حقل خارجي للمواد فيرو-مغناطيسي 18
17.1 تغيرات المغنطة M بدلالة الحقل المغناطيسي الخارجي H، ب- تغيرات مقلوب الحساسية $1/\chi$ بدلالة درجة الحرارة T، ج- تغيرات المغنطة M بدلالة درجة الحرارة T. 18
18.1 حواجز بلوخ. 18
19.1 شبكة السبين لمادة فيري-مغناطيسية. 19
20.1 التبادل الفائق حالة أيونين Mn^{+3} و Mn^{+4} مفصولة بذرات الأكسجين [32]. 20
21.1 التبادل المزدوج لكاتيوني Mn^{+3} و Mn^{+4}[32]. 20
22.1 : رسم توضيحي تخطيطي لكثافة حالات (a) المعدن، (b) المعدن، (c) المغناطيس الحديدي، (d) المغناطيس الحديدي نصف المعدني، و (e) المغناطيس الحديدي نصف المعدني [46] 21
23.1 شكل توضيحي للأجهزة السبين إلكترونيك الأساسية. طبقات GMR المتعددة؛ يمكن ضبط الاقتران المغناطيسي عن طريق تغيير سمك الطبقة الفاصلة غير المغناطيسية [46]. 22
24.1 تيار النفق في حالة مقاومة عالية (حالة المغنطة مضادة لتوازي الأقطاب الكهربائية المغناطيسية)، وفي حالة المقاومة المنخفضة (حالة المغنطة في اتجاه توازي الأقطاب الكهربائية المغناطيسية) [46]. . . . 23

1.2 مخطط حلول معادلة كوهن - شام 33
2.2 شكل كمون M.T 36
3.2 بنية برنامج Wien2k [68] 40

1.3 بنية مزدوج البيروفسكايت حيث TM معادن انتقالية تمثل في Fe, Mn, Cr, Co. 44
2.3 منحنيات تغيرات الطاقة بدلالة حجم خلية الوحدة للمركبات Ca_2MnIrO_6 و Ca_2CoIrO_6. . . 45
3.3 منحنيات تغيرات الطاقة بدلالة حجم خلية الوحدة للمركبات Ca_2FeIrO_6 و Ca_2CrIrO_6. . . . 46
4.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2CoIrO_6 باستعمال تقريب GGA 47
5.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2CoIrO_6 باستعمال تقريب GGA+U 47
6.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2FeIrO_6 باستعمال تقريب GGA 47
7.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2FeIrO_6 باستعمال تقريب GGA+U 48
8.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2CrIrO_6 باستعمال تقريب GGA 48
9.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2CrIrO_6 باستعمال تقريب GGA+U 48
10.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2MnIrO_6 باستعمال تقريب GGA 49
11.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2MnIrO_6 باستعمال تقريب GGA+U 49

12.3 الأنماط الثلاثة المميزة لانعكاس الضوء على سطح مغناطيسي، والمعروفة باسم تأثير كير المغناطيسي الضوئي (MOKE) 52
13.3 تغيرات زاوية الدوران θ_k والاهليليجية ε_k للمركبات المدروسة. 53
14.3 تغيرات الناقلية الضوئية (الجزء الحقيقي والجزء التخيلي) بدلالة طاقة الفوتونات للمركبين Ca_2CrIrO_6 و Ca_2CoIrO_6. 54
15.3 تغيرات الناقلية الضوئية (الجزء الحقيقي والجزء التخيلي) بدلالة طاقة الفوتونات للمركبين Ca_2MnIrO_6 54
16.3 : تغيرات الناقلية الضوئية (الجزء الحقيقي والجزء التخيلي) بدلالة طاقة الفوتونات للمركبين Ca_2CrIrO_6 و Ca_2CoIrO_6 55
17.3 تغيرات الناقلية الضوئية (الجزء الحقيقي والجزء التخيلي) بدلالة طاقة الفوتونات للمركبين Ca_2FeIrO_6 و Ca_2MnIrO_6 56

قائمة الجداول

1.3 أنصاف أقطار كرة R_{MT} MT للمركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6 43

2.3 التوزيع الالكتروني لكل ذرة 43

3.3 قيم ثوابت الشبكة للمركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6 . . 44

4.3 قيم فجوة النطاق للمركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6 باستعمال تقريب GGA و GGA+U 50

5.3 قيم العزم المغناطيسي الكلي والعزم المغناطيسي لكل ذرة للمركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6 باستعمال تقريب GGA و GGA+U 50

مقدمة عامة

ازداد الاهتمام بعائلة مركبات البيروفسكايت المزدوج نظرا لسهولة اصطناعها [1] ولأنها مواد صديقة للبيئة [2] ولإمكانية استعمالها في مختلف التكنولوجيات الحديثة مثل أجهزة السبين إلكترونيك، الأجهزة الكهروضوئية وفي الأجهزة المغناطيسية الضوئية [3, 4, 5, 6].

الصيغة العامة للبيروفسكايت المزدوج من الشكل $A_2BB'O_6$، يمكن استنتاج هذه البنية من بنية البيروفسكايت البسيط ABO_3 والتي تشتهر بمجموعة كبيرة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية [7, 8].

يتميز هيكل البيروفسكايت المزدوج بمرونته الكبيرة لذا فإنه من الممكن استعمال أي عنصر من عناصر الجدول الدوري، ويتشكل هيكل البيروفسكايت المزدوج من مضاعفة خلية الوحدة للبيروفسكايت البسيط مما يؤدي إلى ظهور ترتيب الملح الصخري وتكون صيغة البيروفسكايت المزدوج من الشكل $A_2BB'O_6$، بحيث يشغل الموضع A كاتيون من القلائيات الترابية أو من التراب النادر بينما يشغل الموضعين B و B' معادن انتقالية $3d$ و $5d/4d$. ونتيجة وجود معادن انتقالية في الموضعين B و B' فإن البيروفسكايت المزدوج يتميز بخصائص فيزيائية مهمة جدا من الناحية التطبيقية، حتى الآن تم إحصاء ما يزيد عن ألف مركب بيروفسكايت مزدوج تم تصنيعه حيث الموقع A مشغول بكاتيونات ثنائية التكافؤ مثل Ba، Sr Ca وفي بعض الحالات Pb و Cd والكاتيونات ثلاثية التكافؤ مثل La [8].

أدى التصغير المستمر للأجهزة الإلكترونية القائمة على الشحنة إلى النمو السريع للسبين إلكترونيك (spintronic) حيث يتم استخدام حرية سبين الإلكترون بدلا من الشحنة لنقل المعلومات ومعالجتها وتخزينها، مما يجعلها تتميز باستهلاك منخفض للطاقة ومعالجة البيانات بسرعة عالية، ولتطوير أجهزة السبين إلكترونيك يجب استخدام مواد نصف معدنية (HM) مع حاملات ذات استقطاب سبين بنسبة 100%. تبرز أكاسيد البيروفسكايت المزدوجة (DP) بين المواد الإلكترونية الجديدة المحتملة كأنصاف معادن نظرا لمرونتها الهيكلية والتركيبية بالإضافة إلى المغناطيسية الحديدية المستقرة فوق درجة حرارة الغرفة واستقطاب السبين الكبير، هذا التنوع في الخصائص الفيزيائية جعل منها مواد مثالية لاستعمالها في مختلف التكنولوجيات الحديثة [9]. ولقد تم اقتراح عدد كبير من البيروفسكايت المزدوج على أنها أنصاف معادن.

تعد طرق النمذجة والمحاكاة من أهم الطرق المستعملة لدراسة خصائص المواد على المستوى الذري بحيث تتيح الحصول على مجموعة واسعة من المعلومات حول الأصل المجهري لخصائص المواد. يهدف هذا العمل لدراسة الخصائص الإلكترونية، المغناطيسية والمغناطيسية الضوئية لمواد البيروفسكايت المزدوج الجديدة Ca_2CoIrO_6, Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CrIrO_6 باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل والمدمجة في برنامج Wien2k في إطار نظرية دالة الكثافة، ولمعالجة كمون التبادل والارتباط استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA-PBE كما تم تضمين حد هيبارد Hubbard .

خطة عمل هذه الأطروحة كما يلي:

- الفصل الأول: لمحة عامة عن مركبات البيروفسكايت البسيط والمزدوج وناقشنا معايير استقرار البنية وخصائصها الإلكترونية والمغناطيسية.
- الفصل الثاني: طريقة الحساب المستخدمة في هذا العمل المعتمدة على نظرية دالة الكثافة الوظيفية DFT وطريقة الموجة المستوية والكمون الكامل ومختلف التقريبات المستعملة مثل تقريب LDA و .GGA
- الفصل الثالث: عرض مختلف النتائج المتحصل عليها:
  - الخصائص الإلكترونية: كثافة الحالات الجزئية والكلية للمركبات المدروسة.
  - الخصائص المغناطيسية.
  - الخصائص المغناطيسية الضوئية.

وينتهي هذا العمل بخاتمة عامة تلخص النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها مع إعطاء التفسيرات الفيزيائية المرتبطة بها.

الفصل 1

عموميات

1.1 مقدمة

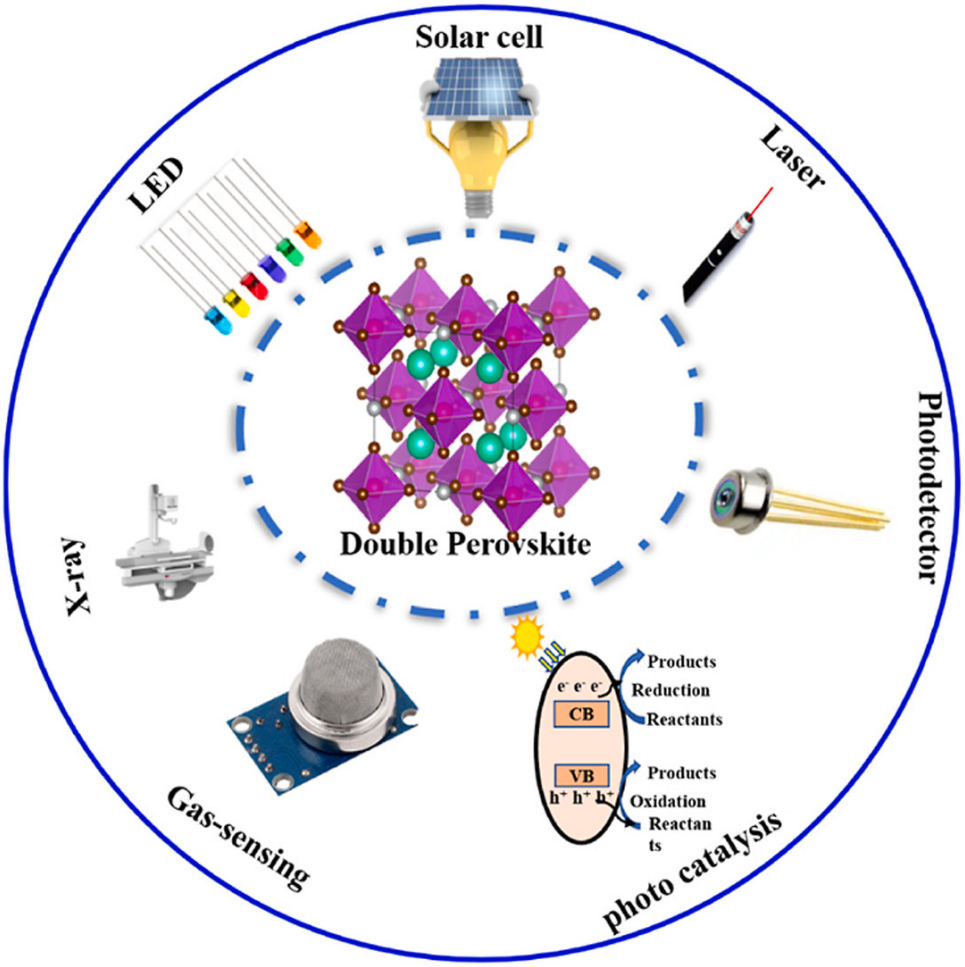
استخدم مصطلح البيروفسكايت لأول مرة من طرف الجيولوجي Rose Gustav عام 1839 لوصف تيتانات الكالسيوم ذو الصيغة الكيميائية $CaTiO_3$، وقد اختير هذا الاسم لإحياء ذكرى اسم عالم المعادن الروسي $L.A.Perovski$ (1792-1858) [10]، وأصبح مصطلح البيروفسكايت يستخدم لوصف عائلة كبيرة من الأكاسيد المعدنية التي لها الصيغة العامة ABX_3، بحيث: A و B عبارة عن كاتيونات، أما X فهي عبارة عن أنيونات [11].

تتميز بنية البيروفسكايت بأهميتها الكبيرة نظراً للخصائص المهمة التي تتميز بها هذه البنية، وازداد الاهتمام بهذه العائلة من الأكاسيد المعدنية بعد دراسة تيتانات الباريوم $BaTiO_3$ وتحديد خصائصها العازلة والكهربائية المهمة، خاصة من الناحية النظرية والتطبيقية [11].

تتميز عائلة البيروفسكايت بعدد كبير من الخصائص الفيزيائية المهمة مثل الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية والضوئية [12, 13, 14]، مما جعلها مواد هامة لاستعمالها في مختلف التقنيات الحديثة مثل أجهزة السبين إلكترونيك [15, 16, 17, 18, 19]، والأجهزة الإلكترونية الضوئية [20] كالخلايا الشمسية، الليزر، الصمامات الثنائية الباعثة للضوء LED ، الحساسات الضوئية، والخلايا الكهروضوئية وغيرها.

يمكن تصنيف هذه العائلة من المواد حسب بنيتها إلى عدة عائلات فرعية، من بينها البيروفسكايت المزدوج ذو الصيغة العامة $A_2BB'O_6$، والتي حظيت باهتمام كبير من طرف الباحثين منذ اكتشاف Sr_2FeMoO_6، والذي يتميز بكونه نصف معدن عند درجة حرارة الغرفة [21]. ويرجع الاهتمام بهذه العائلة إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تتميز بها مثل المقاومة المغناطيسية الكبيرة، نصف المعدنية [21] والخصائص المغناطيسية التي تتغير من حديد مغناطيسي (FM) إلى ضد حديد مغناطيسي (AFM) .

نهدف في هذا الفصل إلى تقديم بنية البيروفسكايت البسيط والبيروفسكايت المزدوج ومختلف معايير الاستقرار، بحيث تكون البنية المثالية للبيروفسكايت البسيط أو البيروفسكايت المزدوج مكعبة، إلا أنها يمكن أن تتشوه مما يعطي بنيات أقل تناظراً مثل البنية المعينية orthorhombic ، رباعية الميل tetragonal ، المعيني rhomboedric ، ثلاثي الميل trigonal . كما تم التطرق إلى الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية التي تتميز بها مركبات البيروفسكايت.



شكل 1.1: تطبيقات البيروفسكايت المزدوج [22]

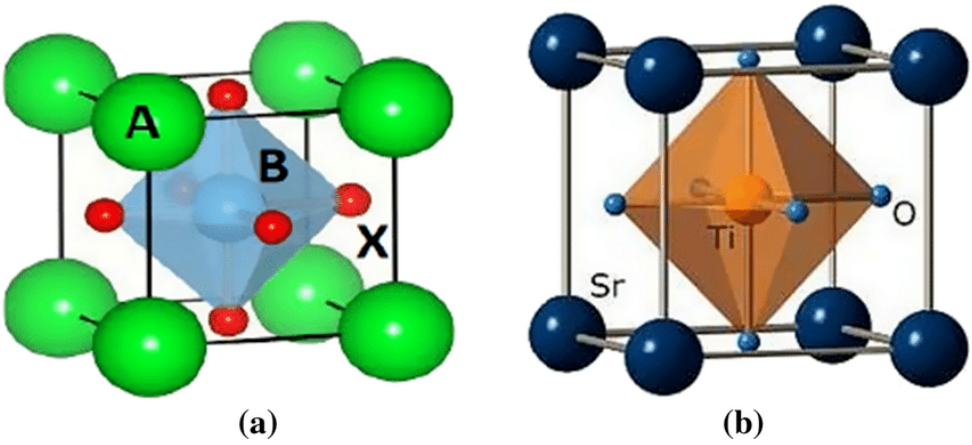
2.1 البنية البلورية والاستقرار البنيوي

الصيغة العامة لأكاسيد البيروفسكايت من الشكل ABO_3 بحيث:

- **A:** عبارة عن كاتيون نصف قطره الأيوني كبير مثل القلوية الترابية أو الترابية الأرضية، والتي تشغل زوايا المكعب ويتناسق مع اثني عشر أنيون أكسجين.
- **B:** كاتيون نصف قطره الأيوني متوسط، وهو معدن انتقالي ثلاثي التكافؤ أو رباعي التكافؤ أو خماسي التكافؤ، ويحتل مراكز المكعبات، ويتم تنسيقه مع ستة أنيونات أكسجين مجاورة.
- **X:** عبارة عن أنيون أكسجين أو هالوجين (Cl, F, Br)، له ستة ذرات مجاورة.

يتبلور البيروفسكايت في الحالة المثالية في بنية مكعبة (مجموعة الفضاء $Pm\bar{3}m$)، بحيث تكون البنية البلورية للبيروفسكايت ثلاثية الأبعاد، تتكون من تناوب ترتيب ثمانيات الوجوه BO_6 مرتبطة فيما بينها من خلال القمم، وهي مماثلة للبنية المثالية لـ $SrTiO_3$ الموضحة بالشكل (2.1).

بحيث تكون المواضع البلورية كما يلي:



شكل 2.1: (a) البنية البلورية المثالية للبيروفسكايت، (b) البنية البلورية المثالية للمركب $SrTiO_3$ [23].

- Sr: $(0,0,0)$
- Ti: $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
- O: $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$; $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

في البنية المكعبة المثالية يتموضع الكاتيون A في منتصف خلية الوحدة وفقًا للإحداثيات $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$، أما الكاتيون B فيتموضع في زوايا خلية الوحدة ويشغل المواضع ذات الإحداثيات $(0,0,0)$. تحتل ذرات الأكسجين المواضع $(0.5,0.5,0.5)$، $(0.5,0,0.5)$، و$(0.5,0.5,0)$، وبالتالي يرتبط الكاتيون B بستة ذرات أكسجين المجاورة له مشكلًا ثمانيات الوجوه BO_6، والتي تعتبر أساس الخصائص الفيزيائية التي تتميز بها مركبات البيروفسكايت.
بحسب الكاتيونات المتموضعة في الموقعين A وB، يمكن تمييز عدة أنواع من البيروفسكايت، من بينها:

- **البيروفسكايت البسيط** ABX_3: تشغل فيه المواضع A وB بواسطة نوع واحد من الكاتيونات.
- **البيروفسكايت المعقد**: في الحالة التي يكون فيها الموقع A أو B مشغولًا بكاتيونين مختلفين في عدد التكافؤ مثل المركبات $AB_xB'_{x-1}O_3$ أو $A_xA'_{x-1}BO_3$، فإن البيروفسكايت في هذه الحالة يدعى بالبيروفسكايت المعقد.

كما يمكن أن يشغل الموقعان A وB بكاتيونين مختلفين في نفس الوقت.

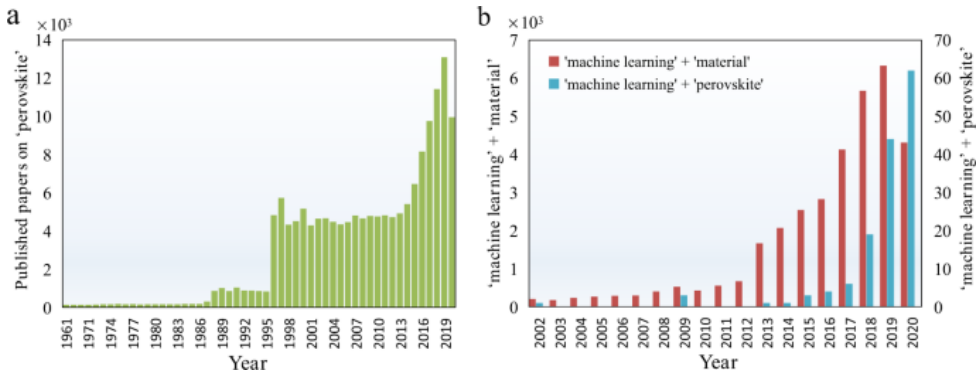
3.1 البيروفسكايت المزدوج

نميز عدة ترتيبات من بينها $A_2BB'O_6, AA'B_2O_6, AA'BB'O_6$. مؤخرًا، ازداد الاهتمام بالمجموعة الفرعية للبيروفسكايت المزدوج $A_2BB'O_6$، والتي هي محور هذا العمل نظرًا للخصائص الفيزيائية المهمة وإمكانية استخدامها في مختلف التكنولوجيات الحديثة.

1.3.1 اكتشاف مركبات البيروفسكايت المزدوج الجديدة باستعمال الذكاء الاصطناعي

جذبت عائلة البيروفسكايت المزدوج انتباه الباحثين منذ اكتشاف Sr_2FeMoO_6 [21] والذي يتميز بخصائص إلكترونية ومغناطيسية مهمة مثل الخاصية نصف المعدنية عند درجة حرارة الغرفة. هذا الاكتشاف شجع على اكتشاف عدد كبير من البيروفسكايت المزدوج.

يوضح الشكل (3.1) عدد الأبحاث المنشورة التي تم البحث عنها على موقع "شبكة العلوم" من عام 1961 إلى ديسمبر 2020. ويُظهر عدد الأوراق البحثية تحت الكلمة الرئيسية "البيروفسكايت" زيادة كبيرة خاصة بعد عام 2013، وذلك منذ اقتراح خلية البيروفسكايت الشمسية. زادت المنشورات بشكل كبير مما يشير إلى أن مواد البيروفسكايت كانت ولا تزال محور اهتمام الباحثين [24].



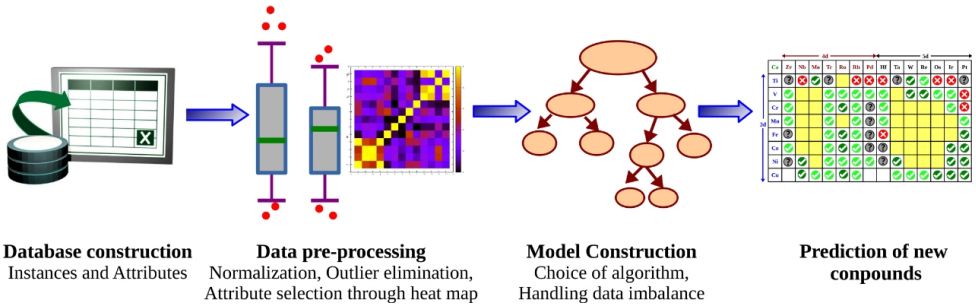
شكل 3.1: (a) البحث حول كلمة perovskites من 1961-2020 , (b) البحث حول التعليم الآلي لكلمة perovskites من 2002-2020 [24]

تلعب الأدوات الحسابية دورًا هامًا في البحث عن مركبات جديدة، حيث توفر الوقت والجهد وتقلل من تكلفة التحقق عن طريق التجربة. في هذا السياق، تم اقتراح مركبات جديدة وفحص خصائصها باستخدام تقنيات الذكاء الاصطناعي، بحيث تم استخدام خوارزميات تطورية لتحديد البنية البلورية، ثم استخدام حسابات المبادئ الأولى $(ab-initio)$ لتحديد خصائصها الإلكترونية والمغناطيسية.

في عمل Halder Anita وزملائه [25]، تم استخدام تقنيات الذكاء الاصطناعي للتنبؤ بمركبات البيروفسكايت المزدوج التي لم يتم تصنيعها بعد. بحيث تم إجراء مسح ضوئي للعديد من مركبات البيروفسكايت المزدوج التي أساسها معادن انتقالية $(5d, 4d, 3d)$ متموضعة في الموضعين B و B'. خلصت الدراسة إلى تقديم 21 مركب بيروفسكايت مزدوج ذات خصائص إلكترونية ومغناطيسية مختلفة.

2.3.1 طريقة التعلم الآلي

لاكتشاف مركبات البيروفسكايت المزدوج المستقرة الجديدة، قام Halder Anita وفريقه في عملهم باستخدام خوارزمية التعلم الآلي، والتي تتم عبر أربع خطوات موضحة في الشكل (4.1):



شكل 4.1: خطوات لفحص مجموعات B/B' للبيروفسكايت المزدوج المستقر، باتباع خوارزمية التعلم الآلي للبيروفسكايت المزدوج [25].

أولا: بناء قاعدة بيانات لبناء قاعدة بيانات يتم استخدام عنصرين أساسيين وهما الحالات والخصائص.

تمثل الحالات المركبات الموجودة ذات الصيغة الكيميائية $A_2BB'O_6$.

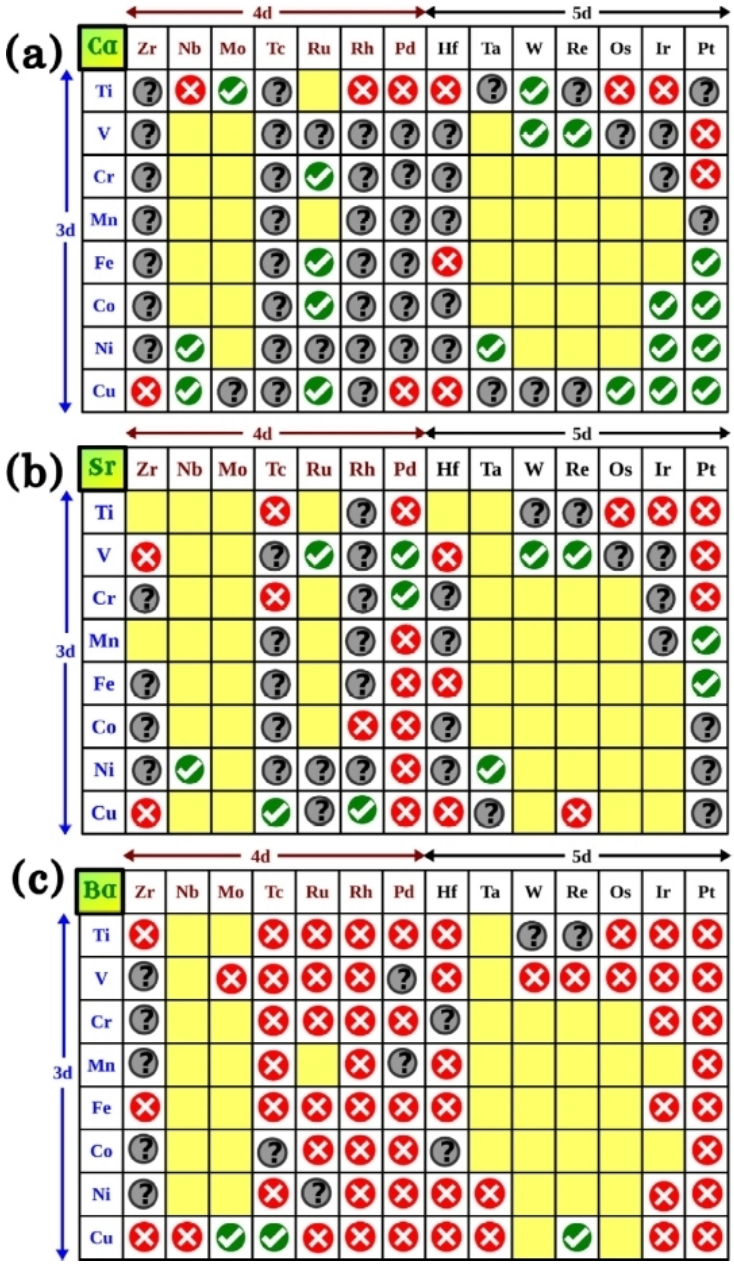
خصائص ومميزات المركب الكيميائي تُسمى بالسمات، وتعتمد هذه السمات على الخصائص الكيميائية أو الهيكلية للمركبات. إن اختيار هذه السمات يجعل إنشاء قاعدة البيانات أسهل ويقلل التكلفة، حيث يمكن استخراج السمات دون الحاجة إلى إجراء عمليات حسابية معقدة.

ثانيا: المعالجة المسبقة للبيانات تُعد المعالجة المسبقة للبيانات في التعلم الآلي أمرًا ضروريًا لتحسين جودة البيانات الأولية من خلال تحويلها إلى صيغة ذات معنى، حيث تساعد في فهم الاتجاهات الأساسية ضمن مجموعة البيانات.

ثالثا: بناء النموذج بعد إنشاء البيانات ومعالجتها مسبقًا، يتم اختيار خوارزمية تعلم الآلة المناسبة كخطوة حاسمة لتطوير النموذج.

رابعا: التنبؤ بالمركبات الجديدة يُستخدم نموذج تعلم الآلة المطور للتنبؤ باستقرار مركبات البيروفسكايت المزدوج غير المعروفة، من خلال تطبيق النموذج على مجموعة بيانات جديدة. قام Halder Anita وزملاؤه [25] بتصنيف المركبات كالتالي:

- تم وضع علامة صفراء على مركبات البيروفسكايت المزدوج المعروفة.
-تم وضع علامة "خاطئ" للمركبات التي لا تنتمي إلى عائلة البيروفسكايت المزدوج.
-تم تمييز مركبات البيروفسكايت المزدوج بعلامة "صحيح".
-أما المركبات المحتملة فقد تم ترميزها بعلامة "استفهام".

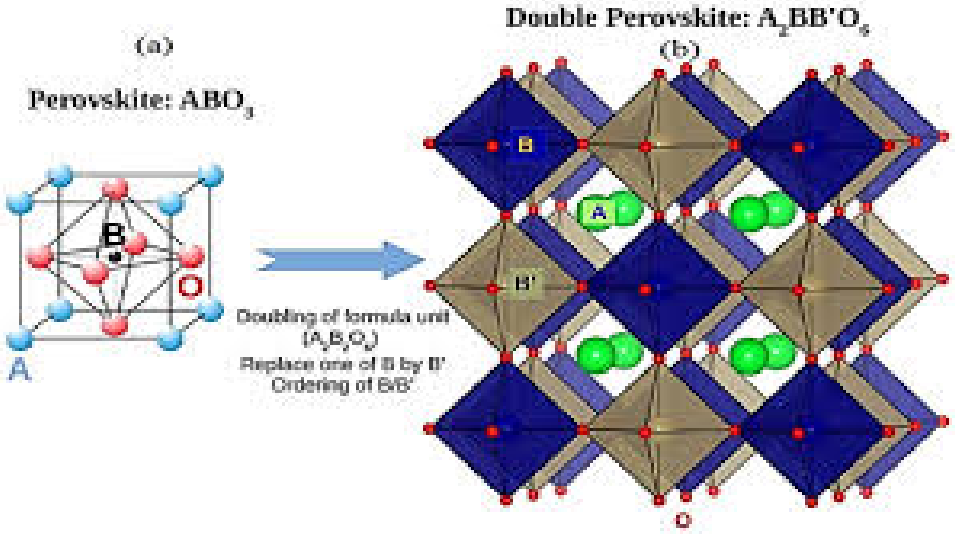


شكل 5.1: مركبات البيروفسكايت المزدوج $A_2BB'O_6$ مع $A = Ca, Sr, Ba$: الألوان تدل على: "الأصفر" مركبات البيروفسكايت المزدوج المعروفة ، مركبات البيروفسكايت المزدوج المتوقعة باللون "الأخضر" مع علامة "صحيح"، المركبات ذات الصيغة $A_2BB'O_6$ ولكن ليست من عائلة البيروفسكايت المزدوج باللون "الأحمر" مع علامة "خاطئ"، المركبات لم تحدد بعد باللون "الرمادي" مع علامة استفهام[25].

3.3.1 البيروفسكايت المزدوج الملح الصخري

البيروفسكايت المزدوج قسم مشتق من عائلة البيروفسكايت، صيغتها العامة من الشكل $A_2BB'O_6$ حيث A كاتيون من عائلة التراب النادر أو من عائلة القلوية الترابية، B و B' معادن انتقالية، تم وصف هذه العائلة لأول مرة من طرف Ward و Longo في سنة 1960 [26].

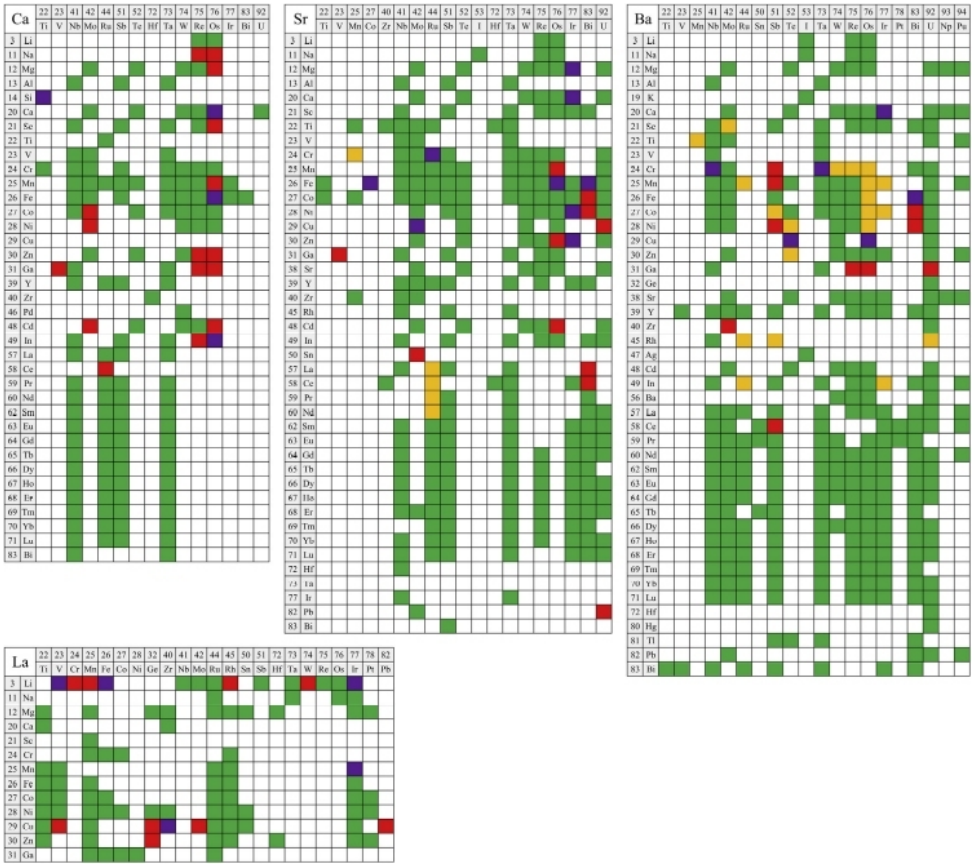
البيروفسكايت المزدوج (DPs) عبارة عن شبكة بلورية ذات بنية ثلاثية الأبعاد تتكون من ثمانيات وجوه BO_6 و BO'_6 والتي تترتب في شبكتين فرعيتين متداخلتين، ترتبط بواسطة ذرات الأكسجين O. وبالتالي تكون خلية وحدة البيروفسكايت المزدوج ضعف خلية وحدة البيروفسكايت البسيط، وتكون بنية مركبات البيروفسكايت المزدوج تتكون من خليتي وحدة ABO_3 و $AB'O_3$ كما هو موضح بالشكل (6.1) .



شكل 6.1: البنية البلورية البيروفسكايت المزدوج $A_2BB'O_6$ [50].

في الحالة المثالية تتبلور مركبات البيروفسكايت المزدوج في بنية مكعبة **(cubic)**، بينما في حالة الأيونات التي تختلف اختلافًا كبيرًا في أنصاف القطر الأيوني بين B و B' فإن التركيب البلوري عرضة للتشوه عن طريق تدوير أو إمالة ثماني الأوجه أو إزاحة الكاتيونات. وبالتالي، فإن عناصر التناظر تتناقص مما يؤدي إلى تشوه الهيكل البلوري. يتبلور البيروفسكايت في هياكل أقل تناظرًا مثل المعيني **orthorhombic** أو أحادي الميل **monoclinic** [27].

تتميز بنية البيروفسكايت بمرونتها الكبيرة، بحيث يمكن أن يشغل كل من الموضعين A و B بأي عنصر من عناصر الجدول الدوري تقريبًا كما هو موضح في الشكل (7.1).



شكل 7.1: : مركبات $A_2BB'O_6$ مع $A = Ca, Sr, Ba, La$ المدرجة في الادبيات، العمود الايسر يمثل الكاتيونات B ،السطر العلوي يمثل الكاتيونات B' ، تشير الألوان إلى مركبات البيروفسكايت التي يتم اصطناعها عند ضغط الغرفة (الأخضر) أو المستقرة إما باستخدام الضغط العالي أو ضغط الأكسجين الجزئي العالي (بنفسجي) والمركبات ذات البنية السداسية التي لا تنتمي إلى عائلة البيروفسكايت ذات الصيغة $A_2BB'O_6$ (الأصفر)، والحالات التي لا تتشكل فيها طور $A_2BB'O_6$ (الأحمر)[27].

4.1 معايير استقرار بنية البيروفسكايت المزدوج

تتكون بنية البيروفسكايت المزدوج من تكدس ثمانيات الأوجه BO_6 و $B'O_6$ لذلك وجب اختبار الكاتيونات المتموضعة في المواقع A ، B و B' المناسبة لاستقرار البنية البلورية للبيروفسكايت المزدوج، والتي تتحكم فيها عدة عوامل من بينها:

1.4.1 معامل التسامح factor Tolerence

البنية المثالية للبيروفسكايت البسيط مكعبة، بحيث يكون البعد B-O يساوي $\frac{a}{2}$، والبعد A-O يساوي$a/\sqrt{2}$،
فتكون العلاقة بين أنصاف الأقطار الأيونية كما يلي:

$$r_A + r_B = \sqrt{2}(r_B + r_O) \tag{1.1}$$

لمعرفة إمكانية تشكيل البيروفسكايت في بنية معينة واستقراره اقترح Goldschmidt [28] في سنة 1927 معامل التسامح

t والذي يتعلق بأنصاف الأقطار الأيونية للكاتيونات والأنيون، ويتم تعريفه على أنه مقياس للانحراف عن الهيكل المكعب المثالي للبيروفسكايت، ويعطى بالعبارة التالية:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{2.1}$$

أما في حالة مزدوج البيروفسكايت فإن عبارة معامل التسامح تصبح من الشكل:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_O\right)} \tag{3.1}$$

حيث: r_A، r_B، $r_{B'}$ و r_O هي أنصاف القطر الأيونية لكل من A، B، B' و Oالمقترحة في جداول Shannon و Prewitt [29] .

في حالة البيروفسكايت المثالي ذو البنية المكعبة والتي تكون عالية التناظر يكون $t = 1$، إلا أن عدم تطابق أنصاف أقطار الكاتيونات بسبب اختلاف قيمها يؤدي إلى تشوه بنية البيروفسكايت وبالتالي تناقص التناظر وتختلف قيمة t عن 1، ونميز عدة حالات حسب قيم t:

- إذا كان $t > 1$: يكون نصف القطر الأيوني للكاتيون A كبير ونصف القطر الأيوني للكاتيون B صغير نسبياً، وتكون بنية البيروفسكايت سداسية (Hexagonal) .
- إذا كان $t < 1$: يكون نصف القطر الأيوني للكاتيون A صغير نسبياً، وبالتالي يتشوه ثماني الوجوه لتعويض الاختلال الحادث في ثمانيات الأوجه.
- إذا كان $t \approx 1$: المركب له تناظر رباعي الزوايا (Tetragonal) .
- إذا كان $t < 0.9$: البيروفسكايت المزدوج يتبلور في تناظر معيني (Orthorhombic) أو أحادي الميل (Monoclinic) .

في حالة البيروفسكايت المزدوج $A_2BB'O_6$ يمكن أن يكون نصف القطر الأيوني الحقيقي مختلف عن القيم المدرجة في جداول Shannon و Prewitt ، وبالتالي يمكن تخفيف الضغط عن طريق تغيير طول الرابطة بدلاً من إمالة ثماني الوجوه، كما يمكن تغيير طول الرابطة وإمالة ثماني الوجوه في نفس الوقت.

1.1.4.1 أنواع التشوهات في بنية البيروفسكايت

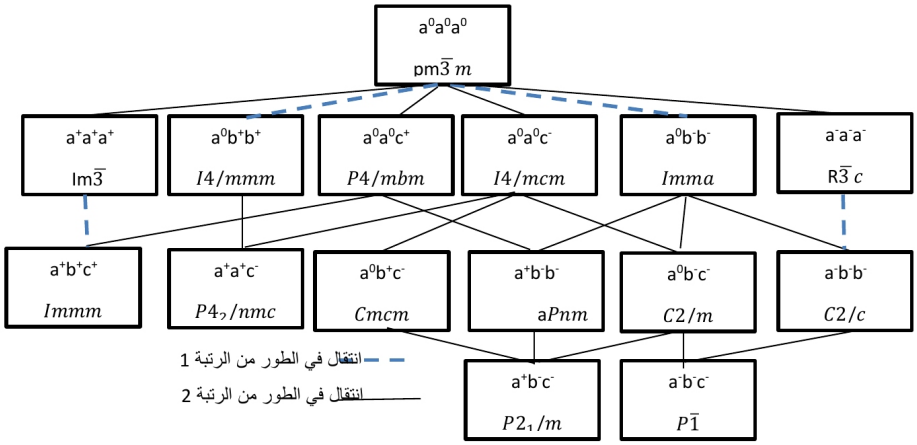
1- تشوه ثماني الوجوه

في سنة 1972 حدد Glazer [30] مختلف التشوهات التي يمكن أن تحدث لبنية البيروفسكايت المزدوج نتيجة تدوير ثمانيات الأوجه BO_6، وحصرها ضمن 25 نظامًا. لتحديد هذه الأنظمة، وضع Glazer ترميزاً خاصاً يصف دوران ثمانيات الأوجه في مختلف الاتجاهات البلورية، بحيث تكون الاتجاهات الرئيسية الثلاثة لشبكة النموذج هي محاور الدوران.

يتم استخدام رمزين لوصف الدوران حول كل محور، الأول هو الحروف a، b و c والتي تشير إلى التدوير الحادث وفقاً لكل محور من هذه المحاور، ويمثل سعة (زاوية) الدوران بالنسبة للدورات التي سعتها متماثلة يتم استخدام نفس الحرف لكل محور، وفي حالة الدورات التي سعتها ليست متماثلة يتم استخدام حرف آخر.

الرمز الثاني هو الأس الذي يصف تناوب التدوير من طبقة n إلى الطبقة $n+1$ من ثماني الأوجه وفقاً للاتجاه الذي يتم النظر فيه. يتم استعمال الإشارة "+" للحرف عندما يدور ثماني الأوجه في الطور (نفس الاتجاه)، والإشارة "-" عندما يدور ثماني الأوجه في الطور المضاد (الاتجاه المعاكس)، ويستخدم "0" عندما لا يكون هناك دوران.

قام Howard و Stokes [31] باختزال هذه الأنظمة حيث قدموا 15 نظام إمالة كما هو موضح في الشكل (8.1)، بحيث استبعدوا أنظمة الإمالة الثمانية الإضافية، وأكدوا أن كل نظام أظهر مستوى أعلى من التماثل مما هو مطلوب للمجموعة الفضائية المقابلة.



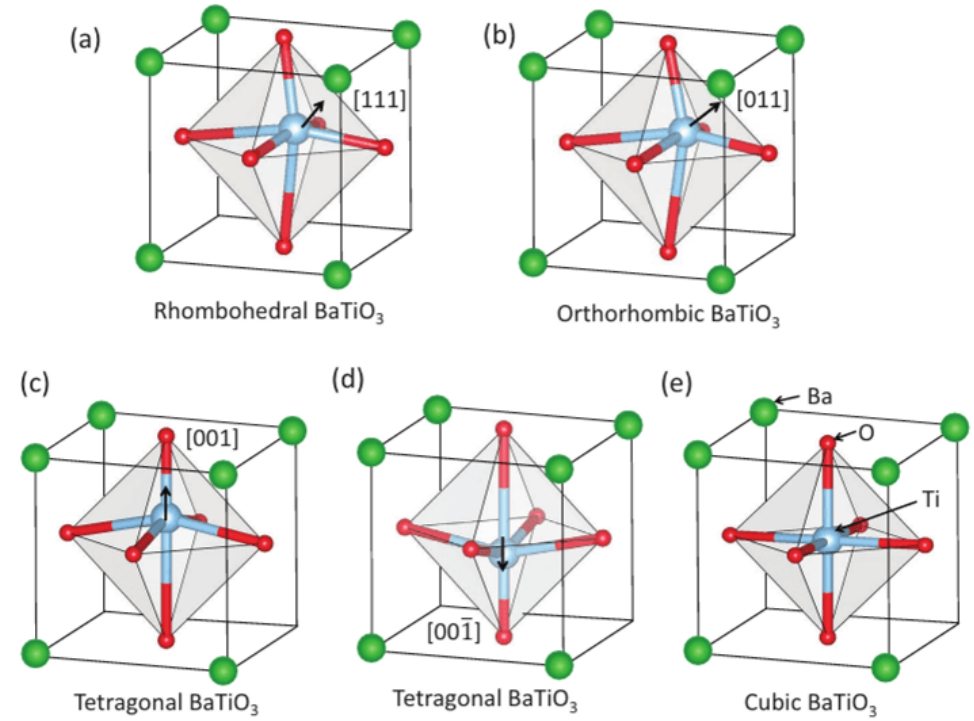
شكل 8.1: مخطط توضيحي للعلاقة بين المجموعة والمجموعة الفرعية يصف عمليات التدوير لثمانيات الوجوه[32]

2- الإزاحة من الموقع B

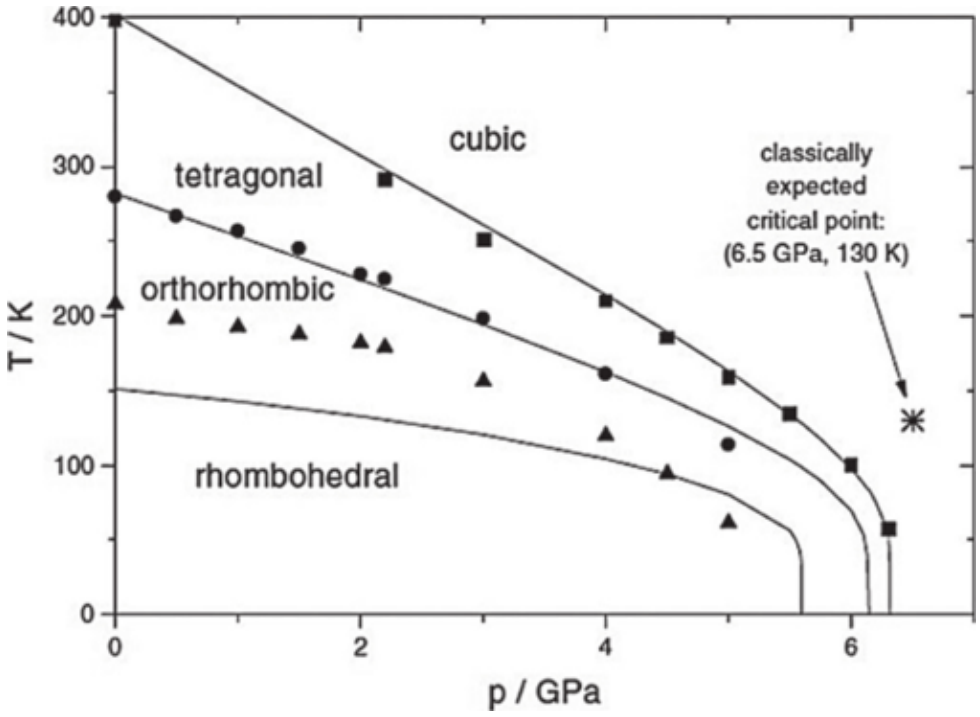
إذا كانت الكاتيونات أصغر جدًا من تلك الموجودة في البيروفسكايت المكعب المثالي وإذا كان معامل التسامح أقل بكثير من واحد، تتم إزاحة أيون الموقع B من مركز ثماني الوجوه BO_6 المثالي. تؤدي هذه الإزاحة إلى تغيير كبير في الخواص الفيزيائية للمادة. إن إزاحة الكاتيونات وتشوهات ثماني الوجوه حساسة لدرجة الحرارة والضغط.

تمت دراسة تغير الطور بدلالة درجة الحرارة والضغط لمركب $BaTiO_3$، فوجد أنه يتحول من معيني الشكل (rhombohedral) إلى معيني متعامد (orthorhombic) عند 183 كلفن، ومن معيني متعامد إلى رباعي الزوايا (tetragonal) عند 263 كلفن، ومن رباعي الزوايا إلى مكعب (cubic) عند 393 كلفن، بسبب إزاحة الكاتيون.

تحدث مثل هذه الإزاحات بسبب عدم الاستقرار الإلكتروني لأيونات Ti^{4+}. يبين الشكل (9.1) إزاحة أيونات Ti^{4+} في اتجاهات مختلفة مما يؤدي إلى تحول الطور عند درجات حرارة مختلفة. يظهر الشكل (10.1) تغيرات الطور بدلالة درجة الحرارة والضغط لمركب $BaTiO_3$.



شكل 9.1: إزاحة الكاتيون في المجسم الثماني BX_6 [33]

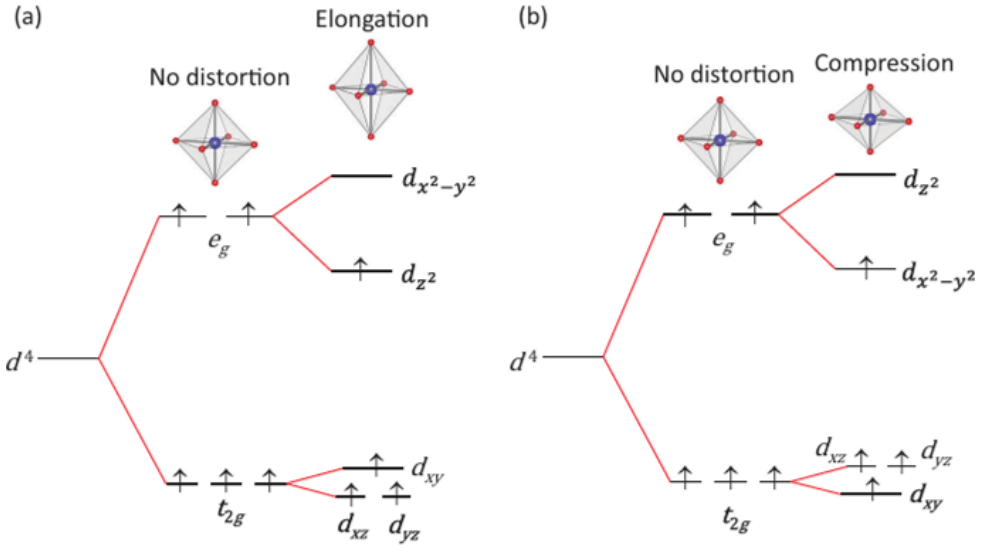


شكل 10.1: تغيرات الطور بدلالة درجة الحرارة والضغط، الخط المستمر يعبر عن النتائج الحسابية، النقاط تدل على النتائج التجريبية[33].

3- تشوه Teller Jahn

يمكن أن يحدث تشوه Teller Jahn لثماني الوجوه نتيجة وجود معادن انتقالية في بنية البيروفسكايت، حيث تنقسم المدارات الذرية إلى حالات منحلة وفقًا لنظرية المدارات الجزيئية.

تنص نظرية Teller Jahn على أن الجزيء ذو التكوين الذري المتماثل ومنحل الحالة الأساسية الإلكترونية غير مستقر وسوف يتشوه لإزالة الانحلال الإلكتروني. قد يأخذ هذا التشوه شكل استطالة لكل مجسم ثماني أو تشوه ثماني الوجوه المضغوط.



شكل 11.1: تأثيرات تشويه JT على المدارات d لمركب ثماني الوجوه[33]

2.4.1 أيونية الروابط بين الأيونات في بنية مزدوج البيروفسكايت

يُحدد الفرق في الكهرسلبية بين الأيونات، والذي يُعطى بمقياس بولينغ [34]، أيونية الرابطة أنيون - كاتيون لبنية البيروفسكايت المزدوج، ويُعطي فكرة عن استقرار الهيكل. يُعطى ذلك بالعبارة التالية:

$$\Delta E = \chi = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X} + \chi_{B'-X}}{3} \qquad (4.1)$$

حيث: $\overline{x}_{A-X}$, $\overline{x}_{B-X}$, $\overline{x}_{B'-X}$ - يمثل الفرق في الكهرسلبية بين الكاتيونات A, B, B' والأكسجين O المرتبط بها.

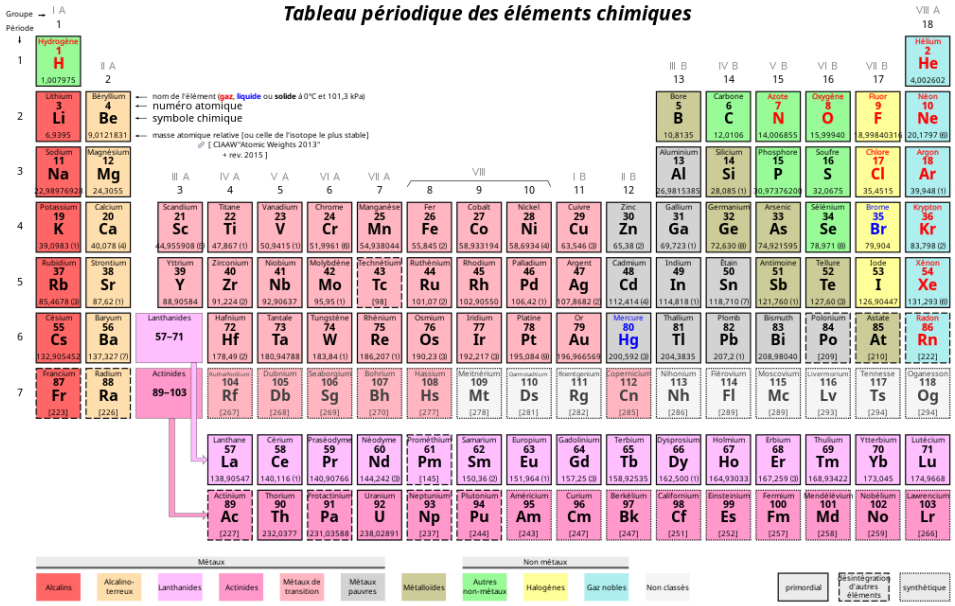
انطلاقًا من هذه العلاقة، نلاحظ أنه كلما زاد الفرق في الكهرسلبية، زاد استقرار بنية البيروفسكايت. مع ذلك، فإن نوع الرابطة بين الكاتيون والأنيون ليست أيونية تمامًا، حيث يوجد تنافس بين الرابطة التكافئية والرابطة الأيونية.

5.1 المعادن الانتقالية وخصائصها

تتميّز مواد البيروفسكايت المزدوج التي تحتوي على معادن انتقالية بخصائص إلكترونية، مغناطيسية، وضوئية مثيرة للاهتمام، وذلك بفضل تأثير المعادن الانتقالية على هذه المركبات.

المعادن الانتقالية هي عناصر لها مدارات d مملوءة جزئيًا. توجد في الجناح d من الجدول الدوري لمنديليف، وتضم العائلات من III إلى XII، بالإضافة إلى عناصر المدارات f، التي تُعرف بالمعادن الانتقالية الداخلية (اللانثانيدات والأكتينيدات)[35].

- السلسلة الأولى $3d$: تضم عناصر الدور الأول من Sc إلى Cu.
- السلسلة الثانية $4d$: تضم العناصر من Y إلى Cd.
- السلسلة الثالثة $5d$: تضم العناصر من La إلى Hg.



شكل 12.1: الجدول الدوري لمنديليف[36]

6.1 الخصائص الفيزيائية للبيروفسكايت المزدوج

يتميز البيروفسكايت المزدوج بمرونة بنيته الكبيرة، وهو ما يضفي على هذه المركبات خصائص إلكترونية، مغناطيسية، وضوئية مهمة تجعلها قابلة للاستعمال في مختلف التكنولوجيات الحديثة.

1.6.1 الخصائص المغناطيسية للمواد

تنشأ المغناطيسية في المواد عن طريق حركة الإلكترونات حول نفسها وحول ذراتها، مما يؤدي إلى ظهور عزم مغناطيسي مداري وعزم مغناطيسي زاوي (عزم السبين). وتظهر المغناطيسية في المواد التي تكون طبقتها الخارجية مملوءة جزئياً.

استناداً إلى نظرية بوهر، عندما يتحرك الإلكترون في مداره، ينشأ عزماً مغناطيسياً مدارياً. يعطى العزم المغناطيسي المداري بالعلاقة التالية:

$$\mu_L = -\frac{e}{2m_e}L \tag{5.1}$$

حيث:

- μ_L: العزم المغناطيسي المداري.
- e: شحنة الإلكترون.
- m_e: كتلة الإلكترون.
- L: العزم الزاوي المداري.

μ_B :يمثل أقل قيمة للعزم المغناطيسي وتدعى بمغنيط بوهر، وتعطى قيمته العددية بـ:

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}\,\mathrm{A.m^2} \tag{6.1}$$

أما حركة الإلكترون حول نفسه، فينشأ عنها عزم مغناطيسي مغزلي. يعطى العزم المغناطيسي الزاوي بالعبارة:

$$\mu_S = -g\mu_B\sqrt{S(S+1)} \tag{7.1}$$

بحيث:

- g: هو معامل Landé ويساوي 2 في حالة الإلكترون.
- μ_B: مغنيط بوهر.
- S: العزم المغزلي للإلكترون.

عند تطبيق حقل مغناطيسي خارجي، تتفاعل العزوم المغناطيسية مما يؤدي إلى مغنطة المادة وظهور عزم مغناطيسي في المادة، تعطى عبارته بـ:

$$B = \mu_0(H + M) \tag{8.1}$$

بحيث:

- H: الحقل المغناطيسي الخارجي المطبق على المادة.
- M: المغنطة، والتي تتناسب مع الحقل المغناطيسي الخارجي وتعطى عبارتها بـ:

$$M = \chi H \tag{9.1}$$

حيث χ هي القابلية المغناطيسية المميزة لكل مادة.

تعطى عبارة القابلية المغناطيسية بالمعادلة التالية:

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{10.1}$$

انطلاقاً من العلاقتين (1-9) و (1-10)، تكتب المعادلة (1-8) كما يلي:

$$B = \mu_0 H(\chi + 1) \tag{11.1}$$

χ تبين مدى استجابة المادة للمجال المغناطيسي المطبق. وبالتالي، من سلوك الحساسية، نستنتج كيف يتفاعل النظام مع المجال المغناطيسي المطبق. بشكل عام، تتعلق χ بدرجة الحرارة [95].

2.6.1 تصنيف المواد مغناطيسياً

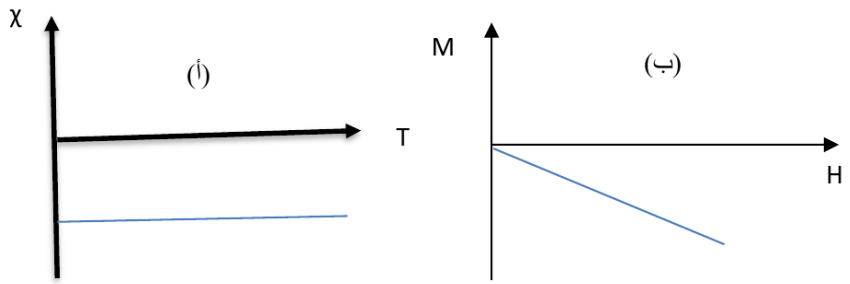
يعتمد تصنيف المواد مغناطيسياً على اتجاه العزوم المغناطيسية الذرية واتجاهها في الطبقات الفرعية، والتي تتأثر بدرجة الحرارة وكذلك شدة الحقل المغناطيسي الخارجي المطبق عليها [95].

يمكن تصنيف الخصائص المغناطيسية للمواد حسب قابليتها للمغنطة إلى:

- الدايا مغناطيسية .(Diamagnetic)
- المغناطيسية المسايرة - البارامغناطيسية .(Paramagnetic)
- فيرومغناطيسية (Ferromagnetic) والتي تسمى أيضاً الحديد مغناطيسية.
- المواد ضد حديد مغناطيسية .(Anti-Ferromagnetic)
- فيري-مغناطيسية .(Ferri-magnetic)

1.2.6.1 المواد ديامغناطيسية

الدايامغناطيسية (Diamagnetism) تتميز المواد ديامغناطيسية بأن ذراتها لا تملك أي عزم مغناطيسي، فذراتها تمتلك عزوم مغناطيسية مجموعها معدوم (يساوي صفر). عند وضع المواد الديامغناطيسية في مجال مغناطيسي خارجي B، تترتب عزومها باتجاه معاكس لاتجاه المجال الخارجي (مجموع العزوم المغناطيسية للذرات عكس اتجاه الحقل المغناطيسي الخارجي المسلط عليها). أي أنه عند زوال المجال الخارجي، يزول ترتيب العزوم المغناطيسية للذرات، وبالتالي فهذه المواد لا تتمغنط. تكون نفاذية هذه المواد أقل من الواحد، والقابلية المغناطيسية χ سالبة قيمتها، وتكون مستقلة عن الحقل الخارجي المطبق وعن درجة الحرارة T [95].



شكل 13.1: - تغيرات الحساسية المغناطيسية بدلالة درجة الحرارة T، ب- تغيرات المغنطة M بدلالة الحقل المغناطيسي الخارجي H

2.2.6.1 المغناطيسية المسايرة (بارامغناطيسية): Paramagnetism

تتميز المواد البارامغناطيسية بأن ذراتها تمتلك عزوماً مغناطيسية موزعة بشكل عشوائي، مما يجعل مجموعها يساوي الصفر في غياب حقل مغناطيسي خارجي. عند وضع هذه المواد في مجال مغناطيسي خارجي، تبدأ العزوم المغناطيسية في الاصطفاف بمحاذاة اتجاه المجال الخارجي B، مما يؤدي إلى تمغنط المادة بحيث يصبح $M \parallel B$. ومع زوال المجال الخارجي، تزول المغنطة.

تتميز المواد البارامغناطيسية بخصائص أساسية، منها:

- معامل نفاذية مغناطيسية أكبر من الواحد.
- قابلية مغناطيسية (χ) موجبة بقيم صغيرة، تتراوح بين 10^{-6} و10^{-1} [37].

عند ارتفاع درجة الحرارة، تصبح العلاقة بين المغنطة M والحقل المغناطيسي الخارجي خطية، وتنقص الحساسية المغناطيسية χ بزيادة درجة الحرارة T. عند درجة حرارة الصفر المطلق، تصبح الحساسية المغناطيسية لانهائية، وهو ما يعبر عنه قانون كوري:

$$\chi = \frac{C}{T} \qquad (12.1)$$

حيث:

- χ: الحساسية المغناطيسية.
- C: ثابت كوري.
- T: درجة الحرارة المطلقة.

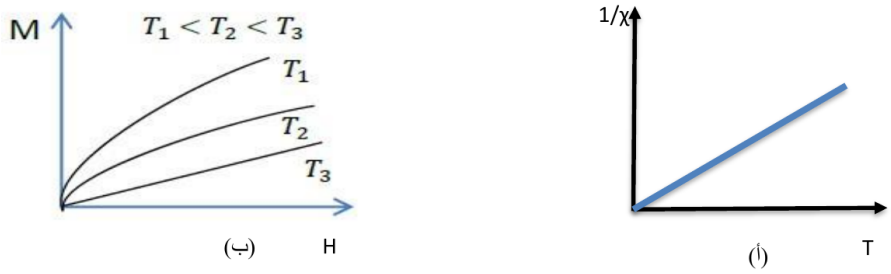
$$C = \mu_0 n \frac{\mu^2}{3k_B} \qquad (13.1)$$

حيث:

- μ_0: نفاذية الفراغ.

- n: كثافة الجسيمات.
- K_B: ثابت بولتزمان.

عند درجات الحرارة العالية، تزول المغنطة وتصبح اتجاهات العزوم المغناطيسية عشوائية، مما يؤدي إلى تحول المادة إلى خواص دايامغناطيسية، حيث يزول ترتيب العزوم المغناطيسية.



شكل 14.1: تغيرات الحساسية المغناطيسية بدلالة درجة الحرارة T ، ب - تغيرات المغنطة M بدلالة الحقل المغناطيسي الخارجي H



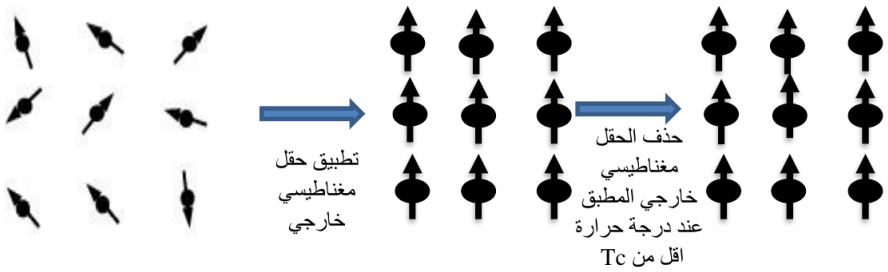
شكل 15.1: شبكة السبين قبل وبعد تطبيق حقل خارجي

3.2.6.1 المواد الحديدية - مغناطيسية Ferromagnetic Materials

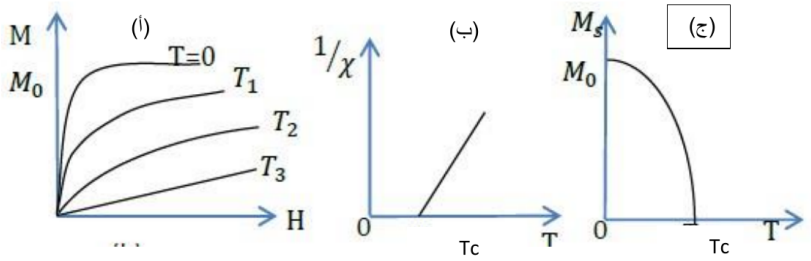
كلمة **Ferro** جاءت من مادة الحديد والتي تعتبر من أشهر المواد المغناطيسية. من أمثلة هذه المواد أيضًا الكوبالت والنيكل. تتميز المواد الحديدية مغناطيسية بنفاذية مغناطيسية عالية نسبيًا، وتتعلق بشدة الحقل المغناطيسي الخارجي المطبق H، بحيث تنتظم جميع العزوم المغناطيسية في الذرات باتجاه واحد وتحافظ على مغنطتها حتى بزوال الحقل المغناطيسي الخارجي.

تتأثر هذه المواد بدرجة الحرارة، حيث عند درجة حرارة كوري – فايس (T_c) تفقد هذه المواد مغنطتها. لذلك، يمكن إزالة المغنطة من المواد الحديدية مغناطيسية عن طريق تعريضها لدرجات حرارة عالية.

تتناسب الحساسية المغناطيسية في هذه المواد عكساً مع درجة الحرارة، بحيث تفقد المادة مغنطتها عند درجة حرارة كوري T_c وتصبح عبارة عن مواد بارامغناطيسية عند هذه الدرجة. أما عند درجة حرارة 0 كلفن، فإن المغنطة تكون أعظمية حسب قانون كوري-فايس كما هو موضح بالشكل (17.1)

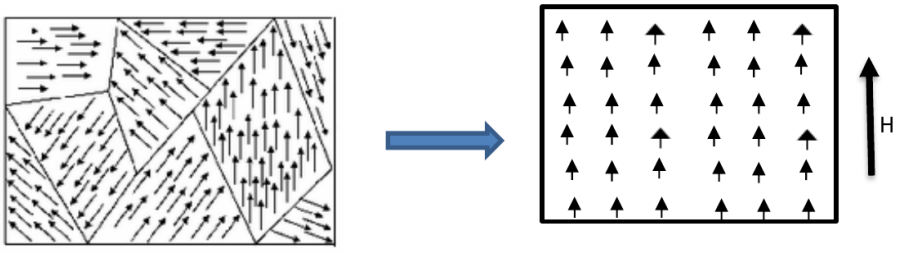


شكل 16.1: شبكة السبين قبل وبعد تطبيق حقل خارجي للمواد فيرو-مغناطيسي



شكل 17.1: تغيرات المغنطة M بدلالة الحقل المغناطيسي الخارجي H، ب- تغيرات مقلوب الحساسية $1/\chi$ بدلالة درجة الحرارة T، ج- تغيرات المغنطة M بدلالة درجة الحرارة T.

تتميز المواد الحديد مغناطيسية بأن ذراتها لها عزوم مغناطيسية تترتب ضمن مجالات مغناطيسية تفصل بينها حواجز تدعى بحواجز بلوخ. تتجه العزوم المغناطيسية للذرات في نفس الاتجاه في كل مجال، إلا أن اتجاه العزوم المغناطيسية يختلف من مجال إلى آخر بحيث تلغي العزوم المغناطيسية بعضها البعض وبالتالي تظهر المادة غير ممغنطة. عند تطبيق حقل مغناطيسي خارجي، تتجه جميع العزوم المغناطيسية في اتجاه الحقل الخارجي مما يؤدي إلى زوال حواجز بلوخ وبالتالي تزول جميع العزوم المغناطيسية في اتجاه الحقل الخارجي مما يؤدي إلى زوال المجالات المغناطيسية وتصبح المادة ممغنطة كما هو موضح بالشكل (18.1).



شكل 18.1: حواجز بلوخ.

4.2.6.1 المواد فيري مغناطيسية

في هذه المواد تكون العزوم المغناطيسية للذرات المتجاورة متعاكسة في الاتجاه وغير متساوية القيمة مما يؤدي إلى ظهور حقل مغناطيسي. في وجود حقل مغناطيسي خارجي، يمكن إعادة توجيه العزوم المغناطيسية ولكن بصعوبة.



شكل 19.1: شبكة السبين لمادة فيري-مغناطيسية.

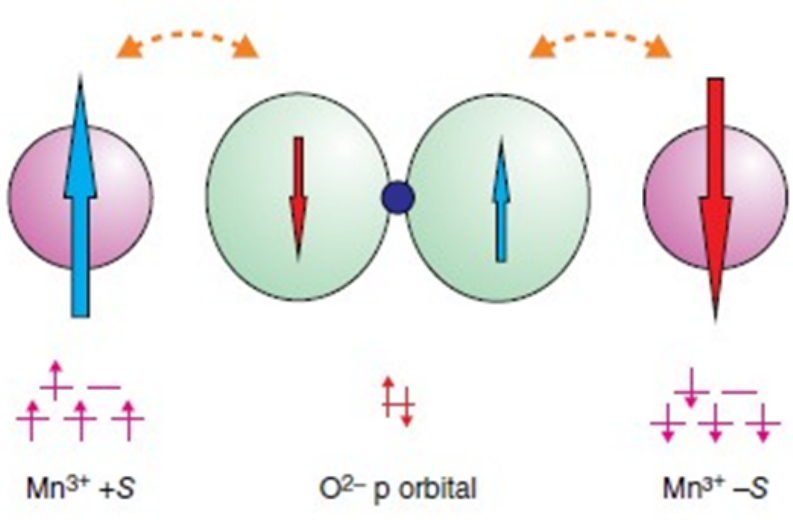
تكون الحساسية المغناطيسية موجبة وكبيرة، كما تتميز بنفاذية كبيرة. وتتميز المركبات التي تم دراستها في هذا العمل بخصائص فيري مغناطيسية.

7.1 التفاعلات المغناطيسية

تنشأ الخصائص المغناطيسية في المواد (الحديدية-مغناطيسية، الضد حديدية مغناطيسية والفيريمغناطيسية) من التفاعل بين العزوم المغناطيسية للذرات المتجاورة. لتفسير هذه التفاعلات في المواد، استند العلماء إلى قواعد النظرية الكمية والتي من بينها التبادل الفائق، التبادل المزدوج، وتفاعل Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) .

1.7.1 التبادل الفائق

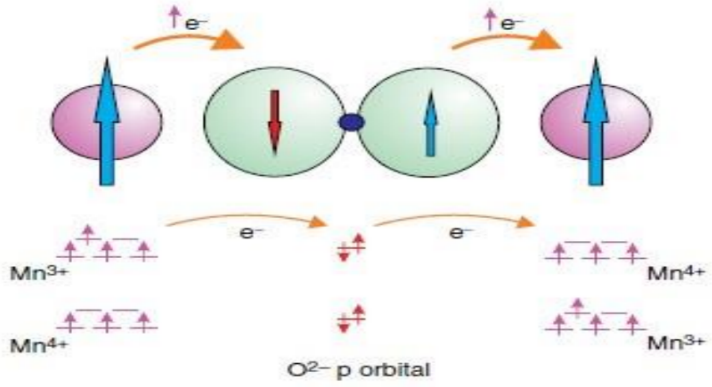
في التبادل الفائق يتم ربط الأيونات المغناطيسية في أشباه النواقل المغناطيسية من النوع p عبر تفاعل التبادل الحركي بين هذه الأيونات ونطاق التكافؤ، في العديد من أكاسيد المعادن الانتقالية، يتم تنظيم التفاعلات المغناطيسية بين أيونات المعادن الانتقالية بواسطة أنيون وسيط، في هذه المركبات تكون الأيونات المعدنية المجاورة من الرتبة 2 ضد حديد مغناطيسية [38] ، هذه الأكاسيد لها طابع تساهمي بحيث تتداخل المدارات 3d للمعدن والمدارات 2p للأكسجين، وهذا يؤدي إلى النقل الإلكتروني للأكسجين إلى المعدن، هذا التأثير هو أصل الإرتباط المغناطيسي[39].



شكل 20.1: التبادل الفائق حالة أيونين Mn^{+3} و Mn^{+4} مفصولة بذرات الأكسجين [32].

2.7.1 التبادل المزدوج

اقترحت آلية التبادل المزدوج لتفسير الخصائص المغناطيسية للمركبات لأول مرة من طرف Zener (1951) [40, 43]. لشرح المغناطيسية الحديدية للمنغنيت (البيروفسكايت ذات الصيغة العامة $A_x^{3+}B_{1-x}^{2+}MnO_{3-\alpha}$ مثل $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\alpha}$[41]، تم تطوير وصف أكثر اكتمالاً من طرف Anderson [39] ثم Gennes de [42] .



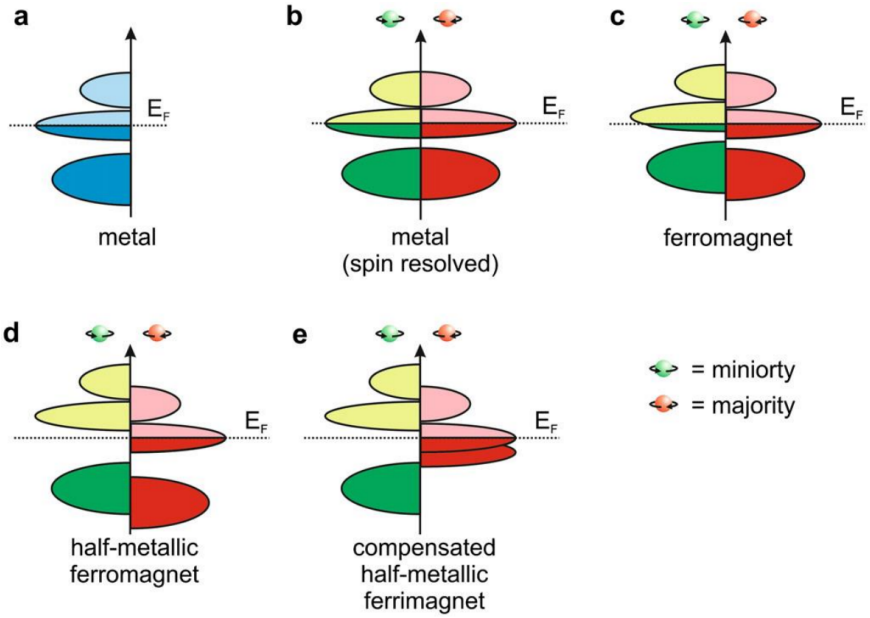
شكل 21.1: التبادل المزدوج لكاتيوني Mn^{+3} و Mn^{+4}[32].

3.7.1 تفاعل RKKY

تفاعل RKKY هو تفاعل تبادلي غير مباشر وقوي جداً بين العزوم المغناطيسية الموضعية التي تحملها الإلكترونات والثقوب القادمة من الشوائب [44]. في هذه الآلية، يتم تفسير المغناطيسية الحديدية من خلال ارتباط التبادل بين إلكترونات التوصيل والعزم الموضعي الذي تحمله مدارات $4d$ [45].

8.1 الخصائص الإلكترونية لمزدوج البيروفسكايت

تتنوع الخواص الإلكترونية للبيروفسكايت المزدوج بسبب الارتباط الشديد للإلكترونات وخاصة البيروفسكايت المزدوج التي تتكون من معادن انتقالية $(5d, 4d, 3d)$، وبالتالي نجد النواقل (Conductor) ، العوازل (Isolant) ، أنصاف النواقل (Semi-conductor) وأنصاف المعادن (Hafl-metal) .



شكل 22.1: : رسم توضيحي تخطيطي لكثافة حالات (a) المعدن، (b) المعدن، (c) المغناطيس الحديدي، (d) المغناطيس الحديدي نصف المعدني، و (e) المغناطيس الحديدي نصف المعدني [46] .

المواد الناقلة

تسمح معاينة كثافة الحالات الإلكترونية في إطار نظرية الكثافة بتحديد الخصائص الإلكترونية للمركبات. حسب نظرية الجسم الصلب، تعتبر الإلكترونات حرة وغير متفاعلة وينظر إليها كغاز من الإلكترونات، يمكنها الانتقال من نطاق التكافؤ (BV) إلى نطاق التوصيل (BC) والذي يملأ بالإلكترونات الحرة التي تعمل على نقل التيار الكهربائي، وتقدر ناقليتها ب $10^3 - 10^8\,\Omega.cm^{-1}$ [47].

المواد العازلة

تتميز المواد العازلة بفجوة نطاق كبيرة نسبياً، بحيث لا يمكن للإلكترونات الانتقال من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل والتي تكون فارغة تماماً. ذات ناقلية منخفضة جداً بحدود $10^{-18} - 10^{-8}\,\Omega.cm^{-1}$، تكون قيمة فجوة الطاقة حوالي $4\,eV$ [96].

أنصاف النواقل

هي المواد التي ناقليتها بحدود $10^{-8} - 10^{3}\,\Omega.cm^{-1}$. تتميز بوجود فجوة طاقة ممنوعة قيمتها صغيرة نسبياً تتراوح قيمتها بين 0 و $4\,eV$ [96].

أنصاف المعادن

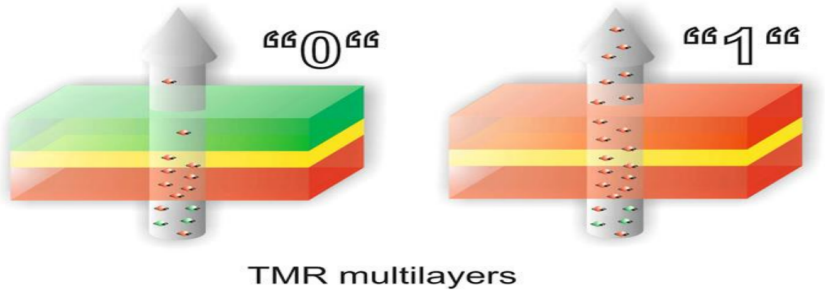
تعرف المواد نصف المعدنية على أنها أنصاف نواقل من أجل سبين السفلي $(spin - down)$ومعدنية من أجل سبين العلوي $(spin - up)$ أو العكس، بحيث يكون الإسكان في السبين العلوي بينما تكون حالات الإسكان للسبين السفلي فارغة، وبالتالي يتم نقل التيار في اتجاه واحد مما يجعل التيار مستقطب بنسبة 100%[48].

أهمية أنصاف المعادن في إلكترونيات السبين

تم اكتشاف السبين الإلكترونيك على إثر اكتشاف المقاومة المغناطيسية العملاقة في الطبقات المغناطيسية المتعددة عام 1986 من طرف Grunberg P. [49] و Fert A. [49] والتي أحدثت ثورة في مجال تكنولوجيات المعلومات. تظهر السبين إلكترونيك في شكل صمامات سبين $(spin-valve)$ تعتمد على تأثير GMR، والتي تستخدم في محركات الأقراص الصلبة المغناطيسية.



شكل 23.1: شكل توضيحي للأجهزة السبين إلكترونيك الأساسية. طبقات GMR المتعددة؛ يمكن ضبط الاقتران المغناطيسي عن طريق تغيير سمك الطبقة الفاصلة غير المغناطيسية [46].



شكل 24.1: تيار النفق في حالة مقاومة عالية (حالة المغنطة مضادة لتوازي الأقطاب الكهربائية المغناطيسية)، وفي حالة المقاومة المنخفضة (حالة المغنطة في اتجاه توازي الأقطاب الكهربائية المغناطيسية) [46].

خاتمة

تم في هذا الفصل التطرق إلى وصف بنية البيروفسكايت البسيط والبيروفسكايت المزدوج والتطرق إلى معايير استقرار بنية البيروفسكايت وإعطاء عموميات حول الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية للمواد.

الفصل 2

نظرية دالة الكثافة وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

1.2 مقدمة

ترجع أهمية المواد إلى خصائصها الفيزيائية والكيميائية، لمعرفة هذه الخصائص تم الاستعانة بالحسابات الكوانتية التي تعتمد على حل معادلة شرودينغر[51].

تصف معادلة شرودينغر نظام مكون من N الكترون، بحيث تتفاعل الالكترونات فيما بينها وتفاعل مع النواة وكذا تتفاعل النواة مع الأنوية المجاورة لها، في هذا النظام من الصعب ايجاد حل دقيق لمعادلة شرودينغر نظرا للتعقيد الموجود في هاملتوني الجملة. لذا تم اللجوء الى استخدام عدة تقريبات للحصول على حل دقيق لمعادلة شرودينغر ومن بينها نظرية دالة الكثافة (DFT) .

في نظرية دالة الكثافة يتم تحويل المشكلة من $3N$ جسيم والتي لها 3 متغيرات الى مشكلة الجسيم الوحيد. تعتمد نظرية دالة الكثافة على نموذج توماس فيرمي للغاز الالكتروني والتي تم تحسينها ضمن نظريات هوهنبرغ - كوهن وكوهن- شام ولمعالجة النقائص في وصف طاقة الارتباط والتبادل تم اللجوء الى استعمال عدة تقريبات.

في هذا الفصل سنتطرق الى أسس نظرية دالة الكثافة والتقريبات المستخدمة لحل معادلة شرودينغر المستعملة في هذا العمل بهدف إيجاد الخصائص الالكترونية والمغناطيسية لمجموعة من مواد البيروفسكايت المزدوج المكون من عناصر انتقالية.

2.2 معادلة شرودينغر للجسم الصلب اللبلوري

كل نظام كوانتي يتألف من N جسم يوصف بدالة موجة Ψ، يمكن اعتبار كل الأجسام البلورية كنظام واحد يتكون من جسيمات خفيفة (الكترونات) وأخرى ثقيلة (الأنوية موجبة الشحنة)، يتم وصف حالة كل جسم بواسطة دالة موجة Ψ التي تحقق معادلة شرودينغر.

ولوصف الخصائص الفيزيائية وجب حل معادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن للنظام المكون من N نواة و ZN إلكترون والمتفاعلة فيما بينها التي تعطى ب [51, 52] :

$$H\Psi = E\Psi \tag{1.2}$$

حيث:

- E: الطاقة الكلية للنظام
- Ψ: دالة الموجة للنظام والتي تحمل جميع المعلومات حول النظام، وهي عبارة عن دالة تتعلق بإحداثيات الأنوية تعطى كما يلي:

$$\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots) \tag{2.2}$$

بحيث:

  - $\mathbf{R}_\alpha$: تمثل احداثيات مواضع الأنوية $(\alpha = 1, \ldots, N)$
  - $\mathbf{r}_i$: احداثيات مواضع الالكترونات

- H: هاملتون النظام والذي يحتوي على جميع حدود الطاقة الكامنة والحركية لكل من الالكترونات والأنوية.

في غياب التفاعل مع الوسط الخارجي نكتب هاملتون النظام كالاتي:

$$\begin{aligned} H &= T_e + T_N + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N} \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N_e}\nabla_i^2 + \frac{-\hbar^2}{2M_n}\sum_{i=1}^{N_n}\nabla_i^2 + \sum_{i,\alpha}\left(-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}\right) \\ &+ \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j\neq i}\left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\right) + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{\alpha,\beta\neq\alpha}\left(\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}\right) \end{aligned} \tag{3.2}$$

بحيث تمثل:

- T_N: الطاقة الحركية للأ نوية.
- T_e: الطاقة الحركية للالكترونات.
- V_{e-N}: طاقة تفاعل الكترون -- نواة (طاقة تجاذب).
- V_{e-e}: طاقة تفاعل الكترون -- الكترون (طاقة تنافر).
- V_{N-N}: طاقة تفاعل نواة -- نواة (طاقة تنافر).
- i, j: معاملات خاصة بالإلكترونات.

- α, β: معاملات خاصة بالأنوية.
- M_n: كتلة الانوية.
- m_e: كتلة الالكترونات.
- Z_α: العدد الذري للنواة α.
- Z_β: العدد الذري للنواة β.
- $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$: المسافة بين الالكترونين i و j.
- $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$: المسافة بين النواتين α و β.
- $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$: المسافة بين الالكترون i والنواة α.
- $Z_\alpha e$: شحنة النواة.
- $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$: مؤثر لابلاس.

ومنه يكون هاملتون النظام كما يلي:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2M_n}\sum_{i=1}^{N_n}\nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N_e}\nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j\neq i}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{\alpha,\beta\neq\alpha}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \tag{4.2}$$

نظرا للتعقيد في هاميلتوني الجملة فإنه من الصعب إيجاد حل دقيق لمعادلة شرودينغر في حالة نظام يحتوي على N الكترون بسبب التفاعلات الالكترونية، ومن أجل إيجاد حلول تقريبية مقبولة، تم اللجوء إلى إجراء تقريبات.

1.2.2 تقريب بورن- اوينهايمر Born-Oppenheimer approximation

في سنة 1927 اقترح ماكس بورن وروبرت أوبنهايمر حلا تقريبيا لمعادلة شرودينغر، يعتمد على الاختلاف بين الالكترون والنواة، بحيث تم اهمال كتلة الالكترونات امام كتلة النواة (كتلة البروتونات اكبر بكثير من كتلة الالكترون $m_p = 1836m_e$)، واعتبرا ان النواة ساكنة مقارنة بالإلكترونات التي تتحرك بسرعة كبيرة، وبالتالي قاما بإهمال الطاقة الحركية للنواة أي أن $T_N = 0$، ويدعى هذا التقريب أيضا بالتقريب الادياباتيكي.

وبهدف التبسيط أكثر يتم تقسيم الهاملتون الكلي إلى جزأين، الجزء الإلكتروني (يحتوي على الحدود التي تتعلق بالالكترونات) والجزء النووي (يحتوي على الحدود التي تتعلق بالانوية)[53]:

$$H_{\text{elec}} = T_e + V_{e-N} + V_{e-e} \tag{5.2}$$

$$H_{\text{noy}} = T_N + V_{N-N} \approx V_{N-N} \tag{6.2}$$

بحيث:

$$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} = \text{cte} \tag{7.2}$$

ومنه معادلة شرودينغر للالكترونات هي على الشكل[56]:

$$H_e\Psi_e = (T_e + V_{e-N} + V_{e-e})\Psi_e \tag{8.2}$$

طاقة النظام هي مجموع الطاقات الجزئية النووية والالكترونية وتعطى ب:

$$E = E_N + E_e \tag{9.2}$$

وتصبح معادلة شرودينغر من الشكل:

$$H_e\Psi_e = (T_e + V_{e-N} + V_{e-e})\Psi_e \tag{10.2}$$

تقريب بورن - اوبنهايمر (التقريب الادياباتيكي) يفصل حركة الالكترونات عن حركة الأنوية، وبالتالي تصبح معادلة شرودينغر تتعلق بسلوك الالكترونات، إلا أن وجود تفاعلات قوية بين الالكترونات فيما بينها لا يقلل من تعقيد حل معادلة شرودينغر، لذا تم اللجوء إلى استخدام تقريبات أخرى.

2.2.2 تقريب هارتري (Hartree)

اقترح هارتري سنة 1928 تقريبا استبدل فيه مشكلة نظام الكترونات متفاعلة الى نظام الكترونات مستقلة N. بحيث افترض أن الإلكترون يتحرك بشكل مستقل في حقل متوسط تنتجه الالكترونات والأنوية الأخرى، وبذلك فإن هذا التقريب يحول مشكلة جسيمات متعددة الإلكترونات إلى الكترون وحيد أي تقريب الالكترون الحر[54].

في هذه الحالة تصبح الدالة الموجية للنظام الإلكتروني جداء مباشر لدوال الموجة الأحادية الإلكترونية[55]:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots) = \prod_{i=1}^{N_e}\Psi_i(\mathbf{r}_i) = \Psi(\mathbf{r}_1)\Psi(\mathbf{r}_2)\ldots\Psi(\mathbf{r}_{N_e}) \tag{11.2}$$

حيث N_e هو العدد الكلي للإلكترونات.

وتكون طاقة النظام تساوي مجموع طاقات جميع الإلكترونات:

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \tag{12.2}$$

وتكتب هاميلتوني نظام الجسيم الواحد والتي تسمى معادلة هارتري على النحو التالي:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \tag{13.2}$$

حيث:

- $V_i(\mathbf{r}_i)$: الكمون الفعال لهارتري ويساوي:

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2}\sum_{i,j\neq i}\frac{ke^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \tag{14.2}$$

- $U_i(\mathbf{r}_i)$: الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية α ويعطى بالعبارة التالية:

$$U_i(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha ke^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \tag{15.2}$$

يعتمد هذا التقريب على فرضية الالكترونات الحرة، إلا أن هذا التقريب لا يسمح بوصف الالكترونات المتفاعلة، ولا يتعامل مع الالكترونات على أنها فرميونات وهذا ما أدى الى اللجوء الى تحسين هذا بالتقريب من طرف فوك.

3.2.2 تقريب هارتري - فوك (Hartree-Fock)

لمعالجة النقائص في تقريب هارتري، بين فلاديمير فوك في عام 1930 [55]أن دالة الموجة لهارتري المعادلة (13) لا تحترم مبدأ الاستبعاد لباولي، لأن الإلكترون عبارة عن فرميون وبالتالي دالة الموجة ضد متناظرة بالنسبة لتبادل أي إلكترونين وهذا ما أهمله هارتري، قام فوك بتصحيح هذا العيب عن طريق استبدال دالة الموجة لهارتري بـ "محدد سلاتير":

$$\Psi_e = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \Psi_n(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & & & \\ \Psi_n(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \Psi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \tag{16.2}$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ثابت التنظيم، و N عدد الالكترونات.

هذا المحدد يقودنا إلى معادلة هارتري - فوك الجديدة لنظام الجسيم الواحد، وتكتب كالآتي:

$$\begin{aligned} E = &\int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i, \ldots, \mathbf{R}_1, \ldots)\right]\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)\frac{e^2}{r_{ij}}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)d\mathbf{r} \end{aligned} \tag{17.2}$$

يهمل تقريب هارتري - فوك تفاعلاً كميًا هامًا وهو طاقة الارتباطات بين الالكترونات ذات السبينات المتعاكسة. يعتمد احتمال وجود الكترون في الموضع $\mathbf{r}$ على وجود الإلكترونات في الموضع $\mathbf{r}'$، ونتيجة لذلك فإن الطاقة التي يتم الحصول عليها بواسطة هارتري - فوك (E_{HF}) دائما مبالغ فيها.

وللتغلب على هذه الصعوبات تم اللجوء إلى طريقة عملية تعرف بنظرية الكثافة الوظيفية.

3.2 نظرية دالة الكثافة Density Functional Theory DFT

تستند نظرية دالة الكثافة (DFT) إلى مقاربة أخرى في وصف سلوك الالكترونات، بحيث يتم استخدام الكثافة الوظيفية بدلا من استخدام دوال الموجات الالكترونية، بحيث يتم في هذه النظرية إعادة صياغة المشكلة الكمومية لـ N جسيم في مشكلة جسيم واحد. أي استبدال عدد الإلكترونات N_e بكثافة الإلكترونات الكلية، وبهذا فهي تسمح بتبسيط كبير لمعادلة شرودينغر.

وتعود جذور نظرية الدالة الكثافة الى النموذج الذي طوره طوماس (Thomas) [56] وفيرمي (Fermi) [57] في عام 1927، إلا أن التأسيس النظري لها لم يتم حتى عام 1964 نتيجة للدراسات التي قام بها كل من: كوهن (Kohn)، شام (Sham) وهوهنبرغ (Hohenberg) والتي تعتمد عليها النظرية الحالية.

1.3.2 نظرية توماس - فيرمي

في سنة 1927 صاغ توماس وفيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الالكترونات المعروفة لغاز متجانس [56, 57] ، وذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة بريلوان، وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الالكترونات، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوان المقسمة.

إذن الطاقة الكلية للنظام E على الشكل الآتي:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \tag{18.2}$$

وتعطى كثافة الغاز المتجانس بـ:

$$\rho = E_f^{3/2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{1}{3\pi^2} \tag{19.2}$$

والطاقة الحركية لغاز متجانس بـ:

$$T = \frac{3}{2}\rho E_\rho \tag{20.2}$$

حيث:

- ε_i: طاقة النظام عند الموضع $\mathbf{r}$.
- E_f: طاقة فيرمي.

من المعادلتين السابقتين نجد:

$$E_f = \frac{\rho^{2/3}}{2m_e}\left(3\pi^2\right)^{2/3} \tag{21.2}$$

$$T = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\rho^{5/2} \tag{22.2}$$

الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي:

$$T_{\mathrm{TF}} = \int T d\mathbf{r} \tag{23.2}$$

وكما ذكرنا فإن نظرية توماس-فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الالكترونات، والطاقة الكلية لتوماس فيرمي تعطى بـ:

$$E_{\mathrm{TF}} = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\int \rho^{5/2}d\mathbf{r} + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r} \tag{24.2}$$

بحيث يمثل الحد الأول الطاقة الحركية لنظام الكترونات غير متفاعلة مع الكثافة $\rho(\mathbf{r})$. الحد الثاني يمثل طاقة الكثافة الالكترونية موجودة في حقل كمون الكتروستاتيكي خارجي. الحد الثالث يوافق طاقة التفاعل الكولومبي (الكترون-الكترون).

نموذج توماس - فيرمي يحتوي معادلة الطاقة الحركية خاطئة، كما أن هذا النموذج لا يأخذ بعين الاعتبار طاقة التبادل والارتباط.

أجريت بعض التحسينات على نموذج توماس فيرمي:

- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$E_{\mathrm{TFD}} = E_{\mathrm{TF}} + C_x\int \rho^{4/3}d\mathbf{r} \tag{25.2}$$

- فعل الإرتباط المقترح من طرف فيغنز:

$$E_c[\rho] = \frac{-0.056\rho^{4/3}}{0.079+\rho^{1/3}} \tag{26.2}$$

2.3.2 نظرية هوهنبرغ - كوهن

ترتكز نظرية الدالة الوظيفية للكثافة على مسلمتي نظرية هوهنبرغ وكوهن [58] التي قام بوضعها في سنة 1924 م.

1.2.3.2 المسلمة الأولى لنظرية هوهنبرغ وكوهن (الكثافة كمتغير أساسي)

بالنسبة لأي نظام جسيمي في الحالة الأساسية في تفاعل مع كمون خارجي V_{ext} فإن الطاقة الكلية للنظام تعرف بالكثافة الإلكترونية $\rho(\mathbf{r})$، أي جميع خصائص النظام يمكن معرفتها إذا عرفت كثافته الالكترونية.

$$E = E_\rho \tag{27.2}$$

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ee}[\rho] + \int d\mathbf{r}V_{\mathrm{ext}}\rho(\mathbf{r}) = F[\rho] + \int d\mathbf{r}V_{\mathrm{ext}}\rho(\mathbf{r}) \tag{28.2}$$

$$F(\rho) = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \tag{29.2}$$

حيث:

- $T(\rho)$: الطاقة الحركية.
- $V_{ee}[\rho]$: طاقة التفاعل إلكترون - إلكترون.

2.2.3.2 المسلمة الثانية لنظرية هوهنبرغ (مبدأ التغاير)

تنص هذه النظرية أن لكل نظام في الحالة الاساسية الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$.

$$E_{\rho_{\text{fond}}}(\mathbf{r}) = \min E \tag{30.2}$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \tag{31.2}$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \tag{32.2}$$

بحيث:

- T: الطاقة الحركية للإلكترونات.
- V: كمون تفاعل الإلكترونات.

إذا بمعرفة $E(\rho)$ يمكننا حساب الخصائص الإلكترونية لجميع الأنظمة.

3.3.2 معادلة كوهن- شام (Kohn-Sham)

إن حركة الإلكترونات يصعب وصفها بشكل دقيق من خلال كثافتها الإلكترونية، كما ان مبدأ باولي يجعل الامور أكثر تعقيدا بسبب الدوال المختلفة التي يجب اخذها بعين الإعتبار. ولتحقيق هذه الغاية اقترح كوهن وشام سنة 1965 [59] نموذجا يجعل من الممكن التغلب على هذه المشكلة باستخدام نظام فعلي لإلكترونات مستقلة (غير متفاعلة) تخضع لكمونات خارجية فعالة $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ والأخذ بعين الاعتبار مبدأ باولي، بحيث يكون لديها نفس الكثافة الالكترونية للنظام الحقيقي.

لتحديد الدالة $E(\rho)$ اقترح كوهن - شام تعويض حد الطاقة الحركية $T[\rho(\mathbf{r})]$ لنظام حقيقي من الالكترونات المتفاعلة فيما بحد الطاقة الحركية لنظام فعلي (نظام كوهن-شام) لالكترونات غير متفاعلة ولكن لها نفس الكثافة $\rho(\mathbf{r})$ للنظام الحقيقي، وقد اقترحا كتابة الطاقة الكلية كنظام حقيقي في حقل كمون خارجي V_{ext} بالشكل التالي:

$$E_{\text{KS}} = F(\rho) + \int V_{\text{ext}}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{\text{XC}}(\rho) + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{33.2}$$

$$T_S = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \Psi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \Psi_i \rangle \tag{34.2}$$

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} \tag{35.2}$$

حيث:

- T_S: الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة، يمكن كتابتها على أساس الحالات الإلكترونية لجسيم واحد Ψ_i.
- E_H: طاقة هارتري أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.

تلعب كل من طاقة هارتري والطاقة الحركية دورا مهما في وصف حالات الإلكترونات الحرة، يتم أخذ الفرق بين الطاقة الحركية الحقيقية وطاقة الالكترونات غير المتفاعلة بالإضافة الى الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة هارتري في عبارة طاقة التبادل والارتباط E_{XC} والمعرفة بـ:

$$E_{\text{XC}}(\rho) = [T(\rho) - T_S(\rho)] + [V_{ee}(\rho) - E_H(\rho)] \tag{36.2}$$

بتطبيق مبدأ التغاير:

$$\frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta \rho(\mathbf{r})}\right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} \tag{37.2}$$

نحصل على معادلات كوهن - شام:

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{38.2}$$

وبتطبيق شرط المحافظة على التسوية:

$$H_{\text{KS}} \Psi_i(\mathbf{r}) = (T_S + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}))\, \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \tag{39.2}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{40.2}$$

$$V_{\text{eff}} = V_H + V_{\text{XC}} + V_{\text{ext}} \tag{41.2}$$

$$V_{\text{eff}} = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \tag{42.2}$$

حيث:

- $V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$: كمون تبادل ارتباط.

وبالتالي تعطي معادلة كوهن -شام حلول دقيقة لمشكلة N_e الكترون تتفاعل فيما بينها، عند تحديد طاقة التبادل والارتباط E_{XC}، لذا وجب تحديد عبارة دقيقة لكمون التبادل والارتباط.

4.3.2 حلول معادلة كوهن - شام

حل معادلة شرودينغر في إطار تقريب كوهن -شام يؤدي الى حل المعادلة من الشكل التالي:

$$H_{\text{KS}} = \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}} + V_{\text{ext}} \tag{43.2}$$

ومنه معادلة شرودينغر تكون من الشكل التالي:

$$|H_{\text{KS}} \Psi_i| = |E_i \Psi_i| \tag{44.2}$$

يمكن تصنيف الطرق المختلفة لحساب البنية الإلكترونية التي تعتمد على DFT وفقًا للتعريفات المستخدمة للكثافة والمستخدمة للكثافة والإمكانات ومدارات كوهن-شام. وبالتالي تعطى دالة الموجة الاساسية كما يلي [56] :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}) \tag{45.2}$$

حيث:

- C_{ij}: معاملات النشر لدالة الموجة.
- φ_j: دالة الموجة.

حل معادلة كوهن-شام يتطلب تعريف المعامل C_{ij} لكل مقدار مشغول بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا، وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الاولى لتسهيل الحساب، وبحكم وجود التنافر بين الالكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في الحساب حيث:

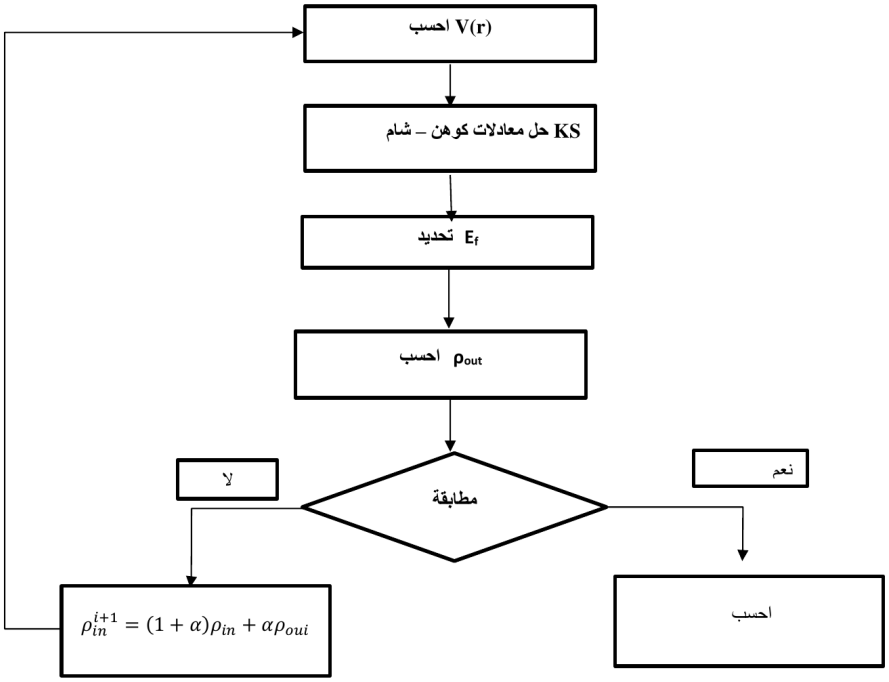
ρ_{in} : الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون اي الكثافة الشحنية. (46.2)

حلول معادلة كوهن - شام تعطى كما يلي:

$$(H - \varepsilon_i)\, C_i = 0 \tag{47.2}$$

حيث:

- H: الهاملتون لكوهن - شام.
- O: مصفوفة التغطية.



شكل 1.2: مخطط حلول معادلة كوهن - شام

5.3.2 دالة التبادل - ارتباط

لتحديد حلول معادلة كوهن وشام بدقة وجب وصف كمون التبادل - ارتباط. فالعيب الرئيسي في نموذج كوهن - شام هو صعوبة عبارة كمون التبادل - ارتباط (المعادلة 2- 37)، مما يجعل حل المعادلات صعبا.

$$\varepsilon_{\mathrm{XC}} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \tag{48.2}$$

من أجل أن تكون معاملات كوهن - شام قابلة للاستخدام في الممارسة العملية، نحتاج إلى صيغة لـ $E_{\mathrm{XC}}(\rho)$ ومن أجل ذلك نستخدم التقريبات.

1.5.3.2 تقريب كثافة الموضع Local Density Approximation LDA

اقترح كوهن وشام في 1965 م تقريب كثافة الموضع (الكثافة المحلية)، ويعتمد هذا التقريب على فرضية أن الكثافة الالكترونية لنظام غير المتجانس يمكن اعتبارها نظام متجانس موضعيا، ويمكن تعريف تابع طاقة تبادل-ارتباط بالشكل التالي:

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{49.2}$$

حيث:

- $\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$: وهي طاقة تبادل -ارتباط الجسيم في غاز الإلكترونات المتجانسة له كثافة إلكترونية $\rho(\mathbf{r})$.

يمكن تقسيم المقدار $\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$ إلى قسمين: طاقة تبادل وطاقة ارتباط.

$$\varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \tag{50.2}$$

2.5.3.2 تقريب التدرج المعمم Generalized Gradient Approximation GGA

اهمل تقريب الكثافة المحلية كون الكثافة الالكترونية تختلف عن نموذج الغاز المتجانس، وبالتالي الكثافة الإلكترونية تختلف موضعيا، هذا ما أدى إلى ظهور تقريب التدرج المعمم (GGA) .

والذي لا يعتمد على كثافة الإلكترونات فقط بل يعتمد أيضا على تدرجها، وبفضل هذا التعديل تمت كتابة عبارة الطاقة على الشكل التالي:

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}(\rho) = \int \varepsilon_{\mathrm{XC}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{51.2}$$

تسعى GGA للحفاظ على الخصائص الدقيقة التي تم التحقق منها بالفعل من قبل LDA بواسطة عامل التحسين f الذي يحقق:

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}(\rho) = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{52.2}$$

تسمح الـ GGA بتحسين الفجوات في تقريب LDA. من بين التوابع المستخدمة في هذا التقريب هي Pedrew و Burk و Ernzerhof (PBE) [60]، و Burk و Emzerhof (PBE) [67].

3.5.3.2 تقريب كثافة الموضع للسبين (LSDA)

استخدم العالمان كوهن وشام التقريب LSDA من أجل الأنظمة المغناطيسية التي تحتوي على مغنطة للسبين الالكتروني، حيث يعطي السبين الإلكتروني درجة حرية إضافية ومددت LDA إلى LSDA (بحيث يرمز S الى سبين الالكترون) من أجل الأخذ بعين الاعتبار طاقة التبادل-ارتباط، ومن الضروري التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة، حيث طاقة التبادل والارتباط هي وظيفة لكثافتي السبين صعودا (up) و نزولا ،(down) التي تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة السبين صاعدا وآخر نازل وعبارة طاقة تبادل-ارتباط في هذه الحالة تكون من الشكل [64]:

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LSDA}}(\rho\uparrow,\rho\downarrow)=\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\mathrm{XC}}(\rho\uparrow(\mathbf{r}),\rho\downarrow(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \tag{53.2}$$

مع العلم أن $\rho=\rho\uparrow+\rho\downarrow$. بشكل عام تقريب كثافة الموضع للسبين وتقريب كثافة الموضع تعطي نتائج جيدة من أجل وصف الخصائص البنيوية، وتكون النتائج بواسطة هذا التقريب غير دقيقة في حالة الأنظمة الغير المتجانسة.

4.5.3.2 تقريب LDA+U

في الأنظمة المعقدة التي تحتوي على عناصر انتقالية (مدارات d) او عناصر الترابية النادرة (مدارات f) لم ينجح تقريب الكثافة المحلية LDA في وصف الخصائص الالكترونية للمواد، في السنوات الأخيرة تم الاعتماد على نموذج DFT+U (تصحيح Hubbard)، ومن بينها تقريب LDA+U والذي يعتبر ابسط التقريبات لوصف الحالة الأساسية للأنظمة المترابطة[61].

يستند تقريب LDA U+ الى وصف الحالات الالكترونية المترابطة في حالة نظام يحتوي على المدرات d و f والتفاعل الكولومبي بين المدارات $d-d$ باستخدام نموذج Hubbard المعرف بالحد[?]:

$$\frac{1}{2}U\sum_{i\neq j}n_in_j \tag{54.2}$$

بينما تتم معالجة بقية إلكترونات التكافؤ (الكترونات السويتان الطاقيتان s و p) باستعمال تقريب LDA. وتعطى دالة الطاقة في تقريب LDA+U كما يلي:

$$E^{\mathrm{LDA}+U}=E^{\mathrm{LDA}}+\frac{1}{2}U\sum_{i\neq j}n_in_j-\frac{UN(N-1)}{2} \tag{55.2}$$

حيث يمثل E^{LDA} يمثل طاقة السويتان الطاقيتان s و p المتحصل عليها باستعمال تقريب LDA، يمثل الحد الأخير التصحيح في التفاعل الكولومبي بين المدارات $d-d$ في تصحيح Hubbard، تمثل U طاقة التبادل بين المدارات السفلية والعلوية ل Hubbard، n_i يمثل الكترونات السوية الطاقية d.

5.5.3.2 تقريب GGA+U

في الأنظمة التي تحتوي على عناصر انتقالية، عناصر معدنية أرضية أو العناصر الأرضية النادرة، يكون الارتباط بين الالكترونات شديد نظرا لوجود الكترونات المدارات d و f، وبالتالي لا يمكن لتقريب GGA تقديم نتائج دقيقة، حيث

وجد أن استعمال تقريب GGA يقلل من قيمة فجوة النطاق، ولتجاوز هذا الخطأ في قيمة فجوة النطاق قام الباحثون بإضافة حد U Hubbard ، في هذه الحالة تكون قيمة الحساب النظري قريبة جدا من القيم التجريبية.

وتعطى الطاقة بالعبارة التالية:

$$E^{\mathrm{GGA}+U} = E^{\mathrm{GGA}} + \left[\frac{\overline{U}}{2} - \frac{\overline{J}}{2}\right] \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_{m} n^{\sigma}_{m,m}\right) - \left(\sum_{m,m'} n^{\sigma}_{m,m'}, n^{\sigma}_{m,m'}\right)\right] \tag{56.2}$$

حيث $\overline{U}$ و $\overline{J}$ تمثل عناصر مقلوب مصفوفة التفاعل الكولومبي، n تمثل المصفوفة الخاصة بالمدارات المشغولة للسويات الطاقية. m و m' تشير لمختلف المدارات d وتأخذ القيم $-1, 0, 1, -2, 2$، σ تشير الى حالات السبين وتأخذ القيم -1 و 1.

4.2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

يؤدي حل معادلة كوهن-شام لإيجاد كثافة الحالة الأساسية والطاقة الكلية والقيم الذاتية لنظام يحتوي N جسيم، تم تطوير عدة طرق لحل معادلة كوهن شام بالاعتماد على شكل دوال الموجة والكمون الفعال الناتج عن عدد لا نهائي من النوبات والالكترونات والتي من بينها طريقة الموجة المستوية والكمون الكامل، والتي تستخدم في برنامج Wien2K الذي تم الاعتماد عليه لإجراء الحسابات في هذا العمل.

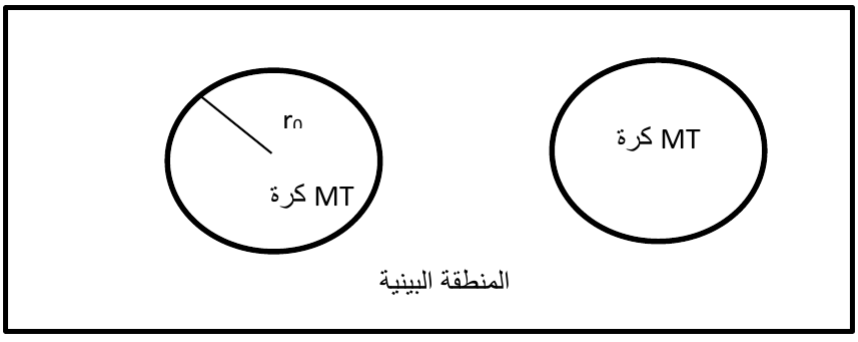
تعد طريقة الموجة المستوية الخطية المتقدمة (LAPW) التي طورها أندرسون [63] بمثابة حل لمعادلة شرودينغر.

1.4.2 طريقة الموجة المستوية المتقدمة

اقترح سلاتر في سنة 1937 م، دوال الموجات المستوية المتقدمة (APW) كأساس لحل معادلة شرودينغر ذات الإلكترون الوحيد، وهذا الأخير يتوافق مع معادلة كوهن وشام و نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

لتسهيل حل معادلة شرودنغر نعتبر بلورة ممثلة بشبكة من الكرات بدون تداخل تتمحور حول المواقع الذرية المختلفة.

في هذا المجال، يتم استبدال الجهد البلوري بمتوسطه الكروي الدوري $V(\mathbf{r})$ تقريب muffin-tin .في المنطقة البينية بين الكرات، يكون الجهد ثابتًا، وتساوي قيمته المتوسطة V_0.



شكل 2.2: شكل كمون M.T

داخل كرة MT يشمل الأنوية والالكترونات شديدة الارتباط بها، في المنطقة الثانية المنطقة البينية تشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

أقترح سلاتر تقسيم الفضاء الى منطقتين منطقة بينية ومنطقة أساسية (الشكل 2.2)، في المنطقة القريبة من الأنوية الجهد ودالة الموجة مماثلة لحالة ذرة معزولة، هذه المنطقة محدودة بواسطة كرة ذرية (S) نصف قطرها r_α ويكون الجهد متناظراً كرويًا. في المنطقة البينية تكون الدوال الموجية مستوية والكمون ثابت، ونكتب الدالة الموجية كما يلي:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r \le r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > r_0 \end{cases} \tag{57.2}$$

حيث:

- Ω: حجم شبكة الوحدة.
- A_{lm} و C_G: معاملات التطور في الاحداثيات الكروية Y_{lm}.
- $U_l(\mathbf{r})$: هي حل منتظم لمعادلة شرودنغر للجزء الشعاعي والتي تكتب بالشكل:

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r U_l(\mathbf{r}) = 0 \tag{58.2}$$

حيث:

- E_l: معامل الطاقة.
- $V(\mathbf{r})$: المركبات الكروية للكمون داخل الكرة MT.

يتم تعريف الدوال الشعاعية بالمعادلة السابقة، وهي متعامدة مع أي حالة ذاتية للنواة، إلا أنها تنعدم عند حدود الكرة[65]. كما هو مبين في المعادلة التالية:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \tag{59.2}$$

حيث:

- U_1 و U_2: تمثل الحلول الشعاعية الموافقة للطاقات E_1 و E_2 على التوالي.

في هذه الطريقة، قام سلاتر باختيار خاص للدوال الموجية، حيث بين أن الموجات المستوية هي حلول معادلة شرودينغر في جهد ثابت (في المنطقة البينية خارج كرة MT)، بينما داخل كرة MT أي في حالة الكمونات الكروية فإن الدوال الشعاعية هي الحل، ومنه يثبت أن E_l يساوي القيمة الذاتية.

هذا التقريب مناسب للمركبات ذات البنية المكعبة متمركزة الأوجه، أما في حالة تناقص التناظر فإن هذا التقريب يصبح أقل دقة.

لضمان استمرارية الدالة Φ على سطح الكرة MT، يتم نشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G للموجات المستوية الموجودة في المناطق البينية. وبعد اجراء الحسابات الجبرية نجد أن:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|\mathbf{K}+\mathbf{G}|r_0) Y_{lm}^*(\mathbf{K}+\mathbf{G}) \tag{60.2}$$

حيث:

- J_l: تمثل دالة بيسيل.

الدوال الذاتية المعرفة ب G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT وبالتالي تحصل على دوال أساسية APWs تكون عبارة عن حلول لمعادلة شرودينغر على سطح كرة.

أدخل كولينغ [66] وأندرسون [63] مجموعة من التغييرات على طريقة APW سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا.

2.4.2 طريقة الأمواج المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW)

1.2.4.2 مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا

الدوال الأساسية داخل كرة MT هي ترتيبات خطية للدوال الشعاعية $U_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$ ومشتقاتها $U_l'(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$ بالنسبة للطاقة.

تعرف الدوال كما في حالة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة، كما يجب أن تستوفي الدوال الشرط التالي:

$$\left\{\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l\right\} rU_l'(\mathbf{r}) = rU_l(\mathbf{r}) \tag{61.2}$$

تتم كتابة الدالة الموجية على النحو التالي:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r \le r_0 \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_{lm}\right] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > r_0 \end{cases} \tag{62.2}$$

تكون الدوال الموجية المستوية المتزايدة خطيا مستوية في المنطقة البينية فقط، كما في حالة الأمواج المستوية المتزايدة، يمكن توسيع الدوال الشعاعية بجوار E_l كما يلي:

$$U_l(E,\mathbf{r}) = U_l(E,\mathbf{r}) + (E-E_l)\dot{U}_l + O((E-E_l)^2) \tag{63.2}$$

باستعمال هذا التقريب تصبح الدقة أقل من حالة الأمواج المستوية المتزايدة.

تسمح الدوال الموجية المتزايدة خطيا بالحصول على جميع نطاقات التكافؤ في منطقة طاقة كبيرة، وبصفة عامة عند حدود كرة MT يكون U_l معدومة بينما تكون مشتقتها $\dot{U}_l$ غير معدومة، وبالتالي لن تطرح مشكلة الاستمرارية على حدود كرة MT.

3.4.2 برنامج Wien2k

استعملنا في عملنا هذا برنامج Wien2k والذي تم تطويره في معهد كيمياء بالجامعة التقنية في فيينا، يمكن من خلاله حساب مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد (الخواص البنيوية، الخواص الالكترونية، المغناطيسية، الضوئية والميكانيكية...).

1.3.4.2 خوارزمية Wien2k

يجب أولا حساب الكميات الاساسية مثل كثافة الإلكترونات والطاقة قبل أن ينتقل الى حساب الخواص الفيزيائية المختلفة المواد، هذا الحساب الأول يقام في ثلاث خطوات:

الخطوة الأولى: تحميل ملف البنية case-struct يتم اعداد بنية الملف case-struct من بيانات Ab-initio كالتالي:

- اعدادات الشبكة
- مواضع الذرات

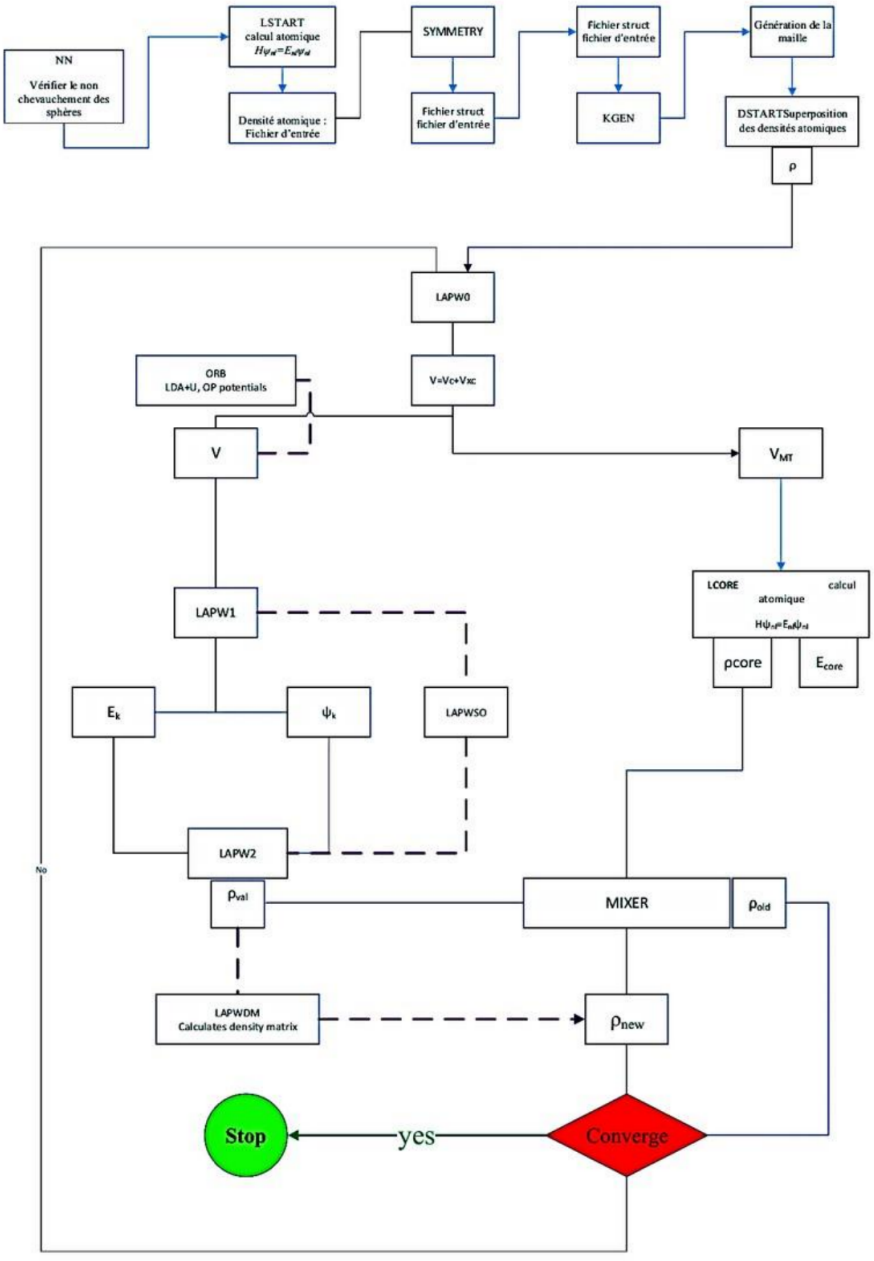
الخطوة الثانية: التهيئة والتمهيد initialisation

1. NN (أبعاد الجوار الأقرب): يساعد هذا البرنامج في حساب الجوار الأقرب لكل الذرات ويتحقق من أنها لا تتجاوز أنصاف الأقطار الذرية. يستعمل الملف case-struct والذي تكون فيه المواقع الذرية في خلية الوحدة محددة.
2. SGROUP: يحدد مجموعات الفضاء للبنية المعرفة في الملف case-struct النتيجة تظهر في ملف Case-struct-sgroup.
3. التماثل :(Symmetry) يولد البرنامج الذي يسمح بحساب عمليات التناظر للمجموع الفضائي حيث المعلومة الواردة تكون في الملف case.struct.st.
4. برنامج :LSTART ينتج الكثافة الإلكترونية للذرات الحرة ويحدد كيفية التعامل مع الذرات المختلفة في حساب عصابة الطاقة حيث أن هذا النظام ينتج الكثافات الذرية التي يستخدمها dstart حتى يجد كثافة الحالات الذرية الأولية من خلال حسابات scf.
5. :KGEN هو برنامج ينتج شبكة نقاط لـ K في منطقة بريلوان الأولى.
6. :DSTART هذا البرنامج ينتج كثافة الشحنة للبلور الإبتدائي في case.Clmsum لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية و المولدة من LSTAR.

الخطوة الثالثة: اعادة دورة scf بعد إنشاء كافة الملفات المدخلات الضرورية، نشرع في عملية حساب scf التي تتمثل في تحقيق التقارب بين الطاقة والتقارب وتتم دورة الـ scf كما يلي:

- LAPWO (المحتملة) حساب الكثافة المحتملة

- LAPW1 حساب عصابة التكافؤ، القيم الذاتية والاشعة الذاتية
- LAPW2 (RHO) يحسب كثافة التكافؤ من الاشعة الذاتية
- LCORE يحسب الدوال الأساسية والكثافات
- MIXER تختلط المدخلات والمخرجات للكثافات [67]



شكل 3.2: بنية برنامج Wien2k [68]

5.2 خاتمة

تطرقنا في هذا الفصل الى معادلة شرودينغر والتقريبات المستخدمة لحلها، كما تطرقنا لنظرية الدالة الوظيفية للكثافة وطريقة الموجة المستوية والكمون الكامل التي تم استعمالها في هذه الاطروحة لتحديد مختلف الخواص الفيزيائية لمركبات البيروفسكايت المزدوج، كما أشرنا التقريبات المستعملة لوصف كمون الارتباط والتبادل.

الفصل 3

النتائج و المناقشة

1.3 مقدمة

لفتت مركبات البيروفسكايت انتباه الباحثين نظرا للخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تتميز بها، الصيغة العامة لمركبات البيروفسكايت من الشكل ABO_3 (حيث A عبارة عن كاتيون، B عبارة عن عنصر من العناصر الانتقالية، تتميز مركبات البيروفسكايت بمرونة هيكلها مما يسهل اختيار أي عنصر من عناصر الجدول الدوري في الموضعين A و B وهو ما أدى إلى ظهور عدد ضخم من المركبات التي تنتمي إلى هذه العائلة.

تعتبر عائلة البيروفسكايت المزدوج عائلة فرعية من عائلة البيروفسكايت، بحيث ينتج البيروفسكايت المزدوج من مضاعفة خلية الوحدة للبيروفسكايت البسيط، الصيغة العامة للبيروفسكايت المزدوج ذو ترتيب الملح الصخري من الشكل $A_2BB'O_6$ حيث A عبارة عن معادن أرضية قلوية و/أو معادن أرضية نادرة و B و B' معادن انتقالية [69]. وقد استحوذت هذه العائلة اهتمام كبير نظرا لإمكانية استعمالها في مختلف التطبيقات التكنولوجية الحديثة، فقد استعملت مركبات البيروفسكايت المزدوج في العديد من أجهزة تخزين المعلومات وخاصة في مجال السبين الكترونيك [70, 71, 72, 73] و كذلك الأجهزة الضوئية [74, 75, 76, 77] مثل الخلايا الشمسية والخلايا الكهروضوئية.

تتبلور مركبات البيروفسكايت في الحالة المثالية في بنية مكعبة، إلا انه من الممكن أن تتواجد في بنى أخرى أقل تناظرا [8]. في هذا العمل تم تحديد الخواص البنيوية، الالكترونية، المغناطيسية والمغناطيسية الضوئية لمركبات البيروفسكايت المزدوج التي أساسها معادن إنتقالية Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6.

2.3 طريقة الحساب

استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) ضمن نظرية دالة الكثافة الوظيفية DFT المدمجة في برنامج Wein2k لدراسة الخصائص الالكترونية والمغناطيسية والمغناطيسية الضوئية، لحساب كمون التبادل والارتباط استخدمنا عدة تقريبات وهي GGA-PBE و GGA+U لأنه الأفضل في حساب خصائص المركبات التي تحتوي على معادن انتقالية. قيم حد U Hubbard كانت:

$$U_{Fe} = 5\,\text{eV}, \quad U_{Co} = 4\,\text{eV}, \quad U_{Cr} = 3.87\,\text{eV}, \quad U_{Mn} = 3.9\,\text{eV}, \quad U_{Ir} = 1.5\,\text{eV} \tag{1.3}$$

أنصاف أقطار كرة MT R_{MT} المستعملة في هذا العمل مدونة في الجدول التالي:

جدول 1.3: أنصاف أقطار كرة MT R_{MT} للمركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6

O	Ir	Fe/Cr/Co/Mn	Ca	المركب
1.6	1.95	1.94	2.08	Ca_2FeIrO_6
1.6	1.95	1.88	2.07	Ca_2CrIrO_6
1.59	1.95	1.94	2.06	Ca_2CoIrO_6
1.6	1.95	1.92	2.06	Ca_2MnIrO_6

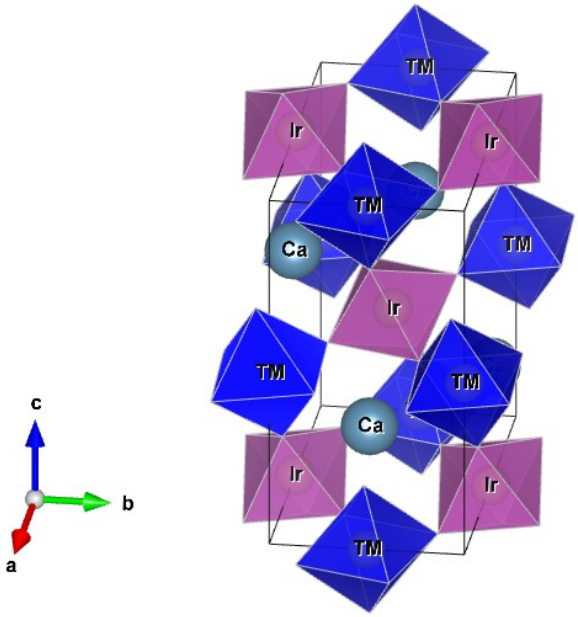
معاملات القطع هي $R_{MT}K_{max} = 7$ للموجة المستوية و $R_{MT}G_{max} = 12$ لكثافة الشحن، حيث R_{MT} نصف قطر كرة muffin-tin ويمثل K_{max} الحد الأقصى لعدد الموجات في المنطقة الخلالية و G_{max} هو الحد الأقصى لشعاع الشبكة المتبادلة. طاقة التقارب هي 0.0001 Ry، تم استخدام شبكة $K - point$ تقدر ب 1000، طاقة الفصل للطاقة الأساسية/ التكافؤ تقدر ب -0.718 Ry .

جدول 2.3: التوزيع الالكتروني لكل ذرة

الذرة	التوزيع الالكتروني
Cr	$4s^1\ d^5$ [Ar]
Mn	$4s^2\ d^5$ [Ar]
Fe	$4s^2\ d^6$ [Ar]
Co	$4s^2\ 3d^7$ [Ar]
O	$2p^4\ 2s^2\ 1s^2$
Ir	$6s^2\ 5d^7\ 4f^{14}$ [Xe]
Ca	$4s^2$ [Ar]

3.3 وصف البنية

تتبلور المركبات المدروسة في هذا العمل والتي صيغتها العامة من الشكل $A_2BB'O_6$ في بنية أحادي الميل زمرتها البلورية $P2_1/c$ كما هو موضح بالشكل 1.3.



شكل 1.3: بنية مزدوج البيروفسكايت حيث TM معادن انتقالية تتمثل في Fe, Mn, Cr, Co.

4.3 دراسة الخصائص البنيوية

دراسة الخواص الفيزيائية لأي مركب تعتمد على دراسة الخواص البنيوية للمركب واستقرار هذا المركب، تتبلور المركبات المدروسة في هذا العمل في بنية أحادي الميل زمرة الفضاء $P2_1/c$، ولتحديد الطور الأكثر استقرارا من بين الاطوار FM و AFM، قمنا بدراسة تغيرات الطاقة بدلالة حجم خلية الوحدة. نتائج تغيرات الطاقة بدلالة الحجم ممثلة في المنحنيات توضح الطور الأكثر استقرارا بحيث توافق الطاقة الدنيا الطور الأكثر استقرارا.

جدول 3.3: قيم ثوابت الشبكة للمركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6

المركب	a (Å)	b (Å)	c (Å)	(°)
Ca_2MnIrO_6	5.386	5.563	9.403	124.886
Ca_2CrIrO_6	5.377	5.599	9.357	124.632
Ca_2CoIrO_6	5.416	5.604	9.435	124.994
Ca_2FeIrO_6	5.454	5.666	9.459	125.007

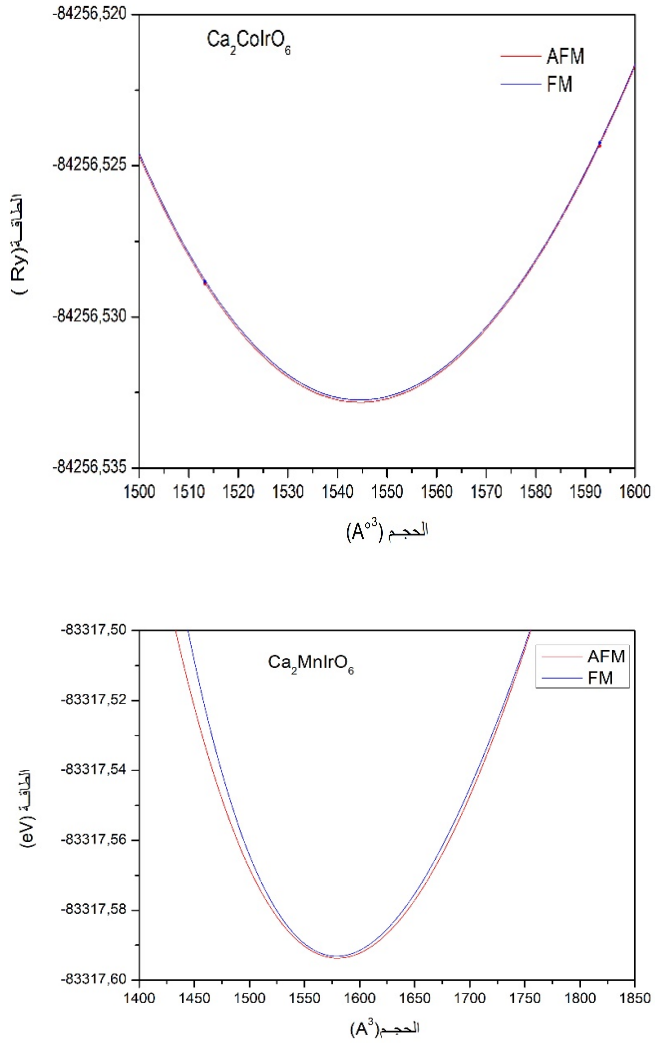
للتحقق من استقرار البنية البلورية، يتم حساب عامل التسامح انطلاقا من العلاقة التالية [78]:

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_o\right)} \quad (2.3)$$

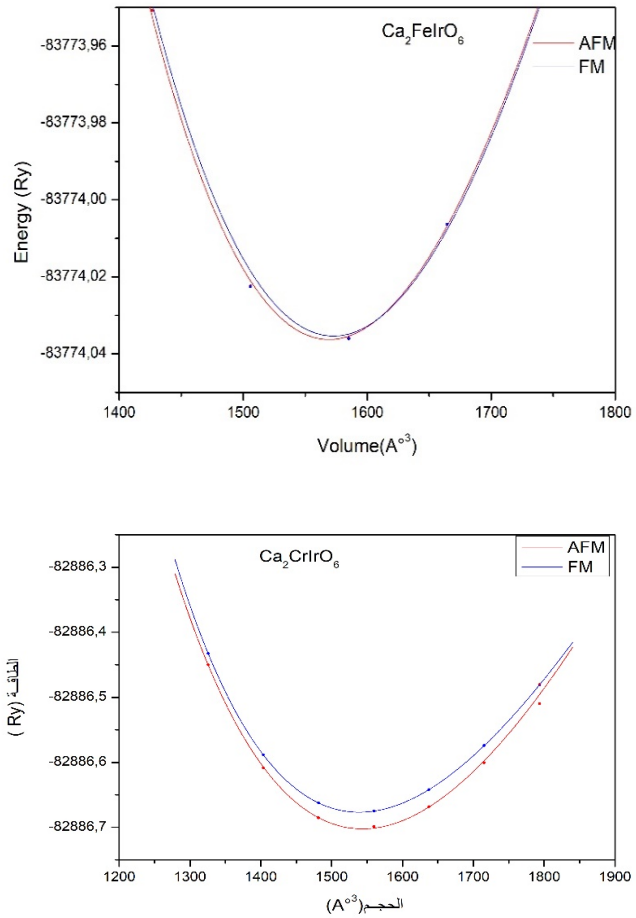
بحيث $r_o = 1.4$, $r_{Ca} = 1.34$, $r_{Mn} = 0.64$, $r_{Fe} = 0.645$, $r_{Cr} = 0.615$, $r_{Co} = 0.65$, $r_{Ir} = 0.570$.

يعتبر اختلاف t عن القيمة المثالية $(t = 1.0)$مقياسًا لعدم تطابق البنية البلورية الناتج عن الاختلاف في نصف القطر

الأيوني للكاتيونات الثلاثة A وB و'B التي تشكل مركب البيروفسكايت المزدوج $A_2BB'O_6$. غالبًا ما يكون هذا التشوه مصحوبًا بالشد والضغط في الروابط الثلاثة A–O وB–O وB′–O بسبب عدم التطابق الذي يتم تعويضه بإمالة وتدوير ثماني الوجوه BO_6 و $B'O_6$ ونتيجة لذلك، يخفض تناظر المجموعة الفضائية من المكعب ويسبب انحراف زاوية B' O–B– عن القيمة المثالية البالغة 180° وبناء على ذلك، يمكن اعتمادها كقاعدة عامة صالحة لجميع مركبات البيروفسكايت المزدوج التي تنص على أنه من أجل $t > 1.0$ يكون للمركبات تناظرًا سداسيًا (المجموعة الفضائية ،(R-3m بالنسبة إلى $1.0 < t < 1.05$ ، فإن التماثل المكعب (المجموعة الفضائية (Fm-3m هو الغالب، إذا كانت $0.97 < t < 1.0$ ، فإن مركبات البيروفسكايت المزدوج DP لها تماثل رباعي (المجموعة الفضائية ،(I4/m بينما إذا كانت $t < 0.97$ ، تتبلور مركبات البيروفسكايت المزدوج DPs في تماثل معيني (المجموعة الفضائية Pnma أو (Pbnm أو في تناظر أحادي الميل $(P2_{1/n})$ [81 ,80 ,79]. في حالاتنا، تكون قيم t في النطاق احادي الميل مع اختلافات طفيفة بسبب الاختلافات الصغيرة في نصف القطر الأيوني لموقع ،'B قيم t للمركبات المدروسة كانت تساوي 0.96 مما يشير الى استقرار المركب في بنية احادي الميل. .



شكل 2.3: منحنيات تغيرات الطاقة بدلالة حجم خلية الوحدة للمركبات Ca_2MnIrO_6 و Ca_2CoIrO_6.



شكل 3.3: منحنيات تغيرات الطاقة بدلالة حجم خلية الوحدة للمركبات Ca_2FeIrO_6 و Ca_2CrIrO_6.

انطلاقا من منحنيات تغيرات الطاقة الكلية بدلالة حجم خلية الوحدة نلاحظ أن المركبات المدروسة والتي تتبلور في بنية أحادي الميل زمرة البلورية $P2_{1/c}$ تكون مستقرة في الطور ضد حديد مغناطيسي (AFM) .

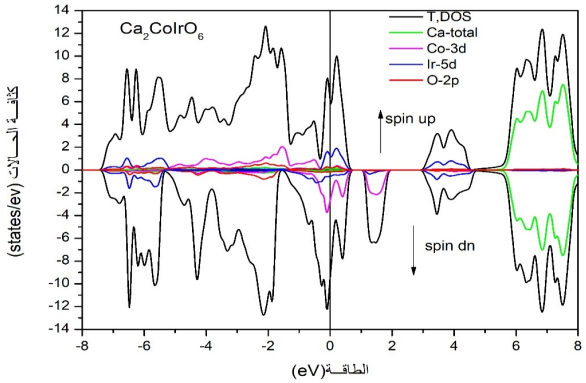
5.3 الخصائص الالكترونية

تتكون المادة الصلبة من عدد كبير من الذرات والتي بدورها تحتوي على مجموعة من الالكترونات تتوزع ضمن مستويات طاقوية مختلفة تشكل عصابة التكافؤ، تكون عصابة التكافؤ فارغة وتصنف المواد الصلبة اعتماد على الفرق الطاقوي بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ والتي تدعي بعصابة الطاقة الممنوعة (فجوة النطاق E_g) الى: مواد عازلة $(E_g \geq 4eV)$ ، مواد ناقلة $E_g = 0eV$ ، مواد نصف ناقلة ومواد نصف معدنية (تتصرف كنصف ناقل من اجل سبين سفلي وكناقل من أجل سبين العلوي)، تسمح دراسة الخواص الالكترونية للمركبات بتحديد طبيعة المادة سواء كانت عازلة، ناقلة، نصف ناقلة، أو نصف معدن.

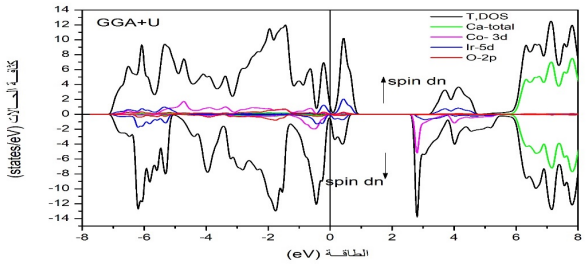
من أجل دراسة الخواص الالكترونية للمركبات المدروسة قمنا بتنفيذ دورة متسقة ذاتيا مع شبكة من النقاط k تقدر ب 1000 نقطة، ولمعالجة الأخطاء في قيمة عصابة الطاقة الممنوعة (فجوة النطاق) الناتجة عن تقريب التدرج المعمم GGA

قمنا بإضافة حد Hubbard U من اجل تحسين قيمة فجوة النطاق [82] .

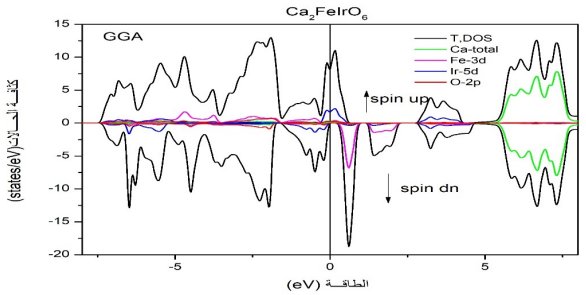
تمثل الأشكال من (3.4) الى (3.11) كثافة الحالات الالكترونية الكلية T.DOS والجزئية P.DOS للمركبات المدروسة باستعمال تقريب GGA و GGA+U ، بحيث تسمح دراسة كثافة الحالات بتحديد طبيعة المادة، ونوع التهجين وكذلك الحالات المسؤولة عن مختلف الروابط.



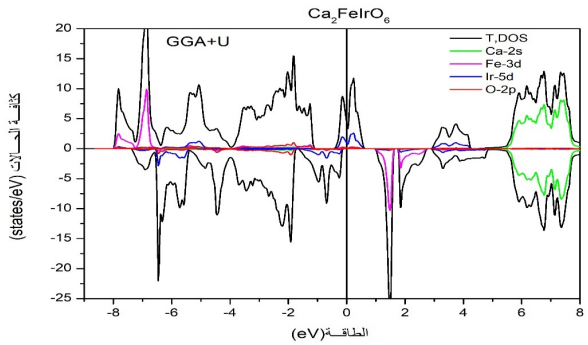
شكل 4.3: كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2CoIrO_6 باستعمال تقريب GGA .



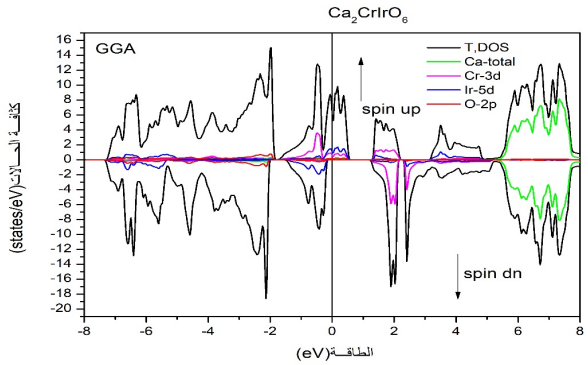
شكل 5.3: كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2CoIrO_6 باستعمال تقريب GGA+U .



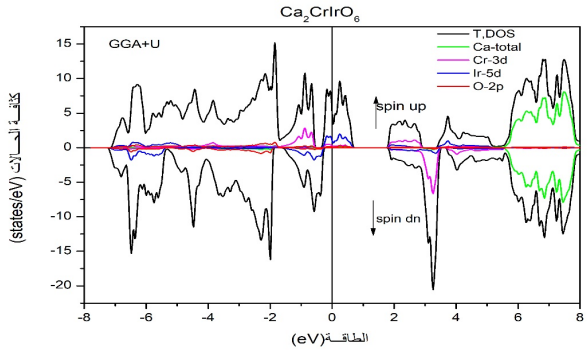
شكل 6.3: كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2FeIrO_6 باستعمال تقريب GGA .



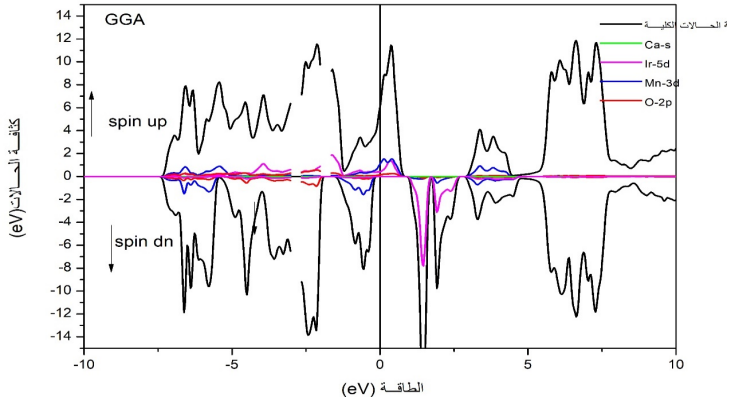
شكل 7.3: كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2FeIrO_6 باستعمال تقريب GGA+U .



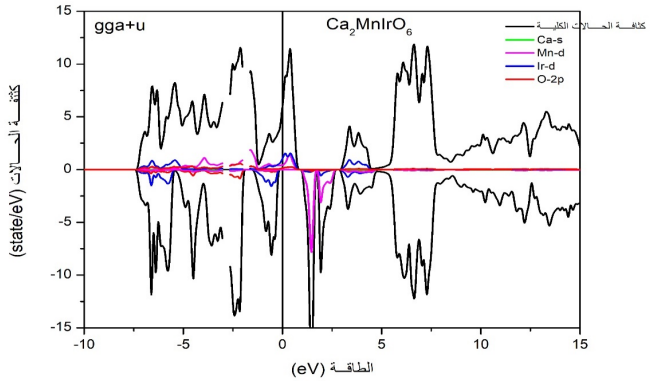
شكل 8.3: كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2CrIrO_6 باستعمال تقريب GGA .



شكل 9.3: كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2CrIrO_6 باستعمال تقريب GGA+U .



شكل 10.3: كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2MnIrO_6 باستعمال تقريب GGA .



شكل 11.3: كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب Ca_2MnIrO_6 باستعمال تقريب GGA+U .

توضح المنحنيات الممثلة بالأشكال من (3.4) الى (3.11) تغيرات كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبات Ca_2MnIrO_6 , Ca_2FeIrO_6, Ca_2CrIrO_6 و Ca_2CoIrO_6 من خلال البيانات نلاحظ ان المنحنيات تحتوي على مناطق متماثلة كما يلي:

- في المنطقة الطاقة الدنيا أقل من $0eV$ من عصابة النقل نلاحظ أن كثافة الحالات تنشأ عن مساهمة الحالات d للمعادن الانتقالية والحالات P لذرات الاكسجين.

- عند $0eV$: عند مستوي فيرمي تبدي المركبات صفة نصف معدنية باستثناء Ca_2CoIrO_6 الذي يظهر أنه معدن عند استعمال تقريب GGA ، ترجع الصفة نصف المعدنية في المركبات نتيجة التهجين بين الحالات 3d للمعادن الانتقالية (Mn, Cr, Fe) و الحالات 5d لذرات Ir مع الحالات 2p لذرات الاكسجين .

- الجزء السفلي من عصابة النقل يتكون نتيجة التهجين بين الحالات 3d للمعادن الانتقالية والحالات 2p لذرات الاكسجين.

• الجزء العلوي من عصابة النقل تكون الحالات 2p لذرات Ca هي المهيمنة.

عند استعمال تقريب GGA+U نلاحظ أن لفجوة النطاق تتسع بالنسبة للمركبات Ca_2FeIrO_6 و Ca_2MnIrO_6 و Ca_2CrIrO_6 أما بالنسبة للمركب Ca_2CoIrO_6 فإنه يتحول من معدن (M) إلى نصف معدن (HM) .

يوضح الجدول التالي قيم لفجوة النطاق لجميع المركبات المدروسة.

جدول 4.3: قيم لفجوة النطاق للمركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6 ,Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6 باستعمال تقريب GGA و GGA+U

المركب	فجوة النطاق (GGA) (eV)	فجوة النطاق (GGA+U) (eV)
Ca_2FeIrO_6	0.32	1.18
Ca_2CoIrO_6	0	1.08
Ca_2MnIrO_6	1.265	2.81
Ca_2CrIrO_6	2.01	2.08

6.3 الخواص المغناطيسية

في هذا الجزء قمنا بدراسة الخواص المغناطيسية للمركبات المدروسة وتحديد مساهمة كل ذرة في العزم المغناطيسي الكلي لكل مركب، قيم العزم المغناطيسي الكلي والعزم المغناطيسي لكل ذرة مدونة في الجدول 5.3.

جدول 5.3: قيم العزم المغناطيسي الكلي والعزم المغناطيسي لكل ذرة للمركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6 باستعمال تقريب GGA و GGA+U

المركب	تقريب	(Fe/Cr/Mn/Co) M	(Ir) M	(O) M	(Ca) M
Ca_2FeIrO_6	GGA	3.62	0.66	0.55	0
Ca_2FeIrO_6	GGA+U	4.14	0.88	0.87	0
Ca_2MnIrO_6	GGA	3.42	0.84	0	0
Ca_2MnIrO_6	GGA+U	3.41	0.77	0	0
Ca_2CoIrO_6	GGA	2.44	0.66	0	0
Ca_2CoIrO_6	GGA+U	2.62	0.42	0.43	0
Ca_2CrIrO_6	GGA	2.21	0.738	0.72	0
Ca_2CrIrO_6	GGA+U	2.428	0.87	0.96	0

نلاحظ من خلال النتائج أن المساهم الرئيسي في العزم المغناطيسي الكلي هي ذرات المعادن الانتقالية (Fe, Mn, Cr, Co, Ir) كما نلاحظ أن مساهمة الذرات غير متساوية ويمكن تفسير ذلك عن طريق التبادل الفائق عبر ذرات الاكسجين، [83, 84] كما نلاحظ ظهور عزم مغناطيسي على ذرات الاكسجين ناتج عن شواغر الاكسجين [85]، بينما تبدي ذرات الكالسيوم Ca عزم مغناطيسي مهمل كما نلاحظ أن العزوم المغناطيسية لذرات المعادن الانتقالية B و'B تصطف بطريقة متعاكسة وقيمها غير متساوية مما يؤدي إلى ظهور طور ضد حديد مغناطيسي (FIM) .

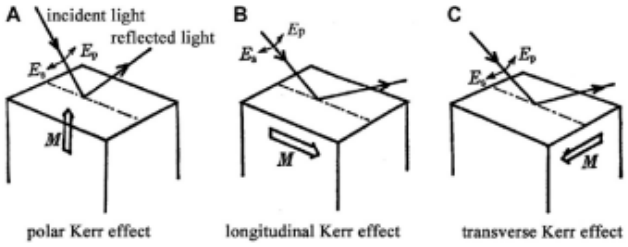
من منحنيات تغيرات كثافة الحالات الكلية والجزئية بدلالة الطاقة نلاحظ وجود تهجين بين الذرات Cr Mn, Fe, و Co من جهة وذرات Ir من جهة أخرى، ونتيجة لهذا التهجين تكون لذرات المعادن الانتقالية $(3d - 5d)$ عزوم مغناطيسية كبيرة نسبيا، كما نلاحظ عدم تناظر المنحنى بالنسبة لمحور الطاقة لكلا السبين العلوي والسفلي مما يؤدي إلى نشوء عزم مغناطيسي على ذرات المعادن الانتقالية كما يبين عدم تناظر المنحنى اقتران ضد حديد مغناطيسي للمركبات المدروسة . بسبب التفاعل سبين - مدار من جهة والتفاعل الكولومبي من جهة أخرى عند استعمال تقريب GGA+U نلاحظ أن العزوم المغناطيسية الكلية للمركبات المدروسة تتغير، بمقارنة النتائج مع أعمال أخرى نلاحظ أن النتائج المتحصل عليها متقاربة مع النتائج الأخرى [86, 87] .

7.3 الخواص المغناطيسية ضوئية

يظهر تفاعل المادة الممغنطة مع الاشعاع الكهرومغناطيسي في شكل تأثيرات مغناطيسية ضوئية، يسمى التأثير المغناطيسي الضوئي الناتج عن الإصدار بتأثير فاراداي، يشكل التفاعل المغناطيسي الضوئي الذي ينتج عن انعكاس موجة كهرومغناطيسية مستقطبة خطيًا على مادة ممغنطة تأثير كير المغناطيسي الضوئي (باللغة الإنجليزية Magneto Optical Kerr effct MOKE،) ، تم اكتشاف تأثير كير المغناطيسي الضوئي من قبل العالم الأسكتلندي John Kerr في سنة 1875 .

يصبح الضوء المستقطب خطيًا، المنعكس عن السطح المغناطيسي، مستقطبًا إهليلجيًا ويحدث دوران حول المحور الرئيسي للاستقطاب. ويشار إلى دوران هذا المحور بدوران كير، ويتناسب مع ممغنطة السطح الناظم. ويمكن أن نميز عدة أصناف :

- **تأثير كير القطبي**: تكون المغنطة متعامدة مع العينة وفي مستوى السطح الناظم.
- **تأثير كير الطولي**: تكون المغنطة في مستوى العينة وفي مستوى السطح الناظم.
- **تأثير كير المستعرض**: تكون المغنطة في مستوى العينة وعمودي على مستوى السطح الناظم.



شكل 12.3: الأنماط الثلاثة المميزة لانعكاس الضوء على سطح مغناطيسي، والمعروفة باسم تأثير كير المغناطيسي الضوئي (MOKE) .

تكون المغنطة في تأثير كير القطبي متعامدة مع سطح العينة ومتوازية مع المحور c ، يمكن وصف الاستجابة الخطية للنظام نتيجة للمجال الكهرومغناطيسي الخارجي مع شعاع موجة صغير باستخدام وظيفة العزل الكهربائي المعقدة.
ويعتبر تأثير كيير القطبي الأكثر أهمية في مختلف التطبيقات التكنولوجية مثل الاتصالات الضوئية، أو قراءة الرؤوس في البيانات أو أجهزة الاستشعار، أو الأجهزة الإلكترونية الضوئية الأخرى.
تمت دراسة العديد من المركبات، مثل Sr_2FeWO_6 ، الذي له أقصى دوران Kerr قطبي قدره $3.87°$ [85].
ينتج تأثيرKerr وتأثير فاراداي عن المركبات غير القطرية لموتر العزل الكهربائي ويكون موتر الناقلية الضوئية من الشكل :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.3}$$

تم حساب تشتت موتر الناقلية الضوئية المعطى كدالة للتردد ω للإشعاع الكهرومغناطيسي الوارد من بنية نطاق الطاقة بواسطة $Kubo - Greenwood$ [89 ,88] والاستجابة الخطية [90].

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{-ie^2}{m^2 V_{uc}} \sum_k \sum_{nn'} \frac{f(\varepsilon_{nk}) - f(\varepsilon_{n'k})}{\omega_{nn'}(k)} \frac{\prod^{\alpha}_{nn'}(k) \prod^{\beta}_{nn'}(k)}{\omega - \omega_{nn'}(k) + i\gamma} \tag{4.3}$$

يصبح الضوء المستوي المنعكس على سطح معدني لفيلم رقيق مستقطباً إهليلجياً ويخضع محوره الرئيسي لدوران طفيف والجزء التخيلي من العناصر غير القطرية لموتر الناقلية الذي يصف الإمتصاص المغناطيسي الضوئي. يتناسب جزء الإمتصاص هذا طردياً مع الفرق بين الإمتصاص الأيسر (-) والأيمن (+) للضوء المستقطب دائرياً (LCP) و (RCP) وترتبط إشارته ارتباطًا مباشرًا باستقطاب السبين للحالات المسؤولة عن الانتقال بين النطاقات، هذه هي الطريقة الأكثر دراسة تجريبية لهذه الهندسة، وهي أيضًا الطريقة المعروفة بأنها تعطي أكبر إشارةKerr في ظل هذه الظروف، يتم الحصول على زاوية كير بالعلاقة [91] :

$$\frac{1 + \tan \varepsilon_k}{1 - \tan \varepsilon_k} e^{i2\theta_k} = \frac{(1 + n_+)(1 - n_-)}{(1 - n_+)(1 + n_-)} \tag{5.3}$$

حيث :
ε_K إهليليجية كير ، θ_k دوران كير و $n_\pm$ هو معامل الإنكسار للموجات المستقطبة دائريا والمتصلة مباشرة بموتر(تونسور)

العزل أو بموتر الناقلية ، $n_{\pm}^2$ القيم الذاتية للموتر $\sigma(\omega)$ والتي يتم الحصول عليها بواسطة المعادلة التالية:

$$n_{\pm}^2 = 1 + \frac{4\pi i}{\omega}(\sigma_{xx} \pm \sigma_{xy}) \tag{6.3}$$

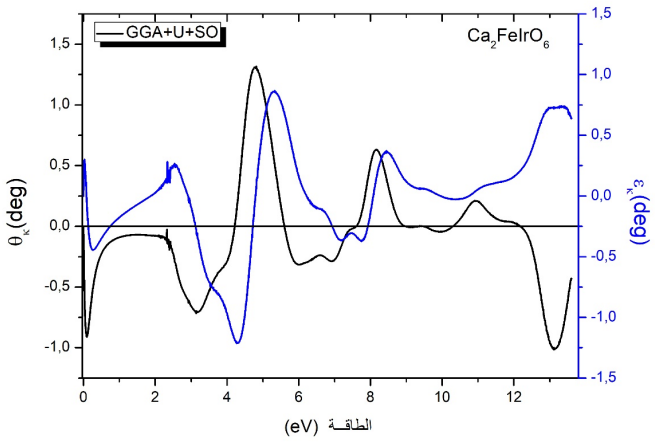
بالنسبة للهندسة القطبية و الطولية تتحول الموجة الكهرومغناطيسية المستقطبة خطيا إلى موجة إهليليجية بعد إنعكاسها على السطح الممغنط، توصف الموجة المنعكسة إهليليجيا بالدوران المعقد :

$$\phi_k = \theta_k + i\varepsilon_k \tag{7.3}$$

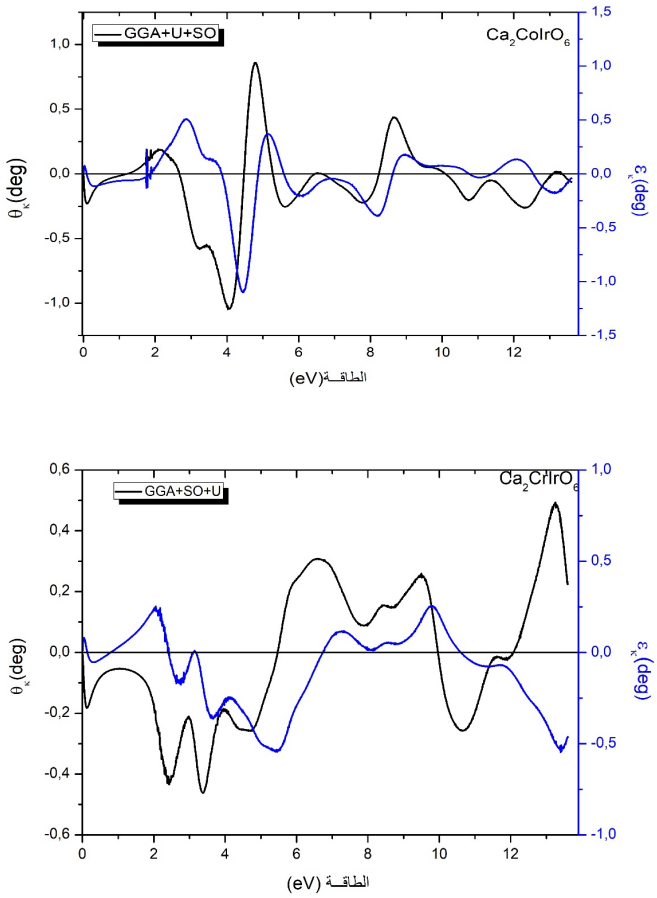
بحيث تمثل θ_K زاوية دوران المحور الرئيسي للإهليليج بالنسبة للإتجاه الأولي للإستقطاب و ε_k هي الزاوية الإهليليجية للقطع الناقص .

يرتبط دوران كير والإهليلجية بالناقلية الضوئية من خلال العلاقة التالية[92 ,93]:

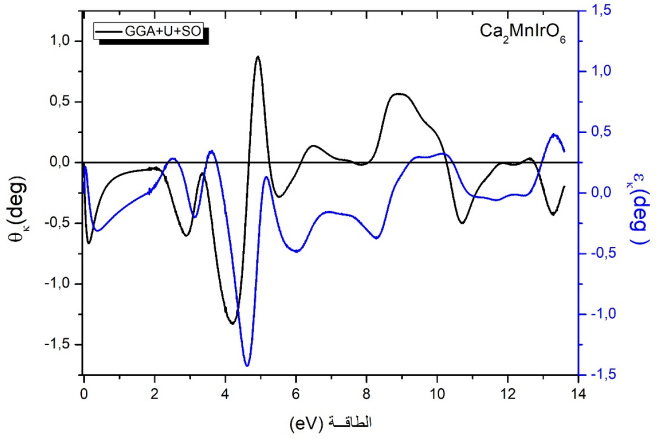
$$\phi_k = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sqrt{1 + \frac{4\pi i}{\omega}\sigma_{xx}}} \tag{8.3}$$



شكل 13.3: تغيرات زاوية الدوران θ_k والاهليليجية ε_k للمركبات المدروسة.



شكل 14.3: تغيرات الناقلية الضوئية (الجزء الحقيقي والجزء التخيلي) بدلالة طاقة الفوتونات للمركبين Ca_2CrIrO_6 و Ca_2CoIrO_6.

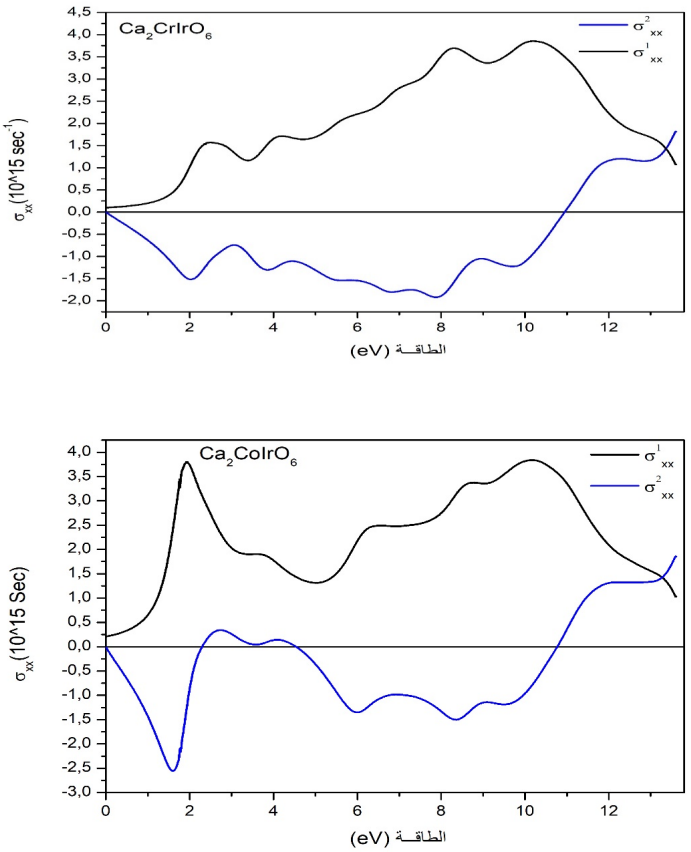


شكل 15.3: تغيرات الناقلية الضوئية (الجزء الحقيقي والجزء التخيلي) بدلالة طاقة الفوتونات للمركبين Ca_2MnIrO_6

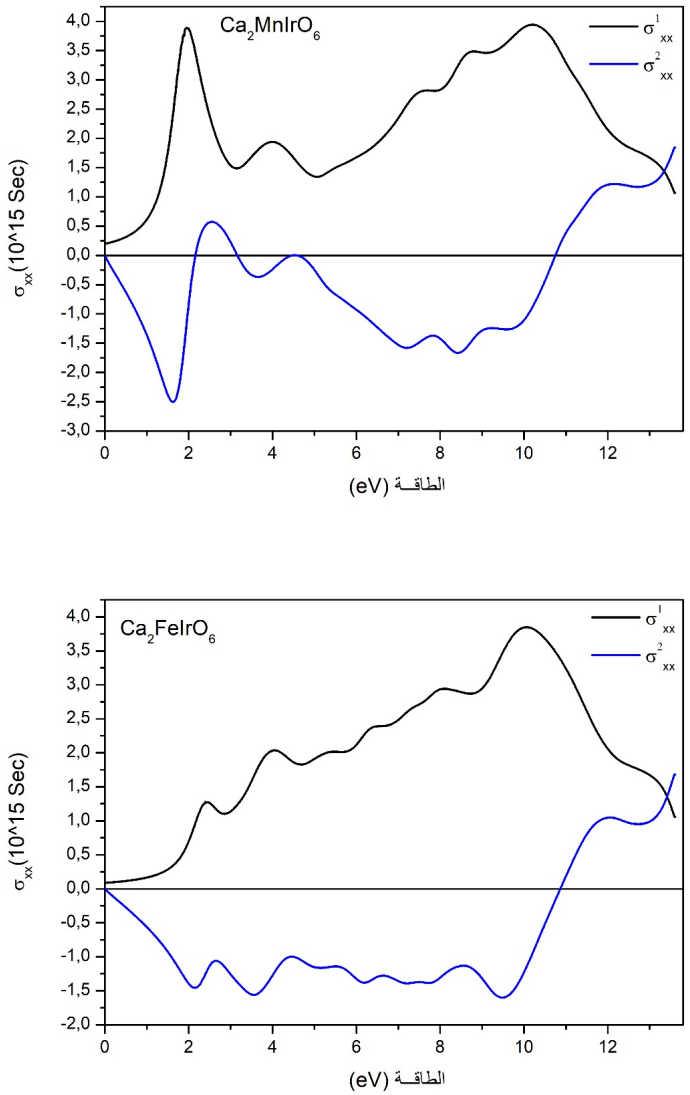
تظهر المنحنيات المدرجة في الأشكال من (13.3)إلى (15.3) تغيرات زاوية الدوران θ_k والاهليليجية ε_k للمركبات

المدروسة ضمن مجال طاقوي $[0 - 14]$ eV ، من خلال المنحنيات نلاحظ أن المركبات المدروسة لها نفس السلوك ضمن مجال الطاقة المعتبر.

بالنسبة لجميع المركبات نلاحظ هيمنة LCP على الضوء المستقطب. أكبرقيمة لزاوية الدوران بالنسبة للمركب Ca_2FeIrO_6 هي 1.29° عند 4.77 eV ، وبالنسبة للمركب Ca_2MnIrO_6 فأكبر قيمة لزاوية الدوران هي −1.3° عند 4.15 eVQ ، بالنسبة للمركب Ca_2CoIrO_6 اكبر قيمة لزاوية الدوران هي −1.03° عند قيمة الطاقة $4.03eV$ ، و0.48° عند $3.29eV$ بالنسبة للمركب Ca_2CrIrO_6 . كما نلاحظ أن إشارة كل من θ_k و ε_k تتناوب، بحيث تظهر قمة في منحنى θ_k عندما تكون قيم ε_k معدومة في المجال الطاقوي المعتبر والعكس بالعكس، وهو ما يفسر بعلاقة Kramers-Kronig .



شكل 16.3: : تغيرات الناقلية الضوئية (الجزء الحقيقي والجزء التخيلي) بدلالة طاقة الفوتونات للمركبين Ca_2CrIrO_6 و Ca_2CoIrO_6



شكل 17.3: تغيرات الناقلية الضوئية (الجزء الحقيقي والجزء التخيلي) بدلالة طاقة الفوتونات للمركبين Ca_2FeIrO_6 و Ca_2MnIrO_6

تمثل منحنيات الشكل (16.3)و (17.3) تغيرات الجزء الحقيقي للناقلية الضوئية (الامتصاص) σ^1_{xx} والجزء التخيلي للناقلية الضوئية σ^2_{xx} في المجال الطاقوي $[14-0]eV$ من خلال الحسابات نلاحظ أن الذروة الرئيسية تكرر بشكل دوري في المجال الطاقوي المعتبر، وهذا بالنسبة لمنحنيي الإمتصاص والتشتت للناقلية الضوئية وهذا يتوافق مع علاقة (Kramers-Kronig) للجزئين الحقيقي والتخيلي.

خاتمة عامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص الإلكترونية والمغناطيسية والمغناطيسية الضوئية لمركبات البيروفسكايت المزدوج التي أساسها معادن إنتقالية Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6 باستعمال طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل في إطار نظرية الكثافة المدمجة في برنامج Wien2k ، ولمعالجة كمون التبادل والإرتباط استعملنا تقريب GGA وتقريب GGA+U نتائج الحسابات كانت كما يلي:

بالنسبة للمركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6 تتبلور في بنية أحادي الميل $P2_1/c$ وهي مركبات مستقرة في الطور فيري مغناطيسي $Ferri-magnetic$.

بالنسبة للخواص الالكترونية وجدنا أن المركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, و Ca_2CrIrO_6 عبارة عن انصاف معادن باستعمال تقريب GGA و GGA+U أما بالنسبة ل Ca_2CoIrO_6 فيظهر أنه معدن باستعمال تقريب GGA ونصف معدن باستعمال تقريب GGA+U .
النتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها بنتائج أخرى تجريبية ونظرية فوجدنا أنها متقاربة .

بالنسبة للخواص المغناطيسية تم حساب العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركبات Ca_2FeIrO_6, Ca_2MnIrO_6, Ca_2CoIrO_6 و Ca_2CrIrO_6 باستعمال تقريب GGA و GGA+U كما لاحظنا أن قيم العزوم المغناطيسية الكلية تتزايد عند تضمين حد هيبارد بتطبيق تقريب ،GGA+U النتائج المحصل عليها تتوافق مع أعمال أخرى، ومن الملاحظ أيضا أن قيم العزم المغناطيسي للمعادن الانتقالية هي المساهم الاكبر في العزم المغناطيسي الكلي .

بالنسبة للخواص المغناطيسية ضوئية أكبرقيمة لزاوية الدوران بالنسبة للمركب Ca_2FeIrO_6 هي 1.29° عند $4.77eV$ وبالنسبة للمركب Ca_2MnIrO_6 فأكبر قيمة لزاوية الدوران هي −1.3° عند $4.15eV$ ، بالنسبة للمركب Ca_2CoIrO_6 اكبر قيمة لزاوية الدوران هي −1.03° عند قيمة الطاقة $4.03eV$ و 0.48° عند $3.29eV$ بالنسبة للمركب Ca_2CrIrO_6.

إن النتائج المتحصل عليها تشجع على استخدام هذه المواد في مجال السبين الكترونيك وأجهزتها وكذلك في الأجهزة الالكتروضوئية. -

المصادر

[1] T. Qiuling , X. Pengcheng, L. Minjie, L. Wencong, *npj Computational Materials*,**7** , 23, (2021).

[2] C. Wu, Q. Zhang, Y. Liu, W. Luo, X. Guo, Z. Huang, H. Ting, W. Sun, X.Zhong, S. Wei, S. Wang, Z. Chen, L. Xiao, *Adv. Sci,* **5**, 1700759, (2018).

[3] S.C. Yadav, A. Srivastava, V. Manjunath, A. Kanwade, R. S. Devan, P. M. Shirage, *Materials Today Physics*,**26**, 100731, (2022).

[4] A. Bibi, I. Lee, Y. Nah, O. Allam, H. Kim, L. N. Quan, J. Tang, A. Walsh, S.S. Jang, E. H. Sargent, D. H. Kim, *Materials Today*,**49**, 123, (2021).

[5] C. Ritter, M.R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. García, J.M. De Teresa, *J. Phys. Condens. Matter,* **12**, 8295(2000).

[6] S. Berri, *J. Sci. Adv. Mater. Dev,* **5**, 378(2020).

[7] S. Mishra, R.N.P. Choudhary, S.K. Parida, *Ceramics International*,49, 22702, (2023).

[8] S. Vasala, M. Karppinen, Prog. *Solid State Chem.* **43**, 1(2015).

[9] S.A. KHANDY, D. C. Gupta, *Materials Chemistry and Physics*,**198**, 380(2017).

[10] Rose Gustav. *Ann. Phys.* **48**, 558, (1839).

[11] U. Qazi, S. Mehmood, Z. Ali, I. Khan, I. Ahmad, *Physica B*: *Condensed Matter,* **624**, 413361, (2022).

[12] S.Arfi, Y. Ali, *RSC Adv.* **54**, 35279(2022).

[13] M. L. Medarde, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 1679(1997).

[14] NS. Arul, VD. Nithya. Revolution of Perovskite. Springer, 2020.

[15] M. M. Hasan, A. Kabir, M. Kamruzzaman, *Results in Physics*, **41**, 105920(2022).

[16] A.A Ramanathan, *Chem. Proc*, **5**, 82 .(2021)

[17] S. Ramawat , S. Kukreti , A. J. Kale ,R. Dutt, A. Chakrabarti, A. Dixit, *J. Appl. Phys*, **133**, 165102(2023).

[18] M. Irfan, G. Murtaza, N. Muhammad, S. Tahir, H. H. Raza, B. Sabir, M. Iftikhar, S. Sharfi, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **148**, 115635(2023).

[19] T. Qingkai, Z. Xinhua,*J. Mater. Chem.* C,**10**, 15301(2022).

[20] F. J. Iftikhar, Q. Wali, S. Yang, Y. Iqbal, R. Jose, S. Munir, I. A. Gondal, M. E. Khan, *Organic Electronics*, **91**, 106077(2021).

[21] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* (*London*), **395**, 677(1998).

[22] S.C. Yadav, A. Srivastava, V. Manjunath, A. Kanwade, R. S. Devan, P. M. Shirag, *Materials Today Physics*, **26**, 100731(2022).

[23] R. Ashish, M. Poornima, C. Sudhanshu*Optical and Quantum Electronics*,**54**, 10, (2022).

[24] T. Qiuling , X. Pengcheng, L. Minjie, L. Wencong, *npj Computational Materials*,**7** , 23, (2021).

[25] A. Halder, A. Ghosh, T. S. Dasgupta, *Phys. Rev. Materials,* **3**, 084418, (2019).

[26] R. Ward, J. Longo, *Journal of the American Chemical Society,* **82**, 5958(1960).

[27] S. Vasala, M. Karppinen, *Progress in solid state chemistry,* **43**, 1(2015).

[28] V. Goldschmidt, "*Skrfiter Norske Videnskaps-Akad,*" *Mater. Naturvid.* Kl, 1926.

[29] R. D. Shannon, *Acta cryst.* A **32**, 751(1976).

[30] A. M. Glazer. *Acta Crystallographica,* **B28**, 3384, (1972).

[31] JC Howard, TH Stokes. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*: *Structural Science,* **54**, 782, (1998).

[32] JDR Tilley. Perovskites: structure-property relationships. John Wiley & Sons, (2016).

[33] https://ebrary.net/191972/engineering/cation_displacement#google_vignette18/01/2025,12:53

[34] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967).

[35] https://www.britannica.com/science/transition-metal17/1/2025,22:00

[36] https://fr.wikipedia.org/wiki/Tableau_p%C3%A9riodique_des_%C3%A9l%C3%A9ments#/media/Fichier:Tableau_p%C3%A9riodique_des_%C3%A9l%C3%A9ments.svg18/01/2025,17:13

[37] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, 5e édition, (1983).

[38] W. L. Roth, *Physical Review,* **,110** 1333, (1958).

[39] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350, (1950).

[40] A. Zukova, A.Teiserskis, V. Kazlauskiene, Y.K. Gun'ko, S.Van Dijken, *Magn. Mater,* **316**, $e203, (2007)$.

[41] G. Jonker, J. Van Santen, *Physica,* **16**, $337(1950)$.

[42] P.G. Genne, *Physical Review,* **118**, $141, (1960)$.

[43] C. Zener,*Phys. Rev,* **82**$(3), 403(1951)$.

[44] R. Skomski, J. Zhou, J. Zhang, D. J. Sellmyer , » Indirect exchange in dilute magnetic semiconductors»,*Appl. Phys*,**99**, $08D504.1(2006)$.

[45] P. Bruno, C. Chappert, *Phys. Rev. Lett,* **67**, $1602(1991)$.

[46] T. Graf, C. Felser, S. S.P. Parkin, *Progress in solide state Chemistry,***1**, $39(2011)$.

[47] Al-Rawi, S. S. S. J. Shakir, Y. N. Husan, " Solid State Physics ," Publishing of Mousal University Arabic Version, 1990.

[48] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, $2024(1983)$.

[49] P. Grünberg , R. Schreiber , Y. Pang , MB. Brodsky , H.Sowers . *Phys Rev Lett,* **57**, $2442(1986)$.

[50] M.U. Rehman, Q. Wang, Y. Yu,*Crystals,***12**, $1597, (2022)$.

[51] E. Schrodinger, *Ann. Phys.* **79**, $361(1926)$.

[52] S.Cottenier, Density Functional theory and the family of (L) APW methods: a step–by–step introduction, 6 August(2004).

[53] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Annelen Der Physik,* **84**, $457(1927)$.

[54] D. R. Hartree, *Proc, Combridge Philos*: *Soc,* **24**, $89(1928)$

[55] V. Z. Fock, *Phy. Rev,* **61**, $126(1930)$.

[56] L.H.Thomas, *Proc. Combridge philos. SOC.***23**, $542(1927)$.

[57] E. Fermi, *Z.phys.***5**, $2466(1927)$.

[58] P.C.Hohenberg, W. Kohn, *phys.Rev.B.***136**.864(1964).

[59] W.Kohn, L.J. Sham, *Phy. Rev. A.* **140**, 1133(1965).

[60] J.Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, *phys.Rev,* **78**, 1396(1997).

[61] B. Himmetoglu, A. Floris, S. D. Gironcoli, M. Cococcioni, *International Journal of Quantum Chemistry,* **,114**14(2014).

[62] J. Hubbard, *Prec. Roy. Soc.* (*London*), A **276** , 238(1963).

[63] O.K. Andersen, *Phys. Rev B,* **12**, 3060(1975).

[64] J.Perdew, W.Wang, *phys.Rev.B*45 ,**13**, 244(1992).

[65] J.C. Slater, *Phys. Rev,* **51**, 846(1937).

[66] D.D. Koelling, G.O. Arbman, *J. Phys. F,* **5**, 2041(1975).

[67] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universit¨ at, Wien, Austria, ISBN $3 - 9501031 - 1 - 2, 2001$.

[68] Samir CHEDDADI «Étude des propriétés structurales électroniques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires» thèse de doctorat d'université BADJI MOKHTAR Annaba, 2018.

[69] H. Das, M. D. Raychaudhury, T. S. Dasgupta, 1*Applied Physics Letters,* **92**, 201912(2008).

[70] M. Irfan, G. Murtaza, N. Muhammad, S. Tahir, H. H. Raza, B. Sabir, M. Iftikhar, S. Sharfi, *Physica E*: *Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **148**, 115635(2023).

[71] T. Qingkai, Z. Xinhua, *Journal of Materials Chemistry C,* **10**, 15301(2022).

[72] M. Saad, *Advanced Tissue Engineering* 4*and Regenerative Medicine,* **4**, 28(2018).

[73] S. Ramawat, S. Kukreti, A. J. Kale, R. Dutt , A. Chakrabarti, A Dixit, *J. Appl. Phys.* **133**, 165102(2023)

[74] Q. Mahmood, M. Hassan, T. H. Flemban, B. U. Haq, S. AlFafiy, N. A. Kattan, A. Laref, *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* **148**, 109665(2021).

[75] S.Glosh, H. Shankar, P. Kar, *Mater. Adv,* **3**,3742(2022).

[76] M. M. AL-Anazy, M. A. Ali, S. Bouzgarrou, G. Murtaza, T. I. Al-Muhimeed, A. A. AlObaid, A. Mera, Q. Mahmood, G. Nazir, *Phys. Scr.* **96**, 125828(2021).

[77] E.Greul, M.L. Petrus, A.Binek, P. Docampo, T. Bein, *J. Mater. Chem.* A, **5**, 19972(2017).

[78] V. M. Goldschmidt, "*Die gesetze der krystallochemie," Die Naturwiss.* **14**, 477(1926).

[79] J. B. Philip, P. Majewski, L. Affl, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, D. D. Sarma, *Phys. Rev. B,* **68**, 144431(2003).

[80] D. Zaj ˛ ac, M. Sikora, V. Prochazka, M. Borowiec, J. Stpie, Cz. Kapusta, P. C. Riedi, C. Marquinag, J. M. De Teresag, M. R. Ibarra, *Acta Phys. Pol. A* **111,**, 797(2007).

[81] S. M. Borchani, W. C.-R. Koubaa, a M. Megdiche, *R. Soc. Open Sci.* ,**4**(11), 170920(2017).

[82] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, Physical Review, 50, 7279, (1994).

[83] J. B. Goodenough , *Phys. Rev,* **100**, 564(1955).

[84] J.Kanamori, *Phys. Chem. Solids,* **10**, 87(1959).

[85] G. J. Shu , J. C.Tian , C. K.Lin , M.Hayashi , S. C.Liou , W. T.Chen , D. P.Wong , H. L.Liou , F. C.Chou, *New Phys,***19**, 023026, (2017).

[86] R. S.Bhandari , K. C.Santosh , S.Lawaju , K. R.Thapa , C. G.Kaphle , *J. Appl. Phys,* **130**, 173902, (2021).

[87] A.Halder , A.Ghosh, T. S.Dasgupta , *Phys. Rev. Mater,* **3**, 084418, (2019)

[88] R.Kubo , *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570, (1957).

[89] J. Kubo , *J. Phys. Soc. Jpn,* **12**, 570.(1972).

[90] C.S.Wang , J. Callaway, *Phys. Rev. B*, **9**, 4897, (1974).

[91] W.Reim, J.Schoenes, in Ferromagnetic Materials ,edited by E.PWohflarth and K.H.JBuschow . (North-Holland, Amesterdam,),**4**, 588, (1988).

[92] F.J. Kahn , P.S.Pershan , J.P. Remeika, *Phys. Rev.* **186**, 891.(1969).

[93] Schoenes , *J. Phys. B,* **20**, 345(1975).

[94] https://fr.wikipedia.org/wiki/Tableau_p%C3%A9riodique_des_%C3%A9l%C3%A9ments#/media/Fichier:Tableau_p%C3%A9riodique_des_%C3%A9l%C3%A9ments.svg

[95] ف. غالب ،كتاب الجسم الصلب ، منشورات دمشق (2011- 2012)

[96] ي. مصطفى ، أ. الغامدي، فيزياء الحالة الصلبة وتطبيقاتهاجامعة الملك عبد العزيز،(1434 ه) .