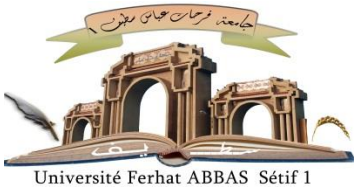
الجمهوريّة الجزائريّة الدّيمقراطيّة الشّعبيّة

وزارة التّعليم العالي والبحث العلميّ



جامعة فرحات عباس- سطيف 1

كلّيّة العلوم

أطروحة

مّقدمة لقسم : الفيزياء

للحصول على شهادة

دكتوراه علوم

التخصص : فيزياء الجسم الصلب

من طرف

قوريش عثمان

بعنوان

مساهمة في دراسة بعض الخصائص الفيزيائيّة للبيروفسكايت المزدوج Ba_2GdSbO_6

تاريخ المناقشة: 07/17 /2024 امام اللجنة

بوحمادو عبد المجيد	أستاذ التعليم العالي	جامعة فرحات عباس– سطيف 1	رئيسًا
معوش جمال	أستاذ التعليم العالي	جامعة فرحات عباس– سطيف 1	مقرّرًا
مصباح عمار	أستاذ محاضر أ	جامعة فرحات عباس– سطيف 1	ممتحنًا
علالي جمال	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف – المسيلة	ممتحنًا
عماري الربيع	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف – المسيلة	ممتحنًا
ساعد السعود صابر	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف – المسيلة	ممتحنًا

تشكرات

الحمد لله الّذي بنعمته تتمّ الصّالحات .

إنّ الكلمات تعجز عن شكر المشرف الأستاذ **معوش جمال** على تفهّمه وسعة باله طوال إنجاز هذا العمل، ففي كلّ مرّة نلمس دفعه الإيجابيّ للمواصلة، كما نشكر الدّكتور **بري السعدي** على كلّ ما قدمّه تقنيًا ومعرفيًا لتسهيل سيرورة هذا العمل .

الشّكر موصول لرئيس اللّجنة المحترم الأستاذ **بوحمادو عبد المجيد** الّذي قبل برئاسة لجنة هذا العمل وإنّه لشرف عظيم لنا أن يشاركنا .

كما نشكر جميع الأعضاء الممتحنين المحترمين بدءًا بالأستاذ **مصباح عمار** مرورًا بالدّكاترة: **علالي جمال** ، **عماري الربيع و ساعد السعود صابر** على قبولهم عضويّة مناقشة هذا العمل .

بارك الله في جهد الجميع .

الإهداء

إلى الوالدين الكريمين: جميلة وعبد الرحمان والأمّ النّعمة ربيحة.

إلى العائلة الصّغيرة: الزوجة الفاضلة ونورا العينين رزان وميسون والأمل عبد الباري ئ.

إلى الاسرة الكبيرة: عائلة قوريش وعائلة شيخ.

إلى الاصدقاء: بري السعدي و العلمي الخير.

إلى الزّملاء: كلّ طاقم ثانويّة الشّيخ بلحسن ببلعائبة.

الملخص

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic, magnetic and optical properties of compound Ba_2GdSbO_6. The aim of this project is the investigation of physical properties such as the equilibrium lattice parameter, bulk modulus, and its pressure derivative , density of state, band structure, the magnetic moment, reel part imaginary part of dielectric function, refraction index and extinction factor. We have used the FP-LAPW method. Thermal and pressure effects on some macroscopic properties of Ba_2GdSbO_6 are predicted using the quasiharmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account. We have computed the variations of the lattice volume, bulk modulus, volume expansion coefficient, heat capacities and Debye temperature with pressure and temperature in the ranges of 0–40 GPa and 0–1600 K.

Keywords : double perovskite, DFT, FP-LAPW, crystal structure, electronic properties, magnetic properties, optical properties and thermodynamic properties.

ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة الخصائص البنيويّة، الإلكترونيّة، المغناطيسيّة والضّوئيّة للمركّب Ba_2GdSbO_6. الهدف من هذا المشروع هو دراسة الخواصّ الفيزيائيّة مثل ثابت الشّبكة عند التّوازن، ومعامل الانضغاط، ومشتقّه بدلالة الضّغط، كثافة الحالات، وبنية عصابة الطّاقة، العزم المغناطيسيّ، والجزء الحقيقيّ والتّخيليّ من دالّة العزل، عامل الانكسار ومعامل التّشتّت. لقد استخدمنا طريقة FP-LAPW. تمّ التّنبؤ بالتّأثيرات الحراريّة والضّغطيّة على بعض الخواصّ العيانيّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 باستخدام نموذج دياي شبه التّوافقيّ الّذي تؤخذ فيه اهتزازات الشّبكة بعين الاعتبار. لقد قمنا بحساب التغيّرات في حجم الشّبكة، ومعامل الانضغاط، ومعامل التّمدّد الحراريّ، السّعات الحراريّة ودرجة حرارة دياي بدلالة الضّغط ودرجة الحرارة في النّطاقات ما بين 0 - 40 GPa و 0 - 1 600 K.

الكلمات المفتاحيّة: البيروفسكايت المزدوج، DFT، FP-LAPW، الخصائص البنيويّة، الخصائص الإلكترونيّة، الخصائص المغناطيسيّة، الخصائص الضّوئيّة والخصائص الحراريّة.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du composé Ba_2GdSbO_6. Le but de ce projet est l'étude des propriétés physiques telles que le paramètre de réseau a d'équilibre, le module de compression et sa dérivée en pression, la densité d'état, la structure de bande, le moment magnétique, les parties réelles et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et facteur d'extinction. Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW. Les effets thermiques et de la pression sur certaines propriétés macroscopiques de Ba_2GdSbO_6 sont prédits à l'aide du modèle quasiharmonique de Debye dans lequel les vibrations du réseau sont prises en compte. Nous avons calculé les variations du volume du réseau, du coefficient de dilatation volumique, le module de compression, des capacités thermiques et de la température de Debye avec une pression et une température comprise entre 0 - 40 GPa et 0 - 1 600 K.

Mots clés : double pérovskite , DFT, FP-LAPW, structure cristalline, propriétés électroniques, propriétés magnétiques , propriétés optiques et propriétés thermodynamiques.

الفهرس

تشكّرات I
الإهداء II
الملخص III
الفهرس IV
فهرس الأشكال VIII
فهرس الجداول XI
اختصارات XII
مقدّمة عامّة 01
المراجع 03

الفصل الأوّل: فيزياء البيروفسكايت

I مستوى التّقدم الحاليّ: فيزياء البيروفسكايت 04
1.I عرض عامّ للبيروفسكايت Perovskite 04
1.1.I معيار ثبات البيروفسكايت البسيط (عامل التّسامح) 07
2.1.I تأيّن الرّوابط 09
3.1.I النّسبة V_A / V_B 09
2.I من البيروفسكايت البسيط إلى البيروفسكايت المزدوج: 11
1.2.I استقرار بنية البيروفسكايت المزدوج 13
2.2.I تأيّن الرّوابط كيتون- أيون 13
3.2.I تأثير درجة الحرارة والّضغط على طور البيروفسكايت المزدوج $AA'BB'O_6$ 14
3.I الخصائص الإلكترونيّة للبيروفسكايت المزدوج: 15
1.3.I الخواصّ المغناطيسيّة للبيروفسكايت المزدوج 16
2.3.I العزم المغناطيسيّ 17
4.I الأنواع المختلفة للمغناطيسيّة 17
1.4.I الفيرومغناطيسيّة Ferromagnetism 17

2.4.I الفيرومغناطيسيّة المضادّة Antiferromagnetism 18
3.4.I الفيريمغناطيسيّة Ferrimagnétisme 19
5.I مجالات استخدام البيروفسكايت 20
6.I المراجع 21

الفصل الثّاني: نظريّة دالّية الكثافة (DFT) و طريقة (FP-LAPW)

1.II نظرية دالّية الكثافة (DFT)
1.1.II مقدّمة 25
2.1.II معادلة شرودينغر 25
3.1.II تقريب بورن – اوبنهايمر Born- Oppenheimer 27
4.1.II تقريب هارتري-فوك Hartree – Fock 27
5.1.II نظريّة دالية الكثافة (DFT) 29
1.5.1.II تقريب توماس فيرمي Thomas-Fermi 29
2.5.1.II نظريات هوهنبارغ - كوهن Hohenberg – Kohn 30
3.5.1.II معادلات كوهن-شام Kohn- Sham 31
4.5.1.II تقريب الكثافة المحلّيّة (LDA) 32
5.5.1.II تقريب التّدرّج المعمّم (GGA) 35
6.1.II الحساب الذّاتيّ المتّسق Self-consistency 37
2.II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطّيًّا (FP-LAPW)
1.2.II مقدّمة 38
2.2.II طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW) 39
3.2.II طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطّيًّا مع الكون الكامل (FP-LAPW) 42
1.3.2.II قواعد (FP-LAPW) 42
2.3.2.II دور الطّاقات الخطّيّة E_l 43
3.3.2.II إنشاء الدّوالّ الشّعاعيّة 43

4.3.2.II الدّوالّ الشّعاعيّة غير النّسبيّة 44
5.3.2.II الدّوالّ الشّعاعيّة النّسبيّة 45
6.3.2.II حلّ معادلة بواسون Poisson 47
4.2.II تحسين طريقة (FP-LAPW) 48
1.4.2.II نوافذ متعدّدة للطّاقة 48
2.4.2.II التّوسيع في المداريّ المحلّيّ 49
5.2.II البرنامج WIEN2k 50
3.II المراجع 53

الفصل الثّالث: النّتائج والمناقشة

1.III مقدّمة 56
2.III اختيار مادّة الدّراسة 57
3.III طريقة الحساب 58
1.3.III انصاف الاقطار الذّرّيّة 59
2.3.III معامل قطع الطّاقة $E_{cut-off}$ 59
3.3.III عدد النّقاط K 59
4.3.III حالات التّكافؤ، القلبيّة ونصف القلبيّة 60
5.3.III معامل الاقتران (U) 60
4.III الخصائص البنيويّة 61
5.III الخصائص الإلكترونيّة 63
1.5.III بنية العصابات الطّاقويّة 63
2.5.III كثافة الحالات الإلكترونيّة (DOS) 70
3.5.III كثافة الشّحنة 73
6.III الخصائص المغناطيسيّة 74

7.III الخصائص الضّوئيّة 76
1.7.III دالّة العزل الكهربائيّ $\varepsilon(\omega)$ 77
2.7. III قرنية الانكسار 79
8.III الخصائص الحراريّة 82
1.8.III النّموذج شبه التّوافقيّ 82
2.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على حجم الخليّة 84
3.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على معامل الانضغاط B 85
4.8.III تأثير درجة الحرارة والضغط على معامل التمدد الحراري α 87
5.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على السّعة الحراريّة النّوعيّة عند حجم ثابت C_V 89
6.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على السّعة النّوعيّة C_Pعند ضغط ثابت 91
7.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على درجة حرارة ديباي θ_D 92
9.III المراجع 94
خاتمة 98
الملحق 100

قائمة الأشكال

الشّكل (01.I) : البنية البلورية لاكسيد تيتانات الكالسيوم $(CaTiO_3)$ + البلور 04

الشّكل (02.I) : بنية المكّعب المثاليّ للبيروفسكايت ABO_3 05

الشّكل (03.I) : البنية المكّعبيّة المثاليّة للبيروفسكايت المركّب (المزدوج).....06

الشّكل (04.I) : اتّجاهات التّشوّهات النّاتجة عن إزاحة الأيون B في المجسّم الثمانيّ.....07

الشّكل (05.I) : طريقة الحصول على عبارة عامل التّحمّل لبنية بيروفسكايت بسيطة 07

الشّكل (06.I) : الزّمر الفراغيّة 15 الممكنة لبنيات البيروفسكايت البسيطة 10

الشّكل (07.I) : دوران المجسّم ثمانيّ الوجوه في البيروفسكايت 10

الشّكل (08.I) : بنية البيروفسكايت المزدوجة $A_2BB'X_6$.....12

الشّكل (09.I) : حالات مغناطيسيّة مختلفة: الفيرومغناطيسيّة، الفيرومغناطيسيّة المضادّة، الفيريمغناطيسيّة، والبارامغناطيسيّة 18

الشّكل (10.I) : التّوزيعات الشّائعة للفيرومغناطيسيّة المضادّة (AFM) في بيروفسكايت $A_2BB'O_6$ 19

الشّكل (01.II) : رسم تخطيطيّ لنظريّة الكثافة الدّالّية (DFT) 38

الشّكل (02.II) : الكمون البلّورّي لشبكة مربّعة ثنائيّة الأبعاد 39

الشّكل (03.II) : توزيع خليّة الوحدة في الكرات الذّرّيّة وفي المنطقة البينيّة 40

الشّكل (04.II) : النّوافذ المتعدّدة للطّاقة.....49

الشّكل (05.II) : مخطّط لبرنامج WIEN2k.....52

الشّكل (01.III) : البنية البلّوريّة للمركّب Ba_2GdSbO_6.....58

الشّكل (02.III) : تغيّرات الطّاقة الكّليّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الحجم 62

الشّكل (03.III) : منطقة بريليون الأولى مرفقة بالنّقاط عالية التّناظر 64

الشّكل (04.III) : مواضع عصابات الطّاقة للمعدن وشبه المعدن والعازل 64

الشّكل (05.III) : بنية الطّاقة للمركّب Ba_2GdSbO_6 66

الشّكل (06.III) : بنية الطّاقة للمركّب Ba_2GdSbO_6 لسّبين أعلى عند قيم مختلفة U 68

الشّكل (III.07) : بنية الطّاقة للمركّب Ba_2GdSbO_6 لسّبين أسفل عند قيم مختلفة U...69

الشّكل (III.08) : كثافة الحالات الكّليّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 71

الشّكل (III.09) : كثافة الحالات الفرعيّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 72

الشّكل (III.10) : خطوط كثافة الشّحنة في مستوى (110) لمركّب Ba_2GdSbO_6 73

الشّكل (III.11) : الجزء التّخيليّ والجزء الحقيقيّ لدالّة العزل الكهربائيّ للمركّب Ba_2GdSbO 79

الشّكل (III.12) : عامل الانكسار ومعامل الاضمحلال المحسوبين للمركّبBa_2GdSbO_6 .. 81

الشّكل (III.13) : تغيّرات حجم خليّة Ba_2GdSbO_6 بدلالة درجة الحرارة عند ثبات الضّغط 84

الشّكل (III.14) : تغيّرات حجم خليّة Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط عند ثبات درجة الحرارة 85

الشّكل (III.15) : تغيّرات معامل الانضغاط للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة درجة الحرارة عند ثبات الضّغط 86

الشّكل (III.16) : تغيّرات معامل الانضغاط للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط عند ثبات درجة الحرارة 86

الشّكل (III.17) : تغيّرات معامل التّمدّد الحراريّ للمركّب Ba_2GdSbO_6بدلالة الضّغط ودرجة الحرارة 88

الشّكل (III.18) : تغيّرات السّعة الحراريّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط ودرجة الحرارة 90

الشّكل (III.19) : تغيّرات السّعة الحراريّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة درجة الحرارة عند ثبات الضّغط 91

الشّكل (III.20) : تغيّرات السّعة الحراريّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط عند ثبات درجة الحرارة 92

الشّكل (21.III) : تغيّرات درجة حرارة ديباي للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط و ودرجة الحرارة 93

قائمة الجداول

الجدول (01.I) : تطوّر البنيات البلّوريّة وفقًا لقيّمة عامل التسامح (tolerance factor) ...08

الجدول (01.III) : القيم المحسوبة لـ a ، B و B' مقارنة مع نتائج تجريبيّة ونظريّة متاحة .61

الجدول (02.III) : عرض النّطاق الممنوع بوحدة (eV).....67

الجدول (03.III) : قيم العزم المغناطيسيّ بوحدة مغنيط بوهر μ_B 76

اختصارات

معظم الاختصارات الواردة في هذا العمل

DFT	نظرية الكثافة الدّالية (Density Functional Theory).
LDA	تقريب الكثافة المحلّي (Local Density Approximation).
GGA	تقريب التّدرّج المعمّم (Generalized Gradient Approximation) .
GGA+U	تقريب التدرج المعمم + تصحيح هوبارد (Generalized Gradient Approximation plus Hubbard correction).
APW	الموجة المستوية المتزايدة (Augmented Plane Wave) .
FP-LAPW	الموجة المستوية المتزايدة خطّيًا (Full-Potential Linearized Plane Wave) .
MT	ميفن تين (Muffin-tin) .
ZB	منطقة بريليون (Brillouin zone) .
E_l	طاقة الرّبط (Linearized energy) .
FCC	مكّعب ممركز الوجوه (Face- centred cubic).
K-S	كوهن شام (Kohn-sham) .
V_{XC}	كمون التّبادل و الارتباط (Exchange-Correlation potentiel) .
E_{sep}	طاقة الفصل (Seperation energy).
E_F	طاقة فيرمي (Fermi energy).
U_{eff}	الوسيط الفعّال (effective parameter) .
FM	فيرومغناطيسيّ (Ferromagnetic).
B	معامل الانضغاط (Bulk modulus).
B'	مشتق معامل الانضغاط بالنّسبة للضّغط (Pressure derivative of bulk modulus) .
E_{XC}	طاقة التّبادل و الارتباط (Exchange-Correl ation energy) .
E_g	طاقة الفجوة (Energy band gap) .
TDOS	كثافة الحالات الكلّية (Total density of states) .
PDOS	كثافة الحالات الجزئيّة (Partial density of states) .

مقدمة عامة

مقدّمة عامّة

العديد من الموادّ اكتشفت وشُكّلت مع القفزة المعرفيّة والتطوّر التّكنولوجي الّذي عرفته الإنسانيّة منذ مطلع القرن العشرين، فالحاجة الى استغلال ما تمنحه لنا الطبيعة بطريقة فعالة و مفيدة يستوجب علينا دراسة خصائصها . للأسباب سالفة الذكر انكبّ العديد من الباحثين والمخابر العلميّة على دراسة خصائص الموادّ كونها أصبحت مطلبا علميًّا وعمليًّا ملحًّا. غير ان المُصنّع عادة ما يفرض عامل الجودة والتّكلفة على المخابر العلميّة وهذا يستنزف تكلفة أكبر وجهد أطول.

في القرن الأخير، ظهر ما يسمّى بالمحاكاة الرّقميّة الّتي تعتبر طريقة نظريّة لفهم ما يحدث على المستوى المجهريّ للموادّ وبناءا عليه يمكن التّنبؤ بسلوك المادّة في المستوى العيانيّ وأثناء الدّراسة يجب مراعاة تنوّع الخصائص من إلكترونيّة وضوئيّة .... الخ. وتحت شروط مختلفة كدرجة الحرارة والضّغط. ففي بدايات المحاكاة كانت تحاول تفسير قيم تجريبيّة موجودة تمّ التّوصل إليها من تجارب مخبريّة أمّا الآن فقد تجاوزت هذا الأمر وأصبحت لها المقدرة على التّنبؤ بمجموعة كبيرة من الخصائص.

المحاكاة المعتمدة في هذا العمل تعتمد على حسابات ab-initio والمرتكزة أساسا على نظريّة داليّة الكثافة DFT والّتي تركّز على كثافة الإلكترونات كمتغيّر للوصول إلى الخصائص المطلوبة وهي فكرة قديمة في ظهورها حسب أعمال توماس [1] وفيرمي [2] وحديثة نوعا ما في استخدامها حسب نظرتي كوهن- هوهنبارغ Hohenberg و Kohn [3]. حتّى لا يهمل تأثير استقطاب السّبين وطاقة التّبادل وال ارتباط تمّ استخدام تقريب GGA+U [4،5].

تمّ استعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطّيًّا بكمون كامل FP-LAPW هذه الطّريقة ترتكز في بداية الحساب على القيم النّظريّة الذّاتيّة للمركّبات عكس بعض الطّرق الّتي تبدأ في حساباتها بقيم تجريبيّة وأحيانا نصف تجريبيّة، حيث يتمّ تقسيم الكمون البلّوريّ إلى منطقتين أساسيتين. منطقة قلبيّة ومنطقة بينيّة.

المجموعة المستهدفة هي أكاسيد البيروفسكايت المزدوج $A_2BB'O_6$ تتميز ببنية بلّوريّة خاصّة، وهذا ما أدى الى جذب قدرًا كبيرًا من الاهتمام لها في السّنوات الأخيرة توج باكتشاف خصائص مثيرة للاهتمام مثل المقاومة المغناطيسيّة النّفقيّة [6]، والمقاومة المغناطيسيّة الهائلة [7]،

والفيرومغناطيسيّة [8،9]، والخصائص المغناطيسيّة الضّوئيّة [10]، الخواص الكهروضوئيّة المغناطيسيّة[11] .

المركّب Ba_2GdSbO_6 هو المركب قيد الدّراسة ،و تجدر الإشارة انه في بداية عملنا عليه لم تتوفر لنا أيّ قيم تجريبيّة او نظريّة سابقة .المركّب Ba_2GdSbO_6 يتبلور في بنية البيروفسكايت المزدوجة وتمّت دراسة خصائصه البنيويّة، الإلكترونيّة، الضّوئيّة، المغناطسيّة والحراريّة.

الأطروحة تتكوّن من ثلاثة فصول متباينة، في الفصل الأوّل تمّ التّعرّض لبنية البيروفسكايت المزدوجة من خلال لمحة تاريخيّة على التّسمية ثمّ عرض لبينة البيروفسكايت البسيطة ومعايير استقرارها وتمّ التّطرّق لعامل التّحمّل وتأيّن الرّوابط وكيفيّة الانتقال من بيروفسكيت بسيط إلى آخر مركّب (مزدوج) مع تحديد معايير الثّبات في البنية والخصائص الإلكترونيّة ودور المدارات 3d لذّرّات المعادن الانتقالية. في الفصل الثّاني تمّ التّطرّق للإطار النّظري العامّ لنظريّة الكثافة الدّاليّة DFT واهم التّقريبات الّتي صاحبتها لحلّ مشكلة كمون التّبادل والارتباط ثمّ المرور على تطوّر طريقة الأمواج المستوية الخطّيّة LAPW وأساليب تحسينها وأخيرا مخطّطًا تنظيميًّا لبرنامج WIEN2k.

في الفصل الثّالث تمّ تقديم نتائج الدّراسة المتمثّلة في الخصائص البنيويّة الّتي تشمل ثابت الشّبكة ومعامل الانضغاط و مشتقّه بجوار التّوازن في درجة الحرارة والضّغط الصّفريين وكذا الخصائص الإلكترونيّة من بنية عصابات الطّاقة أين تركّزت الدّراسة على منطقة بريليون الأولى ونقاط التّناظر العالية لتحديد إمكانيّة توصيل الكهرباء من عدمه مع تحديد نوع الفجوة الطّاقويّة مع إدخال تاثير معامل الاقتران U ودراسة تأثير السّبين على قيمة ونوع الفجوة وكثافة الحالات الكّليّة والجزئيّة لمعرفة المزيد من المعلومات عن بينة النّطاق الطّاقويّ و كثافة الشّحنة لحصر الذّرّات ومداراتها المسؤولة عن تشكيل هذه الرّوابط ونوعها ، الخصائص المغناطيسيّة من خلال تحديد الذّرّات المسؤولة عن العزم المغناطيسيّ الكّليّ لتحديد نوع المادّة ، الخصائص الضّوئيّة لارتباطها بقيمة الفجوة الطّاقويّة والخصائص الحراريّة لمعرفة سلوك المادّة لما يتغيّر الضّغط الخارجيّ المطبّق عليها أو درجة الحرارة ومدى تأثيره على حجم الخليّة ، معامل الانضغاط ، التّمدّد الحراريّ ، السّعة الحراريّة النّوعيّة ودرجة حرارة ديباي .ينتهي هذا العمل بخاتمة عامّة تلخص مختلف النّتائج المتحصل عليها.

المراجع

[1] Thomas, Llewellyn H. "The calculation of atomic fields." Math. proc. Camb. philos. soc.. Vol. 23. No. 5. Camb. Univ. Press, (1927).

[2] Fermi, Enrico. "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente." Z. Phys. 48.1 (1928): 73-79.

[3] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." Phys. Rev. 136.3B (1964): B864.

[4] Anisimov, Vladimir I., Jan Zaanen, and Ole K. Andersen. "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I." Phys. Rev. B 44.3 (1991): 943.

[5] Dudarev, S. L., et al. "Surface states on NiO and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images." Phys. Rev. B 56.8 (1997): 4900.

[6] Kobayashi, K-I., et al. "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure." Nat. 395.6703 (1998): 677-680.

[7] Kobayashi, K-I., et al. "Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite Sr_2FeReO_6." Phys.l Rev. B 59.17 (1999): 11159.

[8] Retuerto, M., et al. "Synthesis, structure and magnetic properties of the new double perovskite Ca_2CrSbO_6." Sol. stat. commun. 139.1 (2006): 19-22.

[9] Joly, VL Joseph, et al. "Unusual charge disproportionation and associated magnetic behaviour in nanocrystalline $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$." J. Phys.: Cond. Matt. 13.48 (2001): 11001.

[10] Das, Hena, Molly De Raychaudhury, and T. J. A. P. L. Saha-Dasgupta. "Moderate to large magneto-optical signals in high Tc double perovskites." Appl. Phys. Lett. 92.20 (2008).

[11] Rogado, Nyrissa S., et al. "Magnetocapacitance and magnetoresistance near room temperature in a ferromagnetic semiconductor: La_2NiMnO_6." Advanc. Mater. 17.18 (2005): 2225-2227.

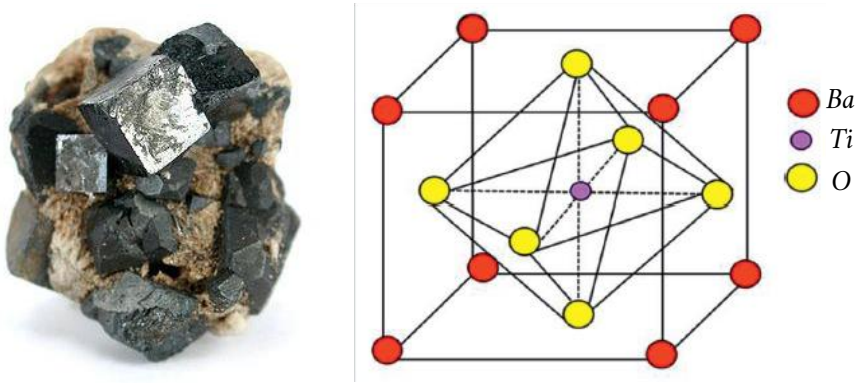
الفصل الأوّل

فيزياء البيروفسكايت

I. مستوى التقدم الحالي :فيزياء البيروفسكايت

1.I. عرض عامّ للبيروفسكايت Perovskite

في عام 1839 قام الجيولوجيّ الألمانيّ جوستاف روز Rose Gustav بأخذ عينّات من جبال الأورال بروسيا ويُعتبر أول من وصفها بأنّها أنواع معدنية، وأطلق عليها تسمية البيروفسكايت. هذه التّسميّة اشتقّها من اسم عالم المعادن الرّوسي الكبير الكونت ليف ألكسيفيتش فون بيروفسكي Lev Aleksevich Von Perovski (1792-1856).



الشكل (1.I): البنية البلورية لاكسيد تيتانات الكالسيوم ($CaTiO_3$) + البلور

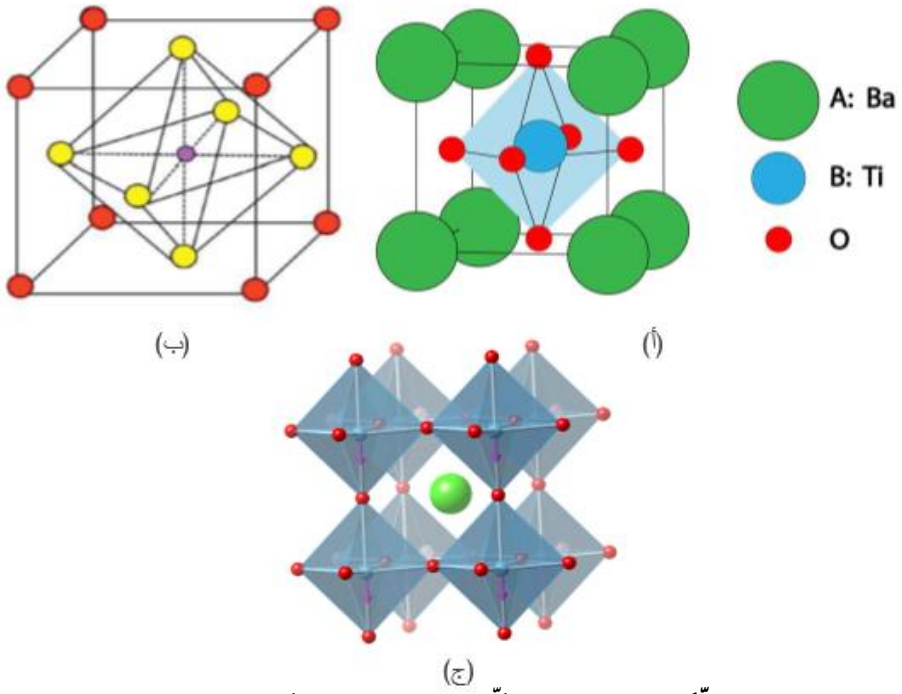
مصطلح "بيروفسكايت" يستخدم عادة لتميز فئة من الموادّ الصّلبة البلّوريّة غير العضويّة ذات الصّيغة العامّة ABX_3، بحيث يمكن أنّ يكون A قلويّا، قلويّا ترابيّا أو ترابيّا نادرا (لانثينيد) وتلعب دور الايون الموجب (cation)ذات نصف قطر أيونيّ كبير، B وتكون عبارة عن معدن انتقاليّ وايونها الموجب ذي نصف قطر صغير نسبيّا، أمّا X عادة ما تكون أوكسجينا O، قد يعوّض بالكبريت S، النّيتروجين N، الهالوجين أو الهيدروكسيد.

تُشكّل البيروفسكايت عائلة كبيرة من الموادّ البلّوريّة وتركيبها البنيويّ شبيه ببنية معدن تيتانات الكالسيوم ذي الصّيغة $CaTiO_3$ (الشّكل 1.I)، له بنية بلّوريّة يكون فيها نصف القطر الأيونيّ للأيون الموجب A أكبر من نصف قطر الأيونيّ للأيون الموجب B .

البنية المثاليّة للبيروفسكايت هي بنية مكّعبة ذات وجوه ممركزة FCC عالية التّناظر ثابت شبكتها البلّوريّ a_0 يساوي بالتقريب 4Å وتتبلور تحت الزّمرة الفضائيّة $Pm\bar{3}m$[1]. يمكن وصفها بأنّها التّراص على طول الاتّجاه <111> للمكّعب من المستويات المتراصّة في AX_3، وتسلسل التّعبئة من النّوع المكّعبي ممركز الوجوه (ABC*ABC*....) حيث الايونات الموجبة B تشغل بطريقة منظّمة رؤوس الرّباعي المُشكل لها. في حالة تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$ [2] يمكن وصف بنيتها (الشّكل I .2.(أ)) على أنّها شبكة مكّعبة من الايونات الموجبة Ca^{+2} عند الرّؤوس (الموضع *A*)، مع ايون سالب (anion) O^{-2} يتوضع في مركز الوجوه ايون موجب Ti^{+4} يشغل المواضع الثُمانية (الموضع *B*) في وسط المكّعب.

يمكن أيضًا وصف هذه البنية (الشّكل I .2.(ب)) على أنّها شبكة مكّعبة من BO_6 ثمانية السّطوح متّصلة بواسطة الرّؤوس على طول اتّجاهات المكّعب <100>.

الموضع *A* في بنية مكّعبة ثمانية الأسطح، بتنسيق يساوي اثنا عشر، متّصلا بأقرب اثني عشر أيون أوكسجين (الشّكل I .2.(ج)). الموضع *B* في المجسّم ثماني الأسطح، بتنسيق ستّة، متصل بأقرب ستّ أيونات أوكسجين.



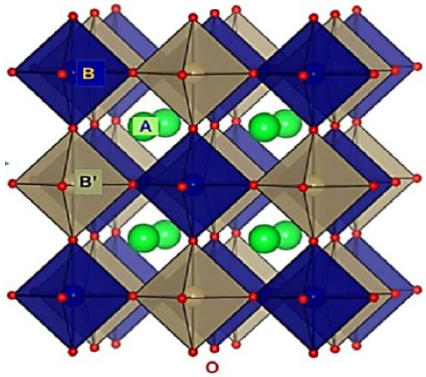
الشّكل (2.I): بنية المكّعب المثالي للبيروفسكايتABO_3

(أ) : الموضع A في المبدأ (0,0,0)؛ (ب): الموضع B في المبدأ (0,0,0)؛ (ج): الجوار 12 للموضع A.

الأكسجين O في ثماني الأسطح له الجيران: أربعة شوارد موجبة من A وشاردتين موجبتين من B له تنسيق 6.

يمكن تمييز نوعين من البيروفسكايت حسب شغل الموضعين A و B :

- بيروفسكايت بسيط لمّا يشغل الموقع A أو B نوع واحد من الذّرّات: $BaTiO_3$ ، $KNbO_3$، $NaTaO_3$، $PbTiO_3$.....
- بيروفسكايت مركّب حيث يشغل نوعان من الذّرّات أحد الموقّعين A أو B : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ، $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$، $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$،...[3]كما في الشّكل (3.I)



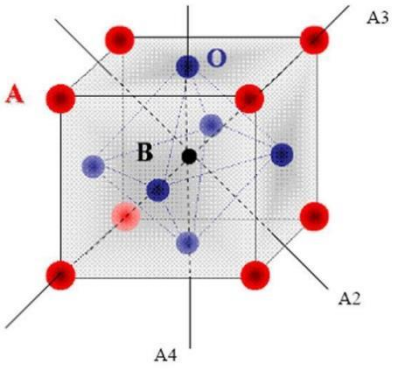
الشكل (3.I) : البنية المكّعبة المثاليّة للبيروفسكايت المركب (المزدوج)

في التّناظر $Pm\bar{3}m$ (البيروفسكايت غير القطبي). تتوافق البنيات القطبيّة مع أقلّ التّناظرات، ثمّ تظهر شبكاتها تشوّهات طفيفة من النّوع الرّباعي (Tetragonal)، المُعيّني القائم (Orthorhombic) أو شبه المُعيّني (Rhombohedral) بسبب تعديل طفيف جدًّا لثابت الشّبكة المكّعبة.

تتوافق هذه التّشوّهات مع تشوّه مجسّم ثماني الأوجه للأكسجين مع عدم تمركز الايون الموجب B والّذي يحدث على طول اتّجاهات معيّنة تفضّلها عناصر التّناظر للنّظام البلّوريّ الجديد وهذه الاتّجاهات هي كما يلي: (الشّكل I .4):

- المحاور الثّلاثة من الرّتبة 4 (A4) في الطّور الرّباعي (Tetragonal).
- المحاور السّتّة من الرّتبة 2 (A2) في الطور المُعيّني القائم (Orthorhombic) .
- المحاور الأربعة من الرّتبة 3 (A3) في الطّور شبّه المُعيّني (Rhombohedral).

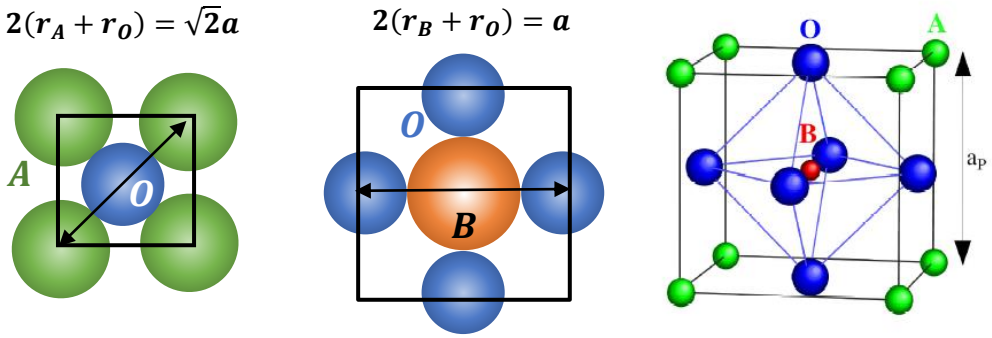
تُرجع إزاحة أيونات B إلى مشكلة روابط $B-O$ في مجسّم الأوكسجين الثمانيّ [4 – 8].



الشّكل (I .4): اتّجاهات التّشوّهات النّاتجة عن إزاحة الأيون B في المجسّم الثمانيّ.

1.1.I. معيار ثبات البيروفسكايت البسيط (عامل التّسامح):

البنية المثاليّة لشبكة بيروفسكايت البسيطة ABO_3 هي المكّعبة أين يحدث تتلامس بين الذّرّات (الزّمرة الفضائية $Pm\bar{3}m$)، والّتي تُظهر أطوال الرّابطة $A-O$ و $B-O$ بالنّسبة $\sqrt{2}$ (الشّكل I.5)



(ج) (ب) (أ)

الشّكل (I.5): طريقة الحصول على عبارة عامل التّسامح لبنية بيروفسكايت بسيطة :

(أ) شبكة بيروفسكايت بسيطة.

(ب) وسط الشّبكة المكّعبة.

(ج) وجه الشّبكة المكّعبة.

[9]. طول رابطة $B-O$ يساوي $a/2$ (حيث a يمثّل ثابت الشّبكة)، بينما طول الرّابطة $A-O$ هي $a/\sqrt{2}$ ممّا يؤدّي إلى المساواة المُعبر عنها بأنّصاف الأقطار الأيونيّة:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \qquad (1.I)$$

المساواة في المعادلة (1.I) غير محقّقة تماما لجميع مركّبات ABO_3، و"t"عامل التّسامح (tolerance factor) الّذي أوجده غولدشميت Goldschmidt [10] يقيس الانحراف عن الوضع المثالي للتّعبئة المضغوطة للذّرّات فهو بذلك يعطي فكرة عن استقرار بنية البيروفسكايت بدلالة أنّصاف أقطار الأيونات A ، B و O [11] ،أو من خلال أطوال الرّوابط d_{A-O} (بين A و O) و d_{B-O} (بين B و O): $t_{ps} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ و $t_{ps} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}}$

كلمّا زادت قيمة t عن 1 زاد تشوّه الشّبكة، فللقيّم الصّغيرة والّتي تكون ضمن حدود معيّنة فإنّ بينة البيروفسكايت لا تصبح مكّعبة وتبدأ بالمرور بأطوار انتقاليّة بهدف التّعويض عن عدم التّوازن في حجم الايونات الموجبة والّتي تكون من خلال ميل المجسّم الثمانيّ BO_6 .

إذا كانت قيم الميلان كبيرة يصبح ميلان المجسّم الثمانيّ لا يكفي حتى يعوض التّشوّه النّاتج عن عدم تطابق أحجام الأيونات، فتتشكّل بذلك بنيات سداسيّة بدلا من تشكل بنية البيروفسكايت[12]. ونتيجة لمّا سبق فكلّ تشوّه في البنية المكّعبة يؤدّي لانحراف t عن القيمة المثاليّة لذا يمكننا التّمييز بين عدّة حالات اعتمادا على قيمة عامل التّسامح [13 ، 14].

مثال	السّبب	البنية	عامل التّسامح t
• $BaNiO_3$[16] • $BaTiO_3$ (t=1.0617)	• الأيون A كبير جدًّا • الأيون B صغير جدًّا	• سداسيّة • رباعيّة	$t > 1.06$
• $SrTiO_3$	• الايون A وB يمتلكان حجم مناسب	• مكّعبة	$0.9 < t < 1$
• $GdFeO_3$ (Orthorhombic) • $CaTiO_3$ (Orthorhombic).	• الايون A أصغر بكثير من الايون B	• معيّنية • معيّنية أسطحية	$0.71 < t < 0{,}9$
• $FeTiO_3$ [17]	• الايون Aو B لهما نفس نصف القطر	• بنيات مختلفة	$t < 0{,}71$

الجدول (1.I): تطوّر البنيات البلّوريّة وفقًا لقيّمة عامل التسامح (tolerance factor)

تستقرّ المادّة في بنية البيروفسكايت عندما تكون قيمة عامل التّسامح t محصورة بين القيمتين $0{,}71 < t < 1{,}06$ [15] كما هو موضح في الجدول (1.I).

2.1.I. تأيّن الرّوابط:

تكون البنية أكثر استقرارا حراريّا لمّا يكون العامل الأيونيّ لروابط الايون سالب-الأيون- موجب معروفا. والعامل الأيونيّ المتوسّط للبنية يمكن أن يحدّد انطلاقا من الاختلاف في الكهروسلبيّة المعطاة بمقياس بولينج Pauling [18]، بالصّيغة التّالية:

$$\bar{X} = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \qquad (2.\mathrm{I})$$

حيث X_{A-O} و X_{B-O} تمثل الاختلاف في الكهروسلبيّة بين الكيتونات A و B والأكسجين المرتبط بها.

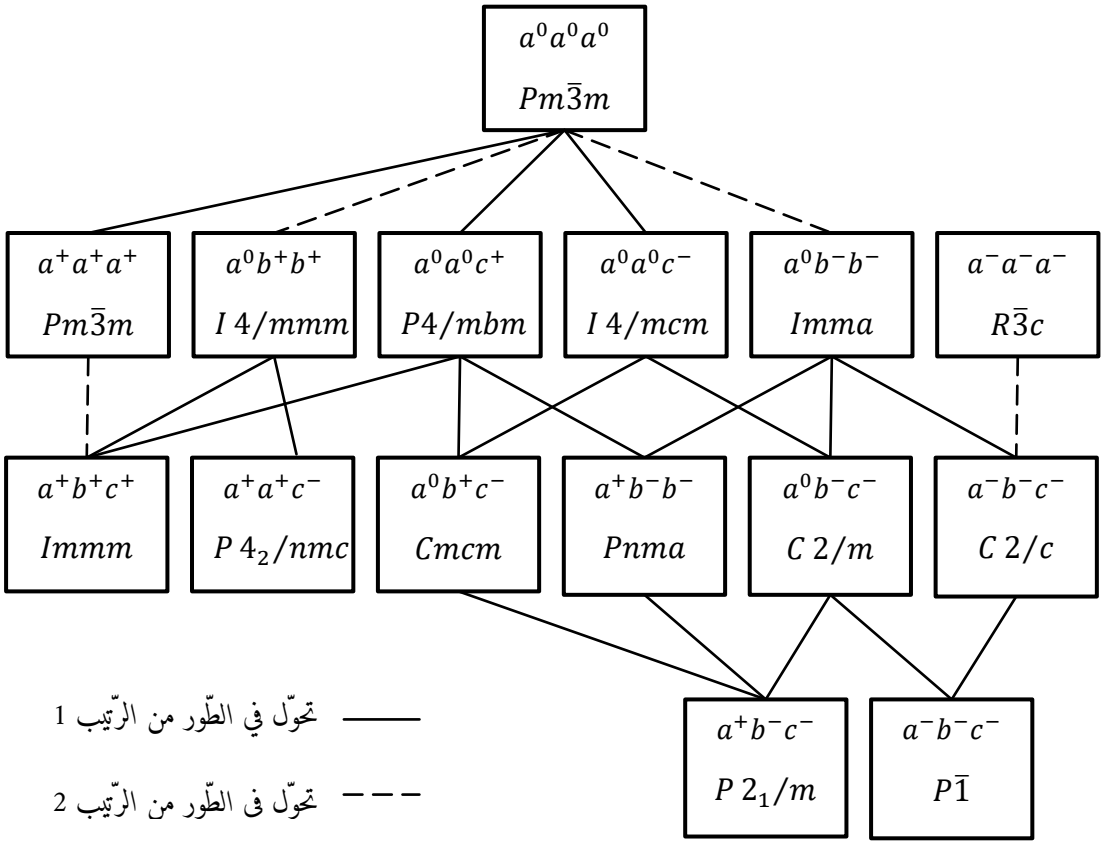
تزداد بنية البيروفسكايت ثباتًا عندما تملك الرّوابط المعنيّة عاملا أيونيّا قويًّا، وبالتّالي فإنّ البيروفسكايت الّذي قاعدته هي الرّصاص من النّوع التّساهمي يكون أقلّ ثباتًا من البيروفسكايت الأكثر أيونيّة مثل $BaTiO_3$ و $SrTiO_3$ [19].

3.1.I. النّسبة V_A / V_B:

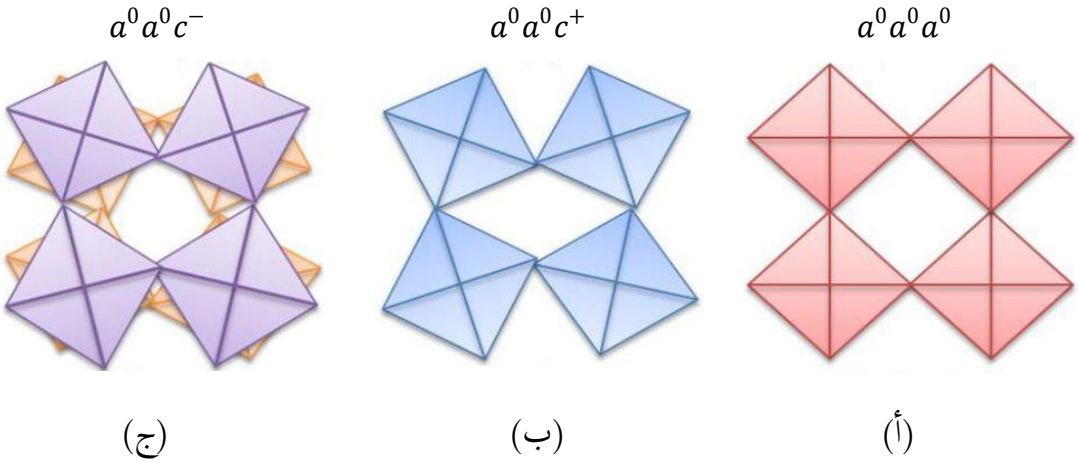
النّسبة V_A / V_B هي مقدار مهم تسمح بتحديد درجة تشوّه بنية البيروفسكايت فهي تمثّل نسبة حجم متعدّد السّطوح للأيون الموجب $A(V_A)$ على حجم الايوم الموجب $B(V_B)$ والّتي يساوي 5 بالضّبط [20]. كلمّا كانت قيمة النّسبة أصغر كلمّا كان التّشوّه البنيويّ أكبر. كمثال على ذلك نأخذ حالة $SrTiO_3$ الّتي تكون بنيتها قريبة من البنية المثاليّة المميّزة بـ: $a_p = 3{,}905$ Å،

$V_A = 49{,}623$ Å^3، $V_B = 9{,}925$ Å^3 ، $t = 1{,}002$ و $V_A/V_B = 4{,}998$ [21].

أسفرت الدّراسات الّتي أجراها غليزر Glazer [22] عن وجود 23 نظاما مائلا محتملا للبيروفسكايت البسيط بالإضافة إلى زمر فضائية مخصّصة لهذه الإمالة، وبعد دراسات دقيقة أدّت إلى خفض عدد الزّمر الفراغيّة المحتملة إلى 15 زمرة فقط [23] (الشّكل 6.I). تمّت ملاحظة ستّة زمر فقط بشكل شائع للبيروفسكايت البسيط والّذي له ايون موجب في الموضع A [24]. هذه الأنظمة المائلة تكافئ الزّمر الفضائية: (10، 14).



الشّكل(6.I): الزّمر الفضائية 15 الممكنة لبنيات البيروفسكايت البسيطة



الشّكل (7.I): دوران المجسّم ثمانيّ الوجوه فى البيروفسكايت

الشّكل (7.I) يمثّل الأنظمة الثّلاثة الأكثر شيوعا [25] حيث:

$a^0a^0a^0$: يمثّل البيروفسكايت المكّعبي المثالي مع الزّمرة الفضائية $Pm\bar{3}m$.

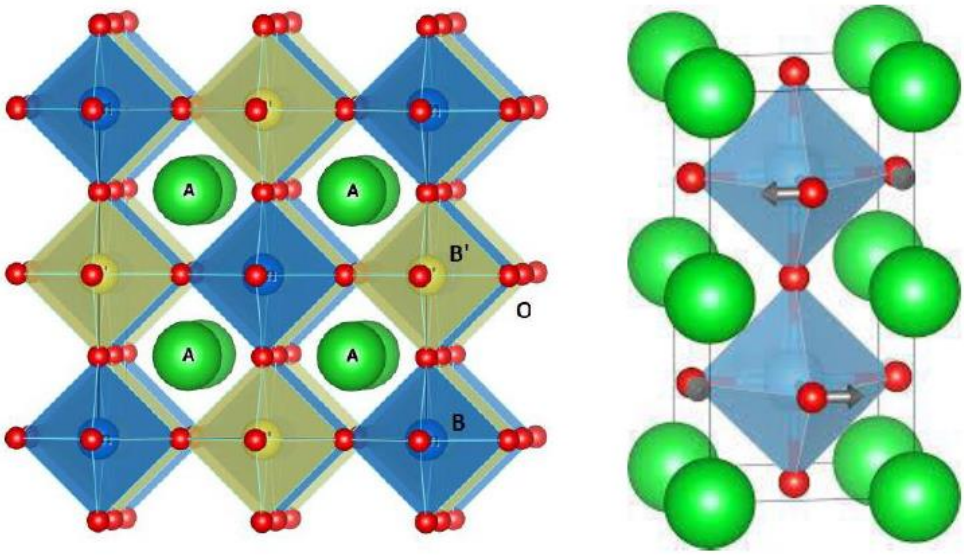
$a^-b^+a^-$: يمثّل سعة الدّوران حول a وتكون مساوية لسعة الدّوران حول c، وتختلف عن سعة الدّوران حول b . يدعى هذا النّظام إمالة *tilt* وهو متطابق مع الزّمرة الفضائية $Pnma$.

$a^0a^0c^-$: يمثّل سعة الدّوران لمّا يكون معدوما حول المحوريْن a وبـ b مع وجود على طول المحور الرّئيسي وفي الاتّجاه المعاكس في كلّ طبقة. وهو ما يتوافق مع الزّمرة الفراغيّة $I4/m\,cm$.

2.I. من البيروفسكايت البسيط إلى البيروفسكايت المزدوج:

في عام 1960 اقترح كلّ من وارد Ward و لونغو Longo [26]، و لأوّل مرة أكسيد البيروفسكايت المزدوج حيث تمّ مضاعفة بنية البيروفسكايت البسيطة بواسطة بعض الموادّ والسبائك فأصبح تركيبها من الشّكل $A_2BB'X_6$، وسمّيت بيروفسكايت مزدوجة أو مضاعفة. هذه البنية تتشكّل من مزج مادّتين لهما بينة بيروفسكايت بسيطة ABX_3 و$AB'X_3$ بالتّناوب وفق الاتّجاهات الثّلاثة البلّوريّة، وتتميّز بالصّيغة العامّة $AA'BB'X_6$ حيث A وA' يمكن أن يكونا معادن قلويّة ترابيّة أو معادن ترابيّة نادرة (لانثينيد)، B و B' معادن انتقاليّة، كما تجدر الإشارة إلى أنه في أغلب الحالات يمثّل A و A' بنفس العنصر.

في بنية بيروفسكايت المزدوجة كلّ ذرّة B و B' محاطة بثمانيّ الأوجه من الأيون السالب X، وفي نفس الوقت كلّ ذرّة B محاطة بستّ ذرّات B' والعكس، وبالتّالي تشكيل مكّعب ثمانيّ الأوجه من ثمانيّ الأوجه BO_6 و $B'O_6$ المرتبطين بالرّؤوس، بينما الايون الموجب A له 12 جوارا، يشغل مركز المكّعب ثمانيّ الوجوه المشكّل (الشّكل I.8.أ) ويمكن مشاهدة بنية مكّعبة ممركزة الوجوه حيث رأسها A



(a) (b)

الشّكل (8.I): بنية البيروفسكايت المزدوجة $A_2BB'X_6$.

(أ): عرض كشبكة من ثمانيّ السطوح BO_6 و $B'O_6$ بالتّناوب حيث الكيتونات A^{+2} تشغل مراكزها.

(ب) عرض كشبكة مكّعبيّة رأسها A و الأكسجين O يشغل مراكز وجوهها من مركزها يشغل من قبل B و 'B بالتّناوب (تمثيل Miller و Love).

والأيونات السالبة O^{-2} تشغل مراكز الوجوه أمّا مراكزها تشغل بالتّناوب بواسطة الايونات الموجبة B و B' (الشّكل I.8.ب). الطّريقة الّتي مثلنا بها البنية تكافئ تمثيل ميلر Miller ولوف Love [27].

في هذه الحالة، يتمّ تعريف عامل التّسامح لبنية البيروفسكايت المزدوجة على أنّه [28]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(\bar{r}(B,B') + r_X)} \qquad (3.\mathrm{I})$$

حيث $\bar{r}(B,B')$ يمثّل نصف القطر الأيونيّ المتوسّط للكيتونات B و B'.

البيروفسكايت المزدوج المثالي يُظهر تناظرًا مكّعبيا لمّا ($t \approx 1$) مع الزّمرة الفراغيّة $Pm\bar{3}m$، وثابت الشّبكة قيمته ضعف قيمة ثابت الشّبكة المكّعبيّة البسيطة ABX_3، وهذا ما توصّل إليه لافات Lavat وباران Baran [10،29].

تنقسم البيروفسكايت المزدوجة على نفسها إلى فئتين فرعيّتين:

- فئة تشمل المركّبات المرتّبة في الموضع B ذات الصّيغة $A_2BB'X_6$: هذه الفئة مشهورة جدًّا وتمّت دراستها بشكل مكثّف من قبل المختصّين، مثل Sr_2LiOsO_6، Pr_2NiRuO_6 و Er_2NiRuO_6... إلخ.
- فئة تشمل مركّبات مرتبة في الموضع A للصّيغة $AA'BB'X_6$. يمكن أيضًا دمج الموادّ ذات القيّم المختلفة من A و B لتشكيل بنية صيغتها $AA'BB'X_6$ حيث يتمّ ترتيب الذّرّات A و A' في بينة المكّعب بالإضافة إلى ذرّات B و B'. على سبيل المثال، لنأخذ حالة $SrLaNiOsO_6$ و$BaLaNiOsO_6$، فقد تمّ تصنيع مادّتيهما وتمييزهما بواسطة هاي Hai وآخرون [30].

1.2.I. استقرار بنية البيروفسكايت المزدوج.

يعتمد استقرار بنية البيروفسكايت المزدوج على عاملين جوهريّين هما:

- نصف القطر الأيونيّ.
- الاختلاف في الكهروسلبيّة بين الكيتونات والأيون (الأكسجين بشكل عامّ)،

وعلى عوامل خارجيّة أخرى كدرجة الحرارة والضّغط.

لتشكيل بنية أكسيد بيروفسكيت المزدوج والمرتّب يجب أنّ تفي مجموعة ثلاثيّة معطاة من الكيتونات ($A^{+k} + B^{+m} + B'^{+n}$) بعدد من الشّروط: أوّلها يجب أنّ يكون مجموع أعداد الأكسدة ($k + m + n$) لهذه الكيتونات مساويًا لـ 12+ حتّى يُضمن انعدام شحنة المركّب، بالإضافة إلى أنّ تكدّس الأيونات في البنية من خلال أنّصاف الأقطار الأيونيّة للكيتونات تكون في توافق مع هندسة بنية البيروفسكيت. فانعدام التّناسق البنيويّ يؤدّي إلى انحراف البيروفسكايت عن البنية المثاليّة فتظهر عيوب بنيويّة أيونيّة وإلكترونيّة.

2.2.I. تأيّن الرّوابط كيتون- أيون.

الاختلاف في الكهروسلبيّة بين أيونات بنية بيروفسكايت المزدوجة يعطي لمحة عن استقرار البنية [31]. يتمّ حساب الطّابع الأيونيّ للمركّب وفقًا لسلم باولينغ Pauling انطلاقا من الاختلافات في الكهروسلبيّة:

$$\Delta E = (\chi_{A-O} + \chi_{B-O} + \chi_{B'-O})/3 \qquad (4.\text{I})$$

حيث: χ_{A-O}، χ_{B-O} و $\chi_{B'-O}$ تمثّل الاختلاف في الكهروسلبيّة بين الكيتونات (A، B و B') على التّرتيب مع أيونات الأكسجين المرتبطة بها.

تكون بنية البيروفسكايت أكثر استقرارًا لمّا تكون الرّوابط كيتون-أيون ذات طابع أيونيّ، كما تجدر الإشارة إلى أنّ البيروفسكايت طابعه ليس أيونيّا تمامًا فروابطها لها سمة الرّوابط التّساهميّة الّتي لا يمكن إهمالها والّتي يمكن أن يدخل في تنافس مع الطّابع الأيونيّ، وبالتّالي يمكن أنّ تتأثّر رابطة $B-O$ بالتّغيّر في كيتون الموضع A [32، 33]. على سبيل المثال يحتوي Ca_2MnWO_6 على روابط $Mn-O$ أطول من Sr_2MnWO_6 لأنّ الكهروسلبيّة Ca أعلى إذا ما قورنت مع Sr فتضعف الرّابطة $Mn-O$ [34].

يمكن أنّ تؤثّر الرّابطة التّساهميّة $B'-O$ أيضًا على طول رابطة $B-O$. على سبيل المثال، في Sr_2MnWO_6 تكون روابط $Mn-O$ أطول منها في Sr_2MnMoO_6 نظرًا للطّبيعة التّساهميّة لـ W مقارنة بـ Mo [34].

وبالتّالي، فعامل التّسامح لغولدشميت المحسوب باستخدام القيّم المجدولة لنصف القطر الأيونيّ قد لا يكون دائمًا دقيق كفاية نظرًا لأنّ أطوال الرّوابط الصّحيحة غير معروفة مسبقًا، فاستخدام القيّم المجدولة لا يسمح إلّا بالتّنبؤ باستقرار البنية والتّشوّهات الممكنة للمركّبات.

بالإضافة إلى ميل المجسّم ثمانيّ السّطوح فإنّ التّشوّه الحاصل لثمانيّ السّطوح BO_6 يعود لعدم الاستقرار الإلكترونيّ كتأثير جان-تيلر Jahn-Teller (الملاحظ بشكل جيّد في مركّبات Cu^{+2} في الموضع B) والإزاحة الكيتونيّة بسبب التّشوّهات الحديديّة الّتي يمكن أنّ يطرأ على التّركيب البلّوريّ للبيروفسكايت $A_2BB'O_6$ [35].

I.3.3. تأثير درجة الحرارة والضّغط على طور البيروفسكايت المزدوج $AA'BB'O_6$.

التّأثيرات الخارجيّة كدرجة الحرارة والضّغط تحفّز على الإمالات للمجسّم ثمانيّ السّطوح بنفس الطّريقة الّتي تنشأ في بنية البيروفسكايت المزدوج بفعل عدم تناسب الكيتونات في الموضعين A و B.

الدّراسات تُظهر أنّ درجة الحرارة هي المتغيّر المهمّ، ففي جميع الحالات الّتي تمّت دراستها تبيّن أنّ درجة الحرارة تُنقص من ميلان ثمانيّ السّطوح فيزداد بذلك التّناظر البلّوريّ. عند رفع درجة الحرارة؛ البيروفسكايت ذي النّوع $A_2BB'O_6$ يحدث له انتقال في الطّور البنيويّ لمرّة أو أكثر [36]، وننوّه على أنّ الانتقال إلى طور البنية المكّعبيّة $(a^0a^0a^0)$ هو الأكثر شيوعًا.

بالنّسبة للمركّبات $A_2BB'O_6$ $(A = Ca, Sr$ و $Ba)$ ، تميل درجة حرارة هذا الانتقال إلى الانخفاض مع زيادة عامل التّسامح لأنّ هذه المركّبات لها t مرتفع وهي فعليًّا أقرب ما يكون للبنية المكّعبيّة المثاليّة. المركّبات ذات $A = Sr$ لها درجات حرارة انتقاليّة أعلى من تلك الّتي يكون فيها $A = Ba$، هذا قد يشير إلى أنّ هذه المركّبات أكثر تناظرا من المركّبات الأولى عند نفس قيمة عامل التّسامح.

لاحظ جيتسكي Gateshki [37] أنّه داخل نفس العائلة تغيّر درجات الحرارة الانتقاليّة بدلالة t يكون خطّيًّا.

تأثيرات الضّغط على البنية البلّوريّة للبيروفسكايت المزدوجة لـ$A_2BB'O_6$ درست بنحو أقلّ عند ما تقارن بدراسات تأثيرات درجة الحرارة. بشكل عامّ، وفي غياب تأثير Jahn-Teller تتشوّه معظم المركّبات بزيادة الضّغط، ممّا يشير إلى أنّ متعدّد السّطوح AO_{12} أكثر انضغاطًا من ثمانيّ السّطوح BO_6 [38، 39].

3.I.الخصائص الإلكترونيّة للبيروفسكايت المزدوج.

الخصائص الإلكترونيّة لأكاسيد البيروفسكايت تخضع بشكل كبير إلى كيتونات الموضع B. وبفضل تنوّع الكيتونات الّتي تشغل الموضعين B في بنية بيروفسكيت المزدوجة $A_2BB'O_6$ يجعل في أن تكون لهذه المركّبات مجموعة واسعة من الخصائص مثل أنصاف النّواقل، المعادن، أنصاف المعادن، العوازل، كهروحراريّة وحتّى النّواقل الفائقة.

الخواصّ الإلكترونيّة الّتي تدعو لإثارة الاهتمام تتوفّر في الموادّ الّتي تحتوي على معادن انتقاليّة مختلفة، وما يميّز بنية بيروفسكايت $A_2BB'O_6$ قدرتها على الجمع بين عناصر $3d$ و $4d$ / $5d$ في الموضع B.

تخضع الخصائص الإلكترونيّة للمادّة الصّلبة تقريبًا لبنية نطاقها، وكذلك من خلال التّوازن بين التّفاعلات بين الذّرّات (الموصوفة بعرض النّطاق الطّاقوي الإلكترونيّ W) والتّفاعلات إلكترون-إلكترون

(U). في حالة إذ ما كان نطاق التّوصيل فارغا (على سبيل المثال أكاسيد المعادن الانتقاليّة يكون d^0) فإنّ المركّبات تكون عبارة عن عوازل. أمّا إذا كان نطاق التّوصيل مشغول جزئيًّا فإنّ الإلكترونات تتموضع في حالة $W < U$ ، كما يمكنها أن تكون متجوّلة عندما يكون $W > U$.

عرض النّطاق الطّاقوي الإلكترونيّ $A_2BB'O_6$ يعتمد بشكل كبير على التّداخل بين مدارات عناصره المختلفة وعلى البنية البلّوريّة. يمكن تقدير نطاق W باستخدام العاملين: الزّاوية بين الرّوابط وأطوالها [40، 41].

بشكل عام، يكون النّطاق ضيقًا في البيروفسكايت إذا احتوى على معدن انتقاليّ $3d$ في الموضع B، كون المدارات $3d$ ضعيفة التّداخل مع مدارات ($2p$) O خاصة في روابط B.

للسّبب نفسه غالبًا ما يكون التّنافر بين الإلكترونات في المعادن $3d$ معتبرا لذا في أغلب الأحيان ما نجد $W < U$. في المقابل، المدارات $4d$ / $5d$ تكون أكثر اتساعًا وعليه يكون عرض النّطاق الطّاقوي أكبر في المركّبات حيث يكون موضع الكيتون B مشغول بمعدن انتقاليّ $4d$ / $5d$ [42]، كما يلاحظ عادة عدم تمركز السّبين.

في البيروفسكايت المزدوج المرتّب ($ODPC$: مركّبات بيروفسكايت مزدوجة مرتبة)، يمكن منع ظاهرة إلغاء التّمركز هذه جزئيًّا عن طريق الكيتون الآخر للموضع B' في هذه المركّبات، بالإضافة إلى أنّ التّداخل المكانيّ، يجب الأخذ بعين الاعتبار التّداخل الطّاقوي وتماثل مدارات كيتوني الموضعين B و B'.

بصفة عامّة، تجوال الإلكترون في ODPC يصبح ممكنًا فقط في حالات نادرة نسبيًّا عند التّداخل الجيّد لطاقة المدارات ذات التّناظرات الصّحيحة وهذا ما يفسّر سبب امتلاك قلّة من مركّبات $A_2BB'O_6$ الطّابع المعدنيّ.

1.3.I. الخواصّ المغناطيسيّة للبيروفسكيت المزدوج.

الموادّ المغناطيسيّة تتواجد في الإلكترونيك، الالكتروميكانيك والكهرباء، ولا تزال المغناطيسيّة تشهد ازدهارًا وتأخذ أهمّية تكنولوجيّة كبيرة.

تنتج المغناطيسيّة عندما تكون شحنات المادّة في حالة حركة فإنّها تنتج المغناطيسيّة. هذه الشّحنات تلعب دورا مهمًّا في وصف الخصائص الأساسيّة للموادّ [43]

2.3.I. العزم المغناطيسيّ.

ينتج العزم المغناطيسيّ الذّرّيّ عن حالات الكموميّة الذّرّيّة للإلكترونات من خلال حركتها المداريّة حول النّواة وهذا يؤدّي إلى امتلاك الإلكترون عزمين مختلفتين: العزم الحركيّ المداريّ والعزم الحركيّ السّبيني الّذي يرتبط بهما العزم المغناطيسيّ كما يلي:

- العزم المغناطيسيّ المداريّ: $\vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{\hbar}\vec{l}$.

μ_B: هو مغناطيس بوهر ويساوي $9{,}274 \times 10^{-24} A.m^2$ و $\hbar$: ثابت بلانك المختزل.

- العزم المغناطيسيّ السّبيني: $\vec{\mu}_s = -\mathrm{g}\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{S}$.

g : هو عامل لاندي Landé يأخذ القيمة 2 في حالة الإلكترون.

نقول إنّ المادّة بارامغناطيسيّة إذا كانت تحتوي على إلكترونات سبيناتها لم تقترن (معادن انتقاليّة، إلخ) (الشّكل 9.I) أي إلكتروناتها مفردة تنجذب بواسطة مجال مغناطيسيّ. وبالعكس، يُقال إنّ المادّة لها مغناطيسيّة معاكسة إذا تمّ اقتران جميع إلكتروناتها وأصبح العزم المغناطيسيّ معدوما وترجع تنفر من المجال المغناطيسيّ.

يتمّ تحديد البارامغناطيسيّة انطلاقا من خصائص الذّرّات الفردية فالتّأثير المغناطيسيّ المعاكس موجود لكن طغى عليه التّأثير السّائد للبارا مغناطيسيّة.

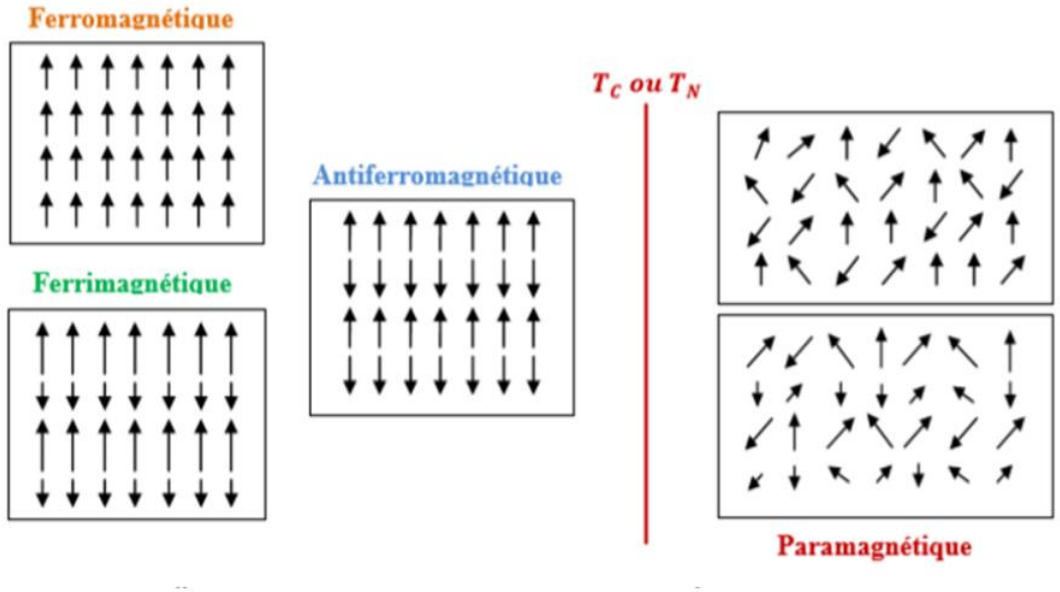
4.I.الأنواع المختلفة للمغناطيسيّة.

إنّ تحديد نوع الحالة المغناطيسيّة النّاتج من تقارن السّبين وبنية البلّورة يسمح بتميز (الشّكل 9.I) ثلاث حالات مغناطيسيّة وفقًا لاصطفاف السّبين.

1.4.I. الفيرومغناطيسيّة Ferromagnetism

في المادّة الفيرومغناطيسيّة، تترتّب جميع السّبينات بشكل متواز في الشّبكة البلّوريّة (بنفس الاتّجاه). فتكون مغنطتها قويّة عند درجة حرارة تدعى درجة حرارة كوري Curie المغناطيسيّة [44]، كما أنّ المغناطيسيّة العيانيّة النّاتجة تكون غير معدومة.

الموادّ الفيرومغناطيسيّة FM لها تمغنط تلقائيّ حتّى في غياب المجال المغناطيسيّ الخارجيّ. مثال: النّيكل وسبائكه مثل NiFe [45].



الشّكل (9.I): حالات مغناطيسيّة مختلفة: الفيرومغناطيسيّة، الفيرومغناطيسيّة المضادّة، الفيريمغناطيسيّة، والبارامغناطيسيّة.

II.2.4. الفيرومغناطيسيّة المضادّة Antiferromagnetism

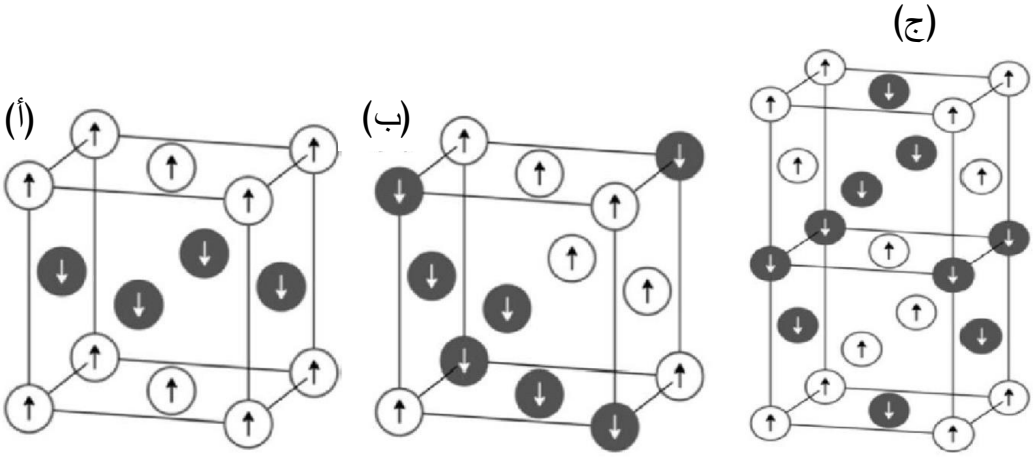
الموادّ الفيرومغناطيسيّة المضادّة يتمّ تعريفها من خلال حقيقة أنّ العزوم المغناطيسيّة مرتبة بشكل معاكس في شبكتين بلّورتين فرعيّتين كما أنّ المغنطة العيانيّة النّاتجة تكون معدومة، ونميّز الحالات التّالية:

- التّرتيب الفيرومغناطيسيّ المضادّ من النّوع A رمزه $(\mathrm{AFM}-\mathrm{A})$ النّاتج عن تشارك اقتران متواز للسّبينات داخل نفس المستوى واقتران مضاد للتّوازي بين مستويين.
- التّرتيب الفيرومغناطيسيّ المضادّ من النّوع C رمزه $(AFM-C)$ ناتج عن اقتران FM بين مستويين بينما الذّرّات مقترنة في نفس المستوى بطريقة عكسيّة (AFM).
- التّرتيب الفيرومغناطيسيّ المضادّ من النّوع G رمزه $(AFM-G)$ النّاتج عن الاقتران المضادّ للتّوازي داخل وبين المستويات.

التّوزيعات الشّائعة للفيرومغناطيسيّة المضادّة (AFM) في بيروفسكيت $A_2BB'O_6$ موضّحة في (الشّكل I.10). لاحظ باتل Battle وآخرون [46] أنّ قوّة التّفاعلات NN (أقرب جوار) تنخفض بشكل أسرع من تفاعلات NNN (الجوار الأقرب التّالي) مع زيادة في حجم وحدة الخليّة.

مثال على التّرتيب المغناطيسيّ للمركّب A_2LaRuO_6 يتغيّر من النّوع الأوّل إلى النّوع الثّالث عندما يشغل Ca الموضع A ثمّ يتمّ استبدالها بـ Ba ممّا يشير إلى إضعاف تفاعلات NN نسبيًّا مقارنة بتفاعلات NNN، هذا الأخير لا يزال مهمًّا ولا يصل إلى النّوع الثّاني، وبالمثل يمرّ التّرتيب المغناطيسيّ في A_2MnTeO_6 مباشرة من النّوع الأوّل إلى النّوع الثّاني عندما يتغيّر شاغل الموضع A من Sr إلى Ba.

لاحظ ماكوفسكي Makowskiوآخرون [47] أنّ ترتيب النّوع AFM(I) شائع في المركّبات ذات مزيج مركّب من الجذر R وعنصر 4d / 5d، بينما النّوع AFM(II) شائع إذا كان موضعا الكيتون B مشغولين بمعادن انتقاليّة (بصفة أدقّ أحد الكيتونات الّتي تشغل الموضع B تكون (Mn ، Fe ، Co ، Ni أو Cu).



الشّكل (10.I): التّوزيعات الشّائعة للفيرومغناطيسيّة المضادّة (AFM) في بيروفسكيت $A_2BB'O_6$.
: (أ) النّوع (I) ، (ب) النّوع (II) و(ج) النّوع (III) [47].

3.4.I. الفيريمغناطيسيّة Ferrimagnétisme

يتمّ توزيع السّبينات في شبكتين منحازتين في اتّجاهات متعاكسة ليس لها نفس القيمة. لها ترتيب يشبه ترتيب الفيرومغناطيسيّة المضادّة لكنّها لا تعوّض مغنطة الشّبكتين الفرعيّتين بعضهما ببعض تمامًا: فهناك مغنطة قويّة متبقّية تحت درجة حرارة نيل Néel [44]. والمغنطة العيانيّة النّاتجة تكون غير معدومة.

يمكن فصل مركّبات $A_2BB'O_6$ عن طريق FIM إلى مجموعتين لتبين تأثير التّداخل الطّاقوي للنّطاقات والتّجوال الإلكترونيّ على الخصائص المغناطيسيّة:

- مركبات المجموعة الأوّلى تظهر تداخلًا مداريًّا قويًّا لهم قيم درجة حرارة كوري عالية نسبيًّا ($T_C > 300K$). تتكوّن هذه المجموعة من العديد من مركّبات أنصاف المعدنيّة أو أنصاف المعدنيّة من النّوع $A_2BB'O_6$ (مع $B = Cr$ أو Fe و $B' = Mo$، Re أو Os) و $SrCrWO_6$.

في هذه المركّبات، تصل درجة حرارة كيري T_c إلى الحدّ الأقصى عندما يكون عامل التّسامح $t_{dp} \approx 1$ [48].

- مركّبات المجموعة الثّانية تكون قيم T_c منخفضة ($< 200K$) وهي العوازل. فهي تتكوّن بشكل كبير من أكاسيد مختلفة (مع $B = Mn$ أو Ni و $B' = Re$ أو U)، A_2FeUO_6 و $Ca_2CrB'O_6$ (مع $B' = Mo$ أو W).

يؤثّر التّبعثر الكيتونيّ للموضع B على الخصائص المغناطيسيّة لمركّبات FIM، والحالة الأكثر دراسة هي مركّب Sr_2FeMoO_6. يتسبّب هذا التّبعثر في تقليل مغنطة التّشبّع M_S للمركّب بطريقة خطّيّة نسبيًّا [49، 50].

5.I. مجالات استخدام البيروفسكايت.

البيروفسكايت لها استعمالات بنطاقٍ واسعٍ في الصّناعة الحديثة نظرًا لخصائصها الفيزيائيّة والكيميائيّة المختلفة مثل: السّماحيّة العازلة القويّة، ومعاملات البيزوكهربائيّة العالية [51، 52]، الفيرومغناطيسيّة [53،54]، أنصاف النّاقلية [55]، النّشاط التّحفيزيّ [56] والكهرباء الحراريّة [57]. من بين هذه التّطبيقات التّكنولوجيّة العديدة: موجّهات الموجات الضّوئيّة، ذاكرات الوصول الانتقائيّ الدّيناميكيّ، وتشغيل الموادّ البيزوكهربائيّة، تستخدم كعازل كهربائيّ لتصنيع المكثّفات متعدّدة الطّبقات، والثّرمستورات، محوّلات الطّاقة، مكثّف مدمج في تقنيّة $CMOS$ (أشباه الموصّلات ذات الأكاسيد المعدنيّة المُتتامّة) لربح السّعات في الهواتف المحمولة ،الأنظمة الدّقيقة الرّنانة للماسحات الضّوئيّة، التّجاوب الصّوتي للاتّصالات، أجهزة الاستشعار بالأشعّة تحت الحمراء للكاميرات اللّيليّة، ذاكرات التّخزين غير المتلاشية، وتستعمل أيضًا في أجهزة الميكروويف، مقاييس الضّغط. كما تُستخدم في خلايا الوقود الصّلب، الإلكتروليتات الصّلبة، المشغّلات، الأجهزة الكهروميكانيكيّة، المحوّلات، الكهروضّوئيّة، الموجّهات الموجيّة، تردّدات اللّيزر وخلايا الذّاكرة عالية السّعة [58، 59]، مستشعرات الأكسجين ذات درجات الحرارة العالية والمكثّفات عالية الجهد [60، 61].

6.I. المراجع

[1] Souza, Eduardo Caetano Camilo de, and Reginaldo Muccillo. "Properties and applications of perovskite proton conductors." Mater. Res13 (2010) : 385-394.

[2] Mitchell, R. H. "Perovskites: Modern and Ancient ». Almaz Press Inc." *Ontario, Canada* (2002).

[3] Aydi, A." E*laboration et Caractérisation Diélectrique de Céramiques Ferroélectriques et/ou Relaxeur de Formule $MSnO_3$-$NaNbO_3$ (M= Ba, Ca)».* Thèse de doctorat, Univ. Bordeaux 1 (2005).

[4] Frazer, B. C., H. R. Danner, and R. Pepinsky. "Single-crystal neutron analysis of tetragonal BaTi O 3." Phys. Rev.100.2 (1955) : 745

[5] Shirane, G., H. Danner, and R. Pepinsky. "Neutron diffraction study of orthorhombic BaTi O 3." Phys. Rev. 105.3 (1957) : 856.

[6] Kay, H. F. "Preparation and properties of crystals of barium titanate, BaTiO3." Acta Crystallogr.1.5 (1948) : 229-237

[7] Evans Jr, Howard T., and Robinson D. Burbank. "The crystal structure of hexagonal barium titanate." J. Chem. Phys. 16.6 (1948) : 634-634

[8] Shimazu, Masaji, Masayuki Tsukioka, and Akihiko Nukui. "Flux growth of bulky hexagonal BaTiO3 single crystal." *Mineral. J.*10.3 (1980) : 143-147.

[9] Benbella Djelti ; "Modélisation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites type A2MnXO6", thèse de doctorat, Univ. Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (2019).

[10] Goldschmidt, V. M. Geochemistry. Oxford, Oxford Univ. Press (1958)

[11] Martin, R. M. "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods". Cambridge Univ. Press, 1993.

[12] Mitchell, R. H." Perovskites: Modern and Ancient. Thunder Bay", Almaz Press. (2000).

[13] Marezio, M., J. P. Remeika, and P. D. Dernier. "The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites." Acta Crystallogr.26.12 (1970) : 2008-2022

[14] Coppens, P. T., and M. Eibschütz. "Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite." Acta Crystallogr.19.4 (1965) : 524-531

[15] Landolt-Bornstein," Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds "Part A. Springer Verlag (1970).

[16] Parkin, Mats Johnsson; Peter Lemmens. "Handbook of magnetism and advanced magnetic materials «. John Wiley & Sons... (2007).

[17] "di_gold.html." CCP14: Mirror of PKI - Structure Chemistry - Perovskites. Accessed 16 2012. http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru_chem/perov/di_gold.html.

[18] Pauling, L. "The Nature of the Chemical Bond". Cornell Univ. Press)1967(: 267

[19] Thomas, R. Shrout, Arvind, H. “Prepation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors”. Am. Ceram. Soc. Bull, 66 (1987) : 704-711.

[20] Thomas, NOEL W. "Crystal structure–physical property relationships in perovskites." Acta Crystallogr. B : Struct. Sci. 45.4 (1989) : 337-344

[21] Hutton, J., R. J. Nelmes, and H. J. Scheel. "Extinction corrections for a highly perfect crystal (SrTiO3)." Acta Crystallogr. A : Found. Crystallogr.37.6 (1981) : 916-920.

[22] Glazer, A. M. "The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites." Acta Crystallogr. B 28 (1972) : 3384-3392.

[23] Howard, Christopher J., and Harold T. Stokes. "Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites." Acta Crystallogr. Sect. B : Struct. Sci. 54.6 (1998) : 782-789.

[24] Lufaso, Michael W., and Patrick M. Woodward. "Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS." Acta Crystallogr. Sect. B : Struct. Sci. 57.6 (2001) : 725-738.

[25] Howard, Christopher J., and Harold T. Stokes. "Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites." Acta Crystallogr. Sect. B : Struct. Sci 54.6 (1998) : 782-789.

[26] Ward, Roland, and John Longo. "Magnetic Phases of the Perovskite type." J. Am. Chem. Soc. 82.22 (1960) : 5958-5958.

[27] Miller,S. C, . Love, W. F, "Tables of Irreducible Representations of Space Groups and co-representations of Magnetic Space Groups", Pruett Publ., Boulder, CO. (1967).

[28] Lavat, Araceli E., and Enrique J. Baran. "IR-spectroscopic characterization of A2BB′ O6 perovskites." Vib. Spectrosc. 32.2 (2003) : 167-174.

[29] Goldschmidt, V. M. "Die Gesetze der Krystallochemie." Naturwissenschaften, 14. 21 (1926) : 477-485.

[30] Feng, Hai L., et al. "Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of double perovskites SrLaNiOsO6 and BaLaNiOsO6." Solid State Commun.243 (2016) : 49-54.

[31] Pauling, L. " The chemical bond", Ithaca, NY: Cornell Univ. Press,152 (1967).

[32] Choy, Jin-Ho, Seung-Tae Hong, and Kyoung-Shin Choi. "Crystal structure, magnetism and phase transformation in perovskites A 2 CrNbO 6 (A= Ca, Sr, Ba)." J. Chem. Soc., Faraday Trans92.6 (1996) : 1051-1059.

[33] Choy, Jin-Ho, et al. "Competition of covalency between CrIII-O and TaV-O bonds in the perovskites Ca2CrTaO6 and Sr2CrTaO6." J. Solid State Chem111.2 (1994) : 370-379.

[34] Munoz, A., et al. "Crystal and magnetic structure of the complex oxides Sr2MnMoO6, Sr2MnWO6and Ca2MnWO6: a neutron diffraction study." J. Phys. Condens. Matter 14.38 (2002): 8817.

[35] Woodward, Patrick M. "Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations." Acta Crystallogr. Sect. B : Struct. Sci. 53.1 (1997) : 32-43.

[36] Wiebe, C. R., et al. "Frustration-driven spin freezing in the S= 1 2 fcc perovskite Sr 2 MgReO 6." Phys. Rev. B 68.13 (2003) : 134410.

[37] Gateshki, M., J. M. Igartua, and A. Faik. "Crystal structure and phase transitions of Sr2CdWO6." J. Solid State Chem.180.8 (2007) : 2248-2255.

[38] Lufaso, Michael W., et al. "Structural studies of Sr2GaSbO6, Sr2NiMoO6, and Sr2FeNbO6 using pressure and temperature»." J. Phys. Condens. Matter18.39 (2006) : 8761.

[39] Lufaso, Michael W., et al. "Compression mechanisms of symmetric and Jahn–Teller distorted octahedra in double perovskites: A2CuWO6 (A= Sr, Ba), Sr2CoMoO6, and La2LiRuO6." *J. Solid State Chem.* 179.11 (2006) : 3556-3561.

[40] Paier, Joachim, et al. "Screened hybrid density functionals applied to solids." J. Chem. Phys. 124.15 (2006) : 154709

[41] Aulbur, Wilfried G., Martin Städele, and Andreas Görling. "Exact-exchange-based quasiparticle calculations." Phys. Rev. B 62.11 (2000) : 7121.

[42] Faleev, Sergey V., Mark Van Schilfgaarde, and Takao Kotani. "All-electron self-consistent GW approximation: Application to Si, MnO, and NiO." Phys. Rev. Lett. 93.12 (2004) : 126406.

[43] Gerl, M., and J.-P. Issi. "Traité des Matériaux", Phys. Matér. Presses Polytech. Univ. Romandes,8 (1997).

[44] Kittel, C. "Physique de l'état solide". Dunod.5 (1983).

[45] Djohar, Chenine. "Étude ab initio des propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites". Thèse de doctorat, Univ. Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, (2019).

[46] Battle, P. D., and C. W. Jones. "The crystal and magnetic structures of Sr2LuRuO6, Ba2YRuO6, and Ba2LuRuO6." J. Solid State Chem. 78.1 (1989) : 108-116.

[47] Makowski, Sophia J., et al. "Coupled spin ordering in the Ln2LiRuO6 double perovskites." Chem. Mater. 21.2 (2009) : 264-272.

[48]] Philipp, J. B., et al. "Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A 2 CrWO 6 (A= Sr, Ba, and Ca)." Phys. Rev. B 68.14 (2003) : 144431.

[49] Karppinen, M., and H. Yamauchi. "Frontiers in Magnetic Materials." Springer (2005): 153–184.

[50] Balcells, L., J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez, and J. Fontcuberta. "Magnetic and Structural Properties of Perovskites." Appl. Phys. Lett. 78 (2001) :781

[51] Zhang, Shujun, et al. "Dielectric and piezoelectric properties of niobium-modified BiInO3–PbTiO3 perovskite ceramics with high Curie temperatures." J. Mater. Res.20.8 (2005) : 2067-2071.

[52] Eitel, Richard E., et al. "New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on Bi (Me) O3–PbTiO3 ceramics." Jpn. J. Appl. Phys. 40.10R (2001) : 5999.

[53] Bednorz, J. G., and K. A. Müller. "Sr 1– x Ca x Ti O 3: an XY quantum ferroelectric with transition to randomness." Phys. Rev. Lett. 52.25 (1984) : 2289.

[54] Samantaray, C. B., H. Sim, and H. Hwang. "Electronic structure and optical properties of barium strontium titanate (BaxSr1– xTiO3) using first-principles method." Phys. B : Condens. Matter 351.1-2 (2004) : 158-162.

[55] Frederikse, H. P. R., W. R. Thurber, and W. R. Hosler. "Electronic transport in strontium titanate." Phys. Rev. 134.2A (1964) : A442

[56]] Koonce, C. S., et al. "Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTi O 3." Phys. Rev. 163.2 (1967) : 380-386

[57] Henrich, Victor E. "The surfaces of metal oxides." Rep. Prog. Phys. 48.11 (1985) : 1481.

[58] Henrich, V. E., and P. A. Cox. “The Surface Science of Metal Oxides”. Cambridge Univ. Press, (1994).

[59] Auciello, Orlando, James F. Scott, and Ramamoorthy Ramesh. "The physics of ferroelectric memories." Phys. today 51.7 (1998) : 22-27.

[60] Liu, Suwen, et al. "Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO3 nanopowders." J. alloy. Compd. 457.1-2 (2008) : L12-L14.

[61] Mete, E., R. Shaltaf, and Ş. Ellialtıoğlu. "Electronic and structural properties of a 4-d perovskite: cubic phase of SrZrO 3." Phys. Rev. B 68.3 (2003) : 035119.

الفصل الثّاني

نظرية داليّة الكثافة
DFT
وطريقة الأمواج
المتزايدة خطيّامع
الكمون الكامل
FP-LAPW

نظريّة داليّة الكثّافة (DFT) وطريقة (FP-LAPW).

1.II. نظريّة داليّة الكثّافة (DFT) .

1.1.II. مقدمة.

فيزياء الموادّ المكثّفة وعلم الموادّ معنيّان بشكل أساسي بفهم واستغلال خصائص التّأثيرات بين الإلكترونات والأنوية الذّرّيّة، وأصبح هذا الأمر معروفا أكثر مع تطوّر ميكانيك الكم وأصبح من السّهل دراسة جميع خصائص الموادّ تقريبا من خلال استحداث أدوات حسابيّة مكنت من حلّ مشكلة ميكانيك الكم، غير أنّ الإلكترونات و الأنوية المشكلة للموادّ تكّون نظامًا متعدد الأجسام شديد التّفاعل ممّا أدّي إلى تعقيدات صعبة عند محاولة حلّ معادلة شرودينغر Schrödinger ؛ للتّعامل مع هذه التّعقيدات اقترح ديراك (في عام 1929) اعتماد أساليب تقريبيّة تكون ذات دقّة مقبولة . في حقيقة الأمر ساهمت أفكار ديراك فعليّا في تطوير نظريّة داليّة الكثافة (DFT).

لوصف وتعريف مادّة نحتاج إلى معرفة خصائصها (الإلكترونيّة، البنيويّة، الضّوئيّة ،... إلخ) أي معرفة التّفاعلات بين الإلكترونات والأيونات الّتي تتكوّن منها.

تطبيق الميكانيك الكلاسيكيّ أظهر محدوديّته وعدم كفايته وأصبح واضحًا للعلماء ضرورة اللجوء إلى تطبيق ميكانيك الكم والّذي يعتبر حجر الأساس لحلّ معادلة شرودينغر.

2.1.II. معادلة شرودينغر

يتكوّن الجسم البلّوريّ من مجموعة كبيرة من الأنوية والإلكترونات تتفاعل فيما بينها، ولوصف كلّ هذه التّفاعلات اقترح الفيزيائيّ النّمساويّ شرودينغر في عام 1926 نموذجا لها من خلال معادلة شكلها كالتّالي:

$$H\,\Psi = E\Psi \qquad (1.\text{II})$$

حيث E : هي الطّاقة الكلّيّة للنّظام.

$\Psi(\vec{r}, \overrightarrow{R})$: هي دالّة الموجة.

H : هو الهاميلتونيان Hamiltonien لهذا النّظام.

إذا كان النّظام يحتوي على N نواة و n الكترون. فالهاميلتونيان يكتب بالشّكل:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k\, e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ik}} + \frac{1}{2}\sum_i^n \sum_{i\neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_k^N \frac{1}{M_k}\nabla_k^2 + \frac{1}{2}\sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{kl}} \quad (2.\text{II})$$

حيث m : كتلة الإلكترون.

$r_{i,j}$: المسافة بين الإلكترون i والإلكترون j .

M_k: كتلة النّواة.

$R_{k,l}$: المسافة بين نواة ونواة أخرى.

Z_k و Z_l : الأعداد الذّرّيّة للنّواة k والنّواة l .

يمكن كتابة الهاميلتونيان H بالعبّارة:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad (3.\text{II})$$

حيث T_e : الطّاقة الحركيّة للإلكترونات.

T_N : الطّاقة الحركيّة للأنويّة.

V_{ee} : طاقة التّفاعل بين إلكترون وإلكترون آخر.

V_{eN}: طاقة التّفاعل بين النّواة والإلكترون.

V_{NN} : طاقة التّفاعل بين نواة ونواة أخرى.

تحتوي معادلة شرودينغر (1.II) على $3\ (Z + 1)\ N$ متغير. حيث N هو عدد الذّرّات في البلّورة. فلكلّ حجم قدره 1cm^3 من مادّة صلبة بلورية فهو يحتوي على ما يقارب من $5{,}0 \times 10^{22}$ ذرّة.

لما يكوّن $Z = 14$ فإنّ عدد المتغيّرات سيكون مساويًا لـ $10^{24} \approx 2{,}0 \times 10^{24}$ ،[1]

لإيجاد حلّ لمعادلة شرودينغر لنّظام من الجسيمات المتفاعلة، يجب العمل بتقريبات تسهّل الوصول إلى الغاية المنشودة.

3.1.II. تقريب بورن – أوبنهايمر Born- Oppenheimer

تعتمد طريقة Born-Oppenheimer [2] على حقيقة أنّ كتلة الإلكترونات أقلّ بكثير من كتلة الأنوية ونتيجة لذلك فالإلكترونات تتحرّك بسرعة أكبر من الأنوية. بمعنىً آخر، يمكن إهمال حركة الأنويّة الّتي تنزاح بمسافات صغيرة مقارنة بتلك الّتي تقطعها الإلكترونات، وهذا ما مكّن من حذف المصطلح T_N، واعتبار V_{NN} ثابت. فنضع:

$$H^e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \qquad (4.II)$$

حيث الوحدات المستخدمة هي الوحدات الذّرّيّة؛ فوحدة الطّول هي بوهر $1Bohr = 0.5292\ \text{Au}$، $m_e = 1 = 1{,}660 \times 10^{-27}\ \text{kg}$، $e = 1$، $\hbar = 1$ و $4\pi\varepsilon_0 = 1$.

إذن

$$H^e = \frac{-1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2}\sum_i^n \sum_{i\neq k}^n \frac{1}{r_{ij}} \qquad (5.II)$$

هذا يقلّل من تعقيد المشكلة لكنّ حلّ المعادلة (1.II) لا يزال صعبًا، ويستوجب عمل تقديرات تقريبيّة إضافيّة لحلّ هذه الإشكاليّة.

4.1.II. تقريب هارتري-فوك Hartree – Fock

يرتكز هذا التّقريب على فرضية أنّ كلّ إلكترون يتحرّك بشكل مستقل في حقل متوسط ناتج عن الإلكترونات والأنوية الأخرى، وهكذا تمّ اختزال مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون واحد.

يمكن كتابة الهاميلتونيان كمجموع من هاملتونيات يصف كلّ واحد منهم سلوك إلكترون واحد:

$$H = \sum_i H_i \qquad (6.II)$$

و

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2}\Delta_i + u_i(\vec{r}_i) + \mu_i(\vec{r}_i) \qquad (7.\text{II})$$

بحيث:

$$u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{\left|\vec{r}_i - \overrightarrow{R_i^0}\right|} \qquad (8.\text{II})$$

الطّاقة الكامنة للإلكترون i في مجالات كلّ الأنوية k.

$$\mu_i(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\sum_j \frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} \qquad (9.\text{II})$$

الطّاقة الكامنة للإلكترون i في مجالات كلّ الإلكترونات j.

وهذا ما يدعى بكمون هارتري Hartree الفعّال.

الكمون الفعّال عبارة عن مجموع المساهمتين:

$$V_{\ eff} = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \qquad (10.\text{II})$$

بإدخال الكمون الفعّال في معادلة شرودينغر. نجد:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{\ eff}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\,\Psi_i(\vec{r}) \qquad (11.\text{II})$$

دالّة الموجة في النّظام الإلكترونيّ لها شكل جداء للدّالّة الموجيّة للإلكترونات، وطاقة هذا النّظام تساوي مجموع طاقات جميع الإلكترونات.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots\dots\dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \times \Psi_2(\vec{r}_2) \times \Psi_3(\vec{r}_3) \times \dots\dots\dots \Psi_N(\vec{r}_N) \qquad (11.\text{II})$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \cdots\dots\dots + E_N \qquad (12.\text{II})$$

المعادلة(12.II) هي بالفعل حلّ للمعادلة (11.II) ولكنّها لا تحترم مبدأ باولي، لذا تمّ تقديم تقريب "Hartree-Fock" [3، 4] لمراعاة سبين الإلكترونات في حلّ معادلة شرودينغر. الفرق بين طاقة النّظام الإلكترونيّ المتعدد الحقيقي والطّاقة الّتي تمّ الحصول عليها عند استعمال تقريب هارتري هي الطّاقة الّتي تمثّل باقي التّفاعلات الإلكترونيّة، وأحد هذه التّفاعلات المفقودة في نموذج هارتري هي طاقة التّبادل والارتباط.

التّبادل في أصله كمّي بحت ويعبّر عن عدم تماثل دالّة الموجة عند تبادل إحداثيّات أيّ إلكترونيّن ممّا يؤّدي إلى وصف نظام N جسيم (إلكترونات) من خلال المساواة:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a \dots \dots \dots \vec{r}_N) \quad (13.II)$$

Ψ يجب أنّ يكون غير متماثل فيكتب في شكل محدد سلاتر.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (14.II)$$

5.1.II. نظريّة دالّية الكثّافة (DFT)

المفهوم الأساسيّ لدالّية الكثافة هو إمكانيّة التّعبير عن طاقة النّظام الإلكترونيّ بدلالة كثافة إلكتروناته، وهي فكرة قديمة ترجع إلى عمل كلٍّ من توماس [5] وفيرمي [6]. يعد استخدام كثافة الإلكترون كمتغيّر أساسي لوصف خصائص النّظام نهجا مّتبعا في الطرق القديمة عند وصف التّركيب الإلكترونيّ للمادّة، وتمّ إثباته فعليًّا من خلال النّظريّتين المعروفتين باسم كوهن- هوهنبارغ Hohenberg و Kohn [7].

1.5.1.II. تقريب توماس فيرمي Thomas-Fermi.

تَعتبر نظريّة دالّية الكثافة أنّ طاقة نظام من الإلكترونات المتفاعلة في كمون يعتمد على توزيع كثافة إلكتروناته $\rho(\vec{r})$ ،هذه الفكرة تعتبر روحا وأساسا لطريقة توماس- فيرمي.

تَعتبر نظريّة توماس فيرمي نظامًا من الإلكترونات المتفاعلة في حقل كولوم $V_e(\vec{r})$ ناتج عن كلّ الأنويّة الثّابتة.

تتكوّن الطّاقة الكلّيّة للنّظام من:

- الطّاقة الحركيّة للإلكترونات.
- تفاعل كولوم.
- تفاعلها مع الأنوية.
- طاقة التّبادل والارتباط.

لتبسيط كتابة الطّاقة الكلّيّة، قامت النّظريّة بعمل تقريب جذري للغاية فهي تمثّل الطّاقة الحركيّة للإلكترونات بالطّاقة الحركيّة لغاز إلكترونيّ منتظم.

نحن نعلم أنّ الطّاقة الحركيّة لكلّ وحدة حجم من الغاز تعتمد فقط على كثافة الإلكترونات ρ المعطاة على النّحو التّالي:

$$E_c = 3(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2\rho^{3/5}/10m \qquad (15.\text{II})$$

2.5.1.II. نظريّات هوهنبارغ - كوهن Hohenberg – Kohn.

بدأ تطوير نظريّة دالّية الكثافة ما بين عامي 1964 و1965 مع منشورات هوهنبارغ وكوهن [7] (1964). النّظريتّان هما كالتّالي:

نظريّة 01:

الطّاقة الكلّيّة للحالة الأساسية E هي دّالّية وحيّدة من كثافة الجسيمات $\rho(\vec{r})$ من أجل كمون خارجي $V_{ext}(\vec{r})$ معطى.

دلالة هذه النّظريّة هو أنّ معرفة كثافة الإلكترونات لوحدها تكفي لتحديد جميع دوال الموجة.

وفقًا لذلك، يتمّ تمثيل الطّاقة الكلّيّة E لنظام من إلكترونات متفاعلة في جهد خارجي كدالّية لكثافة إلكترون الحالة الأرضيّة ρ_0 ، على النّحو التّالي:

$$E = \langle\varphi|H|\varphi\rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}).\rho(\vec{r})\,dr \qquad (16.\text{II})$$

$$F[\rho] = \langle\varphi|T + U|\varphi\rangle \qquad (17.\text{II})$$

T و U هما على التّوالي الطّاقة الحركيّة والتّفاعلات بين الجسيمات الّتي لا تتعلّق بالجهد الخارجيّ.

عند استخدام تقريب Hartree، نتحصّل على:

$$F[\rho] = \int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\,dr\,dr' + G[\rho] \qquad (18.\text{II})$$

$G[\rho]$: يمثّل الطّاقة الحركيّة بالإضافة إلى الفرق بين طاقة التّفاعل الحقيقيّة وتلك المعطاة بحدّ تفاعل Hartree. دالّية الكثافة للإلكترونات $F[\rho]$ و $G[\rho]$ صالحتين مهما كان شكل الجهد الخارجيّ وعدد الإلكترونات.

نظريّة 02:

دالّية الطّاقة الكلّيّة لأيّ نظام متعدد الجسيمات له حدّ أدنى يتوافق مع الحالة الأرضيّة، فكثافة جسيمات الحالة الأرضيّة تتحقّق.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \qquad (19.\text{II})$$

أظهر Hohenberg و Kohn أنّ الكثافة الحقيقيّة للحالة الأرضيةّ هي الّتي تقلّل من الطّاقة $E[\rho]$ وجميع الخصائص الأخرى تعمل أيضًا بهذه الكثافة.

يتمّ تحديد طاقة الحالة الأرضيّة لنظام إلكترونيّ في كمونات خارجية بواسطة طريقة التبايّن.

3.5.1.II. معادلات كوهن-شام Kohn- Sham

تَهدف هذه المعادلات إلى إيجاد دوال الموجة الإلكترونيّة Ψ_i الّتي تقلّل الطّاقة الكلّيّة، ويتمّ إيجاد دوال الموجة من معادلة مماثلة لمعادلة شرودينغر بطريقة متسقة ذاتيًا.

المعادلة معطاة من [8].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\,\Psi_i(\vec{r}) \qquad (20.\text{II})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: دالّة الموجة للإلكترون i .

$V_{ion}(\vec{r})$: يمثّل الكمون الأيونيّ.

$V_H(\vec{r})$: يمثّل حدّ Hartree الّذي أعطاه بالعبارة:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \qquad (21.\text{II})$$

يتمّ الحصول على كمون الارتباط والتّبادل من اشتقاق طاقة الارتباط والتّبادل E_{XC} بالنّسبة للكثافة:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \qquad (22.\text{II})$$

لذلك يمكن كتابة معادلات Kohn- Sham بالشّكل:

$$H\,\Psi_i(\vec{r}) = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right\}\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\,\Psi_i(\vec{r}) \qquad (23.II)$$

حيث يخضع كلّ إلكترون لتأثير الكمون الفعّال النّاتج عن كلّ الأنوية والإلكترونات الأخرى، يتمّ إعطاء هذا الكمون من خلال:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\rho\left(\vec{r}_j\right)d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \qquad (24.II)$$

يتمّ وصف مدارات K-S بالتعبيّر التّالي:

$$\Psi_i(\vec{k},\vec{r}) = \sum_j C_{ij}\emptyset_j\left(\vec{k},\vec{r}\right) \qquad (25.II)$$

$\emptyset_j(\vec{k},\vec{r})$: تمثّل دوالّ القاعدة.

C_{ij} : معاملات النّشر.

تُمكّن حلّول معادلات K-S من تحديد المعاملات C_{ij} للمدارات المشغولة الّتي تقلّل الطّاقة الكلّيّة. إذا تمّ إعطاء دوال القاعدة فإنّ مصفوفة هاميلتونيان H والتّداخل S تبدأ في النّشوء، ويتمّ تعريف المعادلة القطريّة على النّحو التّالي:

$$(H - \emptyset\varepsilon_i.S)C_i = 0 \qquad (26.II)$$

لحدّ السّاعة، تعد نظريّة دالّية الكثافة DFT طريقة دقيقة، وحتّى تصبح معادلاتDFT وKohn- Sham قابلة للاستخدام عمليًّا فإنّنا نحتاج للتّعريج على تقريبات تمكننا من الخروج بصيغة لـ $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$.

4.5.1.II. تقريب الكثّافة المحلّيّة (LDA).

تعتبر الكثافة المحلّيّة (LDA) أبسط تقريب لطّاقة التّبادل-الارتباط E_{XC} ، ففكرة LDA تتمثّل في استبدال كثافة الإلكترونات في نظام حقيقيّ بكثافة غاز الإلكترونات المتجانس. بمعنًى آخر، نفرض أنّه في منطقة مكانيّة صغيرة تكون كثافة توزيع شحنة غاز غير متجانس مماثلة لكثافة توزيع شحنة غاز متجانس.

$$\varepsilon_{xc} = \int \varepsilon_{xc}\left(\rho(\vec{r})\right).\rho(\vec{r}).d\vec{r} \qquad (27.\text{II})$$

ε_{xc}: هي طاقة التّبادل-الارتباط لجُسيم من غاز إلكترونات متجانس.

- **الطريقة $X\alpha$.**

تمّت صياغة هذا التّقريب المسمّى بطريقة $X\alpha$ بواسطة سلاتر [9] في عام 1951 ففي هذه الطريقة يتمّ إعطاء طاقة التّبادل من خلال:

$$E_{X\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}.\alpha.\left(\frac{3}{4\pi}\right).\int \rho^{\frac{3}{4}}(r).d\vec{r} \qquad (28.\text{II})$$

تعطى طاقة التّبادل $E_{X\alpha}$ كدالّة لكثافة الإلكترون ρ تحتوي على معامل α قابل للتّعديل وتمّ تحسينه تجريبيًّا لكلّ ذرة [10] وقيمته ما بين 0,7 و 0,8 لمعظم الذّرّات.

يكون المعامل α للغاز المتجانس مساويةً بالضبط للقيمة 3/2 [11].

استطاع سلاتر Slater عند استخدامه لطريقة $X\alpha$ من التّعبير عن الجهد بدالّة تتناسب مع 1/3 من كثافة الإلكترون $\rho(\vec{r})$ (المعروفة باسم Kohn-Sham-Gaspar [11])، تُعطى من خلال:

$$V_X(\vec{r}) = -\frac{3}{2}.6.\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\rho(\vec{r})\right]^{1/3} \qquad (29.\text{II})$$

- **تقريب سبرلي - الدر Ceperley- Alder**

في هذا التّقريب، الطّاقة $\varepsilon_{XC}(\vec{r})$ تعتبر طاقة ديراك:

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -C_X\rho(\vec{r})^{1/3} \qquad (30.\text{II})$$

مع

$$C_X = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \qquad (31.\text{II})$$

$$V_X = -\frac{C_X}{3}\rho^{-2/3} \qquad (32.\text{II})$$

طاقة التّرابط $\varepsilon_C(\vec{r})$ حُسبت من طرف بيرديو و زونجر Perdew و Zunger [12] باستخدامهما لحساب مونت كارلو. لذلك نضع:

$$r_S = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \qquad (33.\text{II})$$

r_S : هو معامل الفصل ما بين الإلكترونات.

من اجل $r_S < 1$:

$$V_C = (0{,}03)Ln\,(r_S) - 0{,}0583 + 0{,}0012.r_S.ln(r_S) - 0{,}084r_S$$

من اجل: $r_S \geq 1$

$$V_C = -0{,}1423\frac{\left(1 + 1{,}2284\sqrt{r_S} + 0{,}4445r_S\right)}{\left(1 + 1{,}0529\sqrt{r_S} + 0{,}3334\right)^2}$$

- **تقريب هيدين - لوندكفيست Hedin – Lunqdvist**

لتحديد شروط التبادل والارتباط بشكل منفصل في تقريب H-L [13] فإنّ حدّ التّبادل يعطى من خلال:

$$\varepsilon_X = -\frac{3e^2}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_S} \qquad (34.\text{II})$$

حيث r_S : هو معامل غاز الإلكترون الّذي يحقّق الشّرط التّالي:

$$-\frac{3\pi}{4}(r_S\,\alpha_B)^3 = \frac{1}{\rho} \qquad (35.\text{II})$$

حدّ كمون التّبادل يكتب بالعبّارة التّالية.

$$V_X(r_S) = \varepsilon_X(r_S) - \frac{r_S}{3}.\frac{d\varepsilon_X(r_S)}{dr} = \frac{4}{3}\varepsilon_X(r_S) \qquad (36.\text{II})$$

يتمّ التّعبير عن طاقة ارتباط Hedin-Lunqdvist على النّحو التّالي:

$$\varepsilon_C(r_S) = -\frac{Ce^2}{2}\left[(1+X^3)\log(1+1/X) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3}\right] \qquad (37.\text{II})$$

$X = \frac{r_S}{A}$ و $C = 0{,}045$ ، $A = 21$

كمون الارتباط يعطى من خلال:

$$V_C(r_S) = \varepsilon_C(r_S) - \frac{r_S}{3}.\frac{d\varepsilon_X(r_S)}{dr} = -\frac{Ce^2}{2}\log(1+1/X) \qquad (38.\text{II})$$

5.5.1.II. تقريب التّدرّج المعمّم (GGA)

يتبلور تقريب التّدرّج المعمّم في أنّ طاقة التّبادل- الارتباط E_{xc} هي دالّة لكثافة الإلكترون وتدرّجها:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}).\nabla\rho(\vec{r})]\,.\,d^3\vec{r} \qquad (39.\text{II})$$

$\nabla\rho(\vec{r})$: يعبّر عن التّدرّج لكثافة الإلكترون.

أظهرت أعمال Perdew ومعاونيه [14] والّتي تمّ تطبيقها على عدّة أنظمة نتائج واعدة. على سبيل المثال بالنّسبة للحديد، أظهرت LDA أنّ fcc-Fe غير المغناطيسيّ كان له طاقة إجماليّة أقل من تلك الموجودة في bcc-Fe الفيرومغناطيسي بشكل تجريبيّ، ولاحظوا أنّ bcc-Fe لديه أدنى حالة أرضية والّتي تمّ تأكيدها بواسطة الحسابات الأولية ab-initio باستخدام GGA.

- **تقريب GGA مع استقطاب السّبين.**

في الأنظمة المغناطيسيّة كثافة الإلكترون تتعلّق باستقطاب السبين: $\rho\uparrow$ والّذي يختلف عن $\rho\downarrow$. تعطى طاقة التّبادل-الارتباط بواسطة العبارات التّالية اعتمادًا على ما إذا كانت تصحيحات التّدرّج مقدمة أم لا [16، 17، 18]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow(\vec{r}),\rho\downarrow(\vec{r})] = \int f[((\rho\uparrow(\vec{r}),\rho\downarrow(\vec{r})).(\nabla\rho\uparrow(\vec{r}),\nabla\rho\downarrow(\vec{r}))]\,.\,d^3\vec{r} \qquad (40.\text{II})$$

يرمز $\rho\uparrow$ و $\rho\downarrow$ للكثافات الإلكترونيّة لأغلبيّة وأقليّة السّبين على التّوالي.

- **تقريب GGA مع تصحيح هوبارد Hubbard.**

على الرّغم من النّجاحات العديدة الّتي حقّقتها GGA مع استقطاب السبين إلّا أنّها لم تستطع التّنبُّؤ بخصائص الحالات المثارة، لأنّها تقلّل من قيمة الفجوة الطّاقوية لأنصاف النّواقل والعوازل.

بالنّسبة لأنظمة ذات مدارات d أو f (مجمعة بشدّة) فإنّ تنافر كولوم الفعّال يكون قويًّا أمام العرض الطّاقوي بين مواقع الإلكترونات المحلّيّة [16] والّذي يمثّله U (حد هوبارد Hubbard) فنأخذ بعين الاعتبار الارتباط ما بين الذّرّات.

لذلك استعمل تقريب جديد لإدخال تأثيرات كولوم القوية الّتي تحدث بين المواقع وتظهر بين إلكترونات d باسم طريقة DFT + U الّتي تجمع بين طريقة DFT (GGA مع استقطاب السّبين) مع هاميلتونيان هوبارد $H_{Hubbard}$ [19،20].

فدوداريف وآخرون [21] اقترحوا نسخة بسيطة من DFT + U بناءً على نموذج هاميلتونيان لها الشّكل:

$$H_{Hubbard} = \frac{U}{2}\sum_{m,m',\sigma} n_{m,\sigma}n_{m',-\sigma} + \frac{(U+J)}{2}\sum_{m\neq m',\sigma} n_{m,\sigma}n_{m',\sigma} \quad (41.\text{II})$$

$n_{m,\sigma}$: يمثّل العامل الّذي يعطي عدد الإلكترونات الّتي تشغل مدارًا له عدد الكم المغناطيسيّ m والسّبين σ في موضع معيّن.

U : معامل هوبارد Hubbard المتوسّط الكروي، والّذي يصف قيمة الطّاقة عند وضع إلكترون إضافيّ في موقع معيّن.

$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$: طاقة التّبادل المفحوصة.

يعتمد U على الامتداد المكانيّ لدالّة الموجة والغربلة، وهو تقريب لمعامل تبادل ستونر Stoner.

المعاملات U وJ تُميّز تنافر كولوم بين المواضع.

يحتوي هاميلتونيان موت-هوبارد Mott-Hubbard على مساهمات الطّاقة الّتي حُسبت بواسطة دالّية الكثافة DFT، بعد طرح الحدود المحسوبة مرّتين للطّاقة المعطاة بطريقة DFT

الكلاسيكيّة تمّ الحصول على دالّية الطّاقة DFT+U باستقطاب السّبين لدوداريف Dudarev وآخرون. [20،21]:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2}\sum_{m,\sigma}\left(n_{m,\sigma} - n^2_{m',\sigma}\right) \qquad (42.II)$$

تتمثّل مشكلة طريقة DFT+U في تحديد قيّم U للتّفاعل بين إلكترون-إلكترون ما بين المواضع وتفاعل التّبادل J المستخدم في الحساب.

قيمة U المستخدمة يتمّ الحصول عليها من حسابات إضافيّة تسمّى "حسابات LSDA القسريّة "[22] أو من النّتائج التّجريبيّة.

1.6.II. الحساب الذّاتي المتّسق Self-consistency.

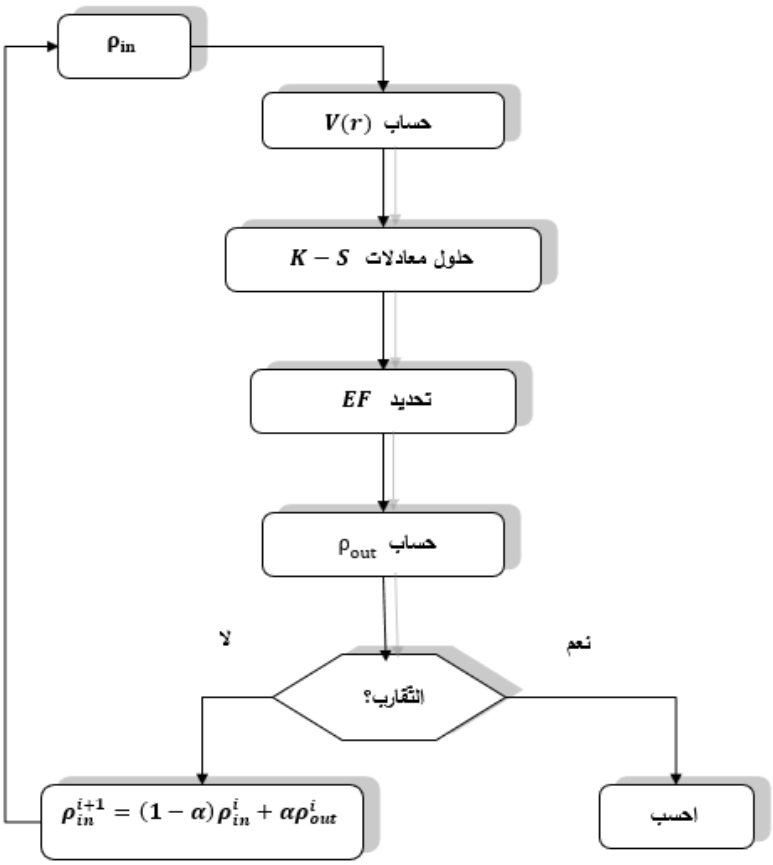
لتبسيط العمليّات الحسابيّة فإنّ حلول معادلات K-S لنقاط التّناظر في منطقة بريليون Brouillon الأولى يتمّ الحصول عليها بشكل متكرر باستخدام دورة متسقة ذاتيًّا من التّكرارات الموضّحة في المخطط الممثل بالشّكل (1.II).

نبدأ بكثافة الاختبار ρ_0 للتّكرار الأوّل ويُستخدم تراكب الكثافات الذّرّيّة، ثمّ يحسب مصفوفة Kohn- Sham. من خلال حلّ معادلات معاملات التّمدّد نتحصّل على مدارات Kohn- Sham أين يتمّ حساب الكثافة الجديدة ρ_{out} ، فإذا تغيرت الكثافة أو الطّاقة كثيرًا (معيار التّقارب) نرجع إلى الخطوة الأولى أين يتمّ مزج كثافتي الشّحنة ρ_{in} و ρ_{out} بالطريقة التّالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^{i} + \alpha\rho_{out}^{i} \qquad (43.II)$$

i : يمثّل التّكرار i مرّة و α : معامل المزج.

وعليه فإنّ الإجراء التّكراريّ يستمر حتّى يتحقّق التّقارب. يمكن تمثيل هذا الإجراء من خلال الرّسم البيانيّ الموضّح بالشّكل (1.II)



الشّكل (1.II): مخطط للحساب الذّاتي المتّسق Self-consistency

2.II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطّيًّا مع الكمون الكامل (FP-LAPW)

1.2.II. مقدمة

طور سلاتر Slater [23] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (APW) في عام 1937، وبعده قام أندرسون Anderson [24] بعدّة تعديلات فتمّ الحصول على ما يدعى بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطّيًّا (FP-LAPW).

لوصف الكمون البلّوري قدم سلاتر كمون ميفن-تين Muffin-tin كما هو ممثّل بالشّكلين (2.II) و (3.II). وفقًا لهذا التّقريب فإنّ الكمون متناظر كرويًا داخل الكرات الذّرّيّة اللّاتي لهن نصف

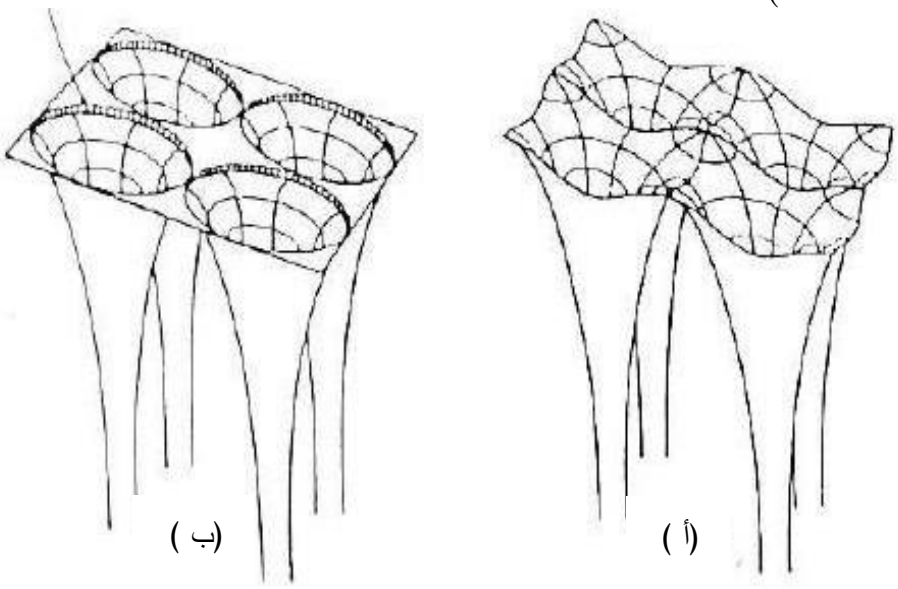
القطر $[U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)]$ وله قيمة ثابتة خارجها $r_s[U(\vec{r}) = U_0]$. وللتّبسيط أكثر، نختار الطّاقة المحسوبة في المبدأ U_0 بحيث تكون معدومة $U_0 = 0$. وعليه فالكمون البلّوري يكتب بالعلاقة:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} U(\vec{r}) & r \le r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \qquad (44.\text{II})$$

حيث:

$$r = |\vec{r}|$$

قبل البدء بالتّعريف بهذه الطريقة الجديدة، سنبدأ بوصف الطريقة (APW) ومبرّرات تطويرها لتصبح (FP-LAPW).



الشّكل (2.II): الكمون البلّوري لشبكة مربعة ثنائيّة الأبعاد:

(أ) الكمون الكلي، (ب) كمون ميفّن- تين Muffin-tin.

2.2.II. طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW).

يعتبر سلاتر أنّ الفضاء مقسّم إلى نوعين من المناطق (الشّكل3.II): المنطقة القلبيّة والمنطقة البينيّة؛ تمتلك المنطقة القريبة من النّواة كمونا يتمّيّز بالتناظر الكروي له دالّة موجة مماثلة للذّرّة المعزولة (الكمون متغاير بشكل كبير)، وتقع في حدود كرة ذرّيّة (S) نصف قطرها r_0.

في المنطقة البينيّة تكون الدّوال الموجيّة مستوية والكمون ثابت. وعليه يمكن كتابة دالّة الموجة بالشّكل:

$$\emptyset(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{G} C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (45.\text{II})$$

Ω: حجم خليّة الوحدة.

$Y_{lm}(r)$: التّوافقيّات الكرويّة.

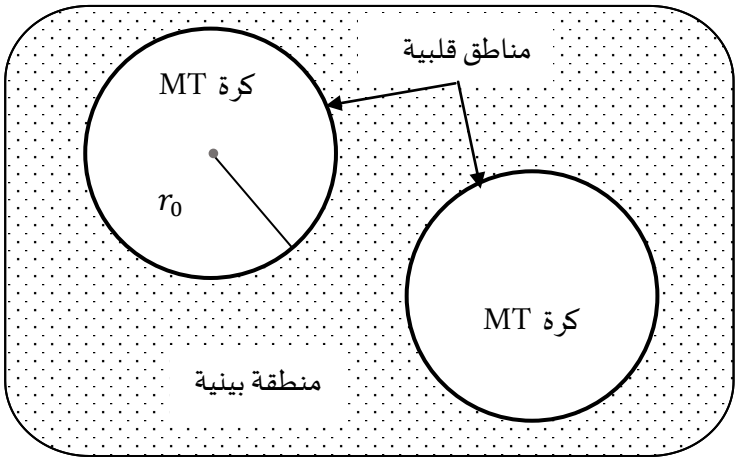
C_G: معاملات التّطوُّرات.

$U_l(r)$: الحلّ النّظاميّ للمعادلة التّالية [25]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (46.\text{II})$$

حيث E_l: معامل الطّاقة.

$V(r)$: المكوّن الكرويّ للكمون في الكرة.



الشّكل (3.II): توزيع خليّة الوحدة في الكرات الذّريّة وفي المنطقة البينيّة.

الدّوال الشّعاعيّة معرّفة بواسطة المعادلة السّابقة، وهي متعامدة مع أيّ حالة ذاتيّة Eigen value من المنطقة القلبيّة، ولكنّ هذا التّعامد يختفي عند حدود الكرة [23]. كما توضّحه المعادلة التّالية:

$$(E_1 - E_2) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (47.\text{II})$$

U_1 و U_2: هما الحلّان الشّعاعيّان لهاتين الطّاقتين E_1 و E_2 على التّوالي.

قام سلاتر باختيار معيّن للدّوال الموجيّة، حيث بيّن أنّ الموجات المستوية هي حلول لمعادلة شرودينغر لمّا يكون الكمون البلّوري ثابتًا؛ في حين أنّ الدّوال الشّعاعيّة هي الحلّ لمّا يكون الكمون كرويًّا، واثبت أنّ E_l تتساوى مع القيمة الذّاتيّة E.

يتلاءم هذا التّقريب جيّدًا مع الموادّ ذات البنية المُكعبيّة ذات الأوجه الممركزة fcc بينما يتناقص بتناقص تناظر المادّة.

لضمان استمراريّة الدّالّة $\emptyset(r)$ على سطح الكرة MT، المعاملات A_{lm} يجب أنّ تنشر بدلالة المعاملات C_G للموجات المستوية الموجودة في المناطق البينيّة. وبعد بعض الحسابات الجبريّة [23]، نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G J_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(K+G) \qquad (48.\text{II})$$

J_l : دالّة باسل Bessel يتمّ أخذ المبدأ في مركز الكرة حيث r هو نصف قطرها.

A_{lm} : تمثّل معاملات متغيّرة في طريقة (APW) تُحدّد من خلال معاملات الموجة المستوية، ومعامل الطّاقة E_l.

تتصرّف الدّوال الموجيّة مثل الموجات المستوية في المنطقة البينيّة، وتتزايد في المنطقة القلبيّة فتتصرّف كالدّوال الشّعاعيّة.

بالنّسبة للطّاقة E_l، فإنّ دوال طريقة APW هي حلول لمعادلة شرودينغر، حيث تعادل E_l النّطاق الطّاقوي بالمدلول G. وهذا يعني أنّه لا يمكن الحصول على نطاقات الطّاقة باستعمال قطريّة بسيطة، لذا يجب معالجة المحدّد القُطري كدالّة طاقة.

الدّالّة $U_l(r)$ الّتي تظهر في المعادلة (46.II) متعلّقة ب E_l، وتصبح صفريّة على سطح الكرة MT ممّا يؤدّي إلى الفصل بين الدّوال الشّعاعيّة والموجات المستوية.

لحلّ هذه المشكلة، تمّ إجراء العديد من التّعديلات على طريقة APW؛ من بين هذه التّعديلات نذكر عمل أندرسون Anderson [24]، وعمل كولينغ وأبرمان Abrman- Koelling [25]. التّعديل يستلزم تمثيل الدّالّة الموجيّة $\emptyset(r)$ داخل الكرة بتركيبة خطّيّة من الدّوال الشّعاعيّة $U_l(r)$ و لمشتقّاتها $\dot{U}_l(r)$ بالنّسبة للطّاقة.

II.3.2. طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطّيًّا (FP-LAPW)

بالنّسبة للبلّورة، يتمّ تقسيم الفضاء إلى منطقتين: المنطقة الأولى هي كرة Muffin-tin، والثّانية هي الفضاء المتبقّي والّذي يمثّل المنطقة البينيّة. الدّالّة الأساسية للطريقة (FP-LAPW) لها موجات مستوية في المنطقة البينيّة وتوافقيّات كرويّة داخل الكرات الذّرّيّة.

II.3.2.1. قواعد (FP-LAPW).

دوال القاعدة داخل الكرة هي تركيبة خطّيّة من الدّوال الشّعاعيّة $U_l(r)Y_{lm}(r)$ ومشتقّاتها $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ بالنّسبة للطّاقة.

الدّوال U_l معرفة كما في طريقة (APW) والدّوال $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ يجب أنّ تحقّق الشّرط التّالي:

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right\}r\dot{U}_l(r)=rU_l(r) \qquad (49.II)$$

دالّة المزج يمكن كتابتها بالشّكل:

$$\emptyset(\vec{r})=\begin{cases}\dfrac{1}{\Omega^{1/2}}\sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r>r_0\\ \sum_{lm}(A_{lm}U_l(r)+(B_{lm}\dot{U}_l(r))Y_{lm}(r) & r<r_0\end{cases} \qquad (50.II)$$

A_{lm} : معاملات تتعلّق بالدّالّة U_l.

B_{lm}: معاملات تتعلّق بالدّالّة $\dot{U}_l$.

دوال (FP-LAPW) هي موجات مستوية فقط في المناطق البينيّة كما في طريقة APW. يمكن نشر الدّوال الشّعاعيّة في محيط E_l [26] على النّحو التّالي:

$$U_l(E,r)=U_l(E,r)+(E-E_l)\dot{U}_l(E,r)+O((E-E_l)^2) \qquad (51.\text{II})$$

حيث $O((E-E_l)^2)$ يمثّل الخطأ التّربيعي المرتكب.

تؤدّي طريقة (FP-LAPW) إلى ادخال خطأ في دالّة الموجة برتبة $O(E-E_l)^2$ وآخر على طاقة النّطاق من رتبة $O(E-E_l)^4$. قيمة وحيدة لطاقة الخطّيّة E_l تُمكّنا من الحصول على جميع نطاقات التّكافؤ في منطقة طاقة كبيرة، فإنّ لم تُمكنا نلجأ إلى تقسيم نافذة الطّاقة إلى قسمين.

2.3.2.II. دور الطّاقات الخطّيّة E_l.

ممّا سبق، تبيّن أنّ الأخطاء الّتي حدثت في دالّة الموجة (كثافة الشّحنة) هي برتبة $O(E-E_l)^2$ وفي نطاقات الطّاقة برتبة $O(E-E_l)^4$، ممّا يستلزم اختيار المعامل E_l بالقرب من مركز النّطاق حتّى نتحصّل على نتيجة جيّدة، كما يمكن تحسين اختيار المعامل E_l من خلال حساب الطّاقة الكلّيّة للنّظام من اجل قيم متعدّدة من E_l ونختار المجموعة الّتي تعطي أقل طاقة.

لسوء الحظّ، هذه الاستراتيجيّات تعمل بشكل جيّد في كثير من الحالات إلّا أنّها تفشل فشلاً ذريعاً في الكثير من الحالات الأخرى. سبب هذا الفشل يتمثّل في وجود قشرة عالية واتّساع في الحالة القلبيّة (بالخصوص المعروفة بالحالة نصف قلبيّة) في عدّة عناصر على وجه الخصوص: المعادن القلويّة، الأتربة النّادرة، ومؤخّرا المعادن الانتقاليّة والأكتينيد.

كما ذكرنا سابقًا، فإنّ الدّوال المتزايدة $U_l(r)Y_{lm}(r)$ و $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ متعامدة عند كلّ حالة من الحالات القلبيّة، ولا يتمّ استيفاء هذا التّعامد إلّا في الحالة الّتي تكون فيها الحالات القلبيّة الّتي ليست لها نفس قيمة l.

آثار هذا التّعامد غير الدّقيق تتعلّق باختيارات E_l للحالات القلبيّة في طريقة (FP-LAPW).

في الحالة الحرجة أين يحدث تداخل بين قواعد (FP-LAPW) والحالات القلبيّة ممّا يؤدّي إلى ظهور حالات قلبيّة خاطئة في طيف الطّاقة، هذه الحالات تُعرف باسم نطاقات الأشباح.

يمكن التّعرّف على نطاقات الأشباح بسهولة فهي تملك تشتّتًا صغيرًا جدًّا وتتموضع بكثرة في الكرات الذّرّيّة، ولها طابع للحالة القلبيّة.

للتّخلصّ من نطاقات الأشباح في الطيف، يمكن تعيين معامل الطّاقة E_l مساويا لطاقة الحالة القلبيّة.

3.3.2.II. إنشاء الدّوال الشّعاعيّة

الدّوال القاعدية في طريقة (FP-LAPW) هي دوال شعاعية داخل الكرات الذّرّيّة مع مراعاة تحقّق شرط استمراريّة الدّوال الشّعاعيّة $U_l(r)$ ومشتقّاتها $\dot{U}_l(r)$ عند حدود الكرات الذّرّيّة، أما في المنطقة البينيّة فهي عبارة عن موجات مستوية.

وعليه فإنّ إنشاء الدّوال القاعدية يتمثّل في تحديد:

- الدّوال الشّعاعيّة $U_l(r)$ ومشتقّاتها $\dot{U}_l(r)$.
- المعاملان A_{lm} و B_{lm} يحققان الشّروط في حدود الكرات الذّرّيّة.

الشّروط الحدوديّة تسمح بتحديد العزم الزّاوي للقطع l_{max} في تمثيل الكرات في حدّ معاملات الموجة المستوية G_{max}.

يمكن تحقيق ذلك من خلال ملاحظة أنّ l_{max} يسمح بتمثيل الدّوال بعقدة أقصاها $2l_{max}$ على طول الدّائرة الكبيرة حول الكرة أي المسافة $2\pi R_\alpha$ او $l_{max}/\pi R_\alpha$. $node/a_0$ بالوحدات الذّرّيّة. من ناحية أخرى G_{max} يوافق موجة مستوية بـ: $(G_{max}/\pi.node)a_0$.

لتحقيق ما سبق نقترح معيار $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ الّذي يتمّ اتّباعه جيّدًا في التطبيقات العمليّة كون حسابات FP-LAPW متقاربة جدًّا من أجل $R_\alpha G_{max}$ من رتبة $7,5 - 9$، وهو نتيجة لقيمة $l_{max} \approx 8$.

4.3.2.II. الدّوال الشّعاعيّة غير النّسبيّة

في الحالة غير النّسبيّة، فإنّ الدّوال الشّعاعيّة U_l هي حلول لمعادلة شرودينغر بكمون كروي وطاقة ثابتة E_l.

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} rU_l(r) = 0 \qquad (52.II)$$

حيث $V(r)$: هو المكوّن الكروي للكمون في كرة MT.

المشتق $\dot{U}_l(r)$ بالنّسبة للطّاقة وفقًا لـ [25] هو:

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \qquad (53.\text{II})$$

تتعامد U_l و $\dot{U}_l$ وفقًا لـ [26]:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2\, U_l^2(r)dr = 0 \qquad (54.\text{II})$$

مع اختيار طويلة $\|\dot{U}_l\|$ فإنّه يسمح بالدّلالة إلى رتبة الّتي سيكون عليها l خطّيّة الطّاقة كتقريب جيّد، وخاصّة أنّ الأخطاء في الطّاقة الخطّيّة مقبولة وفقًا لأندرسون.

$$\|\dot{U}_l\|.|E_l - E| \leq 1 \qquad (55.\text{II})$$

حيث E_l هو معامل الطّاقة و E طاقة النّطاقات.

إن لم يكن هذا الاختيار ممكنًا توجد العديد من الخيارات المتاحة:

- نقوم بتقسيم رتب الطّاقة في النّوافذ، وكلّ نافذة يتمّ التّعامل معها على حدى.
- نستخدم نشرا بشكل مدارات محلّيّة (وهي الطريقة التّربيعيّة).
- نقوم بتصغير حجم الكرة. لذلك، فإنّنا نختزل طويلة المشتقّ.

فيما يلي، سنتطرقّ للطّريقتين الأوّليّتين أمّا الخيار الثّالث تمّ تطبيقه بواسطة غويدكار Goedeker [26].

5.3.2.II. الدّوال الشّعاعيّة النّسبيّة

إذا كانت العناصر ثقيلة أي عددها الذّرّيّ كبير فإنّنا نأخذ بعين الاعتبار التّأثير النّسبي، فالتّأثيرات النّسبيّة تتعلّق بالدّوال الشّعاعيّة في كرات MT فقط. ولإدخال هذا التّأثير فمن الضّروري استبدال المعادلتين (52. II) و (53. II) بمعادلات ديراك ومشتقّاتها بدلالة الطّاقة.

من أجل حلّ هذه المعادلات، وجد Koelling و Harman [27] تقنيّة تهمل تأثير سبين- مدار (spin-orbit) (Roskey [28]، Tekeda [29]، Wood وBoring [30]).

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \qquad (56.\text{II})$$

k : العدد الكمّي النّسبي.

χ_{kv} : هو سبين-مدار مكوّن من مركبتين مع إزالة الإحداثيّات الشّعاعيّة. يستخدم Koelling و Harmon [27] دالّة جديدة:

$$\phi_k = \frac{1}{2MC}\, \dot{g}_k \qquad (57.\text{II})$$

$$M = m + \frac{1}{2C^2}(E - V) \qquad (58.\text{II})$$

$\dot{g}_k$: هو المشتقّ الشّعاعي لـ g_k.

m : هي الكتلة.

C : هي سرعة الضّوء.

الحلّ وفقًا للأرقام الكمّيّة المعتادة l، m [24] مكتوب على النّحو التّالي:

$$\phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm}\chi_s \\ -\frac{i}{2MC}\sigma_r\left(-\dot{g}_k + g_l\sigma\right)Y_{lm}\chi_s \end{bmatrix} \qquad (59.\text{II})$$

أين χ_s : هي السّبينور spinor غير النّسبي.

نُعرف $P_l rg_l$ و $Q_l = rC\emptyset_l$ لتصبح المعادلة القطريّة النّسبيّة:

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2}P_l \qquad (60.\text{II})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2}Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l)\right]P_l \qquad (61.\text{II})$$

يمكن حلّ هذه المعادلة الأخيرة عدديًّا كحالة معادلة شرودينغر غير النّسبيّة باستخدام طريقة متنبّأ-مصحّح على سبيل المثال، من خلال إعطاء الشّروط الحدوديّة.

$$\lim_{r\to 0}\frac{Q}{P} = C\frac{1}{(2Z/C)}\left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{1/2} - 1\right] \qquad (62.\text{II})$$

يمكن تضمين الحدّ سبين-مدار عن طّريق إضافة الحدّ $(k+1)P$ $-\left(\frac{V\prime}{4M^2C^2}\right)$ إلى الطّرف الأيمن من المعادلة (58.II) للمشتقّ بدلالة الطّاقة مشابه للحالة غير النّسبيّة:

$$\dot{P'}_l = 2\left(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l\right) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \qquad (63.\text{II})$$

و

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l\left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l)\right]\dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1\right]P_l \qquad (64.\text{II})$$

يمكن تحديد مركبات g_l و f_l باستخدام تعريفات P_l، Q_l و ϕ_l.

يتمّ استخدام كلا المركّبين في بناء كثافة الشّحنة أو تقييم عناصر المصفوفة (للمكوّنات غير الكرويّة لهاملتونيان على سبيل المثال). ويتمّ استبدال الكمّيّة U_l^2 في معادلة التّقنين (54.II) بالحدّ $g^2 + f^2$.

6.3.2.II. حلّ معادلة بواسون Poisson

الكمون المستخدم في معادلة كوهن-شام K-S يحتوي على كمون التّبادل- الارتباط وكمون كولوم (مجموع كمونات Hartree و الكمونات النّوويّة).

باستخدام معادلة بواسون. يمكننا تحديد كمون كولوم.

لدينا:

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \qquad (65.\text{II})$$

يمكن حلّ هذه المعادلة في الشّبكة العكسيّة حسب اقتراح هامين Hamann [31] ووينرت Weinert [32] طريقة للحلّ تسمّى "الشّحنة الكاذبة"، وهي تستند أساسًا إلى الملاحظتين التّاليتين.

- كثافة الشّحنة مستمرّة وتتغيّر ببطء في المناطق البينيّة وتتغيّر بسرعة في المنطقة القلبيّة.
- كمون كولوم في المنطقة البينيّة لا يتعلّق بالشّحنات فقط في هذه المنطقة بل يتعلّق أيضا بالشّحنات في المنطقة القلبيّة.

كثافة الشّحنة توصف بواسطة سلسلة Fourrier في المنطقة البينيّة كالتّالي:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G})\, e^{i\vec{G}\vec{r}} \qquad (66.\text{II})$$

يجعل نشر دالّة باسل J_e بالإمكان حساب الموجات المستوية $e^{i\vec{G}\vec{r}}$.

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3}\dfrac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \dfrac{R^3}{3}\sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \qquad (67.\text{II})$$

اذن

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \qquad (68.\text{II})$$

حيث r : هو الإحداثيّة الشّعاعيّة.

r_α : هو موضع الكرة α.

كمون كولوم يصبح:

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \qquad (69.\text{II})$$

بتكامل المعادلة (II.69)، نجد:

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r)\, Y_{lm}(r) = \sum_{v} V_{v}^{PW}(r)\, K_v \qquad (II.70)$$

حيث V_{PW} : هو الكمون في المنطقة البينيّة.

ليكن:

$$K_v(r) = \sum_{m} C_{lm} Y_{lm}(r) \qquad (II.71)$$

يتمّ تحديد الكمون داخل كرة MT باستخدام دالّة غرين Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r)\left[\frac{r}{R}\right] + \frac{4\pi}{2l+1}\left\{\frac{1}{r^{l+1}}\int_0^x dr' r'^{\,l+2}\rho_v(r') + r^l\int_x^R dr' r'^{\,l-1}\rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}}\int_x^{R_x} dr' r'^{\,l+2}\rho_v(r')\right\} \qquad (II.72)$$

أين $\rho_v(r)$: هي الأجزاء الشّعاعيّة لكثافة الشّحنة.

II.4.2. تحسين طريقة (FP-LAPW):

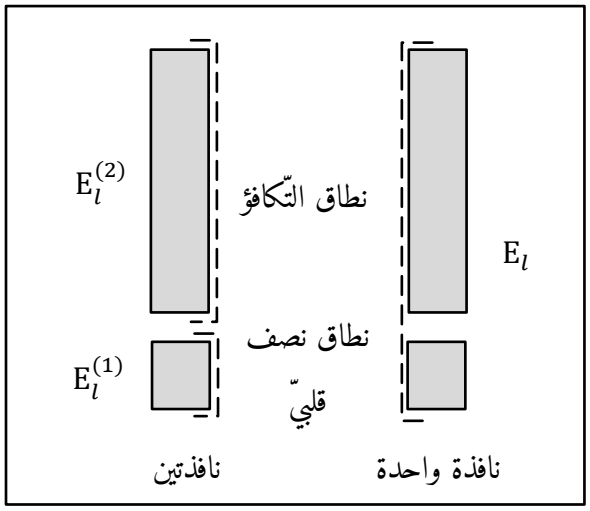
الطّاقة الخطّيّة E_l ذات أهمّيّة كبيرة في طريقة (FP-LAPW). لأنّه بجوار E_l يمكننا حساب طاقة النّطاق بدقّة جد مقبولة. ومع ذلك، في الحالات نصف القلبيّة فمن المفيد استخدام إحدى الوسيلتين: استخدام نوافذ متعدّدة للطّاقة أو التّوسيع في المدارات المحلّيّة.

II.4.2.1. نوافذ متعدّدة للطّاقة

التّقنيّة الأكثر استخدامًا للتّعامل مع مشكلة الحالات نصف القلبيّة هي تقسيم طيف الطّاقة إلى نوافذ، كلّ واحدة منها يتوافق مع طاقة E_l [11]. تمّ توضيح هذه الآلية للمعالجة كما هو موضح بالشّكل (II.4).

في هذه المعالجة، يتمّ الفصل بين حالة التّكافؤ وحالة نصف القلبيّة، حيث يتمّ اختيار مجموعة من E_l لكلّ نافذة لمعالجة الحالات المكافئة. فيتمّ من خلاله إجراء عمليتين حسابيتين مستقلتين عن بعضهما البعض بطريقة FP-LAPW ولهما نفس الكمون.

تعتمد طريقة FP-LAPW على حقيقة أنّ الدالّتين U_l و $\dot{U}_l$ متعامدين في أي حالة ذاتية قلبيّة خصوصا لتلك المتواجدة على سطح الكرة. ومع ذلك، فأنّ الحالات نصف القلبيّة غالبًا ما تحقّق هذا الشّرط اذ ما لم تكن هناك نطاقات "شبحية" بين حالة نصف القلبيّة وحالة التّكافؤ



الشّكل (4.II): النّوافذ المتعدّدة للطّاقة

2.4.2.II. التّوسيع في المداري المحلّي

في هذه التّقنيّة يتمّ التّعامل مع جميع الحالات الطّاقويّة من خلال نافذة واحدة للطّاقة. يقترح كلّ من تيكيدا Tekeda [33]، بيرتا Perta [34]، سمركا smrka [35]، وسينغ Singh [36] بأنّ الطّاقات متساوية لكنّ الطّاقات الخطّيّة المكافئة مختلفة.

الدّالّة الذّاتيّة لها الشّكل التّالي:

$$\emptyset_{lm} = \left[A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})\right]Y_{lm}(r) \qquad (73.\text{II})$$

حيث C_{lm} : هي معاملاتها الّتي لها نفس طبيعة المعاملين A_{lm} و B_{lm}.

3.4.2.II. معالجة تأثيرات سبين- مدار spin-orbit

يُعدّ الحدّ سبين - مدار في الدّراسة غير النّسبيّة مهمًا في حساب بنية النّطاق الطّاقوي والخصائص الإلكترونيّة للموادّ الّتي تحتوي على عناصر ثقيلة أو موادّ مغناطيسيّة.

يمكن حساب عناصر مصفوفة سبين-مدار داخل الكرة على النّحو التّالي:

$$\left\langle \varphi_G^{\sigma} \middle| H^{SO} \middle| \varphi_{G'}^{\sigma'} \right\rangle = \sum_{lml'm'} \left[A_{lm}^*(G) A_{lm}(G') \left\langle U_{lm}^{\sigma} \middle| H^{SO} \middle| U_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle \right] + \left[B_{lm}^*(G) A_{l'm'}(G') \left\langle \dot{U}_{lm}^{\sigma} \middle| H^{SO} \middle| U_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle \right] + \left[A_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \left\langle U_{lm}^{\sigma} \middle| H^{SO} \middle| \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle \right] + \left[B_{lm}^*(G) B_{l'm'}(G') \left\langle \dot{U}_{lm}^{\sigma} \middle| H^{SO} \middle| \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle \right] \quad (74.\text{II})$$

$$\left\langle U_{lm}^{\sigma} \middle| H^{SO} \middle| U_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle = 4\pi\sigma_{ll'} (\chi_{\sigma}^{+} Y_{lm}^* \sigma . L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'} \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2MC}\right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (75.\text{II})$$

حيث P_l هو الجزء الأكثر أهمّيّة من الدّالّة الشّعاعيّة U_l و V في الجزء الكروي من الكمون.

5.2.II. البرنامج WIEN2k

في هذا العمل، استخدمنا طريقة FP-LAPW المطبّقة في البرنامج WIEN2k [37]. البرامج الرّئيسيّة اللّازمة لإجراء الحساب الذّاتي هي:

NN : هو برنامج يعطي المسافات بين الجوار الأقرب، ممّا يساعد على تحديد نصف القطر الذّرّيّ للكرة.

LSTART : برنامج يولّد كثافات ذرّيّة ويحدّد كيفيّة معالجة مختلف المدارات في حساب بنية النّطاق الطّاقوي، مثل الحالات القلبيّة بوجود المدارات المحلّيّة أو من دونها.

SYMMETRY : يولّد عمليّات تناظر المجموعة الفراغيّة، ويحدّد مجموعة النّقاط للمواقع الذّرّيّة الفرديّة، ويولّد التّمدّد LM للتّوافقيّات الشّبكيّة ، ويحدّد مصفوفات الدّوران المحلّيّة.

KGEN: يولّد الخليّة k في منطقة Brouillon.

DSTART: يولّد كثافة الشّحنة عند بداية دورة SCF عن طّريق تراكب الكثافات الذّرّيّة المتولّدة في LSTART.

ثمّ تتمّ تهيئة دورة الاتّساق الذّاتي وتكرارها حتّى يتمّ التحقّق من معيار التّقارب. تتضمّن هذه الدورة الخطوات التّالية:

LAPW0: يولّد الكمون من الكثافة.

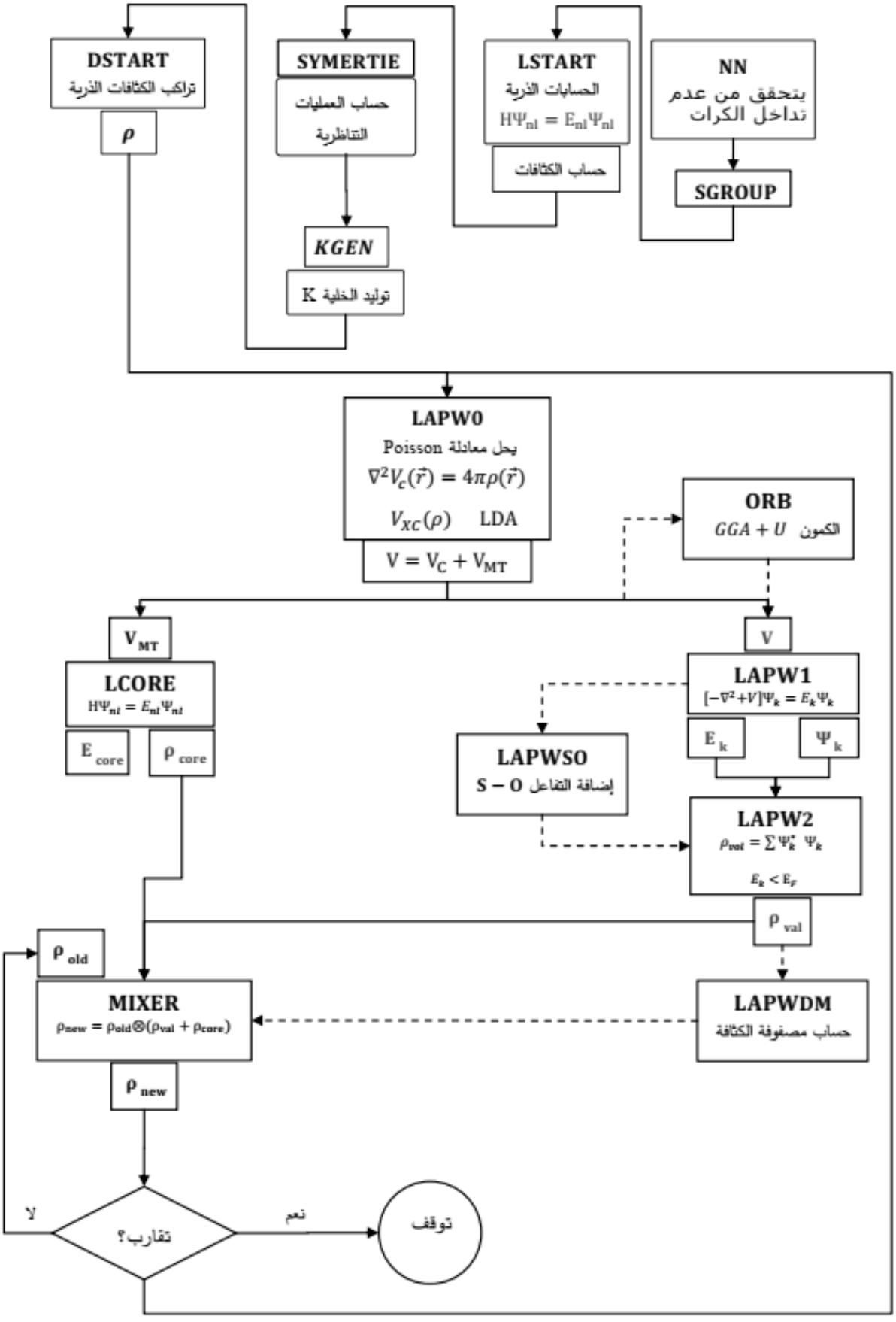
LAPW1: يحسب نطاقات التّكافؤ والقيم الذّاتيّة والأشعة الذّاتيّة.

LAPW2: يحسب كثافات التّكافؤ.

LCORE: يحسب الحالات القلبيّة والكثافة.

MIXER: يمزج بين كثافة الإدخال والإخراج.

عمليّات الحساب المختلفة موضّحة بالرسم التّخطيطي المبيّن بالشّكل **(II.5)**.



الشكل (5.II): مخطط لبرنامج WIEN2k

6.II المراجع

[1] Ashcroft, Neil W., and Mermin, N. David. Solid state physics. Autriche, Holt, Rinehart and Winston, (1976).

[2] Born, M., and R. Oppenheimer. " Quant. Molek." Ann. Phys. 84 (1927) : 457-484.

[3] HARTREE, Douglas R. "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field".. In: Math. Proc. Camb. Philo. Soc. (1928): 89-110.

[4] Fock, Vladimir. "„Selfconsistent field "mit Austausch für Natrium." Z. Phys.62 (1930): 795-805.

[5] Thomas, Llewellyn H. "The calculation of atomic fields." Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 23.5 (1927).

[6] Fermi, Enrico. "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf Theorie des periodischen Systems der Elemente." Z. Phys. 48.1 (1928) : 73-79.

[7] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." Phys. rev. 136.3B (1964): B864.

[8] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." Phys. Rev. 140.4A (1965): A1133.

[9] Slater, John C. "A simplification of the Hartree-Fock method." Phys. Rev. 81.3 (1951): 385.

[10] Schwartz, K. "Optimization of the statistical exchange parameter α for the free atoms H through Nb." Phys. Rev. B 5.7 (1972): 2466-2468.

[11] Gáspár, Rezső. "Über eine approximation des Hartree-Fockschen potentials durch eine universelle potentialfunktion." Acta Phys. Acad. Sci. Hun. 3.3 (1954): 263-286.

[12] Perdew, John P., and Alex Zunger. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems." Phys. Rev. B 23.10 (1981): 5048.

[13] Hedin, Lars, and Bengt I. Lundqvist. "Explicit local exchange-correlation potentials." J. Phys. C: Sol. Stat. phys.4.14 (1971): 2064.

[14] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." Phys. Rev. Lett. 77.18 (1996): 3865.

[15] Fock, Vladimir. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems." Z. Phys. 61 (1930): 126-148 ; 62 (1930): 795-805.

[16] S. Lardjane. "Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt". Thèse Doctorat, Univ. Abou Bekr la Matière Condensée et , Tlemcen. (2013).

[17] Perdew, John P., and Yue Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy." Phys. Rev. B 45.23 (1992): 13244.

[18] Perdew, John P., and Alex Zunger. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems." Phys. Rev. B 23.10 (1981): 5048.

[19] Anisimov V. et al. "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I." Phys. Rev. B 44.3 (1991) : 943.

[20] Dudarev, S. L., et al. "Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images." Phys. Rev. B 56.8 (1997): 4900.

[21] Dudarev, Sergei L., et al. "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study." Phys. Rev. B 57.3 (1998): 1505.

[22] Shishkin M et al , "Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW calculations with vertex corrections." Phys. Rev. Lett. 99.24 (2007): 246403.

[23] Slater, John C. "Wave functions in a periodic potential." Phys. Rev. 51.10 (1937): 846.

[24] Andersen, O. Krogh. "Linear methods in band theory." Phys. Rev. B 12.8 (1975): 3060.

[25] Koelling, D. D., and G. O. Arbman. "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper." J. Phys. F: Metal Phys. 5.11 (1975): 2041.

[26] Goedecker, S. "Treatment of semicore states in the linearized augmented-plane-wave method and other linearized electronic-structure methods." Phys. Rev. B 47.15 (1993): 9881.

[27] Koelling, D. D., and B. N. Harmon. "A technique for relativistic spin-polarised calculations." J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 10.16 (1977): 3107.

[28] Rosicky, F., P. Weinberger, and F. Mark. "Relativistic scattered-wave theory by means of the elimination method." J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 9.17 (1976): 2971.

[29] Takeda, T. "Linear methods for fully relativistic calculations." J. Phys. F: Metal Phys. 9.5 (1979): 815.

[30] Wood, J. H., and A. Michael Boring. "Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems." Phys. Rev. B 18.6 (1978): 2701.

[31] Hamann, D. R. "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials." Phys. Rev. Lett. 42.10 (1979): 662.

[32] Weinert, M. "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods." J. Math. Phys.22.11 (1981): 2433-2439.

[33] Takeda, T., and J. Kubler. "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations." J. Phys. F: Metal Phys.9.4 (1979): 661.

[34] Petrů, J., and L. Smrčka. "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations."Cze. J. Phys. B 35.1 (1985): 62-71.

[35] Smrčka, L. "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions." Cze. J. Phys. B 34.7 (1984): 694-704.

[36] Singh, David. "Ground-state properties of lanthanum: Treatment ." Phys. Rev. B 43.8 (1991): 6388.

[37] MADELUNG, Otfried. "Numerical data and functional relationships in science and technology." *Landolt-Börnstein, New Ser.* 22 (1982): 117.

الفصل الثّالث

النتائج و المناقشة

1.III مقدمة

المحاكاة بالكمبيوتر simulation طريقة تقليديّة للتّنبؤ بالتّراكيب الكيميائيّة للمركّبات أو خصائصها. بالنّسبة لمعظم أجهزة المحاكاة، يتمّ اقتراح هيكل عن طريق وضع الذّرّات في مواقع عشوائيّة ولكنّ من الافضل أنّ تكون ملائمة، ثمّ نُرخي في البنية بحيث نقلّل من إجماليّ الطّاقة الكامنة [1]. هذه الدالّة تتألّف من كمون كولوم، ولحساب الطّاقة الإجماليّة للنّظام نستخدم الميكانيك الكلاسيكيّ أو الميكانيك الكمّيّ [2].

لقد سمح تطّوير هذه الأساليب بإعطاء وصف دقيق لأنظمة معقّدة بشكّل متزايد. وتبقّى هذه التّطورّات مرتبطة بتطوّرات الكمبيوتر. حاليًّا، تعتبر طرق الحساب أداة مهمّة جدًّا في دراسة خصائص الموادّ فهي تمكّن من الوصف الدّقيق للمركّبات من خلال شرح أو إكمال المعلومات الّتي تعطيها التّجربة أو توقّع خصائص جديدة لم يتمّ اكتشافها لحدّ السّاعة.

جذبت أكاسيد البيروفسكايت المزدوجة ذات الصّيغة $A_2BB'O_6$ قدرًا كبيرًا من الاهتمام تلاها اكتشاف خصائص غريبة مثل المقاومة المغناطيسيّة النّفقيّة [3] ، المقاومة المغناطيسيّة الهائلة [4]، الفيرومغناطيسيّة [5،6]، الخصائص المغناطيسيّة الضّوئيّة [7]، المعدنيّة [8]، متعدّد الفلور [9] والخواصّ الكهروضوئيّة المغناطيسيّة[10].

السّبينترونيك spintronics أو المغناطيسيّة الإلكترونيّة هي تكنولوجيا جديدة ناتجة عن الجمع بين تخصّصين؛ الإلكترونيّك والمغناطيسيّة من باب أن للإلكترون سبين وشحنة فيجب الاهتمام بدور السّبين كما تمّ الاهتمام سابقا بدور الشّحنة.

الفيرومغناطيسيّة نصف المعدنيّة تفي بجميع مستلزمات السّبينترونيك، نتيجة لبنيتها الإلكترونيّة الاستثنائيّة [11]. حديثا، تمّ العثور على الفيرومغناطيسيّة نصف-المعدنيّة في المركّبات Sr_2CoMoO_6 [12] ، Sr_2CrWO_6 [13] ، Sr_2FeReO_6 [14, 15] ، Sr_2MnMoO_6 [16] ، Sr_2CuOsO_6 [17] ، Sr_2VOsO_6 [18] ، Sr_2NiRuO_2 [19] ، Sr_2FeTiO_6 [20] و Sr_2GdReO_6 [21].

هذا الشّكل من الموادّ تتصرّف مثل المعادن عندما تتوجّه إلكتروناتها في اتّجاها معيّنا للسّبين، وتشبه أنصاف النّواقل لبقية إلكتروناتها في الاتّجاه الآخر للسّبين.

تتضّمن معظم الطّرق المستخدمة في عمليّات المحاكاة تبسيط الافتراضات واعتماد المعاملات المعدّلة حسب خصوصيّة النّظام المدروس.

برنامج WIEN2k [22] المستعمل هو جزء من فئة أخرى من برامج المحاكاة الّتي تستخدم طرق ab- initio فهي لا تتطلّب ضبط أيّ معامل من معاملاتها. ويشتغل أساسا على نظريّة DFT بحيث يعالج الحالات القلبيّة منفصلة تماما عن حالات التّكافؤ.

توجد فئتين أساسيّتين من الطّرق الّتي تعتمد على نظريّة DFT : طريقة الكمون الكامل وطريقة الكمون الكاذب .

2.III اختيار مادّة الدّراسة

المركّب Ba_2GdSbO_6 قيد الدّراسة له بنية البيروفسكايت المزدوجة وهي بنية مكعبيّة ممركزّة الوجوه زمرتها الفراغيّة $Fm\bar{3}m$ الموصوفة بثابت الشّبكة $a = b = c$ والزّوايا القائمة $\alpha = \beta = \gamma$.كما هو مبيّن بالشّكل (1. III).

المركّب يتألف من الذّرّات:

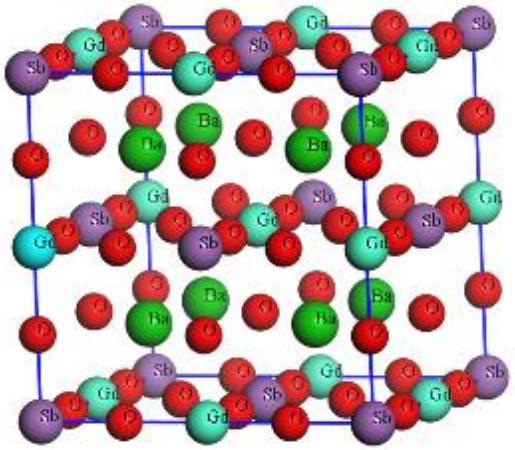
Ba : الباريوم عبارة عن معدن قلويّ ترابي توزيعه الإلكترونيّ: $[Xe]\ 6s^2$.

Gd : الجادوليتيوم عبارة عن لانثانيد وتوزيعه الإلكترونيّ من الشّكل: $[Xe]\ 4f^7\ 5d^1\ 6s^2$.

Sb : الأنتيمون عبارة عن نصف معدن وتوزيعه الإلكترونيّ من الشّكل: $[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$.

O : الأوكسجين عبارة عن عنصر لا معدني وتوزيعه الإلكترونيّ: $[He]\ 2s^2\ 2p^4$.

والشّكل (1.III) يمثّل البنية البلّوريّة للمركّب: Ba_2GdSbO_6.



الشّكل (1. III) : البنية البلّوريّة للمركّب Ba_2GdSbO_6.

للتّحقّق من البنية البلّوريّة للبيروفسكيت المزدوج فإنّ عامل التّسامح (tolerance factor) يحسب بالعلاقة:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \qquad (1.\text{III})$$

حيث يتمّ أخذ نصف القطر الأيونيّ r_A و r_B وr_O للقيم $r_{Ba} = 2.53$ Å، $r_O = 0.48$ Å ، $r_{Gd} = 2{,}33$ Å و $r_{Sb} = 1{,}33$ Å.

وعليه فعامل التسامح (tolerance factor) يساوي $t = 0.92$ وعليه فالمركب Ba_2GdSbO_6 يتبلور تحت شبكة مكعبة

3.III طريقة الحساب.

تمّ إجراء حسابات المبادئ الأولى باستخدام تقريبات طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطّيًا بكمون كامل (FP-LAPW). الّتي طورّها Andersen [23]، و هي تحسينًا أساسيًا للطّريقة المسمّاة الموجات المستويّة المتزايدة (APW) الّتي طوّرها سلاتر[24].

في عمليّات المحاكاة الّتي أجريناها ، تمّ حساب كمون التّبادل والارتباط (V_{xc}) بواسطة تقريب التّدرّج المعمّم (GGA+ U) [25].

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطّيًا (FP-LAPW) ، تعتبر الذّرّات كرات غير متداخلة تشكّل Muffin-tin (MT) والفضاء المتبقّي بين الذّرّات فهو يشكّل منطقة بينيّة.

داخل مجالات MT، تمّ تطّوير الدّوالّ الموجيّة لـ KOHN و SHAM من حيث التّوافقيّات الكرويّة لقيمة قصوى $l_{max} = 10$. في خارج كرة MT (المنطقة البينيّة)، تعتبر هذه الدّوالّ مستوية ويتمّ توسيعها بواسطة سلسلة FOURIER.

1.3.III أنصاف الأقطار الذّرّيّة

القيم القصوى الّتي يمكن أنّ يأخذها نصف قطر مفين-تين (R_{MT}) للمجالات الذّرّيّة محسوبة ومقدمة تلقائيًّا بواسطة WIEN2k. قيم R_{MT} بالوحدة الذّرّيّة ($a.u$) لهذه الذّرّات بعد الاسترخاء هي: (2,5 ، 2,1، 2,0 و 1,9) على التّوالي للذّرّات (Ba ، Gd ، Sb و O).

2.3.III معامل قطع الطّاقة $E_{cut-off}$

يحدّد معامل قطع الطّاقة عدد قواعد دوالّ الموجات المستوية وكذلك عدد معاملات فورييه (يمثّل حجم المصفوفات). هذا المعامل يُمكّن من التّحكّم الجيّد في تقارب الحسابات وهو يمثّل الجداء ($R_{MT} \times K_{max}$) بين أصغر نصف قطر كرات ميفن-تين (R_{MT}) في خليّة الوحدة مع قيمة (K_{max}) أكبر شعاع موجيّ k. كلّما كانت قيمة جداء القطع الطّاقويّ أكبر كان الحساب أدقّ والتّقارب مؤكّدا غير أنّه يأخذ وقتا أطول ليكتمل الحساب، قمنا بتقييد الأمواج المستوية عند القيمة عند $R_{MT} \times K_{max} = 8$.

3.3.III عدد النّقاط K

بالنّسبة لعدد النّقاط (k) المستخدمة لأخذ عيّنات من منطقة بريليون الأولى (BZ) ، فإنّ kpoints = 1000 نقطة تقابل 47 نقطة في الشّبكة المعكوسة وتوليد شبكة ($10 \times 10 \times 10$) مشبك (mesh) كافية لتّقريب إجماليّ الطّاقة أثناء الحساب المتسقّ ذاتيًّا.

4.3.III حالات التّكافؤ القلبيّة ونصف القلبيّة

برنامج WIEN2k يفصل بين الحالات الطّاقويّة الّتي تولّدها الإلكترونات إلى مجموعتين : الحالات الطّاقويّة العميقة (الأيون-قلب) وحالات التّكافؤ . يتمّ هذا الفصل بواسطة مستوى الطّاقة E_{sep} المحدّدة خلال مرحلة البداية أين قيمة $E_{sep} = -6.5$ Ry .

الحالات القلبيّة: تكون شحناتها محصورة بالكامل داخل الكرة الذّرّيّة. طاقاتها عميقة $(6 - 10\ Ry)$ وأقلّ من مستوى Fermi (E_F).

الحالات نصف القلبيّة: تكون طاقاتها عالية قليلاً $(1 - 6\ Ry)$ أقلّ من مستوى فيرمي E_F شحنتها ليست بالكامل داخل الكرة بل تتبقّى نسبة صغيرة منها خارج هذه الكرة.

حالات التّكافؤ المتبقّية وهي الأكثر الحالات شُغلا والأعلى طاقة وتحوز على جزء مهمّ من شحنتها خارج الكرة الذّرّيّة. يعرض الجدول (1.III) توزّع المدارات على الحالات الطّاقويّة.

5.3.III معامل الاقتران(U):

حتّى نأخذ بالحسبان تفاعلات كولوم للإلكترونات المتمركزة الّتي لم تؤخذ شحنتها في تقريبات LDAوGGA ، نستعمل إحدى الطّريقتين المقترحتين:

- طريقة ليشنشتاين LIECHTENSTEIN وآخرون [26]: الّتي من أجلها تدخل معاملات التّفاعل في الموضع U (حدّ الارتباط والّذي يسمّى هوبارد) و J (حدّ التّبادل) بشكّل مستقلّ كتصحيحات للحسابات.
- طريقة دوداريف DUDAREV وآخرون [27]: من أجل حساب تفاعل كولوم يوجد معامل واحد فقط "$Ueff = U + J$" ، وبالتّالي إهمال الحدود متعدّدة الأقطاب العليا.

برنامج WIEN2k يتضمّن تنفيذ هذه الطّريقة من خلال سلسلة من القيم المتواجدة على مستوى البرنامج ($Ueff\ (eV) = 0$ ، 2، 4 و 7).

4.III الخصائص البنيوية

لتحدّيد حالة التّوازن فإنّ حسابات DFT تعتمد على كثافة الإلكترون ρ_0 للحالة الأرضيّة الّتي يكون فيها إجماليّ الطّاقة عند الحدّ الأدنى. يتمّ تحسين الطّاقة في الحالة الفيرومغناطيسيّة (FM) من أجل قيم مختلفة لحجم الخليّة.

النّتائج المتحصّل عليها من الحسابات يتمّ تنعيمها بواسطة معادلة مورنغان - برتش BIRCH-MURNAGHAN [25] وهي معادلة من الدّرجة الثّالثة في وحدة الحجم، تعطى بالعلاقة:

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16}\left\{\left[(V_0/V)^{2/3} - 1\right]^3 B' + \left[(V_0/V)^{2/3} - 1\right]^2\left[\left(6 - 4(V_0/V)^{2/3}\right)\right]\right\} \quad (2.\text{III})$$

حيث E_0 و V_0 هما على التّوالي إجماليّ الطّاقة وحجم التّوازن عند الضّغط ودرجة الحرارة الصّفريّين.

الخصائص البنيوية (ثابت الشّبكة α ، معامل الانضغاط B ومشتقّه B') بجوار التّوازن تستنتج من المنحنى الّذي يمثّل القيم الصّغرى.

المركّب	$a(A^{\circ})$	$B(GPa)$	B'
الحساب الحالي	8.602	121	4.39
[28]	8 .449	–	–
[29]	8.475	–	–
[30]	8.4461	159.2	4.86

[28] و [29] قيم تجريبيّة.

[30] قيم نظريّة باستخدام (PM-LDA).

الجدول(1.III): القيم المحسوبة لـ a ، B و B' مقارنة مع نتائج تجريبيّة ونظريّة متاحة.

نلاحظ أنّ نتيجة FP-LAPW الخاصة بنا فيما يتعلّق بثابت الشّبكة تنحرف عن القيمة التّجريبيّة المذكورة في المرجع. [28] و [29] بنحو 1,8% و 1,4% على التّوالي بناءًا على البيانات التّجريبيّة، لذا من الأفضل وصف ثوابت شبكة التّوازن لـ Ba_2GdSbO_6 بواسطة PW-P [30]

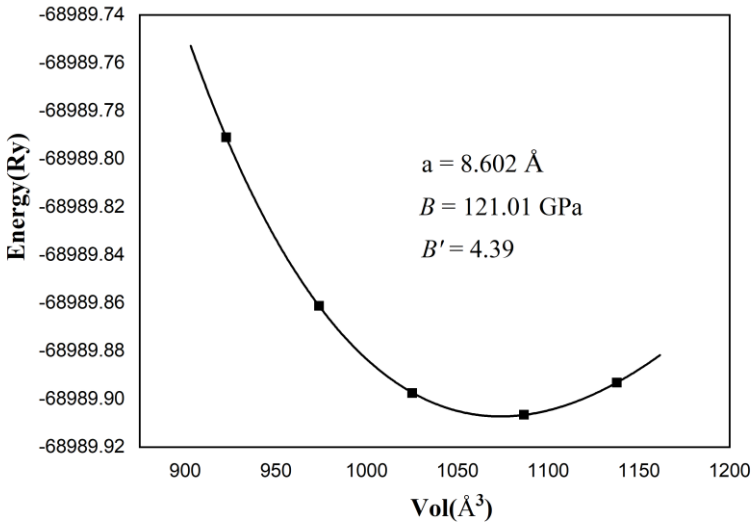
أحسن من طريقة FP-LAPW .أمّا تجريبيًّا، فإنّ الطّريقة المستخدمة أعطت تقدير أكبر بقليل من ثابت الشّبكة التّجريبيّ.

معامل الانضغاط B عبارة عن مقياس لمدى تغيّر حجم مادة تحت تأثير الضغط. يستخدم في تحديد كيفية استجابة المواد للضغوط المختلفة . وعليه فهو يعكس مدى قدرة المادة على الانضغاط تحت تأثير الضغط. و القيمة المتحصل عليها وجدنا انها اقل من القمية المحسوبة في المرجع [30] اكبر من القيمة المحسوبة في عملنا هذا.

مشتق معامل الانضغاط B بالنسبة للضغط P يرمز له بالرمز B' ،هذا المشتق يعبر عن كيفية تغير معامل الانضغاط عندما نغير الضغط Pالمطبق على المادة.

- إذا كان معامل الانضغاط B يبقى ثابتًا بتغير الضغط P فهذا يعني أن المادة تتصرف بطريقة خطية، وأن مقاومتها للضغط لا تتغير بتغير الضغط.
- إذا كان معامل الانضغاط B يتغير مع تغير الضغط P فهذا يعني أن المادة تتصرف بطريقة غير خطية، بحيث تتغير مقاومتها للضغط مع زيادة الضغط.

القيمة المحسوبة تقترب من القيمة المحسوبة نظريا في المرجع [30]



الشكّل III 2. : تغيّرات الطاقة الكّليّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الحجم.

5.III الخصائص الإلكترونيّة

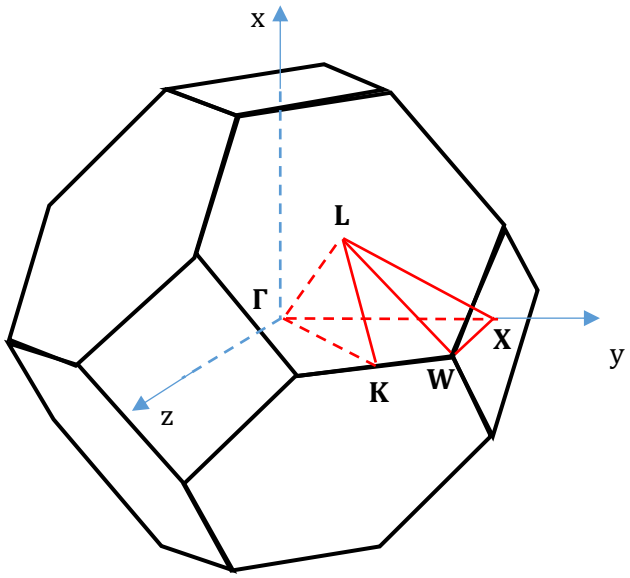
سوف نقدّم في هذا الجزء الخصائص الإلكترونيّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 المدروس وهي بنية النّطاقات الطّاقويّة، كثافة الحالات وكثافة الشّحنة الإلكترونيّة.

1.5.III بنية العصابات الطّاقويّة

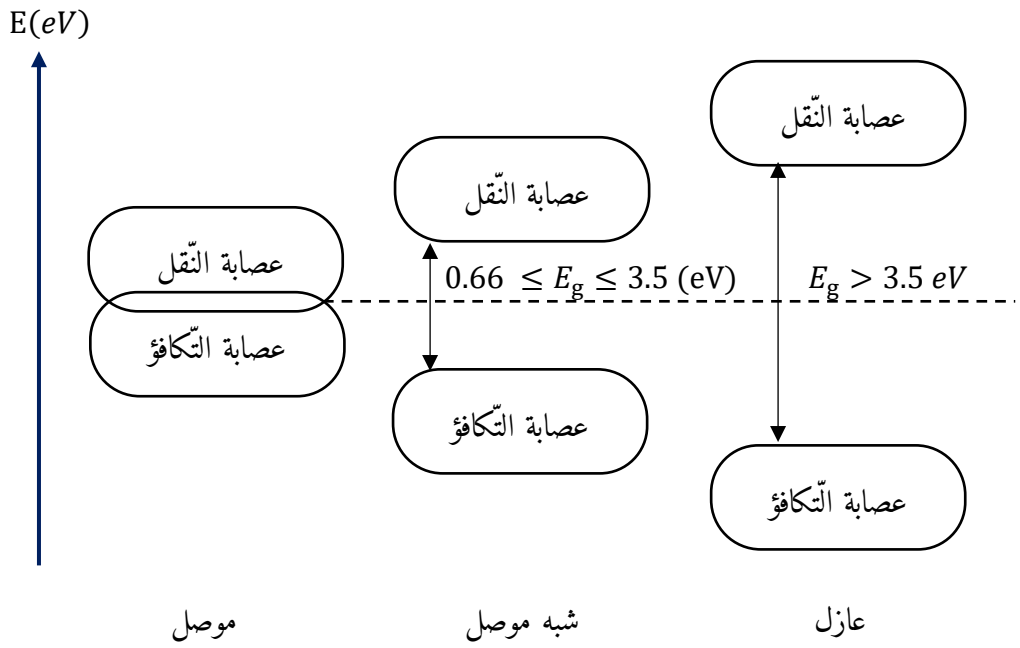
الذّرّات المعزولة تشكّل مستويات متقطّعة للطّاقة الإلكترونيّة لكنّ في البلّورة ولتقارب الذّرّات وتأثيراتها على بعضها البعض فإنّ المستويات الذّرّيّة الإلكترونيّة تنقسم وتشكّل نطاقات مسموحة تتخلّلها نطاقات ممنوعة. إنّ أهمّ وصفا لعصابات الطّاقة المقدّمة لهذه الإلكترونات موجود في الفضاء المعكوس او فضاء الأشعّة الموجيّة k .

عادة ما يتمّ تبسيط هذا الوصف من خلال الأخذ بعين الاعتبار الاختلافات في الطّاقة E كدالّة لـ k وفقًا للاتّجاهات الأكثر تناظرا في الفضاء، والّتي بالإمكان تقسيمها إلى عدّة مناطق. المنطقة الأولى وهي منطقة بريليون الأولى (BZ1) ذات الحجم الأصغر من الشّبكة المعكوسة والّتي تعرف بالخليّة الأوّليّة وينر-زايتس Wigner Seitz. الشّكل (3.III) يمثّل نقاط وخطوط التّناظر العالي في حالة خليّة FCC التّناظرات العليا تكون في النّقاط .{Γ، L، U، X، W، K} . حيث المسار المحتمل لتّجميع الحدّ الأقصى لهذه النّقاط والّتي اقترحها Wien2k هو ما يلي: $\{W-L-\Gamma-X-W-K\}$. حيث إحداثيّات النّقاط هي: $W(1/2,1/4,3/4)$ ، $L(1/2,1/2,1/2)$ ، $\Gamma(0,0,0)$ ، $X(1/2,0,1/2)$ و $K(3/8,3/8,3/4)$.

منطقة بريليون الأولى (BZ1) كافية لدّراسة بنية النّطاق (العصابة) فهي تقدّم عديد المعلومات عن العديد من خصائص الموادّ. يمكن تصنيفها حسب مقدار الفصل بين نطاق التّكافؤ ونطاق التّوصيل الخاص بها في الحالة الأرضيّة (عند $0^{\circ}K$).



الشكّل 3.III: منطقة بريليون الأولى مرفقة بالنّقاط عالية التّناظر.



الشكّل4.III : مواضع عصابات الطّاقة للموصل و شبه الموصل و العازل.

تكون المادّة موصّلة للكهرباء في حالة عدم وجود فصل وتداخل النّطاقين، عازلة إذا كان مقدار الفصل كبيرًا وشبه ناقلة إذا كان الفاصل صغيرا كما هو موضّح بالشّكل(4.III) .

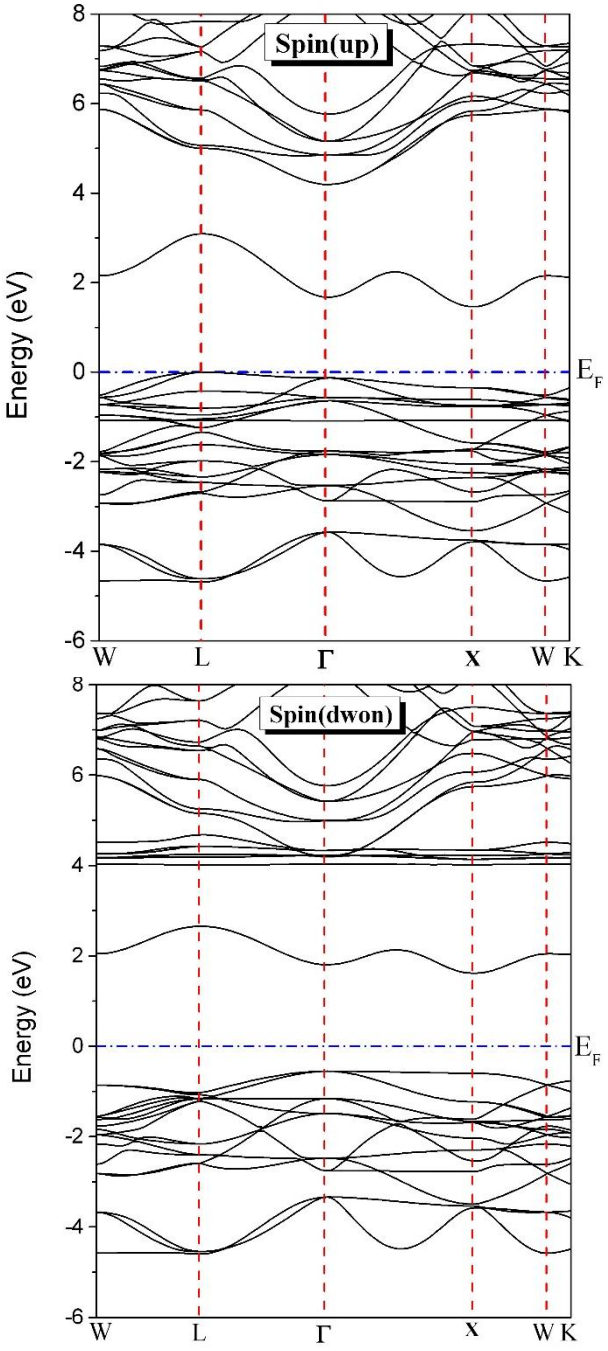
تكون الفجوة مباشرة إذا كان الحدّ الأدنى لنّطاق التّوصيل والحدّ الأقصى لنّطاق التّكافؤ يقعان على نفس الشّعاع k والفجوة غير المباشرة إذا كان غير ما سبق.

بنية النّطاق سبين – مستقطب المحسوبة، الكثافة الكّليّة والجزئيّة للحالات، والّتي تظهر فيها العصابات الفرعيّة للسّبين-أعلى والسّبين-أسفل في الشّكل (5.III). يتمّ تعيين مستوى فيرمي على $0\ eV$. توجد فجوة كبيرة في كلا قناتي السّبين ولكنّ الفجوتين لا توجدان في نفس منطقة الطّاقة ومستوى Fermi.

الملاحظ وجود اختلاف في مخطّط بنية النّطاق لقناتي السّبين .فنجد أعظم قيمة لنطاق التّكافؤ عن النّقطة الّتي تناظرها L لحالات السّبين الأغلبيّة نحو أقلّ قيمة للنّطاق النّاقل في النّقطة الّتي تناظرها X بفجوة طاقة غير مباشرة $(\mathrm{L}-\mathrm{X})$ قدرها $E_{g_{s\uparrow}} = 1{,}46\ eV$ بالنّسبة لحالات السّبين الأقلّيّة تتواجد أعظم قيمة للنّطاق التّكافؤ في النّقطة الّتي تناظرها Γ نحو أقلّ قيمة للنّطاق النّاقل في النّقطة الّتي تناظرها X فجوة طاقة غير مباشرة $(\Gamma - X)$ قدرها $E_{g_{s\downarrow}} = 2{,}16\ eV$، نشير الى أنّه لا توجد دراسات تجريبيّة سابقة أو حسابات نظريّة تستكشف فجوة الطّاقة للمركّب Ba_2GdSbO_6.

اختلاف في قيم الفجوة الطّاقويّة بين السّبين أعلى وأسفل يشير إلى أنّ المركّب Ba_2GdSbO_6 فيرومغناطيسي.

عند تغيّر قيم التّصحيح لمعامل هوبارد U نلاحظ تغيّرًا في قيم فجوة الطّاقة كما هو مبيّن بالجدول (2.III). الملاحظ أنّه كلّما زادت قيمة التّصحيح قلتّ قيمة الفجوة الطّاقويّة. في حالة $\mathrm{U} = 0$ فإنّ الفجوات الطّاقويّة غير مباشرة وقيمها $E_{g_{s\uparrow_0}} = 1{,}6\ eV$ و $E_{g_{s\downarrow_0}} = 2{,}64\ eV$ لحالة السّبين أعلى وأسفل على التّرتيب.



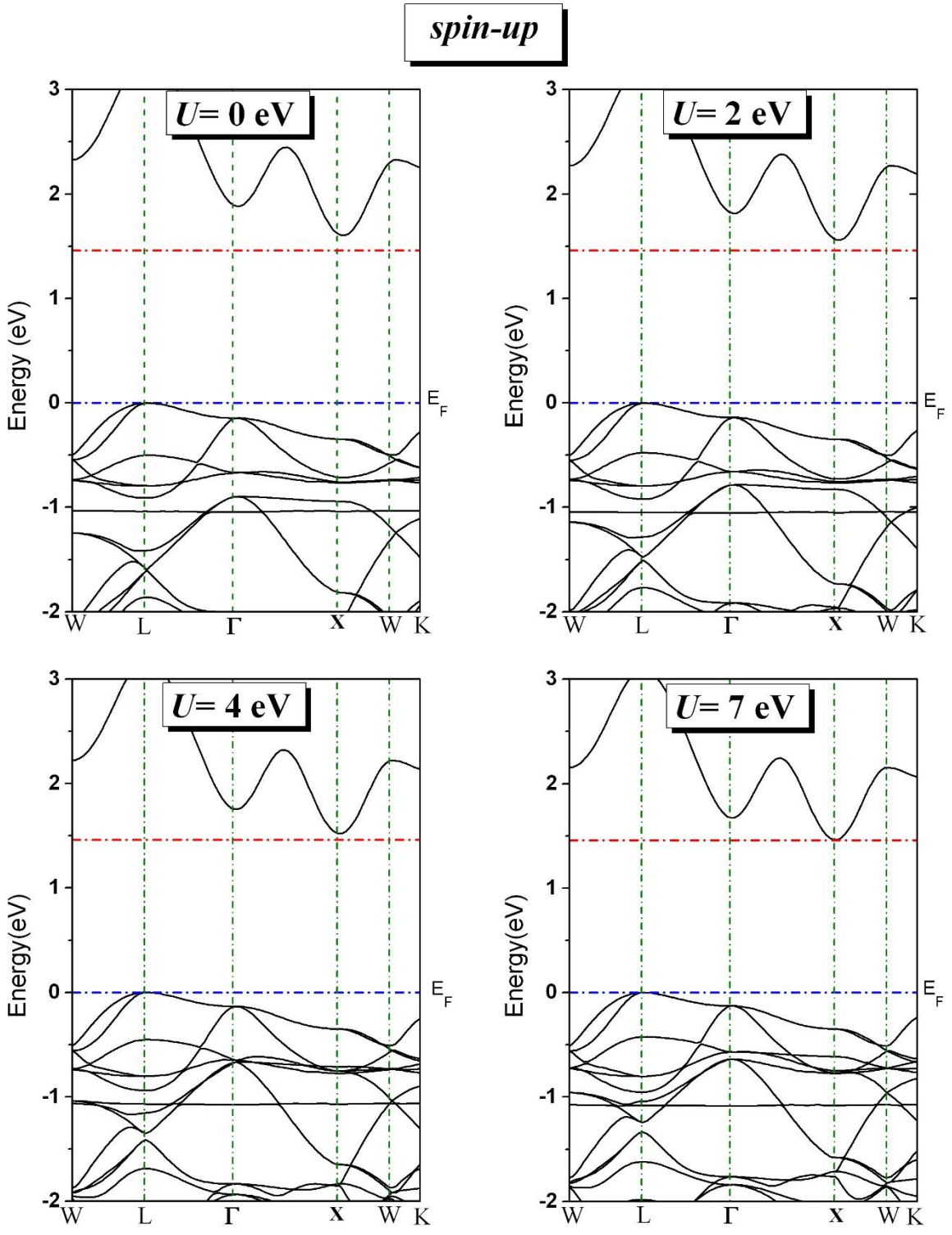
الشكّل5.III : بنية الطاقة للمركّب Ba_2GdSbO_6.

الشّكلان (6.III) و (7.III) يمثّلان بنيات النّطاقات للسّبين المستقطب المحسوبة لـ Ba_2GdSbO_6 عند قيم مختلفة لمعامل هوبارد Hubbard كالآتي: $U = (0 \text{ ، } 2 \text{ ، } 4 \text{ و } 7\ eV)$

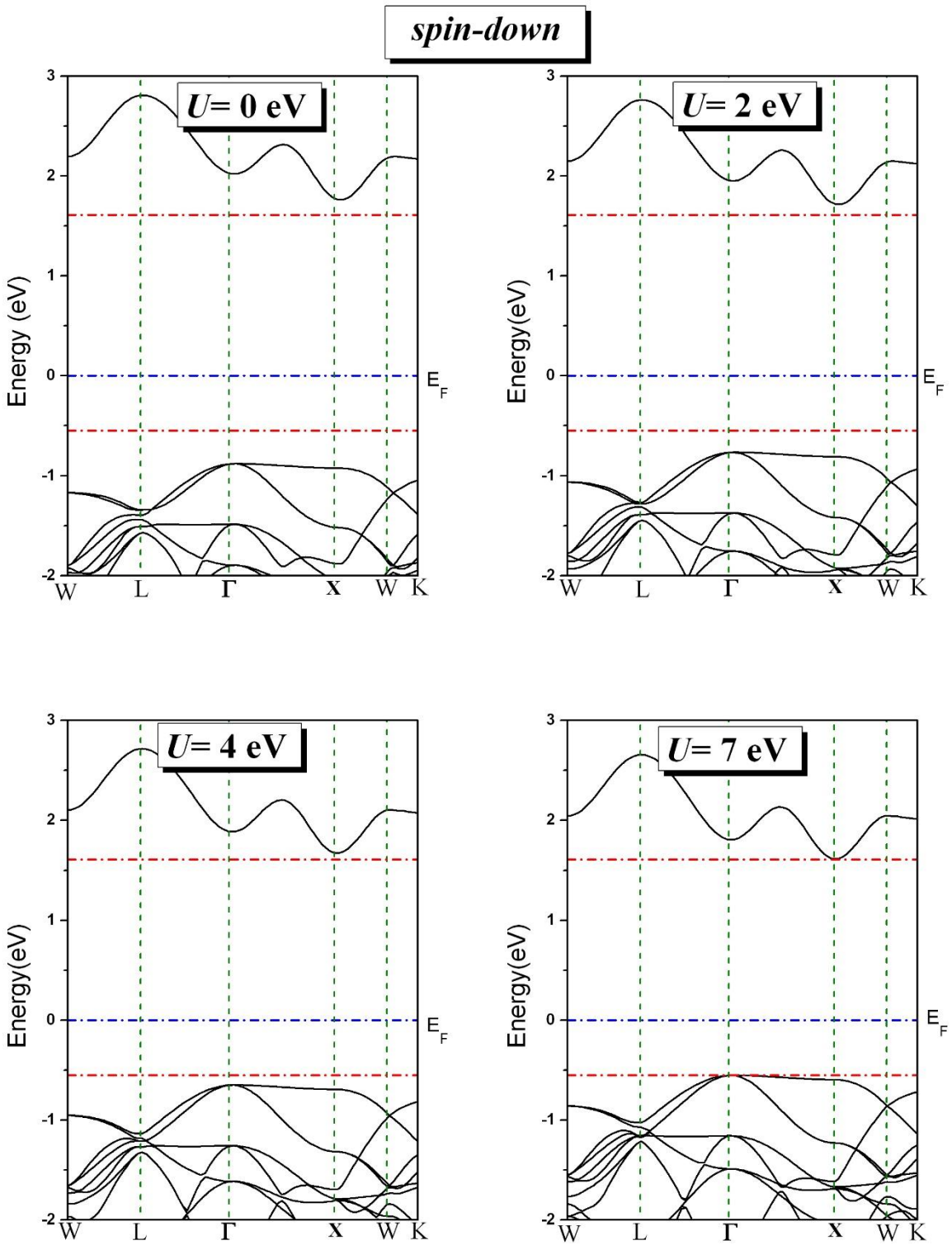
المركّب	الفجوة الطّاقويّة(↑)	الفجوة الطّاقويّة(↓)
$U = 7$	1,46	2,16
$U = 4$	1,52	2,31
$U = 2$	1,55	2,47
$U = 0$	1,6	2,64

الجدول2.III: عرض النّطاق الممنوع بوحدة (eV).

تتناقص فجوة النّطاق الطّاقوي بازدياد معامل هوبارد التّصحيحيّ بالنّسبة للحالتّين سبين أعلى و سبين أسفل في الحسابات الّتي تمّ إجراؤها باستخدام طريقة GGA+U ، كما لوحظ تغيّر في موضع مستوى Fermi بالنّسبة إلى حواف النّطاق في قناة سبين لأسفل بتغير قيمة U.



الشكل6.III: بنية الطّاقة للمركّب Ba_2GdSbO_6 للسّبين أعلى عند قيم مختلفةU.



الشكّل III. 7 : بنية الطّاقة للمركّب Ba_2GdSbO_6 للسّبين أسفل عند قيم مختلفة U.

2.5.III كثافة الحالات الإلكترونيّة (DOS)

في فيزياء المادّة الصّلبة، كثافة الحالات الإلكترونيّة DOS ، عند طاقة ما تقوم بإحصاء عدد الحالات الإلكترونيّة الّتي يحتمل شغولها في المادّة من خلال دراستها بالموجات المستوية المتزايدة خطّيّا (LAPW) . كثافة الحالات $\rho(E)$ (يرمز لها أحيانا g ، N ، n أو D) تتمّ مناقشتها بطريقتين:

- جزئيًّا، من خلال النّظر في مساهمة كل ذرّة في خليّة الوحدة فنعالج فيها كثافة الحالات الإلكترونيّة الجزئيّة (PDOS) .

كلّيًّا، وفي هذه الحالة نتحدّث عن كثافة الحالات الكّليّة (TDOS). هذا معطى بالصّيغة:

$$\rho(E) = \rho^{out}(E) + \sum_{l,t} \rho_l^t(E) \qquad (3.\text{III})$$

$\rho(E)$: يمثّل كل هذه التّراكيز في خليّة الوحدة.

ρ^{out} : يمثّل التّركيز في المنطقة البينيّة.

$\rho_l^t(E)$: يمثّل تركيز الحالات في المدار l داخل الكرة الذّرّيّة عند قيمة E معطاة (بدلالة الحالات الإلكترونيّة العشوائيّة أو يمكن تحتكم السّبين لكلّ إلكترون فولط eV).

كثافة الحالات يمكن قياسها تجريبيًّا على عكس الدّالّة الموجيّة وهي تعتبر من أهمّ الخصائص الإلكترونيّة فهي تسمح لنا بتحديد أطياف الكثافات الكّليّة والجزئيّة للحالات بما يلي:

- إكمال المعلومات الّتي يوفّرها النّطاق الطّاقويّ.
- معرفة طبيعة والحالات الّتي تشكّل الرّوابط.
- معرفة نوع التّهجين.
- تحدّيد الطّابع السّائد في كل منطقة.

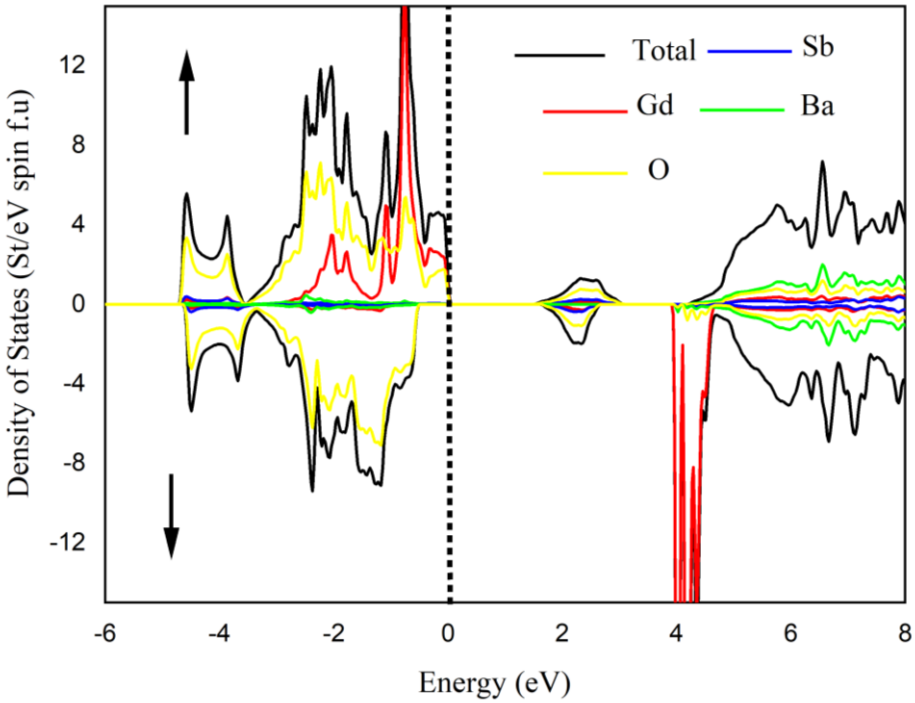
استقطاب السّبين P (E) عند مستوى فيرمي يحسب انطلاقا من العلاقة التّالية:

$$P_{\%}(E_F) = \frac{\left|\rho^{\uparrow}(E_F) - \rho^{\downarrow}(E_F)\right|}{\rho^{\uparrow}(E_F) + \rho^{\downarrow}(E_F)} \times 100 \qquad (4.\text{III})$$

حيث $\rho^{\uparrow}(E_F)$ و $\rho^{\downarrow}(E_F)$ تمثّلان قيم كثافات الحالات عند مستوى Fermi للسّبين أعلى وأسفل على التّوالي.

يوضّح الشّكل (8.III) كثافة الحالات للسّبين المستقطب Ba_2GdSbO_6 . التّبادل- الارتباط بين النّطاقات الفرعيّة للسّبين أعلى والسّبين أسفل لحالات $4f$ لعنصر Gd يساوي تقريبا $4{,}75\ eV$ ، وهو المساهم الرّئيسيّ في العزم المغناطيسيّ لهذا المركّب.

لتّبيين طبيعة بنية النّطاق الإلكترونيّة، قمنا برسم كثافة الحالات الجزئيّة للنّطاقات الفرعيّة للسّبينين أعلى وأسفل (الشّكل 9.III) لإلكترونات المدار f لعنصر Gd ، المدارين t_{2g} و s لعنصر Ba ، المدارين s و p لعنصر Sb ، المدار s و p_z لعنصر الأوكسجين O.

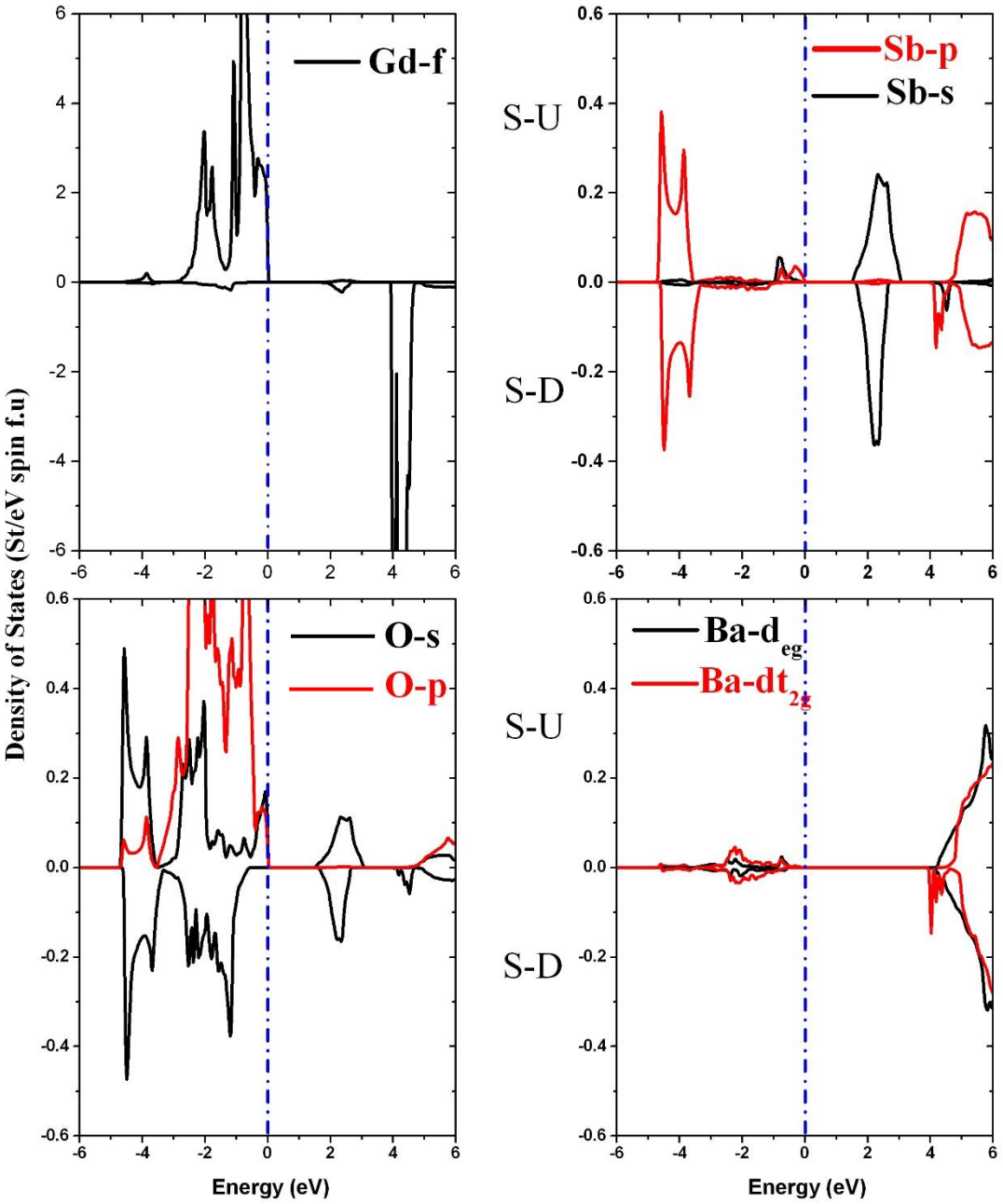


الشّكل 8.III : كثافة الحالات الكلّيّة للمركّب Ba_2GdSbO_6

الشّكل (9.III) يشير إلى أنّه يمكن تقسيم بنية النّطاق إلى ثلاثة أجزاء:

- المنطقة الأولى eV $(0 \rightarrow -0{,}6)$: تشكّلتّ من إلكترونات المدارين s و p_z لعنصر O مهجّنة مع المدار f لعنصر Gd والمدار p لعنصر Sb.

- المنطقة الثّانية eV(3.2 ← 1.5): نجد مساهمة إلكترونات المدار s لذرّات لنّصف المعدن Sb .
- المنطقة الثّالثة eV(6 ← 4) : تشكّلتّ من تهجين المدار f لعنصر Gd والمدرات e_g و t_{2g} لعنصر Ba .



الشكّل **9.III** : كثافة الحالات الفرعيّة للمركّب Ba_2GdSbO_6

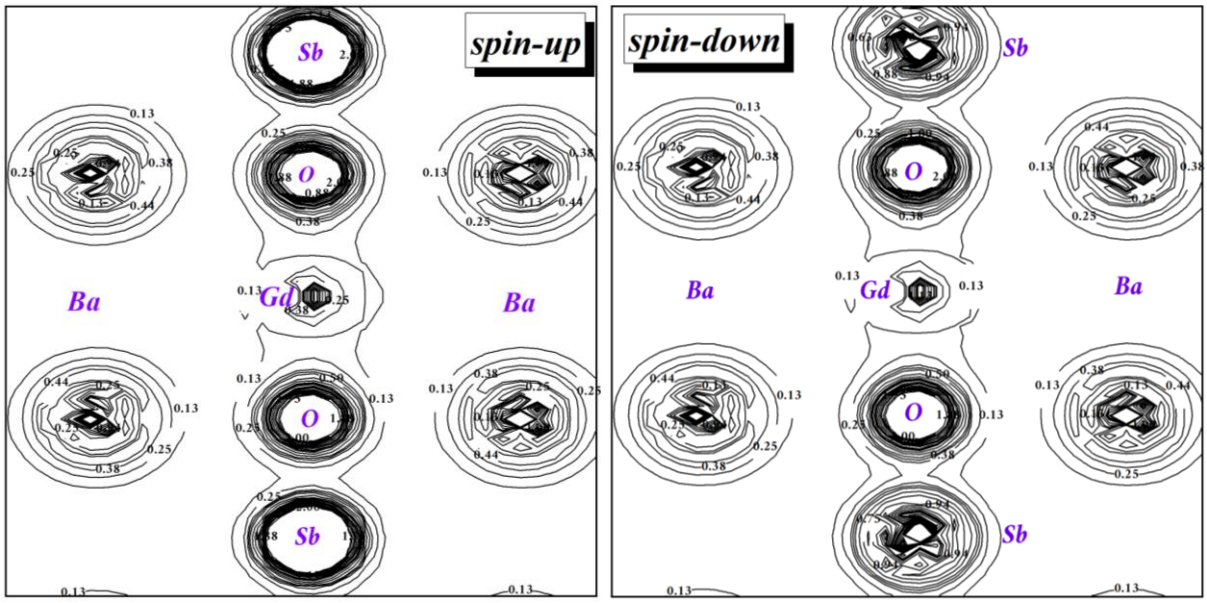
قمّة نطاق التّكافؤ مكوّن من تهجين المدار f للذرّة Gd والمدارين s و p للذرّة O أمّا أسفل نطاق النّقل فإنّه ناتج عن تهجين المدرات s لذرّة Sb والمدار p للذرّة O.

3.5.III كثافة الشّحنة

كثافة الشّحنة تعرف على أنّها احتماليّة العثور على إلكترون ذي الشّحنة e في منطقة معيّنة من الفضاء، بالإضافة إلى أنّ خرائط الكثافة المرسومة تعمل كأداة تكميليّة لوصف وشرح تحويل الشّحنة والتّنبؤ بطابع الرّوابط الكيميائيّة (الأيونيّة، التّساهميّة، المعدنيّة ...). الّتي تؤدّي إلى فهم جيّد للبنية الإلكترونيّة للنّظام المدروس.

الشّكل (10.III) يمثّل خطوط كثافة الشّحنة في مستوى (110) للمركّب Ba_2GdSbO_6 . يمكن ملاحظة أنّ توزيع الشّحنة شبه الكرويّ حول موقع ذرّات Ba ضئيل، لذلك فهذه الذّرّات معزولة نوعا ما والرّابطة $Ba-O$ يتوقّع أنّ تكون ذات طابع أيونيّ.

من جهة أخرى حدث تهجين ذرّات O مع ذرّات Gd و Sb من أجل السّبينين أعلى وأسفل مما أدّى إلى تفاعل مدرات الذّرّات Gd و Sb مع ذرّة O ، وهذا يدلّ أنّه من المتوقّع حدوث تفاعل تساهمي بين Gd و Sb مع ذرّات O .



الشكّل 10.III : خطوط كثافة الشّحنة في مستوى (110) للمركّب Ba_2GdSbO_6

يمكن وصف طابع الرّابطة في المركّب Ba_2GdSbO_6 على أنّه مزيج من الطّابع التّساهمي والأيونيّ.

6.III الخصائص المغناطيسيّة

يخضع التّرتيب المغناطيسيّ في الموادّ الصّلبة بشكّل أساسيّ لنّوعين من التّفاعلات:

التّفاعل ثنائيّ القطب -ثنائيّ القطب والتّفاعل التّبادليّ. بشكّل عامّ، تفاعلات التّبادل المغناطيسيّة (يرمز لها بـ j) هي السّائدة إلّا أنّ تأثيرها مداه قصير جدًّا. (التّبادل المباشر): يقتصر على الإلكترونات الموجودة في مدارات نفس الذّرّة (التّبادل داخل الذّرّة) أو بين أقرب الذرّات المجاورة (NN) .

في عام 1934، اقترح كرامرز KRAMERS [31] مبدأ التّبادل الفائق لشرح التّفاعلات في البلّورات مثل بلّور أكسيد المنغنيز (MnO) النّاتج عن إزاحة ذرّات المنغنيز Mn بواسطة ذرّات الأوكسجين غير المغناطيسيّة.

في عام 1950، قام أندرسون ANDERSON [32] بتحسين هذا النّموذج الّذي ينصّ على أنّ هذا التّبادل الفائق ذو طابع مغناطيسي مضاد AFM قوي بين كيتونيين من نفس النوع لهما جوار ثاني (NNN) ، بينهما ربط لا مغناطيسيّ، بينما إذا كان ترتيب الكيتونات (NNN) في زوايا قائمة، يمكن لهذا الاقتران أن يكون له طابع فيرومغناطيسيّ.

أوجد كلّ من غودينوغ GOODENOUGH وكناموري KANAMORI [33] عددًا معيّنًا من القواعد التّجريبيّة الّتي تسمح بالتّفسير الكمّيّ للخصائص المغناطيسيّة لمجموعة كبيرة من الموادّ من خلال علاقة التّناظر بعدد الإلكترونات الّتي تشغل المدار الذّرّيّ على علاقات التّناظر وعدد الإلكترونات الّتي تشغل المدارات الذّرّيّة الّتي تخضع لمبدأ باولي:

- التّبادل الفائق بين أيونين مغناطيسيّين بمدارات نصف مشغولة مقترنة بأيون وسيط غير مغناطيسيّ مثل O^{-2} سيكون حتما بطابع ضدّ مغناطيسيّ AFM .

الاقتران بين أيون له مدار ممتلئ وآخر له مدار نصف ممتلئ سيكون فيرومغناطيسيّ FM.

- الاقتران بين أيون له مدار فارغ وأيون آخر له مدار نصف ممتلئ أو ممتلئ بالكامل، يمكن أنّ يكون AFM أو FM، ولكنّ يفضّل حالة FM بشكّل عامّ.

عندما تتواجد عدّة أنواع من التّفاعلات، عادة ما يكون تفاعل AFM هو المهيمن لأنّه مستقلّ عن حدّ التّبادل داخل الذّرّة.

التّبادل المزدوج هو تفاعل اقتران مغناطيسيّ، مشابه لما يحدث بين أيونات لها نفس الطّبيعة ولكن برتب أكسدة مختلفة. هذه الظّاهرة سمحت لزينر ZENER في عام 1951 بشرح خواصّ النّقل الكهربائيّ في البلّورات.

يوضّح الشّكل (9.III) كثافة السّبين المستقطب لحالات Ba_2GdSbO_6 ، والتّبادل- التّقسيم بين النّطاقات الفرعيّة السّبين أعلى والسّبين لأسفل لحالات $4f$ لذرّة Gd تقريبًا 4,75 eV ، وهو المساهم الرّئيسيّ في العزم المغناطيسيّ لهذا المركّب. قيم العزوم المغناطيسيّة النّاتجة مبيّنة في الجدول (3.III)

توضح الدّراسة الحاليّة أنّ إجماليّ العزم المغناطيسيّ للمركّب Ba_2GdSbO_6 هو $\approx$ 7 µB ، ترجع المساهمة الرّئيسيّة في إجماليّ العزم المغناطيسيّ إلى ذرّات الجادولينيوم، والعزوم المغناطيسيّة لذرّات الباريوم والأنتيمون والأوكسجين لها قيم صغيرة. بالنّسبة للمركّب Ba_2GdSbO_6 ، يتوافق العزم المغناطيسيّ الكّليّ مع البيانات التّجريبيّة الحديثة [34]. تُظهر نتائجنا للعزم المغناطيسيّ لذرّة الجادولينيوم اتّفاقًا بين البيانات التّجريبيّة المتوفرة لحد الساعة بالقيمة 7,94 µB [35] ،والقيمة النّظريّة $\mu_{eff}^{th} = g\,\mu_B\sqrt{j(j+1)}$ هي 7,94 µB [36]، حيث g هو عامل Landé و j هو العزم الزّاوي الكّليّ.

الحسابات تدلّ على أنّ المركّب Ba_2GdSbO_6 هو مركّب مغناطيسي كون إجماليّ العزم المغناطيسيّ النّاتج عن ذرّاته (ذرّة الجادولينيوم هي المسؤولة بصفة مباشرة) له قيمة جد معتبرة. يمكن اعتبار ذرّات الأنتيمون، الباريوم والأوكسجين على أنّها ذرّات غير مغناطيسيّة.

المركّب	m_{Gd}	m_{Sb}	m_{Ba}	m_O	$m_{interstitial}$	m_{total}
$U=0$	6,769	0,0135	0,002	0,011	0,1359	6.992
$U=2$	6,778	0,0131	0,002	0,011	0,1277	6.991
$U=4$	6,784	0,0126	0,002	0,010	0,1201	6.996
$U=7$	6,790	0,0119	0,002	0,010	0,1150	6.999
[37]	–	–	–	–	–	8,00

[37] قيمة تجريبيّة.

الجدول 3.III : قيم العزم المغناطيسيّ بوحدة مغنيط بوهر μ_B .

قيم معامل الاقتران U لها تأثير في تغيير قيم العزم المغناطيسيّ الكّليّ بطريقة تناسبيّة، كلّما زادت قيمة U تزداد قيمة العزم المغناطيسيّ الكّليّ. بالنّسبة للعزوم المغناطيسيّة للذّرّات فهي لا تكاد تتغيّر بالنّسبة لذرّة الباريوم و الأوكسجين والأنتيمون إلّا أنّنا نلاحظ تغيرا طفيفا بالزّيادة لذرّة الجادولينيوم يصاحبه نقصان طفيف في العزم المغناطيسيّ البينيّ $m_{interstitial}$.

7.III الخصائص الضّوئيّة

أثبتت دراسة الخصائص الضّوئيّة للموادّ الصّلبة أنّها أداة مهمّة في فهم الخصائص الإلكترونيّة للموادّ. مصدر هذه الخواص يعود للتّفاعل بين المادّة الصّلبة والموجة الكهرومغناطيسيّة ذات تردّد متغيّر وهذا يستلزم إدخال تأثير الاستقطاب على انتقال الإلكترونات.

نظرًا لأنّ المركّب Ba_2GdSbO_6 قيد الدّراسة شبه معدنيّ، فقد أخذنا بعين الاعتبار مساهمة الانتقال الإلكترونيّ ما بين النّطاقات، لذلك اخترنا عددًا من النّقاط k يساوي 120 نقطة في منطقة بريليون الأولى غير القابلة للاختزال، وتمّ حساب الخصائص في المجال الطّاقويّ $[0 - 14\ eV]$.

تمّت دراسة المعاملات الضّوئيّة المهمّة: دالّة العزل $\varepsilon(\omega)$ ومعامل الانكسار n ومعاملات الخمود K عند ثابت شبكة التّوازن لكلّ من السّبين أعلى والسّبين أسفل.

1.7.III دالّة العزل الكهربائيّ $\varepsilon(\omega)$

يتسبّب تفاعل المادّة مع الإشعاع في حدوث انتقالات إلكترونية. ودالّة العزل الكهربائيّ $\varepsilon(\omega)$ تحدّد من خلال الانتقالات الإلكترونيّة بين نطاقات التّكافؤ ونطاقات التّوصيل وفقًا لنظريّة الاضطراب [38]، والّتي يتمّ التّعبير عنها بالعلاقة التّالية:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \qquad (5.\text{III})$$

حيث $\varepsilon_1(\omega)$ و $\varepsilon_2(\omega)$ هما الجزء الحقيقيّ والخياليّ لدالّة العزل الكهربائيّ.

الجزء الحقيقيّ $\varepsilon_1(\omega)$ يحدّد خصائص الانتشار أمّا الجزء التّخيّليّ $\varepsilon_2(\omega)$ فيصف الامتصاص في الموادّ، أمّا دالّة العزل الكهربائيّ تقوم بتكييف استجابتها تبعا للمجال الكهربائيّ المطبّق وتُحسب انطلاقًا من التّقريبات.

بشكّل عامّ، تعود المساهمات الّتي لوحظت في $\varepsilon(\omega)$ إلى الانتقالات عند النّقاط الحرجة لأنّ مساهمة الانتقالات مهمّة فقط في حالة نصف المعادن.

$\varepsilon_2(\omega)$ من دالّة العازل ترتبط ارتباطًا مباشرًا ببنية النّطاق الإلكترونيّ ويتمّ حسابها عن طريق جمع جميع الانتقالات الممكنة من الحالات المشغولة وغير المشغولة.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{3\omega^2}\sum_{ij}\int |P_{nn'}(k)|^2 \frac{dS_k}{\nabla\omega_{nn'}(k)} \qquad (6.\text{III})$$

انطلاقا من الجزء الحقيقيّ والخياليّ لدالّة العزل الكهربائيّ يمكن حساب الدّوالّ الضّوئيّة المختلفة مثل الانعكاسيّة، عاملي الانكسار والامتصاص.

القيمة المحدّدة لدالّة العزل عند التّردد الصّفريّ $\varepsilon(0)$ (الجزء الإلكترونيّ من ثابت العزل الكهربائيّ السّاكن) تعتمّد بقوّة على الفجوة حسب علاقة بن Penn [39].

الشّكل (11.III) يمثّل دالّة العزل الكهربائيّ للمركّب Ba_2GdSbO_6 لمحسوبة بطريقة FP-LAPW .

الحسابات الّتي قيمة دالّة عزلها لها قيما معتبرة حتّى القيمة $14eV$ ، أين تتركب دالّة العزل التّخيّليّ $\varepsilon_2(\omega)$ من الانتقالات بين النّطاقات البينيّة.

تحليل طيف $\varepsilon_2(\omega)$ يُظهر أنّ طاقة العتبة (النّقطة الحرجة الأولى) لدالّة العزل الكهربائيّ هي $1{,}80\ eV$ لأغلبيّة السّبين $2{,}21\ eV$ ولأقلّيّة السّبين. هذه النّقطة ناتجة عن انتقالات الإلكترونات في نطاق التكافؤ من المدار p_z لذرّة O والمدار p لذرّة Sb إلى النّطاق النّاقليّ للمدار s لذرّة Sb. ويمثّل انتقال غير مباشر $(\mathrm{L}_V - \mathrm{X}_C)$ بالنّسبة للسّبين أعلى وعن الانتقال غير المباشر $(\Gamma_V - \mathrm{X}_C)$ بالنّسبة للسّبين أسفل وتسمّى عتبة الامتصاص الأساسيّة بعدها يبدأ الطّيف في التّزايد.

يمكن الحصول على الجزء الحقيقيّ $\varepsilon_1(\omega)$ لدالّة العزل من الجزء التّخيّليّ $\varepsilon_2(\omega)$ باستخدام علاقة كرامر-كرونيج [40]، [41]:

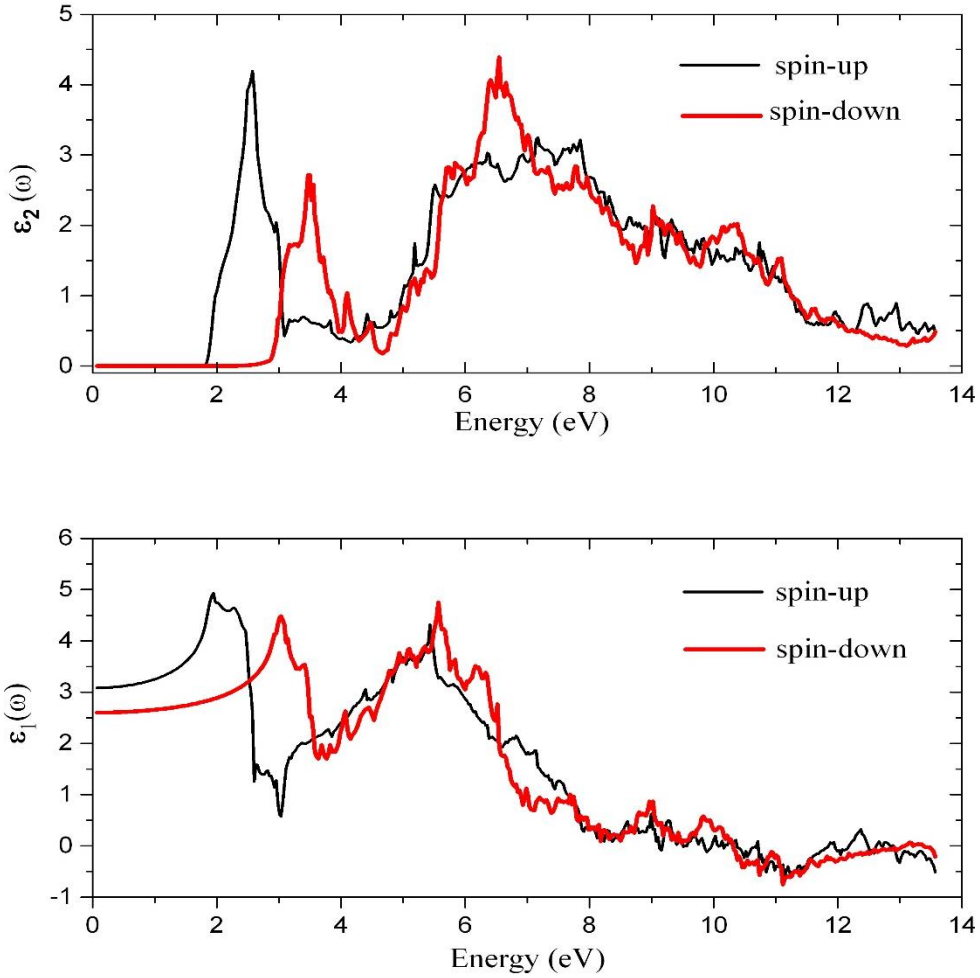
$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \qquad (7.\mathrm{III})$$

P : يمثّل القيمة الأساسيّة لتكامل كوشي Cauchy المحدّد بواسطة:

$$P = \lim_{\alpha \to 0} \int_{-\infty}^{\omega-\alpha} \frac{\varepsilon(\omega')d\omega'}{\omega' - \omega} + \lim_{\alpha \to 0} \int_{\omega+\alpha}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega')d\omega'}{\omega' - \omega} \qquad (8.\mathrm{III})$$

الشّكل (9.III) يظهر أنّ سلوك $\varepsilon_1(\omega)$ مشابه إلى حدّ ما لسّلوك $\varepsilon_2(\omega)$ أسفل منطقة ريستسترلين Reststrahlen في الأطياف الضّوئيّة، الجزء الحقيقيّ من دالّة العزل الكهربائيّ يحاذي في قيمة ثابتة أو التّردد المنخفض لثّابت العزل الكهربائيّ الثّابت $\varepsilon_1(0)$.

من الشّكل (11.III) نلاحظ أنّ سلوك كلّ من الجزء الحقيقيّ والتّخيّليّ ثابتين حول الطّاقات المنخفضة. حسب الحسابات الجارية ثابت العزل الثّابت $\varepsilon_1(0)$ يتواجد عند القيمة هو $3{,}08\ eV$ في حالة السّبين الأغلبيّة وعند القيمة الطّاقويّة $2{,}6\ eV$ في حالة السّبين الأقلّيّة.



الشّكل III. 11 : الجزء التّخيّليّ و الجزء الحقيقيّ لدالّة العزل الكهربائيّ للمركّب Ba_2GdSbO_6 .

القمّة الأولى الّتي تشاهد على الطّيف تكون عند القيم الطّاقويّة $1{,}95\ eV$ بالنّسبة للسّبين أعلى و $3{,}03\ eV$ بالنّسبة للسّبين أسفل.

III. 2.7 قرينة الانكسار Refractive index

قرينة الانكسار تعتبر من أهمّ الثّوابت الضّوئيّة وهي عامل يبيّن تفاعل الأمواج الكهرومغناطيسيّة مع الأوساط المادّيّة الّتي تنتشر فيها يعبّر عنه من خلال عدد مركّب يكتب بالعلاقة:

$$\mu = n - ik = (\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} \qquad (9.\text{III})$$

حيث :

$n(\omega)$: هو يمثّل الجزء الحقيقيّ ويدعى عامل الانكسار وهو مقدار دون وحدة يمثّل سرعة انتشار إشعاع وحيد اللّون في مادّة صلبة ويتناسب مع قيمة دالّة العزل الكهربائيّ.

$k(\omega)$: يمثّل الجزء التّخيّليّ يدعى معامل الخمود.

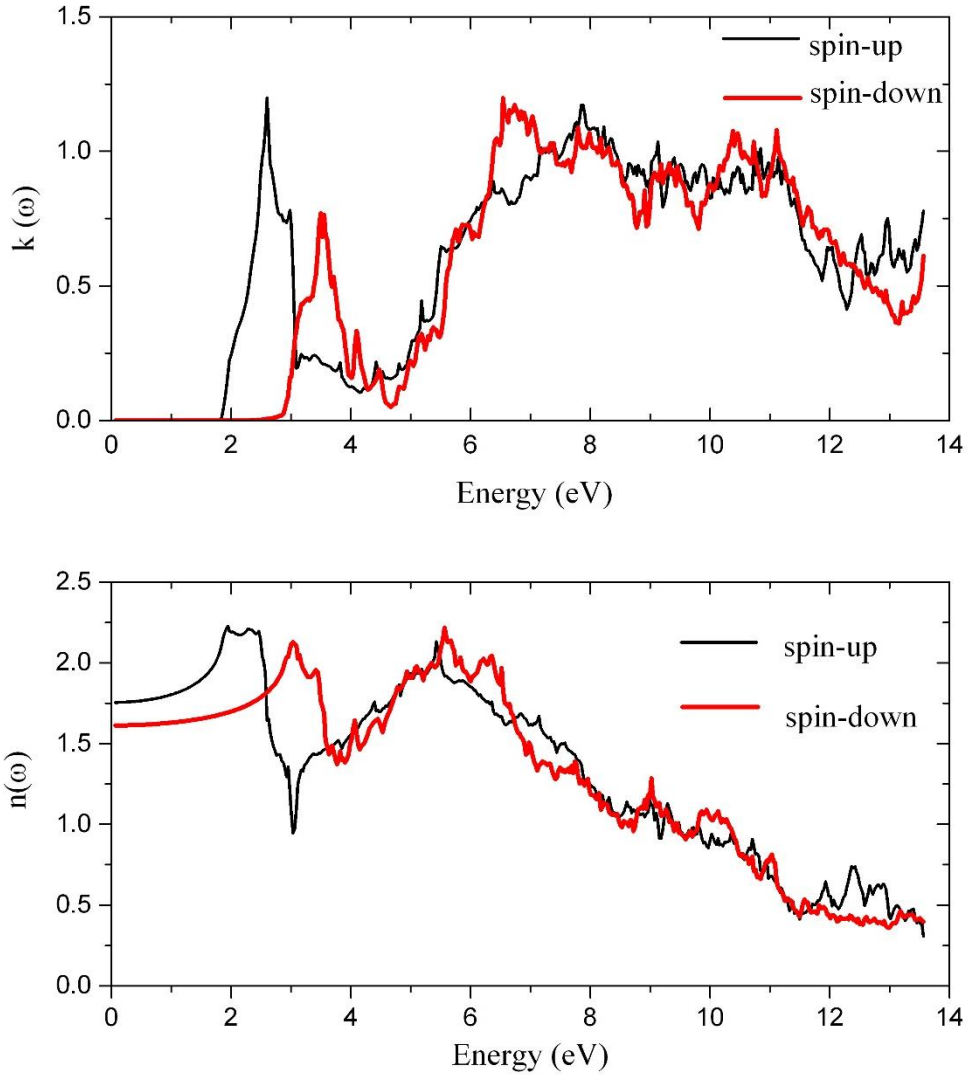
عامل الانكسار n ومعامل الخمود k يرتبطان بالجزء الحقيقيّ والتّخيّليّ لدالّة العزل كما يلي [42]، [43]:

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{{\varepsilon_1}^2(\omega) + {\varepsilon_1}^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^2 \qquad (10.\text{III})$$

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{{\varepsilon_1}^2(\omega) + {\varepsilon_1}^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^2 \qquad (11.\text{III})$$

إذا كانت قيمة معامل الخمود $k(\omega)$ أكبر من الصّفر فهذا يعني أنّ المادّة المدروسة لها قابليّة امتصاص الموجة الكهرومغناطيسيّة الّتي تصل إلى سطحها. معامل الخمود $k(\omega)$ يشبه الجزء التّخيّليّ من دالّة العزل الكهربائيّ، والّذي يلعب دورا رئيسيّا في أطياف الامتصاص لكلّ من قناتي السّبين أغلبيّة وأقلّيّة. حسب الشّكل (12.III) الّذي يعرض أطياف الامتصاص المرتبطة بالتّحوّلات بين النّطاقات الطّاقويّة، والّتي تكون بعيدة في نطاق الأشعّة فوق البنفسجية وتستمرّ في التّناقص في نطاق $14\ eV$.

معامل الانكسار $n(\omega)$ يرتبط بالاستقطاب الإلكترونيّ للحقول المحلّيّة والأيونات داخل المركّب بالإضافة إلى أنّ معرفة قيمته تلعب دورًا مهمًّا في التّطبيقات الكهروضوئيّة. انطلاقا من الشّكل (12.III) يمكن تحديد قيمة معامل الانكسار $n(0)$، فتبيّن أنّه يأخذ القيميتين $1{,}75\ eV$ و $1{,}16\ eV$ لحالة السّبين الأغلبيّة والأقلّيّة على التّرتيب، كما يلاحظ ثبات لقيم معامل الانكسار في المجال تحت الحمراء.



الشكّل III .12 : عامل الانكسار ومعامل الخمود المحسوبين للمركّب Ba_2GdSbO_6 .

8.III الخصائص الحراريّة

من الضّروري دراسة الخصائص الحراريّة للموادّ من أجل محاولة الإلمام بسلوكها عند تعرّضها لضّغط عالٍ أو لتغيّر درجة الحرارة. فيما سبق من هذا العمل درسنا الخصائص الفيزيائيّة في درجة الصّفر المطلق $0\ °K$، وهي دراسة مجردّة دون مراعاة أيّ تأثير حراريّ.

تمّت دراسة تأثير درجة الحرارة والضّغط على المعاملات الفيزيائيّة العيانيّة مثل ثابت الشّبكة، معامل الانضغاط، معامل التّمدّد الحراريّ، السّعة الحراريّة عند الضّغط الثّابت، السّعة الحراريّة عند درجة حرارة ثابتة ودرجة حرارة ديباي Debye، باستخدام نموذج ديباي شبه التّوافقيّ المطبّق في برنامج GIBBS [44-48].

1.8.III النّموذج شبه التّوافقيّ

لدّراسة الخصائص الحراريّة كدالّة بالضّغط ودرجة حرارة للمركّب Ba_2GdSbO_6 ، طبّقنا نموذج Debye شبه التّوافقيّ [44]، باستخدام بيانات $E-V$ (الطّاقة الإجماليّة E والحجم V من خليّة الوحدة) كبيانات إدخال في برنامج GIBBS. يتمّ تحديد قيم E و V في إطار تقريب GGA 08 [47].

تكتسب المادّة الحرارة أو تفقدها من خلال اكتساب أو فقدان فونونات. تمّ تضمين مساهمة الفونون في حدّ الطّاقة الحرّة لهلمهولتّز Helmholtz الّذي يدخل في معادلة Gibbs للطّاقة المكتوبة على النّحو التّالي[44]:

$$G^*(V;P;T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V);T] \qquad (12.\text{III})$$

$E(V)$: إجماليّ الطّاقة لكلّ وحدة خليّة تمّ الحصول عليها بطرق حساب مختلفة (كلاسيكيّة أو ab-initio).

PV: يتوافق مع حالة الضّغط الهيدروستاتيكي الثّابت.

$\theta(V)$: هي درجة حرارة ديباي.

A_{vib} : هي الطّاقة الاهتزازيّة الّتي يمكن التّعبير عنها باستخدام نموذج ديباي بالمعادلة التّالية :

$$A_{vib}[\theta;T] = nk_BT\left[\frac{9}{8}\frac{\theta}{T} + 3\ln\left(1-e^{-\theta/T}\right) - D(\theta/T)\right] \qquad (13.\text{III})$$

n : هو عدد الذّرّات لكلّ وحدة خليّة.

$D(\theta/T)$: يمثّل تكامل ديباي.

بالنّسبة إلى مادّة صلبة متماثلة، يمكن إيجاد درجة حرارة باستخدام العلاقة الّتي تحصل عليها [45]:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B}\left[6\pi^2V^{1/2}n\right]f(\eta)\sqrt{\frac{B_s}{M}} \qquad (14.\text{III})$$

M: الكتلة الجزيئيّة لكلّ وحدة خليّة.

B_s : هو معامل الانضغاط الكظوم [45] ، ويُعطى على النّحو التّالي:

$$B_s = V\left(\frac{d^2E(V)}{dV^2}\right) \qquad (15.\text{III})$$

$f(\eta)$: معطاة بالعبارة التّالية [44-48] :

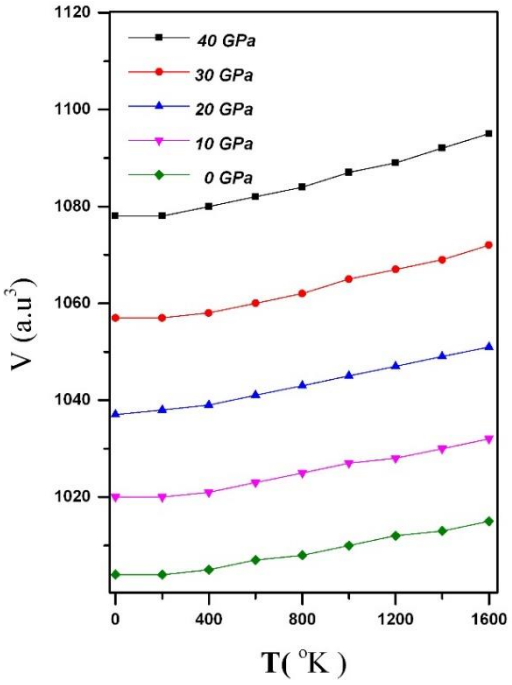
$$f(\eta) = \left\{3\left[2\left(\frac{2}{3}\frac{(1+\eta)}{(1-2\eta)}\right)^{2/3} + \left(\frac{1}{3}\frac{(1+\eta)}{(1-\eta)}\right)^{2/3}\right]^{-1}\right\}^{1/3} \qquad (16.\text{III})$$

الهدف هو الوصول إلى حالة التّوازن لتّقليل دالّة جيبس $G^*(V;P;T)$ بالنّسبة للحجم: V أيّ $\left(\frac{\partial G^*(V;P;T)}{\partial V}\right)_{P;T}$. يسمح تقليل G^* بالحصول على المعادلة الحراريّة للحالة (EOS) [44]، والحجم $V(P,T)$، والكمون الكيميائيّ الموافق $G(P,T)$ والخصائص العيانيّة مثل: السّعة الحراريّة في الحجم الثّابت C_V، السّعة الحراريّة عند الضّغط الثّابت C_P، الأنتروبي S ، معامل التّمدّد الحراريّ α، معامل جرونيزن γ Grüneisen، معامل الانضغاط B .... إلخ.

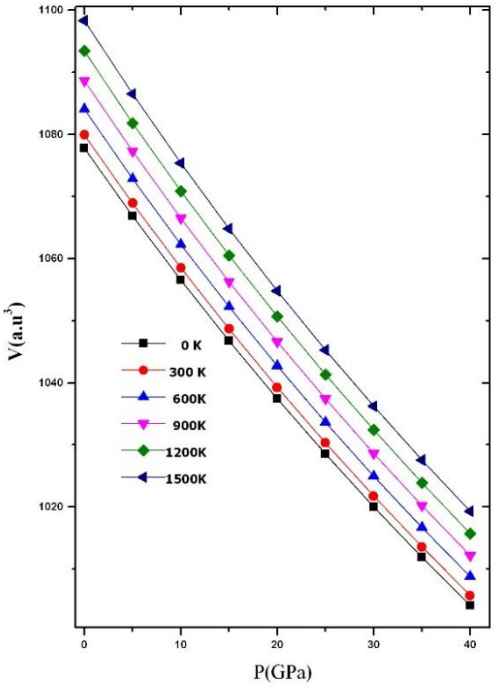
2.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على حجم الخليّة

يظهر تأثير درجة الحرارة والضّغط على حجم خليّة المركّب Ba_2GdSbO_6 كما هو مبيّن بالشّكلين (13.III) و (14.III). الملاحظ أنّ حجم الخليّة الأوّليّة يزداد ببطء بازدياد درجة الحرارة عند ضغط معيّن فهما على علاقة طرديّة. إذا كانت درجة الحرارة تتغيّر من $0^{\circ}K$ إلى القيمة $1600^{\circ}K$ وعند ضغط ثابت قدره $P = 10GP$ فإنّ حجم الخليّة الأوّليّة يزداد بنسبة 1,42%.

عند درجة حرارة معيّنة، كلّما ازداد الضّغط المطبّق على المركّب يتناقص حجم خليّته الأوّليّة بطريقة أسرع مقارنة مع الحالة الأولى فالتّناسب هنا عكسيّ. ففي درجة حرارة الغرفة يتناقص حجم الخليّة الأوّليّة بمقدار 6,88% وعلى الرّغم من أنّ ارتفاع درجة الحرارة يسبّب تمدّدا للمركّب إلا أنّ تأثير الضّغط يحدّ من فعل درجة الحرارة. في درجة حرارة الغرفة والضّغط المعدوم ثابت الشّبكة يأخذ القيمة $a = 10,25\ A^{\circ}$.



الشكّل III .13 : تغيّرات حجم خليّة Ba_2GdSbO_6 بدلالة درجة الحرارة عند ثبات الضّغط .



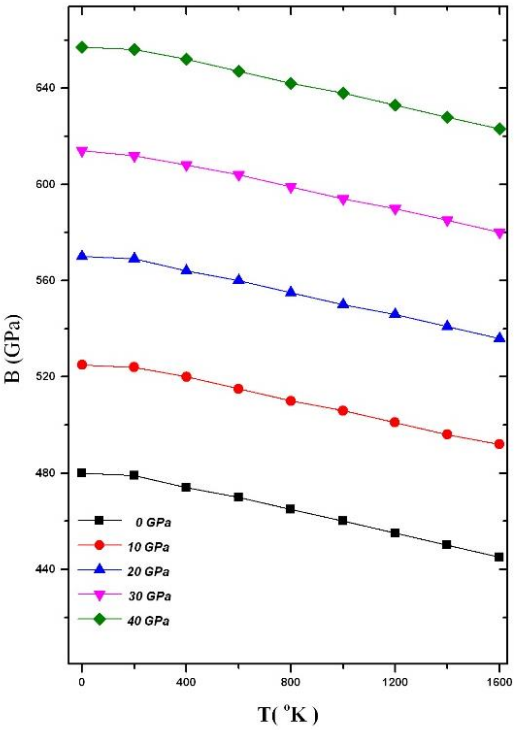
الشكّل III .14 : تغيّرات حجم خليّة Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط عند ثبات درجة الحرارة .

3.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على معامل الانضغاط B

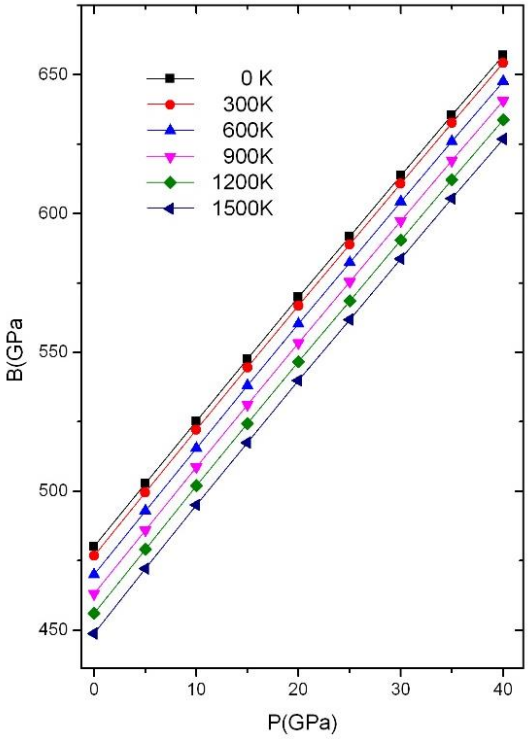
معامل الانضغاط B هو خاصيّة تحدّد مقاومة المادّة لتغيّر حجمها عندما يطبّق عليها ضغطا ادياباتيكيا خارجيًّا. يظهر تطوّر معامل الانضغاط بدلالة درجة الحرارة والضّغط في الأشكال (15.III) و(16.III) .

يمكن ملاحظة أنّ معامل الانضغاط يكون ثابتًا تقريبًا عند درجات الحرارة المنخفضة حتّى $200^{\circ}K$ ،ثمّ يتناقص خطّيًا مع زيادة درجة الحرارة عند ضغط معيّن ويبقى التّناسب العكسيّ بين معامل الانضغاط وحجم الخليّة الأوّليّة ساريا. عند تثبيت درجة الحرارة ومتابعة تطوّر معامل الانضغاط بدلالة الضّغط نجد أنّ التّغيّر سيكون خطّيّا.

في درجة حرارة الغرفة والضّغط المعدوم معامل الانضغاط يأخذ القيمة $B = 4{,}77 \times 10^2 GPa$.



الشكّل III.15: تغيّرات معامل الانضغاط للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة درجة الحرارة عند ثبات الضّغط.



الشكّل III .16 : تغيّرات معامل الانضغاط للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط عند ثبات درجة الحرارة.

4.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على معامل التّمدّد الحراريّ α.

تأثير درجة الحرارة يسبّب تغييرا في حجم المادّة إمّا بالزّيادة عند الرّفع أو بالنّقصان عند الخفض ويمكن معاينة هذا التّأثير من خلال معامل التّمدّد الحراريّ الحجمي الّذي تحدّده المعادلة التّالية [49]:

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,vib}}{B_T V} \qquad (17.\text{III})$$

يوضّح الشّكل (17.III) تغيّر معامل التّمدّد الحراريّ α كدالّة لدرجة الحرارة عند قيم الضّغط المختلفة ($P = 0$، 10، 20، 30 و $40GPa$) . الملاحظ تزايد سريع لقيم معامل التّمدّد الحراريّ α في درجات الحرارة الأقلّ من $400^{\circ}K$ ممّا يدلّ على التّأثير الكبير لدّرجة الحرارة على المعامل α، أمّا في درجات الحرارة العالية فتغيّر المعامل α يصبح صغيرا جدًّا مما يدلّ على أنّ تأثير درجة الحرارة أصبح أقلّ.

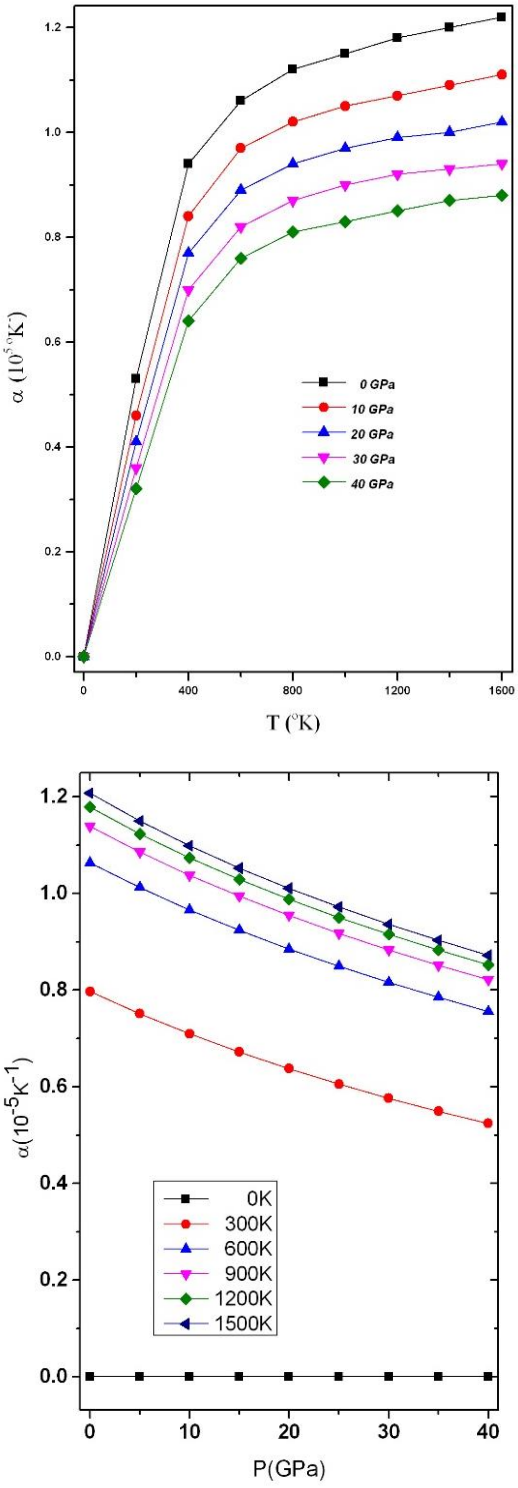
في درجة حرارة معطاة. كلّما ارتفع الضّغط المطبّق قلّ المعاملα .

إنّ تغيّر معامل التّمدّد يكون ثابتا والانخفاض يكون سريعًا عندما يكون الضّغط منخفضًا للموادّ.

في درجة حرارة الغرفة والضّغط المعدوم فإنّ السّعة الحراريّة عند الحجم الثّابت

تأخذ القيمة $C_V = 1{,}72 \times 10^2 \text{J}.mol^{-1}.K^{-1}$،

ومعامل التّمدّد الحراريّ يأخذ القيمة $\alpha = 0{,}79 \times 10^{-5}K^{-1}$.



الشكّل III.17: تغيّرات معامل التّمدّد الحراريّ للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط و ودرجة الحرارة.

5.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على السّعة الحراريّة النّوعيّة عند حجم ثابت C_V

الحرارة النّوعيّة هي مقدار يعبّر عن الطّاقة أو عدد الفونونات اللّازمة لزيادة درجة حرارة مادّة ما بمقدار $1\ °K$.

من وجهة النّظر التّجريبيّة تُعرف على أنّها السّعة النّوعيّة عند الضّغط الثّابت C_p للموادّ الصّلبة. هذا التّعريف يختلف قليلا السّعة النّوعيّة C_V عند الحجم الثّابت.

C_V تمثّل تغيّر طاقة الإثارة الحراريّة المرتبطة باهتزازات الشّبكة وتعطى بالعلاقة [50]:

$$C_{V,vib} = 3nk_B\left[4D(\theta/T)\frac{3\theta/T}{e^{\theta/T}-1}\right] \qquad (18.\text{III})$$

يمثّل الشّكل (18.III) تغيّر السّعة الحراريّة C_V بدلالة درجة الحرارة عند بعض الضّغوط المختلفة ($P = 0$، 10، 20، 30 و $40GPa$) .

في درجات الحرارة المنخفضة، نلاحظ أنّ C_V تتناسب مع T^3 أيّ $(C_V \sim T^3)$ ، وفقًا لعلاقة ديباي المبسّطة [51].

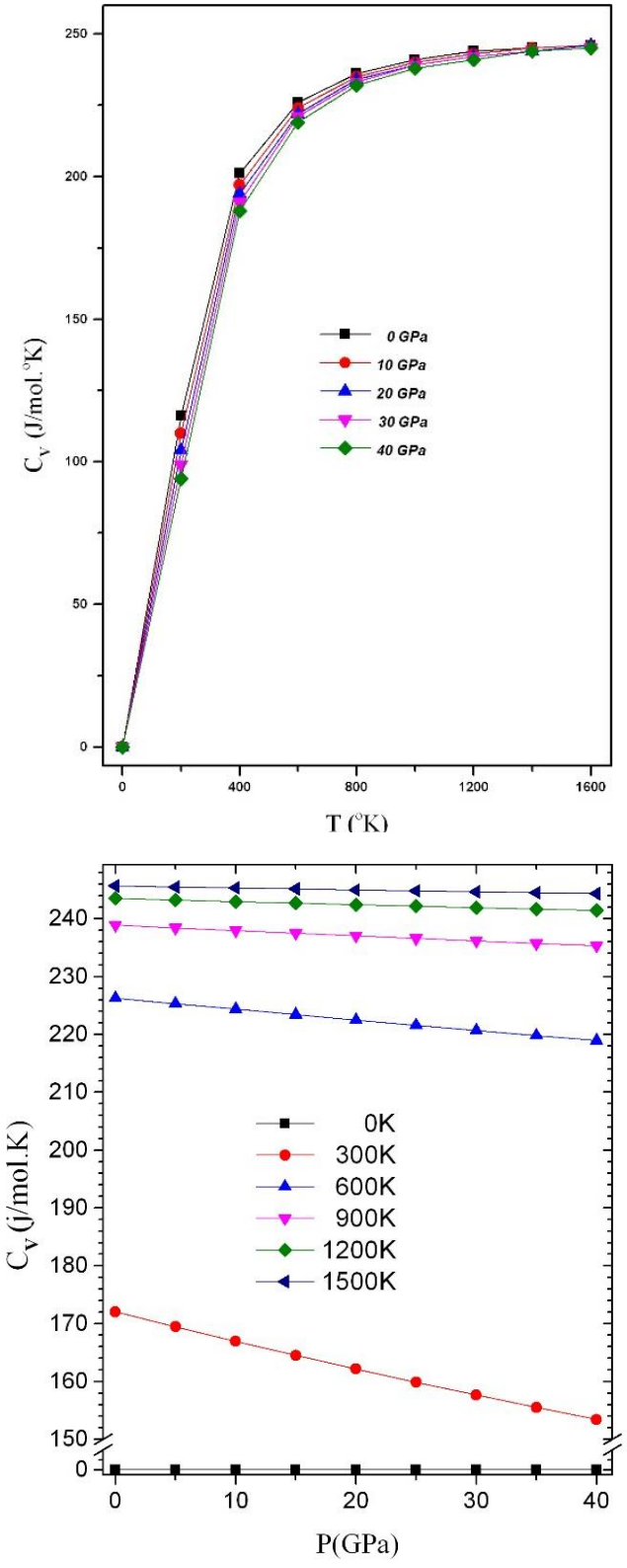
$$C_V = \frac{12\pi^4}{5}Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = \alpha T^3 \qquad (19.\text{III})$$

$N = nN_A$، حيث n :هو عدد الذّرّات في الصّيغة الكيميائيّة، N_A: هو عدد Avogadro، وk_B: هو ثابت بولتّزمان Boltzmann.

الحدّ المضروب T^3 يمثّل مساهمة الفونونات (اهتزازات الذّرّات) في الحرارة النّوعيّة. بحيث أنه في درجات الحرارة المرتفعة($T > 400^{\circ}K$) تزداد C_V ببطء لتّؤوّل إلى الحدّ الكلاسيكيّ لديلون Dulong وبوتي Petit ابتداءً من 900K أين تكون $C_V \approx 3nR \approx 224\ J/mol.K^{\circ}$ وهو أمر شائع لجميع الموادّ الصّلبة عند درجات الحرارة المرتفعة [51]. من ناحية أخرى، نلاحظ أيضًا أنّه عند قيمة درجة حرارة ($T < 400^{\circ}K$) تتزايد السّعة الحراريّة بشكّل خطّيّ مع تزايد درجة الحرارة.

أمّا في حالة درجة حرارة معطاة فإنّ السّعة الحراريّة تتناقص بسرعة في درجات الحرارة القريبة من العاديّة وتكون بشكّل خطّيّ فهو في علاقة عكسيّة مع الضّغط.

في درجة حرارة الغرفة والضّغط المعدوم فإنّ السّعة الحراريّة النّوعيّة C_V تأخذ القيمة 172 j/mol. K.



الشكّل III .18: تغيّرات السّعة الحراريّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط و ودرجة الحرارة .

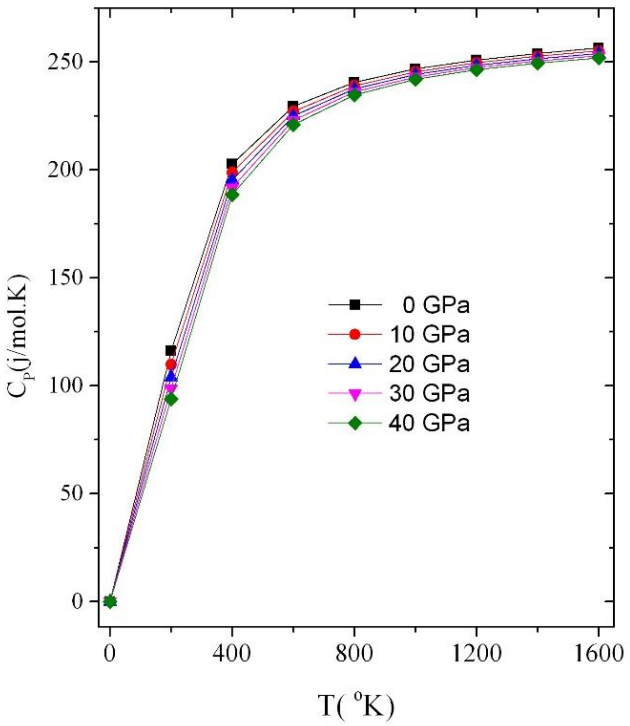
6.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على السّعة النّوعيّة C_P عند ضغط ثابت

يرجع الاختلاف بين C_P و C_V إلى التّمدّد الحراريّ النّاتج عن التّأثير غير التّوافقيّ وفقًا للصّيغة الحراريّة التّالية [52]:

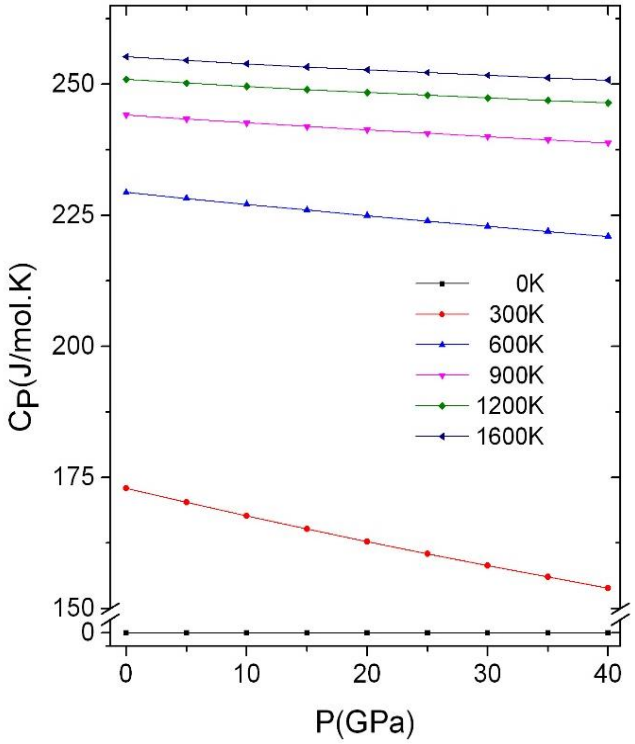
$$C_{P,vib} = C_{V,vib}(1 + \alpha\gamma T) \qquad (20.\text{III})$$

تغيّر السّعة الحراريّة C_P عند الضّغط الثّابت بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط ثابتة معيّنة ($P = 0$، 10، 20، 30 و $40GPa$) موضّح بالشّكل (19.III). هذا التّغير في C_P للمركّبات المدروسة يظهر خصائص متشابهة. من خلال زيادة درجة الحرارة، يكون سلوك C_P عند درجات الحرارة المنخفضة مشابهًا لسّلوك C_V. ومع ذلك، في مجال درجة الحرارة المرتفعة، يتناقص C_P مع زيادة الضّغط ولا يميل إلى قيمة ثابتة، خاصة عند الضّغط الصّفري.

القيمة المحسوبة في درجة حرارة الغرفة والضّغط المعدوم للسّعة الحراريّة النّوعيّة C_P هي : 172,9 j/mol. K



الشكّل 19.III : تغيّرات السّعة الحراريّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة درجة الحرارة عند ثبات الضّغط.



الشكّل III .20: تغيّرات السّعة الحراريّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط عند ثبات درجة الحرارة .

7.8.III تأثير درجة الحرارة والضّغط على درجة حرارة ديباي θ_D

تُعدّ درجة حرارة ديباي معاملا أساسيّا آخر يرتبط ارتباطًا مباشرًا بالعديد من الخصائص الفيزيائيّة للموادّ الصّلبة مثل درجة حرارة الانصهار والحرارة النّوعيّة وما إلى ذلك. تعطى درجة حرارة ديباي θ_D بالصّيغة التّالية [53]:

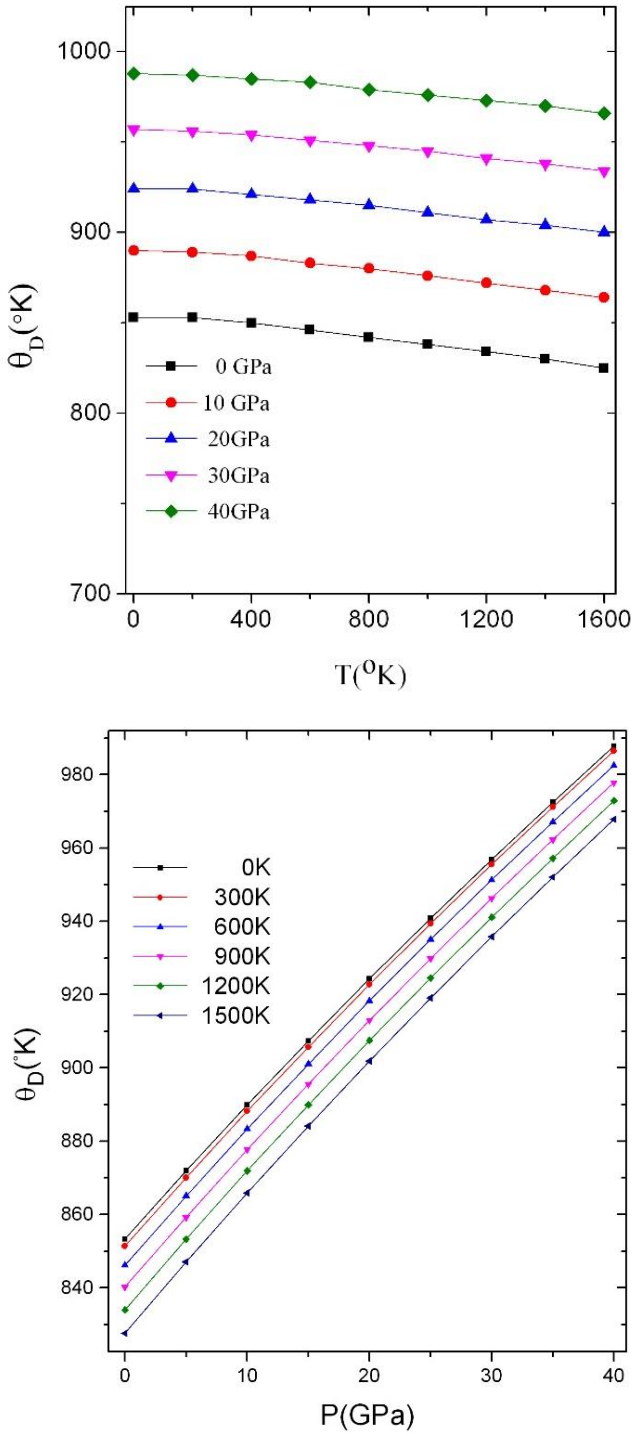
$$\theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3n}{4\pi}\frac{N_A\rho}{M}\right]^{1/3} V_m \qquad (21.\text{III})$$

تغيّر درجة حرارة ديباي θ_D بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط معيّنة موضّحة بالشّكل (21.III). نلاحظ θ_D ثابت تقريبًا من 0 إلى $300^{\circ}K$ وينخفض خطّيّا مع زيادة درجة الحرارة.

درجة حرارة ديباي θ_D المحسوب عند درجة حرارة الغرفة والضغط المعدوم تساوي $\theta_D = 851{,}4\ ^{\circ}K$.

أمّا تغيّر درجة حرارة ديباي بدلالة الضّغط عند درجة حرارة معيّنة فهي تزداد تزايدا خطّيّا مع ارتفاع الضّغط وهذا يدلّ على التناسبيّة.

يشير هذا إلى أنّ نموذج Debye شبه التّوافقيّ هو بديل معقول جدًّا لمراعاة التّأثيرات الحراريّة دون اللجوء إلى حسابات ab-initio الّتي تأخذ وقتا طويلا في الحساب.



الشكّل III.21: تغيّرات درجة حرارة ديباي للمركّب Ba_2GdSbO_6 بدلالة الضّغط و ودرجة الحرارة .

9.III المراجع

[1] Catlow, C.Richard A.. Computer Modeling in Inorganic Crystallography. Elsevier Science, (1997).

[2] Brown, I. David. "Bond valence theory." Bond Valences (2014): 11-58.

[3] Kobayashi, K-I., et al. "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure." Nature 395.6703 (1998): 677-680.

[4] Kobayashi, K-I., et al. "Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite Sr 2 FeReO 6." Phys. Rev. B 59.17 (1999): 11159.

[5] Retuerto, M., et al. "Synthesis, structure and magnetic properties of the new double perovskite Ca2CrSbO6." Solid stat. Com. 139.1 (2006): 19-22.

[6] Joly, VL Joseph, et al. "Unusual charge disproportionation and associated magnetic behaviour in nanocrystalline LaMn0. 5Co0. 5O3." J. Phys. Cond. Matt.13.48 (2001): 11001.

[7] Das, Hena, Molly De Raychaudhury, and T. J. A. P. L. Saha-Dasgupta. "Moderate to large magneto-optical signals in high Tc double perovskites." Appl. Phys. Lett. 92.20 (2008).

[8] Kato, H., et al. "Metallic ordered double-perovskite Sr2CrReO6 with maximal Curie temperature of 635 K." Appl. Phys. Lett. 81.2 (2002): 328-330.

[9] Azuma, Masaki, et al. "Designed ferromagnetic, ferroelectric Bi2NiMnO6." J. Am. Chem. Soc. 127.24 (2005): 8889-8892.

[10] Rogado, Nyrissa S., et al. "Magnetocapacitance and magnetoresistance near room temperature in a ferromagnetic semiconductor: La2NiMnO6." Advan. Mater.17.18 (2005): 2225-2227.

[11] Celotta, Robert J., and Daniel T. Pierce. "Polarized electron probes of magnetic surfaces." Sci. 234.4774 (1986): 333-340.

[12] Chan, T. S., et al. "Effects of B′-site transition metal on the properties of double perovskites Sr2FeMO6 (M= Mo, W): B′ 4d–5d system." Solid stat. Commun. 133.4 (2005): 265-270.

[13] Wu, Hua. "Electronic structure study of double perovskites A_2FeReO_6 (A= Ba, Sr, Ca) (M= Cr, Mn, Fe, Co) by LSDA and LSDA+ U." Phys. Rev. B 64.12 (2001): 125126.

[14] Jeng, Horng-Tay, and G. Y. Guo. "First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites $Sr_2FeMoO66$." Phys. Rev. B 67.9 (2003): 094438.

[15] Kato, H., et al. "Structural and electronic properties of the ordered double perovskites A_2MReO_6 ." Phys. Rev. B 69.18 (2004): 184412.

[16] Solovyev, I. V. "On the competition between ferromagnetic and antiferromagnetic states in Sr2MnMoO6." J. magn. and magne. Mater. 268.1-2 (2004): 194-197.

[17] Song, Weiyu, Jing Wang, and Zhijian Wu. "Half metallic properties of Sr2CuOsO6 ." Chem. Phys. Lett. 482.4-6 (2009): 246-248.

[18] Wang, Jing, Jian Meng, and Zhijian Wu. "First principles investigations on the half metallic properties of Sr_2MOsO_6 ." Chem.l Phys. Lett. 501.4-6 (2011): 324-329.

[19] Yousif, Salah Eldin Ashamallah, and O. A. Yassin. "The electronic and magnetic properties of Sr_2MnNbO_6 double perovskites." J. alloy. comp. 506.1 (2010): 456-460.

[20] Bannikov, V. V., et al. "Electronic structure and magnetic properties of double perovskites Sr_2FeMO_6) ." J. of Struc. Chem. 49 (2008): 781-787.

[21] Berri, Saadi. "First-principles study on half-metallic properties of the Sr_2GdReO_6 ." J. Magn. and Magn. Mater. 385 (2015): 124-128.

[22] Blaha, P. "WIEN2K, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, , Technische Univ. , (2001).

[23] Andersen, O. K. "solide state comm." Phys. Rev. B 12 (1975): 306.

[24] Slater, John C. "An augmented plane wave method for the periodic potential problem." Phys. Rev. 92.3 (1953): 603.

[25] Birch, Francis. "Finite elastic strain of cubic crystals." Phys. Rev. 71.11 (1947): 809.

[26] Liechtenstein, A. I., Vladimir I. Anisimov, and Jan Zaanen. "Density-functional theory and strong interactions: ." Phys. Rev. B 52.8 (1995): R5467.

[27] Dudarev, Sergei L., et al. "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study." Phys. Rev. B 57.3 (1998): 1505.

[28] Vijayakumar, C., et al. "Synthesis, characterization, sintering and dielectric properties of nanostructured perovskite-type oxide, Ba_2GdSbO_6." Bull. Mat. Sci. 31 (2008): 719-722.

[29] Vijayakumar, C., et al. "Synthesis, characterization, sintering and dielectric properties of nanostructured perovskite-type oxide, Ba2GdSbO 6." Bulletin of Materials Science 31 (2008): 719-722.

[30] Gupta, H. C., and S. Kumar. "First-principles study of structural, vibrational and dielectric properties of double perovskites Ba_2LnSbO_6 ." J. alloy. and comp. 547 (2013): 81-85.

[31] Kramers, H. A. "L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique « Phys. 1.1-6 (1934) : 182-192.

[32] Anderson, Philip W. "Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction." Phys. Rev. 79.2 (1950): 350.

[33] Kanamori, Junjiro. "Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals." J. Phys. Chem. Solid. 10.2-3 (1959): 87-98.

[34] Wittmann, U., G. Rauser, and S. Kemmler-Sack. "Über die Ordnung von BIII und MV in Perowskiten vom ." Z. anorgan0 allg. Chem. 482.11 (1981): 143-153.

[35] Besnus, M. J., et al. "Structural and magnetic properties of the ternary rare earth compound series REInAu2 ." J. Less. Common. Metals 120.1 (1986): 101-112.

[36] Blundell, Stephen. Magnetism in condensed matter. OUP Oxford, (2001).

[37] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. Wiley, (1955).

[38] Sarma, D. D., et al. "Band Theory for Ground-State Properties and Excitation Spectra of Perovskite $LaMO_3$)." Phys. Rev. Lett. 75.6 (1995): 1126.

[39] Penn, David R. "Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors." Phys. Rev. 128.5 (1962): 2093.

[40] Physics of the Solid State, Vol. 47, 11, (2005,). 2028-2088. Translated from Fizika Tverdogo Tela, Vol. 47, No. 11, (2005),) 1998-2003.

[41] Kim, Yoon-Suk, et al. "Towards efficient band structure and effective mass calculations for III-V ." Phy. Rev. B :Cond. Matter Materials Phys. 82.20 (2010): 205212.

[42] Sun, Jian, et al. "Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO." Physical Rev. B : Cond. Matter Materials Phys. 71.12 (2005): 125132.

[43] Okoye, C. M. I. "Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO3 in the paraelectric cubic phase." J. Phys: Cond. Matter 15.35 (2003): 5945.

[44] Blanco, M. A., E. Francisco, and V. G. I. B. B. S. Luana. "GIBBS: isothermal-isobaric thermo- dynamics of solids using Debye model." Com. Phys. Comm. 158.1 (2004): 57-72.

[45] Blanco, M. A. et al. "THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF SOLIDS FROM MICROSCOPIC THEORY ." Journal of Molecular Structure-theochem 368 (1996): 245-255.

[46] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B. 66 (2002) 144112.

[47] Francisco, E., J. M. Recio, and M. A. Blanco. "AMart ḳ. n. Pendịs." J. Phys. Chem. 102 (1998): 595.

[48] Francisco, E., M. A. Blanco, and G. Sanjurjo. "Atomistic simulation of SrF_2 polym -orphs." Phys. Rev. B 63.9 (2001): 094107.

[49] Perdew, J. P. "Ruzsinszky A. Csonka GI Vydrov OA Scuseria GE Constantin LA Zhou X. Burke K." Phys. Rev. Lett 100.136406 (2008): 10-1103.

[50] Hill, Richard. "The elastic behaviour of a crystalline aggregate." Proc. Phy.l Soc.. Sec. A 65.5 (1952): 349.

[51] Debye, Peter. "Zur theorie der spezifischen wärmen." Ann. Phys. 344.14 (1912): 789-839.

[52] Dulong, Pierre Louis, and Alexis-Thérèse Petit. 'Recherches sur quelques points importans de la theorie de la chaleur' Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.

[53] Anderson, Orson L. "A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants." J. Phys. Chem. Solid. 24.7 (1963): 909-917.

خاتمة عامة

خاتمة عامّة

في هذا العمل، تمّ تقديم دراسة ab- initio للخصائص البنيويّة، الإلكترونيّة، المغناطيسيّة، الضّوئيّة والحراريّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 وفقا لطريقة FP-LAPW في إطار نظرية الكثافة الدّاليّة DFT باستعمال البرنامج WIEN2k. لحساب كمون التّبادل والارتباط V_{xc} تمّ استغلال تقريب التّدرّج المعمّم (GGA+U) لحساب مختلف الخصائص. أمّا الخصائص الحراريّة للمركّب Ba_2GdSbO_6 المدروسة فتمّ حسباها من خلال النّموذج شبه التّوافقيّ quasi-harmonic باستخدام البرنامج جيبس.

مجمل الخصائص الّتي تمّ التّوصل إليها نعرضها كالآتي:

- **الخصائص البنيويّة:**

نتائج الخصائص البنيويّة المحسوبة مثل (ثابت الشّبكة a، معامل الانضغاط B ومشتقّه بالنّسبة للضّغط B') هي حسنة مع القيم النّظريّة والتّجريبيّة المتوفّرة في المجلات العلميّة.

- **الخصائص الإلكترونيّة:**

✓ تظهر بنية النّطاقات ومخطّطات كثافة الحالات المتوافقة في إطار التّقريب GGA+U سلوكًا شبه موصّل للمركّب Ba_2GdSbO_6.

✓ تقع الفجوات الطّاقويّة للمركّب في المجال المرئيّ $1.46\ eV$ للسّبين أعلى و $2,16\ eV$ للسّبين أسفل. اختلاف قيم الفجوات بين السّبين أعلى وأسفل يدلّ على أنّ المركّب فيرومغناطيسي.

✓ التّغيير في قيم معامل التّصحيح لهوبارد يؤثّر على قيم الفجوات الطّاقيّة لسّبين أعلى وأسفل كما أنّ مستوى فيرمي قد يتغيّر موضعه بمقارنة دراسة السّبين أعلى والسّبين أسفل.

✓ حساب كثافة الحالات الكّليّة TDOS والجزئيّة PDOS يعطي شرحا تفصيليًّا لمساهمات مختلف مدرات ذّرّات المركّب.

- **الخصائص المغناطيسيّة:**

تشير الخصائص المغناطيسيّة لهذه الموادّ إلى أنّ العزم المغناطيسيّ الإجماليّ هو بشكل أساسيّ العزم المغناطيسيّ لعنصر الجادولينيوم Gd، أمّا العناصر Sb، Ba وO فهي غير مغناطيسيّة.

- **الخصائص الضّوئيّة:**

طيف الجزء التّخيّليّ $\varepsilon_2(\omega)$ والجزء الحقيقيّ $\varepsilon_1(\omega)$ من دالّة العزل الكهربائيّ $\varepsilon(\omega)$ ، عامل الانكسار $n(\omega)$ معامل الاضمحلال $K(\omega)$ ، محسوبة في مجال طاقوي محصور بين 0 و $14\ eV$.

- **الخصائص الحراريّة:**

- ✓ كلّما ارتفعت درجة الحرارة ازداد حجم الخليّة الأوّليّة فهما على علاقة طرديّة، وكلّما ارتفع الضّغط قلّ حجم الخليّة الأوّليّة فهما على علاقة عكسيّة.
- ✓ معامل الانضغاط يبقى ثابتًا حتّى درجة الحرارة $200\ ^{\circ}K$ ثمّ يبدأ بالتّناقص مع ارتفاع درجة الحرارة أمّا عند رفع الضّغط فإنّ التّطور سيكون خطّيًّا معه.
- ✓ تأثير درجة الحرارة يكون قويًّا على معامل التّمدد الحراريّ في درجات الحرارة الأقلّ من $400\ ^{\circ}K$ ويتطابق مع علاقة ديباي ثمّ يصبح ضعيفًا في درجات الحرارة العالية. تأثير الضّغط على معامل التّمدّد الحراريّ يكون ضعيفا في الضّغوطات الصّغيرة، وكلّما ارتفع الضّغط تقلّ قيمة التّمدّد الحراريّ.
- ✓ قيمة السّعة الحراريّة النّوعيّة لما يكون الحجم ثابتا فإنّها تزداد بسرعة في درجات الحرارة الّتي تكون أقلّ من $400\ ^{\circ}K$ ثم تؤول إلى قيمة كلاسيكيّة ثابتة لديلون وبوتي عند درجات حرارة أكبر من $900\ ^{\circ}K$. عند ارتفاع الضّغط المطبّق فإنّ قيّمها تتناقص.
- ✓ السّلوك الّذي تتّبعه السّعة الحراريّة النّوعيّة عند ضغط ثابت تشبه لسلوكها عند حجم ثابت في درجات الحرارة الأقلّ من $400\ ^{\circ}K$ ثمّ تبدأ في التّناقص تدريجيًّا، كما أنّ السّعة الحراريّة تتناقص بشكل أكبر منه من حالة الحجم الثّابت.
- ✓ درجة حرارة ديباي تكون بالتّقريب ثابتة عند درجات الحرارة العاديّة ثمّ تبدأ بالتّناقص مع ارتفاع درجات الحرارة، وتتناسب خطّيًّا مع ارتفاع الضّغط

الملحق

Materials Science in Semiconductor Processing 40 (2015) 58–63

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp

Ab initio prediction of structural, electronic, magnetic and optical properties of Ba_2GdSbO_6

Athmane Kouriche [a], Djamel Maouche [a], Saadi Berri [a,*], Miloud Ibrir [b]

[a] Laboratory for Developing New Materials and their Characterizations, University of Setif, Algeria
[b] Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Msila, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:
Received 18 February 2015
Received in revised form
13 June 2015
Accepted 13 June 2015
Available online 9 July 2015

Keywords:
Double perovskite
Electronic structure
Optical properties

ABSTRACT

A first-principles approach is used to study the structural, electronic, optic and magnetic properties of Ba_2GdSbO_6, using full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) scheme within GGA+U approach. Features such as the lattice constant, bulk modulus and its pressure derivative are reported. The calculated band structure and density of states show that the material under load has an indirect energy band gap $L \rightarrow X$ for majority-spin direction and $\Gamma \rightarrow X$ for the minority spin channel. The analysis charge densities show that bonding character as a mixture of covalent and ionic nature. The optical properties are analyzed and the origin of some peaks in the spectra is described. Besides, the dielectric function, refractive index and extinction coefficient for radiation up to 14 eV have also been reported.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Double perovskite oxides of general formula $A_2BB'O_6$ attracted a great deal of attention followed by the discovery of exotic properties such as tunneling magnetoresistance [1], colossal magnetoresistance [2], ferromagnetism [3,4], magneto-optic properties [5], metallicity [6], multiferroicity [7], and magnetodielectric properties [8].

Half-metallic ferromagnets meet all the requirements of spintronics, as a result of their exceptional electronic structure [9]. Recently, half-metallic ferromagnetism has been found in Sr_2CoMoO_6 [10], Sr_2CrWO_6 [11], Sr_2FeReO_6 [12,13], Sr_2MnMoO_6 [14], Sr_2CuOsO_6 [15], Sr_2VOsO_6 [16], Sr_2NiRuO_6 [17], Sr_2FeTiO_6 [18], and Sr_2GdReO_6 [19]. These materials behave like metals with respect to the electrons of one spin direction and like semiconductors with respect to the electrons of the other spin direction.

To the best of our knowledge, there are no theoretical reports on the magneto-optical behavior of Ba_2GdSbO_6 in the literature. Consequently,the primary purpose of this work is to provide some additional information to the existing data on the physical properties of Ba_2GdSbO_6 with ab initio calculations.

The aim of this work is to examine the electronic band structure of Ba_2GdSbO_6, with emphasis on its derived properties. The calculations are performed using ab initio full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) scheme within GGA+U approach.

2. Method of calculations

The first principles calculations were performed by employing FP-LAPW approach [20], based on the DFT [21] as implemented in WIEN2K code [22]. The Kohn–Sham equations are solved self-consistently using FP-LAPW method. In the calculations reported here, we use a parameter $R_{MT}K_{max}=8$, which determines matrix size (convergence), where K_{max} is the plane wave cut-off and R_{MT} is the smallest of all atomic sphere radii. We have chosen the muffin-tin radii (MT) for Ba, Gd, Sb and O to be 2.5, 2.1, 2.0 and 1.9 (a.u.), respectively. Exchange-correlation effects are treated using GGA as parameterized by Perdew et al. [23]. Self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10^{-4} Ry. The convergence criteria for total energy and force are taken as 10^{-5} and 10^{-4} eV/Å, respectively. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to $l_{max}=10$ while the charge density was Fourier expanded up to $G_{max}=14$. The Monkorst–Pack special k-points were performed using 72 special k-points in the irreducible Brillouin zone. The cut off energy, which defines the separation of valence and core states, was chosen as -6 Ry. We select the charge convergence as $0.0001e$ during self-consistency cycles. The 4f orbital for the Gd atom was treated using the GGA+U approach [24]. The GGA+U calculations used an effective parameter $U_{eff}=U+J$, where U is the Hubbard parameter and J is the exchange parameter.

Calculations of the frequency-dependence of the optical properties were carried out using 120 k-points in the irreducible Brillouin zone.

Optical properties of a solid are usually described in terms of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$. The

* Corresponding author.
E-mail address: berrisaadi12@yahoo.fr (S. Berri).

http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.036
1369-8001/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

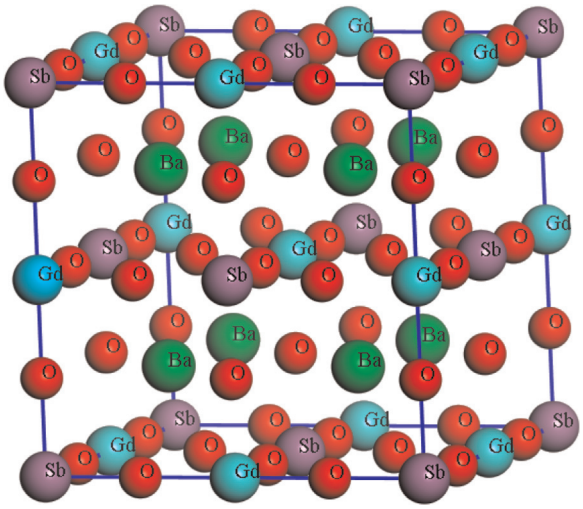


Fig. 1. Crystal structure of Ba_2GdSbO_6 compound.

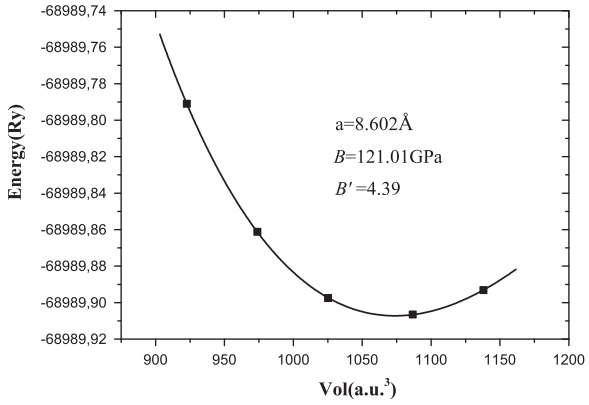


Fig. 2. Volume optimization for the Ba_2GdSbO_6 compound.

Table 1
Lattice constant a (Å), bulk modulus B (in GPa), pressure derivative of bulk modulus B', band gaps (eV) and magnetic moment (μ_B), in comparison with the available experimental data and theoretical results.

Compound	a	B	B'	Band gap (↑)	Band gap (↓)	
Present calculation (U=7)	8.602	121	4.39	1.43	2.22	
(U=4)	–	–	–	1.49	2.33	
(U=2)	–	–	–	1.54	2.47	
(U=0)	–	–	–	1.59	2.64	
Exp [26]	8 .449	–	–	–	–	
Exp [27]	8.475	–	–	–	–	
Other-(PM)-LDA [30]	8.4461	159.2	4.86	–	–	
	m_{Gd}	m_{Sb}	m_{Ba}	m_O	$m_{interstitial}$	m_{Total}
Present calculation (U=0)	6.769	0.0135	0.002	0.011	0.1359	6.992
(U=2)	6.778	0.0131	0.002	0.011	0.1277	6.991
(U=4)	6.784	0.0126	0.002	0.010	0.1201	6.996
(U=7)	6.790	0.0119	0.002	0.010	0.1150	6.999
Exp [28]	–	–	–	–	–	8.00

imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ was calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wave functions within the selection rules. The real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the dielectric function was calculated by the Kramers–Kronig transformation [25] of the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$. Other optical constants were computed from the values of $\varepsilon_1(\omega)$.

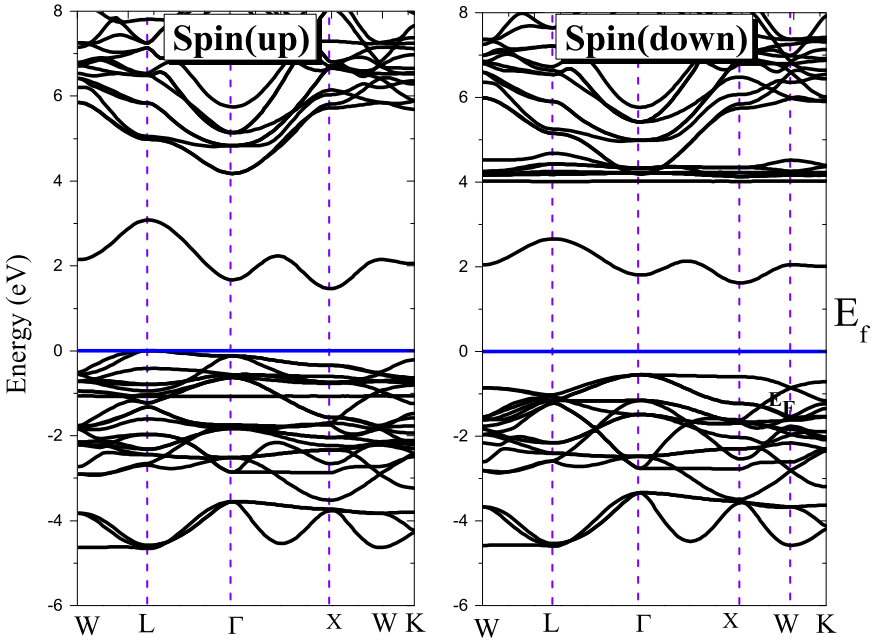


Fig. 3. Spin resolved band structure of Ba_2GdSbO_6 compound.

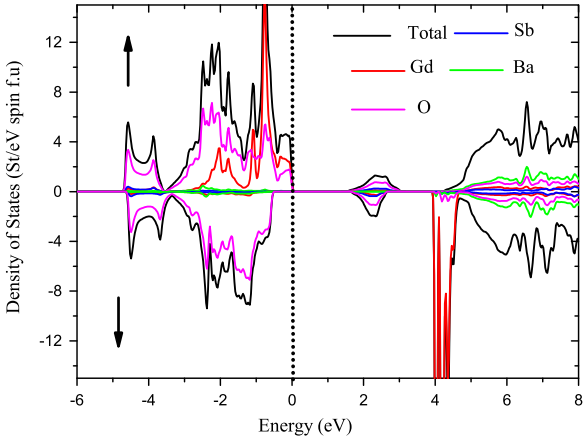


Fig. 4. Spin-polarized total densities of states (TDOS).

Ba_2GdSbO_6 is cubic at room temperature with space group $Fm\bar{3}m$ [26–28]. The cubic unit cell contains one molecule where the Wyckoff positions of the atoms are Ba 8c (0.25, 0.25, 0.25), Gd 4b (0.5, 0.5, 0.5), Sb 4a (0, 0, 0) and O 24e (0.25, 0, 0). The crystal structures of Ba_2GdSbO_6 compound is shown in Fig. 1.

3. Results and discussion

Our basic procedure in this work is to calculate the total energy as a function of the unit-cell volume around the equilibrium cell volume V_0 for Ba_2GdSbO_6 double perovskite in ferromagnetic state. We present, in Fig. 2, structural optimization curve obtained in ferromagnetic state with the corresponding data are fitted to the Murnaghan's equation of state [29] in order to determine the ground state properties, such as equilibrium lattice constant a, bulk modulus B and its pressure derivative B'. The calculated structural parameters of Ba_2GdSbO_6 are reported in Table 1 with the available experimental and theoretical results for comparison. Note that our FP-LAPW result regarding the lattice constant deviates from the experimental value reported in Refs. [26] and [27] by about 1.8% and 1.4%, respectively. Based on the experimental data, the equilibrium lattice constants for Ba_2GdSbO_6 is best described by PW-PP [30], compared with the FP-LAPW method. Nevertheless, the used method overestimated the lattice constant with respect to experiment.

The calculated spin-polarized band structures, the total and partial densities of states, in which the spin-up and spin-down sub-bands, are shown in Figs. 3–6. The Fermi level set as 0 eV.

In Figs. 3 and 4, there is a large gap in both spin channel but the two gaps are not located at the same energy region and the Fermi. Note that, there is a difference in the band structure plot for the two spin channel. The L point for the majority-spin states is filled and an energy gap for the majority-spin direction exists between L and X. For the minority spin channel, the energy gap for the minority-spin channel exists between Γ and X. To our knowledge, there are no previous experimental studies or theoretical calculations exploring the energy gap for Ba_2GdSbO_6 compound.

Fig. 5 shows the spin-polarized density of states of Ba_2GdSbO_6, the exchange-splitting between the spin-up and spin-down sub-bands of the Gd 4f states is approximately 4.75 eV, which is the main contributor in the magnetic moment of these compound. The resulting magnetic moments are listed in Table 1. The present study shows that the total magnetic moment for Ba_2GdSbO_6 compound is $\approx 7\mu_B$/fu. Here, the main contribution to the total magnetic moment is due to Gadolinium atoms, and the magnetic moment on the Barium, Antimony and Oxygen atoms are small. For Ba_2GdSbO_6, the total magnetic moment agree with recent experimental data [28]. Our results for magnetic moment for Gadolinium atom show agreement between the experimental data of $7.94\mu_B$ [31] and the theoretical value $\mu_{eff}^{th} = g\mu_B\sqrt{j(j+1)}$ of $7.94\mu_B$ [32], where g is the Landé g factor and j is the total angular momentum.

To illustrate the nature of the electronic band structures, we have plotted the partial density of states (Fig. 5) of Gd f, Ba e_g and t_{2g}, Sb s and p and O s and pz electrons for the spin-up and spin-down sub-bands, the figure indicates that band structures can be divided into three parts: at the energy region from: (1) −6.0 to 0.0 eV, come from s and pz electrons of O element hybridized with Gd f and Sb p orbital, (2) 2.0 to 4.0 eV we find the contribution of

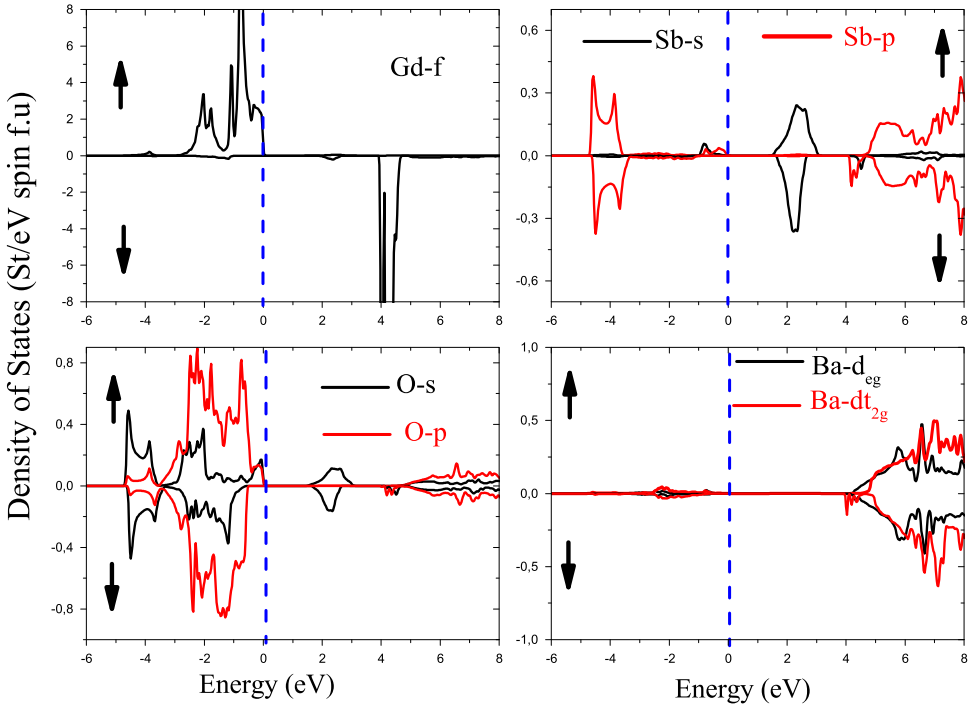


Fig. 5. Spin-polarized partial densities of states (DOS).

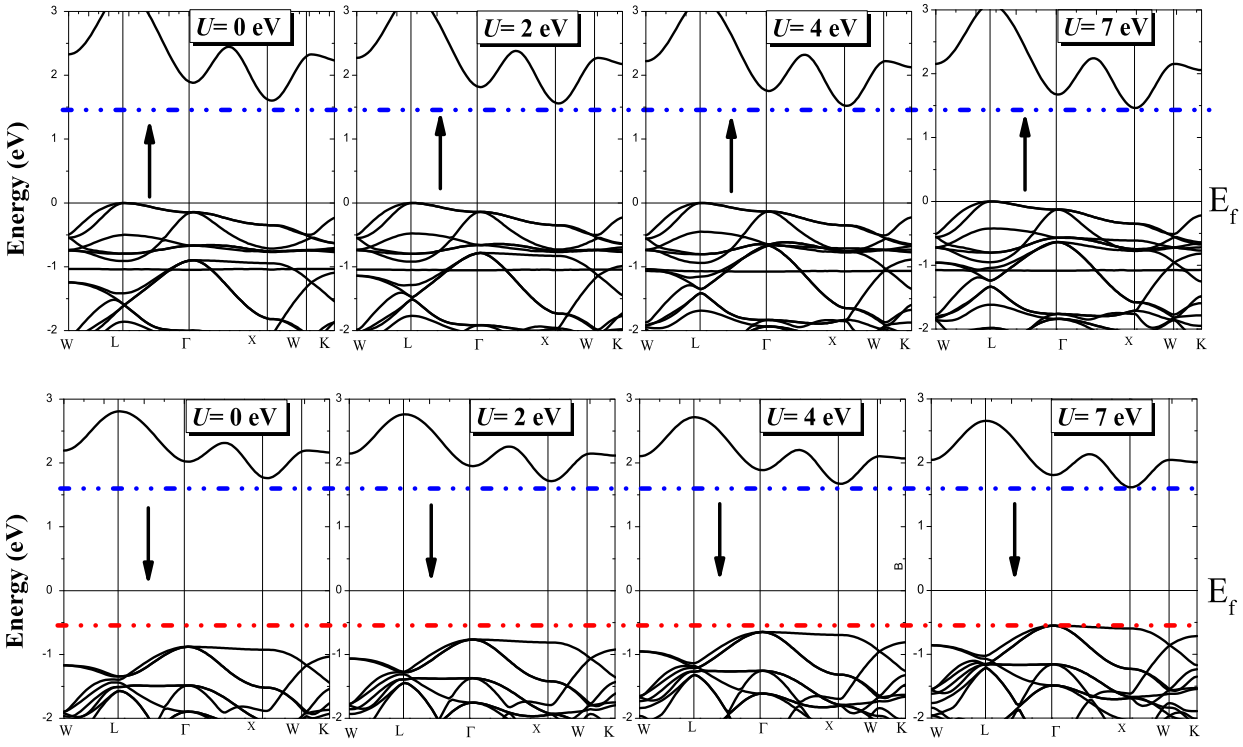


Fig. 6. Spin resolved band structure of Ba_2GdSbO_6 compound as a function of the Hubbard parameter.

Sb s electrons, and (3) 4.0 to 6.0 eV, the e_g and t_{2g} were states of Ba atoms contribute to the majority and minority spin states.

In Fig. 6, the calculated spin-polarized band structures of Ba_2GdSbO_6 at different Hubbard parameter where $U=0$, 2, 4 and 7 eV are presented. Note, that the calculated magnetic moment of Gadolinium atom (Table 1) increases by increasing the Hubbard parameter, while the band gap decreases. For example, in recent calculations performed with the GGA+U method it was observed that the position of the Fermi level can be shifted relative to the band edges in the spin down channel if the value of U is varied [33].

In order to understand the nature of chemical bonding, we display, in Fig. 7 the contours of charge densities in (110) plane for Ba_2GdSbO_6 compound. From Fig. 7, we can see that the near spherical charge distribution around the Ba atoms site is negligible and as a result the Ba atoms are fairly isolated, indicating that the bonding Ba–O has expected to be some ionic character. On an other hand, the O atoms hybridization with Gd and Sb atoms for

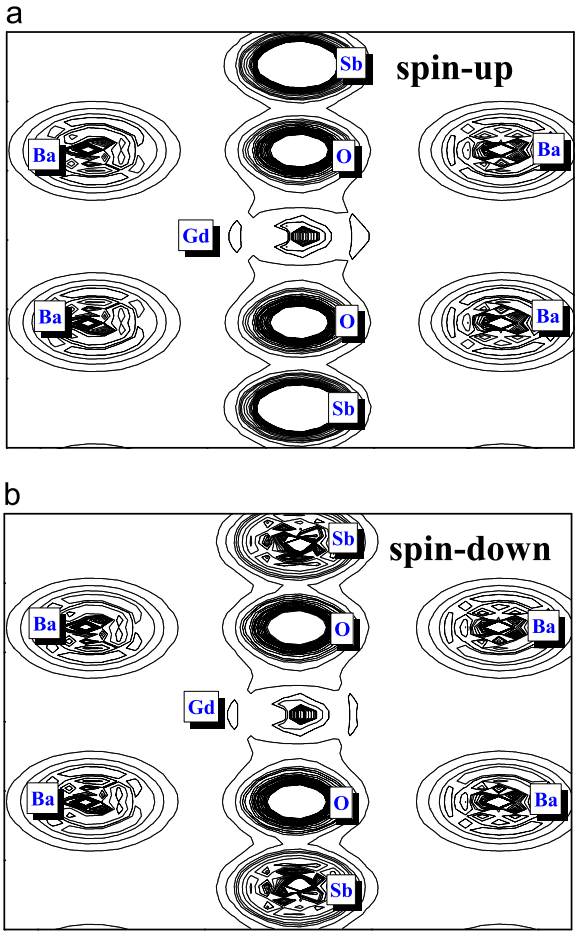


Fig. 7. Charge density distribution in the plane (110) of Ba_2GdSbO_6 compound.

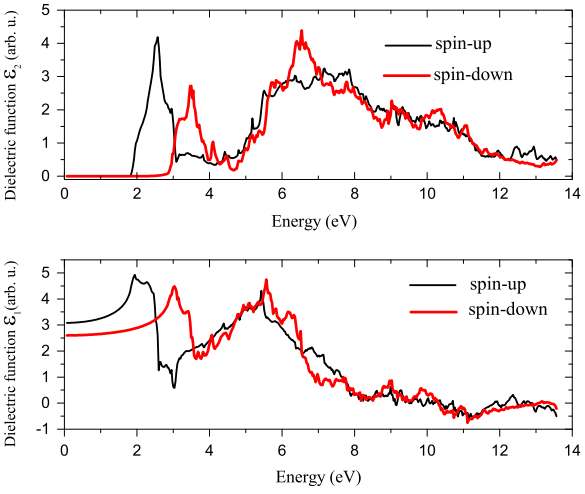


Fig. 8. The calculated real and imaginary parts of dielectric function.

spin-up and spin-down (see Fig. 5), happen with an interaction between the Gd and Sb with O atom, indicating that a covalent interaction occurs between Gd and Sb with O atoms. The bonding character may be described as a mixture of covalent and ionic character.

The dielectric function, refractive index and extinction coefficients at the equilibrium lattice constant were calculated for both spin-up and spin-down.

In Fig. 8 we present the dielectric function of Ba_2GdSbO_6 as calculated by FP-LAPW method. For energies up to 14 eV, based on

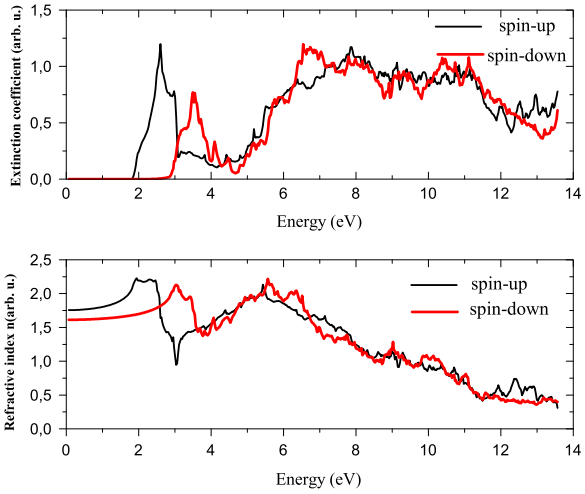


Fig. 9. Calculated refractive index and extinction coefficient.

our calculated band structure it would be worth while to identify the interband transitions that are responsible for the structure in $\varepsilon_2(\omega)$. Our analysis of the $\varepsilon_2(\omega)$ spectra shows that the threshold energy (first critical point) of the dielectric function occurs at about 1.82 eV and 2.42 eV for the majority and minority spin, respectively. These points are mainly coming from the electron transitions from the Gd 4f (VB) and O pz (VB) to Sb s (CB) orbitals. We note that in Ba_2GdSbO_6 compound, $\varepsilon_2(\omega)$ shows peaks located at 2.54 eV and 3.47 eV for majority-spin and minority-spin, respectively. This point is mainly derived from the transitions from O-pz (VB) and Sb p to Sb s (CB) orbitals. The behavior of $\varepsilon_1(\omega)$ seems to be rather similar to that of $\varepsilon_2(\omega)$. Below the reststrahlen region in the optical spectra, the real part of the dielectric function asymptotically approaches the static or low-frequency dielectric constant $\varepsilon_1(0)$. In the present contribution, the calculated static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ are 3.10 and 2.64 for majority-spin and minority-spin, respectively. Note that, at room temperature dielectric constant (εr) and loss factor ($\tan\delta$) [26] of the sintered pellet at 3 MHz was 20 and 0.03, respectively

The refractive index and the extinction coefficient are displayed in Fig. 9 for Ba_2GdSbO_6 compound. Note that in this compound the extinction coefficient and the refractive index have resonance in the low energy region. The refractive index and the extinction coefficient both oscillate. The values of the refractive index in the limit of zero frequency $n(0)$ is about 1.75 and 1.61 for majority-spin and minority-spin, respectively.

4. Conclusion

For the Ba_2GdSbO_6 compound, the electronic structure and magnetic properties have been calculated using the first principles full-potential linearized augmented plane waves (FPLAPW) method where the exchange-correlation potential was calculated with the frame of GGA+U. The calculated equilibrium lattice constant of the material of interest is found to be in good agreement with experiment data. The calculated band structure and density of states show that the material under load has an indirect energy band gap $L \rightarrow X$ for majority-spin direction and $\Gamma \rightarrow X$ for the minority spin channel. The analysis of charge densities contours leads us to conclude that the bonding character in Ba_2GdSbO_6 compound is a mixture between covalent and ionic nature. To complete the fundamental characteristics of this compound we have analyzed their optical properties such as the dynamic dielectric function, refractive index, extinction coefficient for a wide range of 0–14 eV.

References

[1] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Nature 395 (1998) 677.
[2] K.I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Phys. Rev. B 59 (1999) 11159.
[3] M. Retuerto, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M.J. Martínez-Lope, Solid State Commun. 139 (2006) 19.
[4] V.L. Joseph Joly, Y.B. Khollam, P.A. Joy, C.S. Gopinath, S.K. Date, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 11001.
[5] H. Das, M. De Raychaudhury, T. Saha-Dasgupta, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 201912.
[6] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki, Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 328.
[7] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, M. Takano, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 8889.
[8] N.S. Rogado, J. Li, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, Adv. Mater. 17 (2005) 2225.
[9] R.J. Celotta, D.T. Pierce, Science 234 (1986) 333–340.
[10] T.S. Chan, R.S. Liu, G.Y. Guo, S.F. Hu, J.G. Lin, J.M. Chen, C.R. Chang, Solid State Commun. 133 (2005) 265.
[11] H. Wu, Phys. Rev. B 64 (2001) 125126.
[12] H.T. Jeng, G.Y. Guo, Phys. Rev. B 67 (2003) 1.
[13] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Phys. Rev. B 69 (2004) 184412.
[14] I.V. Solovyev, J. Magn. Magn. Mater. 268 (2004) 194.
[15] W. Song, J. Wang, Z. Wu, Chem. Phys. Lett. 482 (2009) 246.
[16] J. Wang, J. Wang, Z. Wu, Chem. Phys. Lett. 501 (2011) 324.
[17] S.E.A. Yousif, O.A. Yassin, J. Alloy. Compd. 506 (2010) 456.
[18] V.V. Bannikov, I.R. Shein, V.L. Kozhevnikov, A.L.J. Ivanovsky, Struct. Chem. 49 (2008) 781.
[19] S. Berri, J. Magn. Magn. Mater. 385 (2015) 124–128.
[20] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399.
[21] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 36 (1964) 864.
[22] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Medsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwartz, Technische Universitad, Wien, Austria, 2001.
[23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
[24] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, Phys. Rev. B 75 (2007) 035115.
[25] M. Alouani, J.M. Wills, Phys. Rev. B 54 (1996) 2487.
[26] C. Vijayakumar, H.P. Kumar, S. Soloman, J.K. Thomas, P.R.S. Warriar, J. Koshy, Bull. Mater. Sci. 31 (2008) 719.
[27] U. Wittmann, G. Rauser, S. Kemmler-Sack, Z. Anorg. Allg. Chem. 510 (1984) 194.
[28] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York (1992), p. 425.
[29] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
[30] H.C. Karandeep, S. Gupta, Kumar, J. Alloy. Compd. 547 (2013) 81–85.
[31] M.J. Besnus, J.P. Kappler, M.F. Ravet, A. Meyer, R. Lahiouel, J. Pierre, E. Siaud, G. Nieva, J. Sereni, J. Less-common Met. 120 (1986) 101.
[32] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, Oxford, 2001.
[33] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, G. SchÖnhense, Phys. Rev. B73 (2006) 094422.