



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة العربي التبسي - تبسة -



كلية : العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم : علوم المادة

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة : الماستر

تخصص فيزياء المادة المكثفة

الموضوع:

دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية للبروفيسكيت BiFeO_3

من إعداد :

مسعودي ليلى

جولاح شيماء

تاريخ المناقشة : 15 سبتمبر 2020

أمام لجنة المناقشة المكونة من :

الصفة	الرتبة	الإسم واللقب
رئيسا	MCB	- د. كعيبي أمال
مؤطرًا	Prof	- أ.د. شمام فيصل
ممتحنًا	MCB	- د. لحسانة أميرة

الموسم الجامعي : 2019 - 2020



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Nous soussignons

Nom, prénom: Murawandi Leila & Djoulah Charma

N° de carte d'étudiant: (1) 34030781 (2) 4025275

Régulièrement inscrits (es) en Master au Département Sciences de la Matière

Année universitaire: 2019/2020

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Physique

Spécialité: Physique de la matière condensée

Intitulé du mémoire: دراسة التحلل الحثوي
والإلكترونية والخصائص البصرية
BiFeO₃

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.

Fait à Tébessa, le:

Signature des étudiants (es):

(1):

(2):



Université Larbi Tébessi- Tébessa



Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département : Science de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique de la matière condensée

Année universitaire 2019/2020

Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidat (e) :

Nom et prénom du candidat : Messaoudi Leïla et Djoulah chaira

Intitulé du Sujet :

الذوئيل قيس ليليا و شواير
في Subgroupes B_1 و B_2 و B_3
 B_1, B_2, B_3

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : KAIBI Amel

Grade : M.C.B

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance du mémoire sus citée comportant les réserves suivantes :

Les remarque ont été corrigées

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

Les modifications et les remarques avec
fonds les corrections ont été corrigées

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le 30/11/2020

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Dr. A. KAIBI

شكر وثناء

الحمد لله تعالى خالق الإنسان وواهب العقل والبيان فله الحمد حتى يرضى وله الحمد بعد الرضا

وصلى الله وسلم على نبينا محمد حبيبنا وشفيعنا خاتم الأنبياء والمرسلين
وبعد :

نشكر الله عز وجل على فضله وتوفيقه لنا حيث ألهمنا الصحة والعافية خلال

هذه الفترة الصعبة لإتمام هذا العمل المتواضع

وبعدها فإننا نقدم أسمى آيات الشكر والإمتنان والتقدير والمحبة إلى أولئك

الأخيار الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة

"جميع أساتذتنا الأفاضل "

و نخص بالذكر

المؤطر الدكتور: " شمام فيصل" استاذ تعليم عالي بجامعة العربي التبسي

الذي تفضل بالإشراف على هذا البحث ولم يبخل علينا بنصائحه وإرشاداته

ولو للحظة و رغبنا وحببنا في العمل وقوى عزيمتنا

الذي لم يدخر جهداً في مساعدتنا

فله من الله الأجر ومثا كل التقدير، حفظه الله ومتعته بالصحة والعافية

كما نتقدم بخالص الشكر للأساتذة أعضاء اللجنة:

الأساتذة: "كعيبي أمال" MCB و "لحساسنة أميرة" MCB على تفضلهم

لقبول مناقشة هذا العمل المتواضع وتقييمه.

إهداء

إلى من كان سببا لوصولي هنا لمن أوصاني خيرا بنفسي و دراستي ولم يترك يدي حتى في آخر لحضاته أتمنى أن تسامحني لأنك رحلت مشتاقا لي لأنني لم امضي معك كثيرا من الوقت من أجل ما أوصيتني به (دراستي) لكنك دائما ستظل حيا بداخلي و لن تزول ذكراك عني أبدا والذي الغالي **"مسعودي بشير"** رحمك الله و جعلك من المنعمين في الجنة إن شاء الله

إلى من وضع المولى - سبحانه و تعالى - الجنة تحت قدميها لأعظم أم , كنت شمعة تحترق لتضيء طريقي تحملتي كل العناء من أجلي ولم تشتكي يوما و قفتي معي بدعمك لي و صبرك معي كنت خير سند لي مهما قلت لن أوفيك حقك أدامك الله تاجا فوق رأسي و جعلك نورا لا ينجلي إلى الغالية على قلبي أمي الحبيبة **"شهلة مسعودي"** حفظك الله و أطال في عمرك

إلى روح أمي **"فاطمة"** الغالية رحمك الله

إلى كل أفراد عائلتي أدامكم الله لي وأخص بالذكر كل إخوتي وأخواتي

منهم على وجه الخصوص من ساندني لإكمال دراستي **'حسين'** و **'محمد الطاهر'** الذي لم يبخل بمساعدتي في هذه المذكرة و **'نوار'** **'صلاح الدين'** و أختي الحبيبة **'نجمة'** من غرست فيا كل القيم الجميلة معلمتي الحياتية أدامك الله ووفقك لما تتمنين و سليمة , سهام .

إلى من كانت معهم أجمل اللحظات جميع صديقاتي بالأخص منهم كريمة , غادة , مروى , رويدة , فاطمة , شيماء و البعيدة لكنها قريبة لروحي عبير و فكمم الله و حفظكم سافتمكم كثيرا

إلى مدلتي الحبيبة المشاكسة **'سديم'** حفظك الله

إلى من كان معي طوال هذه المسيرة بدعمه و تشجيعه لي رفيق دربي و نوره **'بلال'** حفظك الله ووفقك

إلى جميع أساتذتي الأفاضل

إلى كل الأشخاص الذين أحمل لهم الحب و التقدير

مسعودي ليلى

إهداء

تعجز حروفي مجددا كلما حاولت أن أكتب وتفيض عيني كلما نويت ذلك فما عساي إلا أن أقول :

إلى :جنتي، سندي، من أرضعتني الحب والحنان

مكان دعاءها رفيقي، من أفنت عمرها من أجلي

ماما : قدري حدي

" مرت الأعوام والليالي التي لا يعلمها إلا الله وهاقد وصلنا وسنصل بإذن الله معاً إلى جميع اللحظات التي تحلمين بها رغم ما مررت به من ظروف وما شاهدته من عقبات وتعب ومشقة، بفضلك ولأجلك أُمي وجدت لي مكانة في هذه الحياة ،مهما قلتُ ،ومهما فعلتُ فحقك لن أوفيك لكن أعدك أُنِي سأظل طيلة حياتي أفديكِ

فيارب احفظ لي أُمي وعافها في صحتها وأطل في عمرها واجعلني خادمة لها وعليها

إلى :من يرتعش قلبي لذكراه

والذي رحمه الله : جـولاح عمار

إلى : من لا أجد في قلبي ما أحمله لها إلا الحب والعرفان والثناء على ما قدمته لي

إلى من أستحي من: مقامها ،أخلاقها :من مجلس هي فيه

الدكتورة : "فلة بن مخلوف"

لك الفضل في فتح أبواب الأمل عندما غلقت كلها أمامي في فترة لا أتمنى حتى تذكرها وجدتك أنت سيدتي من بين كل من أعرف، إياك ثم إياك أن تعتبري رفع إقصائي من مادتك بسيطاً فلن تدركي مدى تأثير تصرفك هذا على حياتي كلها في ذاك الوقت العصيب فأنت من لك الفضل في رفع عزيمتي وتحويل فشلي إلى نجاح بعد شدة يأس من الحياة لما مرضت أُمي ، أتمنى يوماً أن أشكرك لكن ما نسيتك ولن أنساك بصالح دعائي

إلى :من أعتمد عليها في كل صغيرة وكبيرة ، توأم روحي

أختي: إيمان "أمونة"

معك تذوقت أحلى اللحظات أسأل الله أن يوفقك

جولاح شيماء



الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب FeBiO_3 المتبلور في البنية رباعية الأضلاع $p4mm$ ، نتائجا تم الحصول عليها في سياق نظرية الكثافة الوظيفية **DFT** وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (**FP-LAPW**) و المدمجة في برنامج Wien2k ، بالنسبة لطاقة تبادل -ارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم (**GGA+U**) حيث أن الثوابت البلورية وقيم فجوة الطاقة لهذا المركب تتوافق مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة، كما تم حساب العزم المغناطيسي لذرة الحديد Fe وقد كشفت الخصائص الإلكترونية والضوئية أن هذا المركب مفيد جدا للتطبيقات الضوئية والإلكترونية وفي أجهزة **Photovoltaic** .

الكلمات المفتاحية : **FP-LAPW**, **DFT**, **GGA**, **photovoltaic** , االكترونياات الضوئية , أجهزة photovoltaic

Résumé

Dans ce travail ,nous avons étudié les propriétés structural ,électronique de Tétragonal BiFeO_3 $p4mm$, notre résultats a été effectué par la méthode des ondes planes augmentés linéarisés (**FP-LAPW**) come implémenté dans le code Win2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé l'approximation du gradient **GGA+U** pour le potentiel d'échange et de corrélation. Les constantes de réseau calculées et les valeurs de bande interdite pour ce composite sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles, ainsi que le moment magnétique de Fe a été calculé. Les propriétés électronique et optiques révèlent que ce composé est très utile pour des applications en photonique, **optoélectronique** et dans les appareils **photovoltaïque**.

Mots Clés : **FP-LAPW**, **DFT**, **GGA+U** , **Optoélectronique** , **Photovoltaïque**

Abstract

In this work ,we studied the structural, electronic properties of tetragonal BiFeO_3 , our result were performed by the full-potential linear augmented plane wave (**FP-LAPW**) based on the density functional theory **DFT** implemented in the Win2k code ,for the exchange –correlation function we used the generalized gradient approximation **GGA+U**. The calculated lattice constant and band-gap Values for this composite are in good agreement with the available theoretical and experimental data. electronic and optical properties reveal that this composite should be very useful for application in photonics, **optoelectronics** and **photovoltaic** devices .

Keywords : **FP-LAPW**, **DFT**, **GGA+U**, **Optoelectronic**, **photovoltaic**

الفهرس

الصفحة	البيان
المقدمة العامة	
01	مقدمة.....
03	المراجع.....
I الفصل الأول : عموميات حول البروفسكيت	
04	I-1- تعريف البروفسكيت.....
04	I-2- أهمية البروفسكيت.....
05	I-3- أنواع البروفسكيت.....
05	I-3-1- النوع الأول: البروفسكيت ABX_3
06	I-3-2- النوع الثاني: ثنائي البروفسكيت $A_2BB'O_6$ و بنيته.....
09	I-3-3- بنية البروفسكيت نوع ABO_3
14	I-4- المركب البيروفيسكيتي المتعدد الفيرو $BiFeO_3$
18	I-5- تطور التناظر البلوري أثناء تشكل الطبقات الرقيقة.....
19	قائمة مراجع الفصل الأول.....
II الفصل الثاني : نظرية الدالة الوظيفية DFT .	
23	II-1- معادلة شرودنغر للبلورة.....
25	II-2-1- تقريب بورن_ او بنهايمر (Born-Oppenheimer).....
25	II-2-2- تقريب هارتري (Hartree).....
26	II-2-3- تقريب هارتري فوك (Hartree_Fock).....
27	II-3- نظرية الكثافة الوظيفية DFT (Density Functional Theory).....
29	II-3-1- نظرية توماس_فيرمي (Modèle de Tomas_Fermi).....
30	II-3-2- نظرية هوهن برغ وكوهن (Théorème de Hohenber).....
30	II-3-3- معادلة كوهن_شام (ohn_Sham).....
32	II-3-3-1- حلول معادلة كوهن_شام.....
33	II-4- طاقة تبادل_ارتباط.....
34	II-5-1- تقريب كثافة الموضع (LDA).....
34	II-5-2- تقريب التدرج المعمم (GGA).....
35	II-5-3- تقريب كثافة الموضع للسبين (LSDA).....

356-II-الوظائف والدوال الهجينة
367-II-آفاق ومحدودية نظرية الدالة الوظيفية (DFT)
368-II-برنامج Win2k
361-8-II-خوارزمية Win2k
43 قائمة مراجع الفصل الثاني

III الفصل الثالث: النتائج والمناقشة .

451-III-طريقة الحساب
452-III-الخصائص البنيوية للمركب BiFeO_3
493-III-الخصائص الإلكترونية للمركب BiFeO_3
491-3-III كثافة الحالات الكلية (TDOS)
552-3-III كثافة الحالات الإلكترونية الجزئية (PDOS)
57 قائمة مراجع الفصل الثالث

الخاتمة العامة

58 الخاتمة
----	---------------

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	الشكل
الفصل الأول		
07	بنية البروفسكيت الثنائي B مستمدة من بنية البروفسكيت A	1-1
11	بنية البروفسكيت المكعب المثالية حيث تمثل الكرات الزرقاء الكاتيونات A و الكريات الصفراء تمثل الكاتيونات B ، وتمثل الكريات الحمراء أنيونات الأكسجين تشكلاً وكتاهيدرا (مضلع بثمانية أسطح)	1-2
12	بنية Pnma بروفسكيت orthorhombic أحادي البلورة ، حيث الكريات الزرقاء تمثل الكاتيونات A و الكريات الصفراء تمثل الكاتيونات B و الكريات الحمراء تمثل أيونات الأكسجين	2-2
13	بنية بروفسكيت R ⁻³ c rhombohedral أحادي البلورة ، حيث الكريات الزرقاء تمثل الكاتيونات A و الكريات الصفراء تمثل الكاتيونات B و الكريات الحمراء تمثل الأكسجين	3-2
14	P63cm بروفسكيت سداسي (hexagonal) (أحادي البلورة ، حيث الكريات الزرقاء تمثل الكاتيونات A و الكريات الصفراء تمثل الكاتيونات B و الكريات الحمراء تمثل الأكسجين	4-2
16	البنية المكعبة المثالية لـ BiFeO ₃	1-3
17	البنية R3C و رسمها التخطيطي	2-3

17	يقدم البنية البلورية BiFeO ₃ لمعاملات الشبكة (a) لبنية بلورية ثلاثية متساوية الأضلاع ذات الزمرة R3c و لمعاملات الشبكة (b) لبنية بلورية سداسية الأضلاع ذات الزمرة R3c الشكل c و d بين معاملات الشبكة a و b	3-3
18	بنية BiFeO ₃ P4mm	4-3
الفصل الثاني		
33	مخطط حلول معادلة كوهن _ شام (Kohn _ Sham)	1
39	بنية برنامج Win2k	2
الفصل الثالث		
47	تغير الطاقة الكلية الأدنى بدلالة الحجم للمركب FeBiO ₃	1
48	تحسين الطاقة الدنيا بدلالة الحجم والمعامل c/a	2
52	كثافة الحالات الكلية TDOS لتغير U _{eff} من 0eV إلى 5eV	3
53	تغير بيان الفرق الطاقوي E _{GAP} و العزم المغناطيسي μB بدلالة قيم U _{eff}	4
54	كثافة الحالات و شكل عصابات الطاقة للبنية P4mm للمركب FeBiO ₃	5
55	كثافة الحالات الجزئية أو المدارية للذرات : Bi و Fe و O للبنية P4mm للمركب FeBiO ₃ عند كمون فعال U _{eff} =4eV المتوقعة باستعمال GGA+U	6

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	الجدول
الفصل الأول		
08	قيمة معامل التسامح التي منه يسمح بدراسة تركيب مجموعات البيروفسكيت	1-1
10	بعض المركبات البروفسكيتية و مجموعاتها الفضائية حيث C= cubic ;O=orthorhombic , Tr= tetragonal , T= trigonal	2-1
11	مواقع الذرات في بنية البروفسكيت المكعب المثالية	1-2
12	مواقع الذرات في بنية بروفسكيت orthorhombic u, v, m, n يتعلقون ببنية معينة قيد الدراسة	2-2
13	مواقع الذرات في بنية بروفسكيت rhombohedral الإحداثيات في الأعلى بالنسبة إلى محاور سداسية	3-2
14	مواقع الذرات في بنية بروفسكيت سداسي (hexagonal)	4-2
الفصل الثالث		
46	يمثل قيم أبعاد البنية tetragonal لذرات المركب BiFeO_3 وفق المحاور xyz	01
49	يمثل قيم كل من ثابت الشبكة (A°) و c/a للمركب BiFeO_3 في البنية $P4mm$	02
53	يمثل قيم الفرق الطاقوي E_{gap} و العزم المغناطيسي μ_B لذرة الحديد المتحصل من نتائج التحاكي الخاص بتغيير قيم U_{eff} .	03

قائمة الرموز

Leursens en français	معناه	الرمز
La température du Néel	درجة حرارة نيل	T_N
Les couches électronique	الطبقات الالكترونية	(f,d,p,s)
Cubique à faces centrés	بنية مكعبة ممركرة الأوجه	CFC
L'unité de distance (Angstrom)	وحدة قياس الأبعاد (الأنقيشتروم)	Å
Molybdenum	الرمز الكيميائي للموليبدان	Mo
Tungsten	الرمز الكيميائي للنتجستن	W
La fonction d'onde du système.	دالة الموجة للنظام	Ψ
L'hamiltonien du système	هاملتون النظام	H
L'énergietotale.	الطاقة الكلية للنظام	E
Energiecinétique du noyau.	الطاقة الحركية للأ نوية	T_N
Énergiecinétique des électrons.	الطاقة الحركية للالكترونات	T_e
Interaction coulombienne entre noyaux et électrons.	طاقة تفاعل الكترون - نواة (طاقة تجاذب)	V_{e-n}
Interaction coulombienne entre électrons.	طاقة تفاعل اكترون - الكترون (طاقة تنافر)	V_{e-e}
Interaction coulombienne entre noyaux.	طاقة تفاعل نواة - نواة (طاقة تنافر)	V_{n-n}

Operateur de Laplace	مؤثر لابلاس	∇^2
La densité électronique	الكثافة الإلكترونية	ρ
L'énergie de Fermi	طاقة فيرمي	E_f
Energie cinétique de Tomas et Fermi	الطاقة الحركية لتوماس وفيرمي	E_{TF}
L'énergie total de Tomas-Fermi	الطاقة الكلية لتوماس فيرمي	E_{TF}
potentiel effectif	الكمون الفعال	U_{eff}
Kohn et Sham	كوهن وشام	K-S
Le potentiel d'échange et de corrélation	كمون تبادل _ ارتباط	V_{XC}
La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	نظرية الكثافة الوظيفية	DFT
Approximation de la densité locale	تقريب كثافة الموضع	LDA
approximation du gradient généralisé	تقريب التدرج المعمم	GGA
Approximation de la densité de spin-locale	تقريب كثافة الموضع للسبين	LSDA
L'énergie de gap	الفرق الطاقى	E_g
La densité d'états	كثافة الحالات	DOS
La densité d'états partielle	كثافة الحالات الجزئية	P-DOS
Le moment magnétique	العزم المغناطيسي	μ_B

المقدمة
العامّة

المواد متعددة الفيرو التي تحتوي على أكثر من خصائص واحدة مثل المغناطيسية، الفيروكهربائية، هي الأكثر أهمية بالنسبة لتكنولوجيا إلكترونيات السبين مثل تطبيقات على أجهزة الذاكرة للحواسيب [1-2]. جذبت البروفسكيت BiFeO_3 متعددة الفيرو انتباه الباحثين لخواصها المغناطيسية مثل الفيرومغناطيسية و ضد الفيرومغناطيسية مع درجة حرارة نيل $T_N=635 \text{ K}$ إضافة إلى إمتلاكها خصائص فيروكهربائية عند درجة حرارة أعلى بكثير من درجة حرارة الغرفة [3]. تكون بنية BiFeO_3 في حالات مختلفة لبنيات البلورية من النوع (بنية رباعية الأضلاع ذات زمرة بلورية من النوع $P4mm$)، (بنية مكعبة من النوع الزمري $fm3m$)، (بنية بلورية ثلاثية متساوية الأضلاع ذات الزمرة $R3c$ أو $R-3c$)، (بنية بلورية من فصيلة المستطيل القائم ذات الزمرة البلورية $pnma$)، (بنية بلورية من فصيلة أحادي الميل ذات الزمرة البلورية Cm أو $I2/a$ أو $P21/c$) [4].

في حين أن الخصائص البنيوية لـ BiFeO_3 معروفة جيدا، و لكن البنية البلورية للمواد المكونة للطبقات الرقيقة لـ BiFeO_3 هو موضوع لكثير من الأسئلة. حيث قام Wang et al [5] بتحضير عينات للـ BiFeO_3 لأجل تطبيقاتها على بنيات مختلفة ذات طبقة رقيقة من النوع الغير متجانس .

الطبقات الرقيقة للبنية BiFeO_3 لها بعض الحالات المختلطة بين البنيات الثلاثية متساوية الأحرف والبنية الرباعية [6]. في الطبقة الرقيقة البنية الرباعية لها تماثل بلوري من النوع الزمري $P4mm$. و بتحضير عينات عن طريق الترسيب بالليزر للطور المكعب والذي ظهر في سمك أقل بكثير من 30nm و هذا يرجع لتأثير التشوه عند الطبقات الرقيقة من السلم النانومتري [7]. ومنه تم إعتبار تناظر BiFeO_3 في الطبقات الرقيقة من الطور $P4mm$ وأن ثماني الأوجه (Octaèdres) FeO_6 متجه وفق المحور [001]. إن العديد من الدراسات النظرية و التجريبية إهتمت بتقليل الفارق الطاقوي مع الإحتفاظ بالقيمة الكبرى للإستقطاب الفيروكهربائي [8].

بدراسة البنية متعدد الطبقات $(\text{BiFeO}_3)_n/(\text{BiCrO}_3)_m$ باستخدام طريقة حساب المبدأ الأولي وجد Zhang et al [9] أن فجوة النطاق تنقلص و هذا التقلص يعود إلى التشوه البلوري و تمدد الطولي لثماني الأوجه FeO_6 و CrO_6 . تحتوي بنية BiFeO_3 أيضا على خصائص الضوئية و المغناطيسية الضوئية التي هي مثيرة جدا للإهتمام والتي لها إمكانيات كبيرة للتطبيق في الأجهزة الكهروضوئية.

دراسات جديدة على الخواص المغناطيسية الضوئية للبنية $\text{Ba}_2\text{NiOsO}_6$ أوجد دوران بزاوية عملاقة في الطيف المرئي وما تحت الحمراء و التي قدرت بـ 1.5° عند 0.8eV و

1.5° عند 2.3eV و 6°- عند طاقة مقدرة بـ 3.2eV . هذه القيمة الكبيرة لزاوية الدوران هي نتيجة للتهجين بين Ni(3d) و Os(5d) و قوة الترابط بين عزوم ذرات Os[10].

المراجع:

- [1]. L. Qiao, S. Zhang, H.Y. Xiao, D.J. Singh, K.H. L. Zhang, Z.J. Liu, X. T. Zua, S. Lic, J. Mater. Chem. **C 6**, 1239 (2018).
- [2]. M. Yashima, K. Omoto, J. Chen, H. Kato, X. Xing, Chem. Mater. **23**, 3135 (2011).
- [3]. E. Sagar, R. Mahesh, N.P. Kumar, P.V. Reddy, J. Phys.Chem. Sol. **110**, 316 (2017).
- [4]. P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellv_ag, O.Eriksson, Phys. Rev. B **74**, 224412 (2006).
- [5]. J.Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Science **299**, 1719 (2003).
- [6]. L. Yin, W. Mi, Nanoscale**12**, 477 (2020).
- [7]. H. Fan, Z. Fan, P. Li, F. Zhang, G. Tian, J. Yao, Z. Li, X. Song, D. Chen, B. Han, M. Zeng, S. Wu, Z. Zhang, M. Qin, X. Lu, J. Gao, Z. Lu, Z. Zhang, J. Dai, X. Gao, J. Liu, J. Mater. Chem. **C 5**, 3323 (2017).
- [8]. L.Yin ,W.Mi, Nanoscale**12**, 477 (2020)
- [9]. S. Zhang, H.Y. Xiao, S.M. Peng, G.X. Yang, Z.J. Liu, X.T.Zu, S. Li, D.J. Singh, L.W. Martin, L. Qiao, Phys. Rev.Appl**10**, 044004 (2018).
- [10]. H. Lu, G.Guo, Phys. Rev. B **100**, 054443 (2019).

الفصل الأول

عموميات حول البروفسكيت

I-1- تعريف البروفسكيت (PÉROVSKITES) :

سميت البروفسكيت نسبة لعالم المعادن الروسي ليف ألكسيفيش فون بروفسكي (Lev Aleksevich Von Perovski) وتعتبر البنية البروفسكيتية (les pérovskites) من أوسع عائلات الأكاسيد البلورية التي أخذت وصفها البنيوي من معدن أكسيد كالسيوم التيتانيوم (CaTiO_3) الذي كان أول اكتشاف له في سلسلة جبال روسيا في رواسب معدنية من طرف العالم غوستافروز (Gustav Rose) في 1839 وفي الواقع هيكل "perovskite" المعدني هي المرحلة الصلبة الأكثر وفرة في باطن الأرض حيث تمثل نسبة تواجد 38% وهو مستقر فقط في درجات الحرارة والضغط العاليتين بحيث لا يتم العثور عليها في سطح الأرض. وهو عبارة عن بلورة طبيعية تملك صلابة تقدر ب(6_5.5) و كثافة تصل إلى $4300\text{--}400\text{ kg.m}^{-3}$ وهي عادة ذات لون بني داكن إلى اسود بسبب الشوائب ولكن عندما تكون نقية تكون أوضح.

I-2- أهمية البروفسكيت :

قد تمت دراسة عدد كبير من أكاسيد البروفسكيت بسبب خواصها المثيرة بما في ذلك الناقلية الفائقة [1]، الفيروكهربائية [2] والعزل الكهربائي [3] الموصلية الإلكترونية ، الموصلية الفائقة وتكتسب هذه المواد الصلبة في الوقت الحالي أهمية كبيرة في مجال الكهرباء، الخزفيات [4]، الحراريات، [5] علم المواد، الفيزياء الفلكية مفاعلات الانشطار و الانصهار [6,7].

يطلق على البروفسكيت المكعب (**cubic perovskite**) إسم البروفسكيت المثالي (**ideal perovskite**) وبفضل هذا الهيكل البروفسكيتي يمكننا الحصول على مجموعة متنوعة من التطبيقات التكنولوجية التي تعود أصلاً لبنيتها البلورية البسيطة و خصائصها الكهربائية و الفيروكهربائية كواحدة من الخصائص المهمة وذات التطبيق الواسع. تم بناء الخزفيات من النوع البروفسكيتي (ABO_3)، حيث أصبحت هذه المواد ذات السمعة العالمية بسبب خصائصها المميزة (الفيروكهربائية، الترموكهربائية، البيزو كهربائية) و خصائصها البصرية. من هذه الخصائص المميزة لخزفيات البروفسكيت العديد من التطبيقات غير العادية مثل ذاكرة الوصول العشوائي [8]، أجهزة الميكروويف [9]، المكثفات [10] ومحولات الطاقة، الأجهزة البيزو كهربائية [11]، أجهزة الاستشعار [12].

I-3- أنواع البروفسكيت :

تتواجد البنى البروفسكيتية بأنواع مختلفة منها :

I-3-1- النوع الأول: البروفسكيت ABX_3

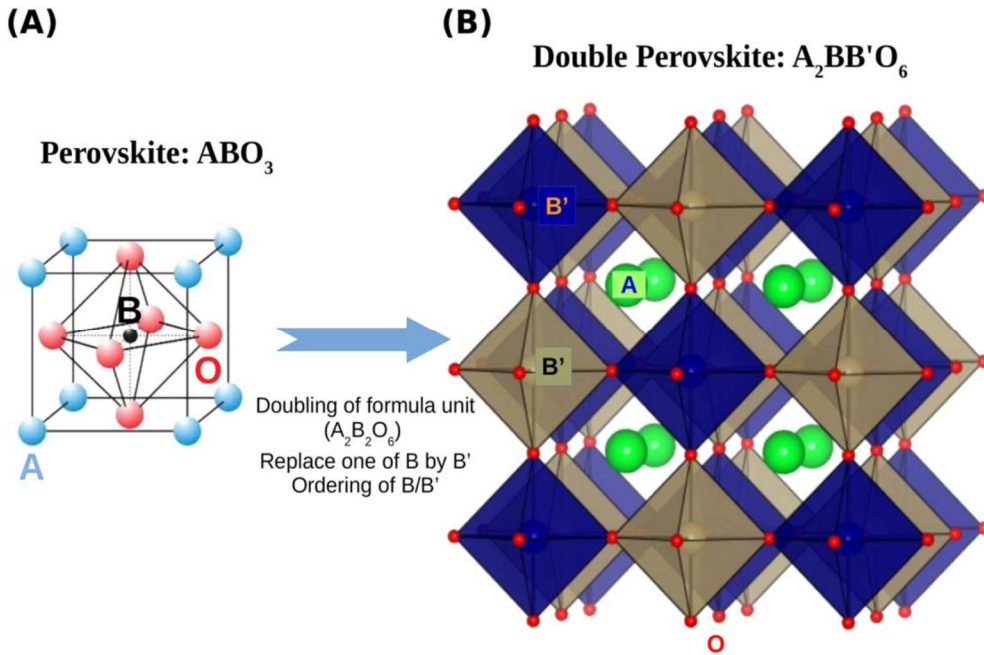
I-3-2- النوع الثاني: ثنائي البروفسكيت $A_2BB'O_6$:

يمكن اشتقاق بنية البروفسكيت الثنائي من بنية البروفسكيت البسيط ABO_3 , المعروفة بمجموعة هامة من الخصائص. بسبب نوع التركيبة فإن البيروفسكيت يمكنه أغلب العناصر من الجدول الدوري. ومن الأجل الحصول على العديد من الخصائص , فإن إحدى الطرق الأكثر إستعمالاً هي التعويض الكاتيوني. إن بنية ثنائي بيروفسكيت مكونة عندما يكون نصف عدد الكاتيونات B بكتيونات أخرى $[14] B'$.

كما هو موضح في الشكل 1 ينتج عن هذا مضاعفة صيغة وحدة البنية البروفسكيتية , مما يجعلها $A_2B_2O_6$, حيث يتم استبدال أحد موقع B في الصيغة بموقع B' , مما يؤدي إلى ظهور صيغة $A_2BB'O_6$.

إن وجود عنصرين من العناصر الإنتقالية على الوضعيتين (B, B') و أيضاً إمكانية وضع عناصر من المعادن الترابية أو القلويات-الترابية (alcalino-terreux) على الوضعية A تسمح بإمكانية تكوين مركبات عديدة أفضل من البيروفسكيت البسيط.

أيضاً , كما هو مذكور أعلاه , يمكن حتى للموقع A استضافة موقعين مختلفين من الكاتيونات نوع A , مع الشكل $AA'BB'O_6$, المسماة على أنها البروفسكيت المضاعفة المطلوبة [15] , أو ثنائي البروفسكيت حتى الآن , كان هناك حوالي ألف مركب لثنائي البروفسكيت تم تركيبها , حيث الموقع A مشغول بكاتيونات ثنائية التكافؤ مثل Sr أو Ca أو Ba (بعض الحالات النادرة من Pb أو Cd) والكاتيونات ثلاثية التكافؤ مثل La [16]. ضمن النطاق المحدود للمراجعة الحالية , نقتصر على ثنائي البروفسكيت $A_2BB'O_6$ مع اختيار الكاتيونات ثنائية التكافؤ Sr و Ca و Ba في الموقع A , وأيونات المعادن الانتقالية ثلاثية الأبعاد و 4d أو 5d في مواقع B و B' , على التوالي.



الشكل (1-1): بنية البروفسكيت الثنائي B مستمدة من بنية البروفسكيت A

A2	Ba2						Sr2		Ca2	
B	Cr			Mn	Fe		Fe	Mn	Cr	Fe
B'	Mo	Re	W	W	Mo	W	W	W	Mo	W
t'	1.0576	0.655	1.0549	1.006	1.026	1.018	0.9608	0.9495	0.9627	0.9533
المجموعة الفضائية	P63/mmc	H	P62c	Fm3m	Fm3m	I4/m	P21/n	P42/n	O	Pmm2(O)

الجدول (1-1) : يمثل قيمة معامل التسامح التي منه يسمح بدراسة تركيب مجموعات البيروفسكيت حيث H=hexagonal و O=orthorhombic.

(t' معاملات التسامح) المحسوبة للبروفسكيت الثنائي للمركبات الأكثر دراسة هي ممثلة في الجدول 1. قيمة t' المحسوبة من حالة التكافؤ للذرتين B و B' المستنتجة من بعض التجارب مثل RMN, XAS, مطيافية Mossbauer, الناقلية الضوئية يتم إختيار البيانات البلورية المدرجة في أدنى درجة حرارة متاحة حيث يقدم الجدول التالي ما ينطبق على عائلة $A_2BB'O_6$ بأكملها: بالنسبة إلى $t' > 1.05$ يتم اعتماد بنية سداسية الشكل، بالنسبة إلى $1.00 > t' > 1.05$ يصبح المركب مكعباً ضمن مجموعة Fm3m الفضائية، بالنسبة إلى $0.97 > t' > 1.00$ يكون التركيب الأكثر احتمالاً مطابقاً لمجموعة I4/m من الفضاء رباعي الأوجه، وأخيراً، إذا كان $t' > 0.97$ يصبح المركب إما بنية بلورية من فصيلة أحادي الميلذات الزمرة البلورية (P21/n) أو بنية بلورية من فصيلة المستطيل القائم.

$$t' = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \text{ حيث}$$

I-3-3- بنية البروفسكيت البسيط نوع ABO_3 :

الكاتيون A ذو عدد تناسقي (جوار أقرب) يساوي 12 أما الكاتيون B يتميز بجوار أقرب يساوي 6 ، وكذلك الجوار الأقرب لـ O هو 6 أيضا , يمكن أن تكون معايير تحديد قابلية تشكيل بنية perovskite و تحديدها يقدر بحساب عامل التسامح t' الذي اقترحه العالم Goldschmidt [17] ؛ حيث r_A و r_B هما نصف القطر الأيوني للكاتيونات A و B و r_O هو نصف القطر الأيوني لـ أنيون الأكسجين O (في وحدة Å) .

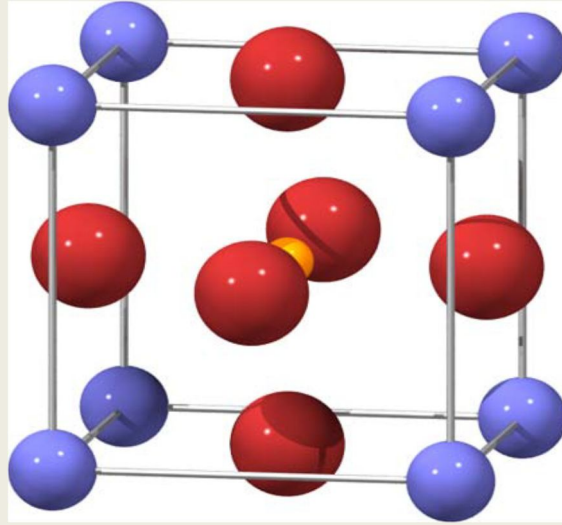
$$t' = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

$t' = 1$	Cubic ($R_A = R_B$).
$t' > 1$	Hexagonal ($R_A > R_B$)
$t' = 0.71 - 0.9$	Orthorhombic ($R_A < R_B$) Rhombohedral
$t' > 0.71$	Different structures ($R_A \neq R_B$)

Phase	Space group
AgMgF ₃	C, Pm3m
NaFeF ₃	O, Pnma
KNbO ₃	O, Amm2
BaTiO ₃	T, P4mm
CaTiO ₃	O, Pbm
PbZrO ₃	O, Pbam
BiFeO ₃	Tr, R3c

الجدول (2-1): بعض المركبات البروفسكيتية و مجموعاتها الفضائية حيث C= cubic
 .T=;O=orthorhombic , Tr=trigonal= tetragonal ,

من خلال سنوات ، وجد أن عدد قليل جدا من أكاسيد البيروفسكيت لديها بنية مكعبة بسيطة في درجة حرارة الغرفة ، ولكن العديد يفترض هذه البنية المثالية في أعلى درجة حرارة. البنية البروفسكيتية المثالية هي مكعب مع مجموعة الفضاء Pm3m-o_h [18] في الشكل (1-2) بنية البروفسكيت المثالي المكعب، حيث الكاتيونات A تظهر في زوايا المكعب، والكاتيون B في المركز مع الأكسجين حيث مجموعة الفضاء للبروفسكيت المكعب هو Pm3m (221) [19].

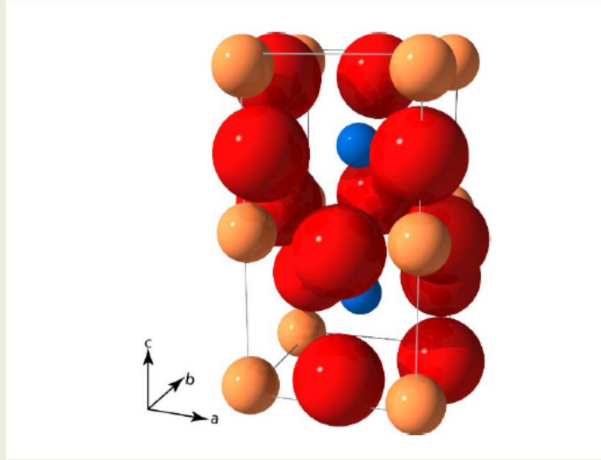


الشكل (1-2): بنية البروفسكيت المكعب المثالية حيث تمثل الكرات الزرقاء الكاتيونات A و الكريات الصفراء تمثل الكاتيونات B ، وتمثل الكريات الحمراء أنيونات الأكسجين تشكل أوكتاهدرا (مضلع بثمانية أسطح)

Site	Location	Co-ordinates
A cation(2a)		(0,0,0)
B cation	(2a)	($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
O anion	(6b)	($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

الجدول (1-2): مواضع الذرات في بنية البروفسكيت المكعب المثالية [20]

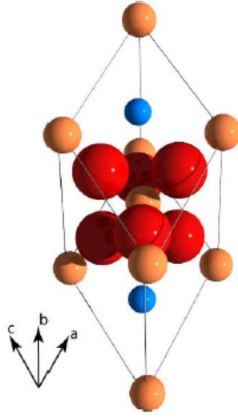
أفادت دراسات سابقة أن البيروفسكيت أظهر بشكل أساسي بنية مكعبة أو شبه مكعب (pseudocubic) ، ولكن مع استمرار العمل على هذه الأنظمة ، زادت عدد التناظرات البلورية المقترحة. إن غياب تعيين التناظرات البلورية بصفة فعلية يعود إلى عدم دقة الاجهزة التي تستخدم صور الأشعة السينية ومنه عدم وجود قيم دقيقة للتشوهات البنيوية [21]. بعض البحوث إقترحت أن العديد من المركبات البيروفسكيتية لها بنية بلورية مشوهة من المجموعة الفضائية Pnma [26] (أو Pbnm) الشكل (2-2) [17, 19-26]. تشويه آخر هو ممكن أيضا مما أدى إلى بنية بلورية ثلاثية متساوية الأضلاع ذات الزمرة R3c مع [19, 27, 28] كما هو موضح في الشكل (2-3). يمكن رؤية تشويه آخر بتكوين بنية P63cm سداسية الشكل (2-4)



الشكل (2-2): Pnma بنية بروفسكيت orthorhombic أحادي البلورة , حيث الكريات الزرقاء تمثل الكتيونات A و الكريات الصفراء تمثل الكتيونات B و الكريات الحمراء تمثل أيونات الأكسجين.

Site	Location	Co-ordinates
A cation	(4c)	$\pm [(u, v, 1/4) (1/2-u, v+1/2, 1/4)]$
B cation	(4b)	$(1/2, 0, 0) (1/2, 1/2, 0) (0, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)$
O(1) anion	(4c)	$\pm [(m, n, 1/4) (1/2-m, n+1/2, 1/4)]$
O(2) anion	(8d)	$\pm [(x, y, z) (1/2-x, y, 1/2-z) (-x, -y, z+1/2) (x+1/2, 1/2-y, -z)]$

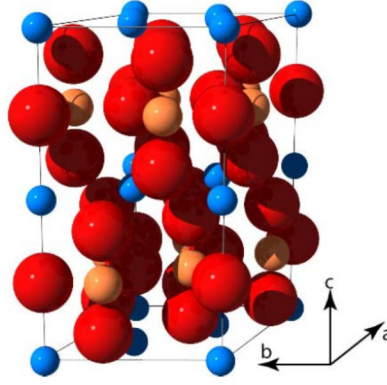
الجدول (2-2): مواضع الذرات في بنية بلورية من فصيلة المستطيل القائم [20]
 u, v, m, n يتعلقون ببنية معينة قيد الدراسة



الشكل (3-2) : بنية بلورية ثلاثية متساوية الأضلاع ذات الزمرة $R\bar{3}c$ أحادي البلورة , حيث الكريات الزرقاء تمثل الكاتيونات A و الكريات الصفراء تمثل الكاتيونات B و الكريات الحمراء تمثل الأكسجين

Site	Location	Co-ordinates
A cation	(6b)	(0,0, $\frac{1}{4}$)
B cation	(6b)	(0,0,0)
O anion	(18e)	(x,0, $\frac{1}{4}$)

الجدول (3-2) : مواضع الذرات في بنية بلورية ثلاثية متساوية الأضلاع [19] الإحداثيات في الأعلى بالنسبة إلى محاور سداسية



الشكل (4-2): P63cm بنية سداسية أحادية البلورة، حيث الكريات الزرقاء تمثل الكاتيونات A والكريات الصفراء تمثل الكاتيونات B و الكريات الحمراء تمثل الأكسجين.

Site	Location	Co-ordinates
A cation	2a	(0, 0, z)
A cation	4b	(1/3, 2/3, z)
Bcation	6c	(x, 0, z)
O(1) anion	6c	(x, 0, z)
O(2) anion	6c	(x, 0, z)
O(3) anion	2a	(0, 0, z)
O(4) anion	4b	(1/3, 2/3, z)

الجدول (4-2): مواضع الذرات في بنية سداسية أحادية البلورة [29]

بناء على قيمة المعامل t' تم إيجاد أن التركيبة البلورية المحصورة لمعامل التسامح $1,00 < t' < 1,13$ يمثل بنية بلورية سداسية الشكل. و منه فإن بلورة $LaAlO_3$ تمثل تناظر مثالي من المجموعة البلورية الثلاثية متساوية الأضلاع ذات الزمرة $R3c$ بمعامل تسامح يقدر بـ 1.02 [34]. عندما ينخفض نصف قطر الكاتيون A أو يزيد نصف قطر الكاتيون B ، ينخفض معامل التسامح. في عائلة البيروفسكيت ، هذا مرتبط بميل octaèdres لإنتاج تناظرات ذات طاقة ضعيفة والتي هنا تؤدي إلى بنية بلورية من فصيلة المستطيل القائم ذات الزمرة البلورية $Pnma$. إذا يتفق بشكل عام فقط مع التوقعات التي يوفرها معامل التسامح حيث ترتبط التراكيب التي تحتوي على $t' < 1.00$ بالتناظر المكعبي [30]. حيث الانحرافات الأكبر في معامل التسامح تؤدي إلى بنية بلورية سداسية [27] $P63cm$.
 مما سبق نستنتج أن لكل مركب بروفسكيتي سواء بسيط أو معقد عدة بنيات بلورية بروفسكيتية مع مجموعات فضائية مختلفة و هذا راجع لاختلاف درجة الحرارة و الضغط.

ومن خلال هذا العمل سنقوم بدراسة الخصائص المغناطيسية و الكهربائية للمركب البروفسكيتي BiFeO_3 .

I-4- المركب البيروفسكيتي المتعدد الفيرو BiFeO_3 :

BiFeO_3 هي واحدة من المواد متعددة الفيرو النادرة المغناطيسية منها الفيرومغناطيسية و الفيروكهربائية تتطور في وقت واحد في درجة الحرارة المحيطة والضغط، لا سيما أن الاقتران المغناطيسي الكهربائي ممكن في درجة حرارة الغرفة. في الواقع، درجات حرارة كوري ونيل، على التوالي 1103k [31] و 643k [32]. يتمثل التحدي الرئيسي حول بنية BiFeO_3 في تحسين خصائصها، من أجل الاستفادة الكاملة منها في التطبيقات التكنولوجية. يتطلب هذا أولاً وصفاً أساسياً لهذه المادة المعقدة.

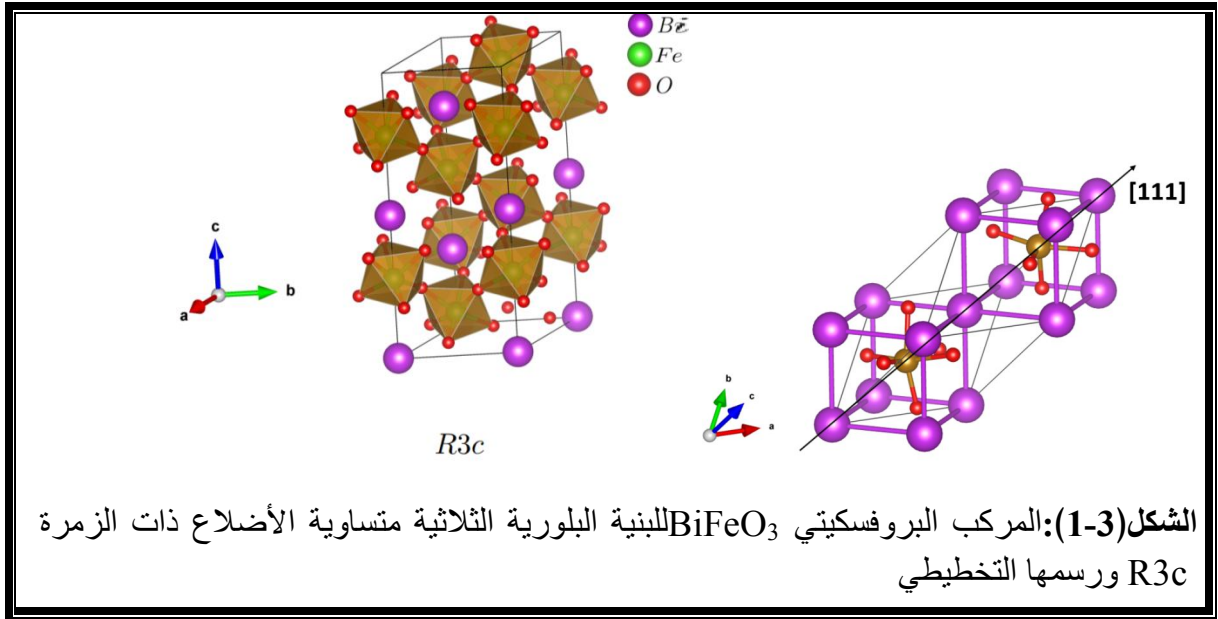
بنية BiFeO_3 : هي بنية عالية التشويه لها تناظر متناهي الشكل ومجموعات فضاء متعددة منها بنية بلورية ثلاثية متساوية الأضلاع ذات الزمرة R_3C الشكل (1-3).

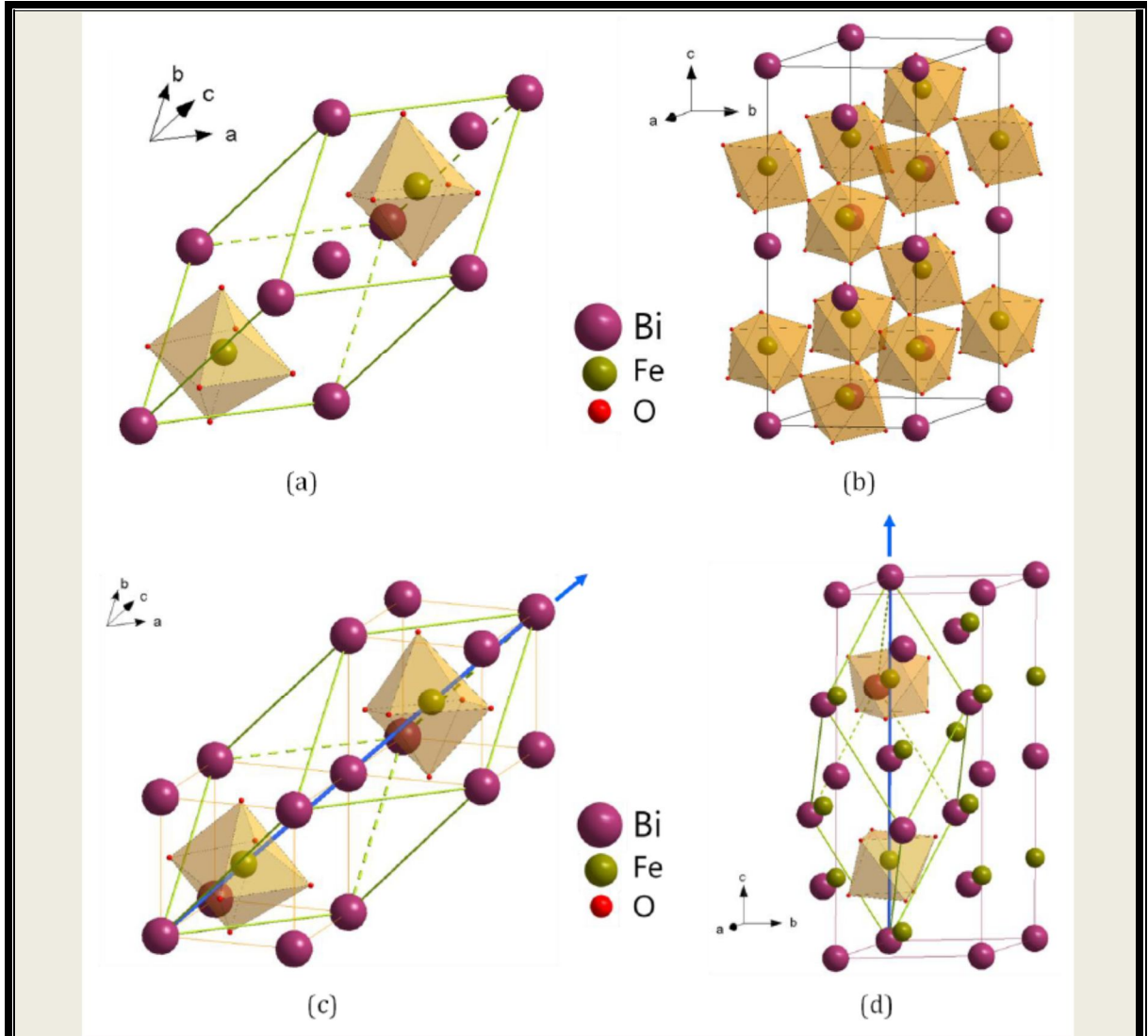
BiFeO_3 في درجة حرارة الغرفة تستمد خلية الوحدة البدائية لبنية بلورية ثلاثية متساوية الأضلاع ذات الزمرة R_3C من المكعب البروفسكيتي المثالي الشكل (2-3) هذا التشويه يتضمن جزئين:

(أ) دوران ثنائي الأوجه FeO_6 حول الاتجاه [111]

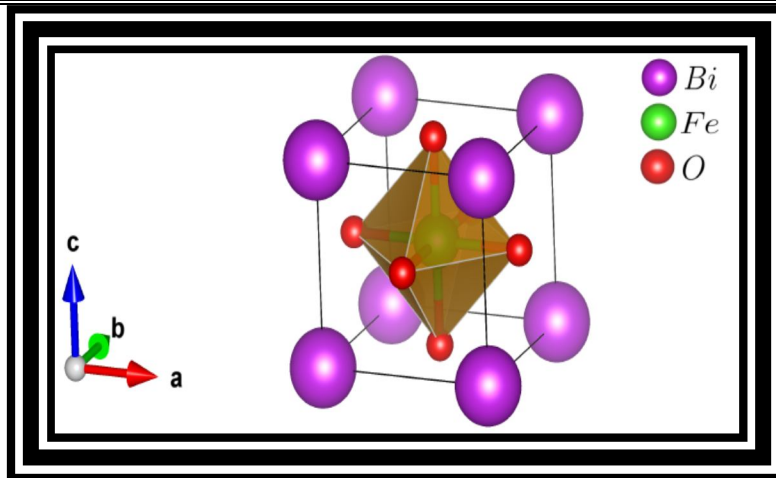
(ب) تتم إزاحة الأيونات و الكتيونات أمام الاتجاه [111]

في درجة حرارة الغرفة البيروفسكيت المثالي لديها مجموعة الفضاء $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. دوران FeO_6 وحده يقلل التماثل من $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ إلى مجموعة فضائية $R\bar{3}C$ مركزية متناظرة. بينما الإزاحة على طول الاتجاه [111] يقلل التماثل من $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ البنية بلورية من فصيلة المستطيل القائم ذات الزمرة R_3m . مزيج من هذين التشويهين يقلل من التماثل إلى R_3C ويجعل BiFeO_3 مستقطبة ومشوهة للغاية





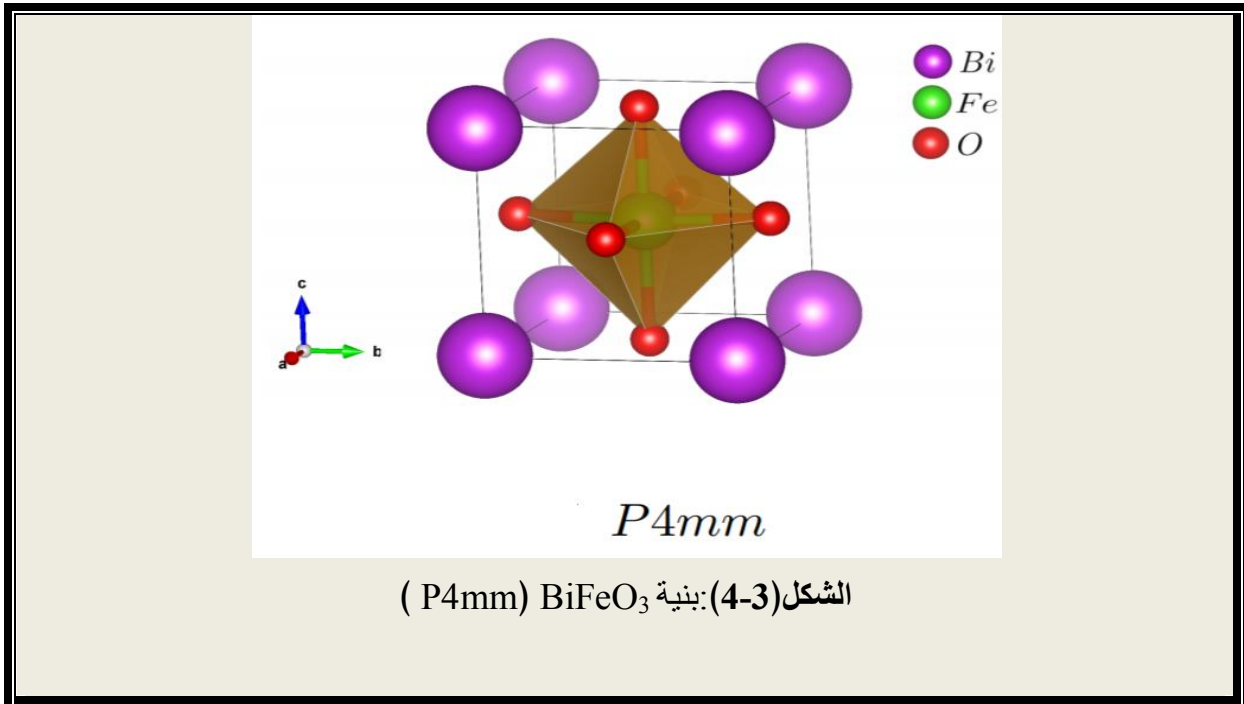
الشكل (2-3): البنية البلورية BiFeO_3 لمعاملات الشبكة (a) لبنية بلورية ثلاثية متساوية الأضلاع ذات الزمرة $R3c$ و لمعاملات الشبكة (b) لبنية سداسية ذات الزمرة $R3c$ الشكل c و d بين معاملات الشبكة (a) و (b)



الشكل (3-3): البنية المكعبة المثالية لـ BiFeO_3

5-I- تطور التناظر البلوري أثناء تشكل الطبقات الرقيقة :

عند تشكل بنية ذات طبقة رقيقة، قد تخضع المادة لإجهاد و ضغط كبير ، بسبب الاختلاف بين معاملات الشبكة الخاصة بالمواد في الحالة الصلبة وتلك الخاصة بالركيزة أحادية البلورة ضعيفة السمك التي تشكلت عليها و التي قد تمنع أي تمدد للبنية . هذا يمكن أن يسبب التغيرات في البنية الداخلية للبلورة مقارنة بشكلها الكلي في حين أن الخصائص البنيوية لـ BiFeO_3 معروفة جيدا ، و لكن البنية الداخلية لمواد الطبقة الرقيقة لـ BiFeO_3 هو موضوع لكثير من الأسئلة وبالتالي ، فإن تناظر BiFeO_3 في الطبقات الرقيقة يعتبر من الدرجة الثانية [33] $P4mm$ ، إن ثماني الأوجه (Octaèdres) FeO_6 متجه وفق المحور [001]. هذه الفرضية المسموح بها كذلك لتبرير الاستقطاب العملاق الذي لوحظ مؤخرا. ومع ذلك ، فقد أظهرت أعمال تجريبية أخرى [34-36] أن BFO يحفظ تماثله المجهري حتى في الطبقات الرقيقة وهناك تشويه طفيف في حالة الطبقات الرقيقة الموضوعية على ركيزة موجهة (001). تم تأكيد هذه الملاحظات في عام 2010 من خلال دراسة نظرية [37] مما يثبت أن التماثل أحادي الاتجاه Cc أقل في الطاقة من $P4mm$ مهما كانت درجة التشوه ؛ علاوة على ذلك ، يمكن تحسين الاستقرار بفضل تشوه بسيط للزاوية أحادية الميل (الزاوية β تختلف من 90 درجة بمقدار 1 درجة إلى 2 درجة)



قائمة المر اجب

قائمة مراجع الفصل الأول :

- [1]. Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. Bednorz, F. Lichtenberg, *Nature* **372**, (1994) 532-534.
- [2]. G. Samara, *Ferroelectrics* **2**, (1971) 277-289.
- [3]. G. Arlt, D. Hennings, *J. App. Phys* **58**, (1985) 1619-1625.
- [4]. R. Waser, T. Baiatu, K.H. Härdtl, *Ceramics* **73**, (1990) 1645-1653.
- [5]. B. Steele, B. Powell, P. Moody, *Proc Brit Ceram Soc*, 1968, pp. 87-102.
- [6]. A.K. De, B. Luckscheiter, W. Lutze, G. Malow, E. Schiewer, *Am. Ceram. Soc. Bull.;*(United States) **55**, (1976).
- [7]. S. Nagata, H. Katsui, K. Hoshi, B. Tsuchiya, K. Toh, M. Zhao, T. Shikama, E. Hodgson, **442** (2013) S501-S507.
- [8]. A. Kingon, S. Streiffer, C. Basceri, S. Summerfelt, *MRS Bulletin*, **21** (1996) 46-52.
- [9]. E. Nenasheva, A. Kanareykin, N. Kartenko, A. Dedyk, S. Karmanenko, *Journal of Electroceramics*, **13** (2004) 235-238.
- [10]. D. Dimos, C. Mueller, *Annual Review of Materials Science*, **28** (1998) 397-419.
- [11]. K. Uchino, S. Nomura, L.E. Cross, R.E. Newnham, S.J. Jang, *Journal of Materials Science*, **16**(1981) 569-578.
- [12]. H. Obayashi, Y. Sakurai, T. Gejo, *Journal of Solid State Chemistry*, **17** (1976) 299-303.
- [13]. T.E. Warner, *Synthesis, properties and mineralogy of important inorganic materials*, John Wiley & Sons, 2012.
- [14]. Anderson MT, Greenwood KB, Taylor GA and Poepelmeier KR 1993 *Prog. Solid State Chem.* 22 197
- [15]. King Gand Woodward PM 2010 *J. Mater. Chem.* 20 5785
- [16]. Vasala S and Karppinen M 2015 *Prog. Solid State Chem.* 43 1
- [17]. V. M. Goldshmidt. *Geochemische verteilungsgesetze der elemente VII. die gesetze der kristallochemie.* Norske Videnskaps -

- Akademi, Matemtsik - Naturvidenskapelig Klasse I, Skifter, Oslo, 2, 1926.
- [18]. J. Haines, J. Rouquette, V. Bornand, M. Pintard, P. Papet, F. Gorelli, , Journal of Raman Spectroscopy, **34**(2003) 519-523.
- [19]. C. J. Howard, B. J. Kennedy, and B. C. Chakoumakos. Journal of Physics Condensed Matter, **12**(2000)349- 365.
- [20]. Ralph W. G. Wyckoff. Crystal structures, volume 2: Inorganic Compounds RX_{2n} , R_2MX_2 , R_nMX_3 . John Wiley & Sons, 2nd edition, 1964.
- [21]. Douglas J. du Boulay. Structure, vibration and electron density in NeodymiumIron-Boride and some rare-earth perovskite oxides. PhD thesis, The University of Western Australia, 1996.
- [22]. A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, J. L. Garcia-Munoz, and M. T. Fernandez-Diaz. Journal of Physics-Condensed Matter, **12**(2000)1361-1376.
- [23]. J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguezcarvajal, P. Lacorre, and J. B. Torrance. Physical Review B **46**(1992)4414-4425.
- [24]. O. Muller and R. Roy. The Major Ternary Structural Families. Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials. Springer-Verlag, 1974.
- [25]. A. M. Glazer. Acta Crystallographica, **B28**(1972)3384-3392,
- [26]. L. Vasylechko, L. Akselrud, W. Morgenroth, U. Bismayer, A. Matkovskii, and D. Savytskii. Journal of Alloys and Compounds, **297**(2000)46-52.
- [27]. C. J. Howard and B. J. Kennedy. Journal of Physics-Condensed Matter, **11**(1999)3229-3236.
- [28]. T. Hashimoto, N. Tsuzuki, A. Kishi, K. Takagi, K. Tsuda, M. Tanaka, K. Oikawa, T. Kamiyama, K. Yoshida, H. Tagawa, and M. Dokiya. Solid State Ionics, **132**(2000):181-188.

- [29]. Greedan J. E., M. Bieringer, J. F. Britten, and D. M. Giaquinta. *Journal of Solid State Chemistry*, **116**(1995)118-130.
- [30]. N. L. Allan, M. J. Dayer, D. T. Kulp, and W. C. Mackrodt *Journal of Materials Chemistry*, **1**(1991):1035-1039.
- [31]. J.R. Teague, R. Gerson, and W.J.. *Solid State Communications*, **8**(1970)1073-1074.
- [32] . Kiselev, D.A., R.P. Ozerov, and G.S. Zhdanov, Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO₃ by neutron diffraction. *Soviet Physics - Doklady*, 1963. **7**: p. 742-744.
- [33] . Wang, J., J.B. Neaton, and H. Zeng, *Science*, **299**(2003)1719.
- [34] . Li, J., et al., *Applied Physics Letters*,. **84**(2004)5261-5263.
- [35] . Qi, X., et al. **86**(2005) 071913-3.
- [36] . Xu, G., et al. **86**(2005) 182905-3.
- [37]. Hatt, A.J., N.A. Spaldin, and C. Ederer, *Physical Review B*, **81**(2010) 054109.

الفصل الثاني

نظرية الكثافة الوظيفية DFT

● نقدم في هذا الفصل الأسس النظرية لـ DFT :

II-1- معادلة شرودنغر للبلورة :

تعتبر دالة شرودنغر منطلق جميع الدراسات الكمية للنظام الكوانتيكي للبلورات لوصف الخصائص الفيزيائية، بالإعتماد على سلوك مكوناته المجهرية (أنوية + إلكترونات) المتفاعلة على حل المعادلة المستقلة الزمنية التي حددها اروين شرودنغر [1] :

معادلة شرودنغر للبلورة

$$H\Psi = E\Psi$$

1

حيث :

Ψ دالة الموجة للنظام

H هاملتون النظام

E الطاقة الكلية للنظام

عند غياب التفاعل مع الوسط الخارجي نكتب هاملتون النظام كالآتي :

$$H = T_e + T_N + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad 2$$

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 \quad 3$$

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad 4$$

$$V_{e-n} = \sum - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \quad 5$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i \neq j} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad 6$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) \quad 7$$

بحيث تمثل :

T_N : الطاقة الحركية للأنوية

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات

V_{e-n} : طاقة تفاعل الكترولون - نواة (طاقة تجاذب)

V_{e-e} : طاقة تفاعل اكترون - الكترولون (طاقة تنافر)

V_{n-n} : طاقة تفاعل نواة - نواة (طاقة تنافر)

i, j : معاملات خاصة بالالكترولونات

α و β : معاملات خاصة بالأنوية

M_n : كتلة الانوية

M_p : كتلة الالكترولونات

$Z\alpha$: العدد الذري للنواة α

$Z\beta$: العدد الذري للنواة β

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الالكترولونين i و j

$|R_\alpha - R_\beta|$: المسافة بين النواتين α و β

$|r_i - R_\alpha|$: المسافة بين الالكترولون i والنواة α

$Z_\alpha e$: شحنة النواة

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}$$

ومنه يكون هاملتون النظام كمايلي :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum \left(\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right)$$

يمكن إيجاد الطاقة والدوال الموجية للنظام بحل معادلة شرودينجر: $H\Psi = E\Psi$

يمكن إيجاد حلول لهذه المعادلة المستقلة عن الزمن بدقة في حالة أنظمة الهيدروجين فقط ، في حالة وجود نظام متعدد الإلكترولونات بسبب التفاعلات الإلكترونية ، لا يوجد حل دقيق لمعادلة شرودينجر، ومن أجل إيجاد حلول تقريبية مقبولة ، فنحن بحاجة إلى إجراء تقريبات. التقريب الأول هو تقريب بورن أوبنهايمر [2] .

II-2-1-تقريب بورن اوينهايمر(Born-Oppenheimer):

المعادلة (2) معقدة جدا لايمكن حلها من الناحية التحليلية فقد تم تبسيطها سنة 1927 من طرف العالمان (ماكس بورن و روبرت اوينهايمر) اللذان اقترحا حلا تقريبا لتبسيط معادلة شرودنغر .

حيث أن كتلة الإلكترونات صغيرة جدا مقارنة بكتلة النواة الثقيلة ($\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$) وبالتالي يكون أيضا التنقل كبيرًا مقارنة معها ومنه نقوم بإهمال الطاقة الحركية للنواة أي أن : $T_N = 0$ [2]

وذلك بهدف تبسيط معادلة شرودنغر [4] , يتم فيه تقسيم الهاملتون الكلي إلى جزأين, الجزء الإلكتروني والجزء النووي

$$H_{elec} = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad 9$$

$$H_{noy} = T_N + V_{N-N} \approx V_{N-N} \quad 10$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{z_\alpha z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) = cte \quad \text{بحيث :}$$

ومنه معادلة شرودنغر للإلكترونات هي على الشكل [3] :

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

هذا التقريب الأديباتيكي (ثابت الحرارة) سهل حل المشكلة .ومع ذلك فإن الإلكترونات لا تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض بسبب وجود تفاعلات قوية إلكترون- إلكترون، وهذه الاخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نحن في حاجة الى استخدام تقريب اخر يسمى تقريب هارترىفوك

II-2-2-تقريب هارترى (Hartree):

اول من اقترحه هارترى سنة 1928 حيث افترض أن إلكترون يتحرك بشكل مستقل في حقل متوسط الذي تنتجه الالكترونات والأنوية الأخرى ،وبذلك فإن هذا التقريب يحول مشكلة جسيمات متعددة الإلكترونات إلى إلكترون وحيد [4]

وهذا يجعل من الممكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجداء مباشر لدوال الموجة الأحادية الإلكترونية [5] بحيث :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) = \Psi(r_1)\Psi(r_2) \dots \dots \dots \Psi(r_{N_e}) \quad 11$$

Ne: العدد الكلي للإلكترونات

وبالتالي فإن طاقة النظام تساوي مجموع طاقات جميع الإلكترونات :

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad 12$$

وتكتب معادلة شرودينجر ذات الجسيم الواحد والتي تسمى معادلة هارترى على النحو التالي :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad 13$$

حيث $V_i(r_i)$: الكمون الفعال لهارترى و يساوي :

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \right)$$

و $U_i(r_i)$: الطاقة الكامنة للإلكترون i وحقل الأنوية α

$$U_i(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} K e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad \text{ويساوي المقدار :}$$

II-2-3-تقريب هارترى – فوك (Hartee-Fock):

للتغلب على أوجه القصور في تقريب هارترى, بين فلاديمير- فوكفي عام 1930, [5]؛ إن دالة الموجة لهارترى المعادلة (13) لا تحترم مبدأ الاستبعاد لباولي ، لان الإلكترون عبارة عن فرميون وبالتالي دالة الموجة ضد متناظرة بالنسبة لتبادل أي إلكترونين وهذا ما أهمله هارترى ،فقام بتصحيح هذا العيب عن طريق استبعاد دالة الموجة لهارترى بـ "محدد سلاتير"

$$\Psi_e = \Psi_e(r_1 r_2 r_3 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad 14$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ثابت التوحيد .

هذا المحدد يقودنا إلى معادلة هارترى -فوك الجديدة لنظام الجسيم الواحد ،وتكتب كالاتي :

$$E = \int \Psi^* (r_1, r_2 \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i, \dots R_1, \dots) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi^* (r_1, r_2 \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi(r_1, r_2, \dots) dr \quad 15$$

باستخدام هذا التقريب يصبح الحساب ثقيلًا نوعًا ما، لا سيما أنه غير دقيق، ففي الواقع يهمل تقريب هارتري-فوك تفاعلًا كميًا هامًا وهو طاقة الارتباطات بين الإلكترونات ذات السبينات المتعاكسة.

- يعتمد احتمال وجود الكترون في الموضع r على وجود الإلكترونات في الموضع r' ، ونتيجة لذلك فإن الطاقة التي يتم الحصول عليها بواسطة هارتري-فوك (E_{HF}) دائما مبالغ فيها.

هناك بديل فعال وواعد للغاية للتغلب على هذه الصعوبات وهي طريقة عملية تعرف بنظرية الدالة الوظيفية للكثافة [6].

II-3 نظرية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory DFT) :

الـ DFT هي طريقة حساب كمية تسمح بدراسة البنية الإلكترونية وتكون دقيقة، حيث كانت في بداية القرن الحادي والعشرين تعد واحدة من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع في فيزياء المواد المكثفة وكيمياء الكم.

تعود أصول DFT إلى النموذج الذي طوره [7]Tomas و [8]Fermi في عام 1927، ومع ذلك لم يتم تأسيس النظرية حتى عام 1964 نتيجة للدراسات التي قام بها كل من : Sham, KhonHohenberge والتي تعتمد عليها الطريقة الحالية [6-9].

كما أنها على عكس الطرق السابقة والتي تعتمد على دوال الموجات الإلكترونية المتعددة، فإن هذه النظرية هي إعادة صياغة المشكلة الكمومية لـ N جسيم في مشكلة جسيم واحد (أو بالمعنى الدقيق للكلمة ثنائي الجسيمات إذا أخذنا بعين الاعتبار إسكان السبين "أعلى" أو "أسفل") مع استبدال دوال الموجات الإلكترونية المتعددة (الدوال الموجية) بالكثافة الإلكترونية كمتغير أساسي في الحسابات. وبهذا فهي تسمح بتبسيط كبير لمعادلة شرودنغر وذلك من خلال استبدال عدد الإلكترونات N_e بكثافة الإلكترونات الكلية، ويمكن تلخيص التطورات التي شهدتها نظرية الكثافة التابعية فيمايلي :

نموذج توماس-فيرمي :

صاغ كل من توماس وفيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس، حيث تم تقسيم منطقة بريليون إلى تقسيمات صغيرة جدا، مع اعتبار الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة، وتعتبر هذه النظرية هي تقريبا موضعيا لكثافة الإلكترونات الذي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات.

نموذج ديراك بعد عام 1930 :

انطلق من نموذج غاز الإلكترون المستقل، حيث أضاف فعل التبادل للتحسين في نظرية توماس-فيرمي، والعائق الرئيسي في هذا النموذج هو عدم قدرته على تكرار البنية الإلكترونية لطبقة من الذرات .

نظرية هوهنبرغ وكوهن 1964 :

كانت البداية الحقيقية للنظرية، وذلك من خلال نظريتهم الأساسية ، والمتمثلة في إيجاد علاقة تابعة بين الطاقة، والحالة الأساسية، وكثافة إلكتروناتها .

معادلة كوهن-شام 1965:

تحل معادلة كوهن-شام بطريقة ذاتية وذلك لإيجاد كثافة الحالة وطاقة الارتباط .

الكثافة الإلكترونية:

يتم التعبير عن احتمال العثور على إلكترون من بين N إلكترونات النظام في عنصر حجم $d\vec{r}$ يتمركز في الموضع \vec{r} على النحو التالي :

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad 16$$

حيث $\rho(\vec{r})$ هي كثافة الاحتمال الإلكترونية التي تعرف بالشكل الآتي :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad 17$$

كثافة الاحتمال لها خاصيتين مهمتين :

- يتم تعريفها في كل نقطة ، وتكون موجبة تماما :

$$\rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad 18$$

- قيمتها معدومة عند مالا نهاية :

$$\lim[\rho(\vec{r})]_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad 19$$

كثافة الإلكترون غنية بالمعلومات وحسب E-Bright Wilson فإن معرفة الكثافة الإلكترونية هي كل ما نحتاج إليه لتحديد كامل للخواص الجزيئية .

II-3-1 نظرية توماس-فيرمي:

في سنة 1927 صاغ توماسو فيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [10-11]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة بريلووان وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلووان المقسمة.

إذن الطاقة الكلية للنظام E على الشكل الآتي :

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad 20$$

وتعطي كثافة الغاز المتجانس بـ:

$$\rho = E_f^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{3\pi^2} \quad 21$$

والطاقة الحركية لغاز متجانس بـ:

$$T = \frac{3}{2} \rho E_\rho \quad 22$$

ε_i : طاقة النظام عند الموضع r

E_f : طاقة فيرمي

من المعادلتين السابقتين 17-18 نجد :

$$E_f = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{\frac{2m_e}{h^2}} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad 23$$

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{2}} \quad 24$$

الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي :

$$T_{TF} = \int T dr \quad 25$$

و كما ذكرنا فإن نظرية توماس-فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات والطاقة الكلية لتوماس فيرمي تعطي بـ :

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{2}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad 26$$

II-3-2 نظرية هوهنبارغ-كوهن (Theorème de Hohenberg_Kohn) :

ترتكز نظرية الدالة الوظيفية للكثافة على نظريتي هوهنبارغ وكوهن [9]

◀ النظرية الأولى :

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

$$E = E_\rho \quad 27$$

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ee}[\rho] + \int dr V_{ext}\rho(r) = F[\rho] + \int dr V_{ext}\rho(r) \quad 28$$

$$F(\rho) = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad 29$$

$F(\rho)$: دالة شاملة للكثافة الإلكترونية

$T(\rho)$: الطاقة الحركية

$V_{ee}[\rho]$: طاقة التفاعل إلكترون - إلكترون

◀ النظرية الثانية :

تنص هذه النظرية أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية $\rho_{fond}(r)$.

$$E_{\rho_{fond}}(r) = \min E(\rho) \quad 30$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad 31$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad 32$$

بحيث :

T : الطاقة الحركية للإلكترونات

V : كمون تفاعل الإلكترونات

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

II-3-3- معادلة كوهن شام (Kohn-Sham) :

إن حركة الإلكتروناتي صعب وصفها بشكل دقيق من خلال كثافتها الإلكترونية، كما ان مبدأ باولي يجعل الامور اكثر تعقيدا بسبب الدوال المختلفة التي يجب اخذها بعين الاعتبار. ولتحقيق هذه الغاية اقترح كوهن وشام سنة 1965 [6] نهجا يجعل من الممكن التغلب على هذه المشكلة باستخدام نظام فعلي لإلكترونات مستقلة (غير متفاعلة) تخضع لكمونات خارجية فعالة $V_{\text{eff}}(r)$ الأخذ بعين الاعتبار مبدأ باولي، بحيث يكون لديها نفس الكثافة الإلكترونية للنظام الحقيقي و تعطى طاقة كوهن- شام بـ :

$$E_{\text{KS}} = F(\rho) + \int V_{\text{ext}}\rho(r) dr = T_{\text{S}}(\rho) + E_{\text{H}}(\rho) + E_{\text{XC}}(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad 33$$

$$T_{\text{S}} = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \Psi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad 34$$

$$E_{\text{H}} = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r \quad 35$$

T_{S} : الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة، يمكن كتابتها على أساس الحالات الإلكترونية لجسيم واحد Ψ_i

E_{H} : طاقة هارترى أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.

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

$$E_{\text{XC}}(\rho) = [T(\rho) - T_{\text{S}}(\rho)] + [V_{\text{ee}}(\rho) - E_{\text{H}}(\rho)] \quad 36$$

* بتطبيق مبدأ التغيرات (15) :

$$\frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \Psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_{\text{S}}}{\delta \Psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{\text{H}}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \Psi_i^*(r)} \quad 37$$

وبتطبيق شرط المحافظة على التسوية $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ نتحصل على معادلات كوهن - شام :

$$H_{\text{KS}}\Psi_i(r) = (T_{\text{S}} + V_{\text{eff}}(r))\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad 38$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1} |\Psi_i(r)|^2 \quad 39$$

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{H}} + V_{\text{XC}} + V_{\text{ext}} \quad 40$$

$$V_{\text{eff}} = \frac{\delta E_{\text{H}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad 41$$

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

II-3-3-1 حل معادلة كوهن – شام :

ترتكز معظم حسابات عصابات الطاقة مبدئياً على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة وهذا حسب استخدامها لكثافة الكمون ومدارات كوهن – شام وبالتالي تعطى دالة الموجة الأساسية كمايلي [12] :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}) \quad 42$$

حيث :

C_{ij} : معاملات النشر لدالة الموجة

φ_j : دالة الموجة

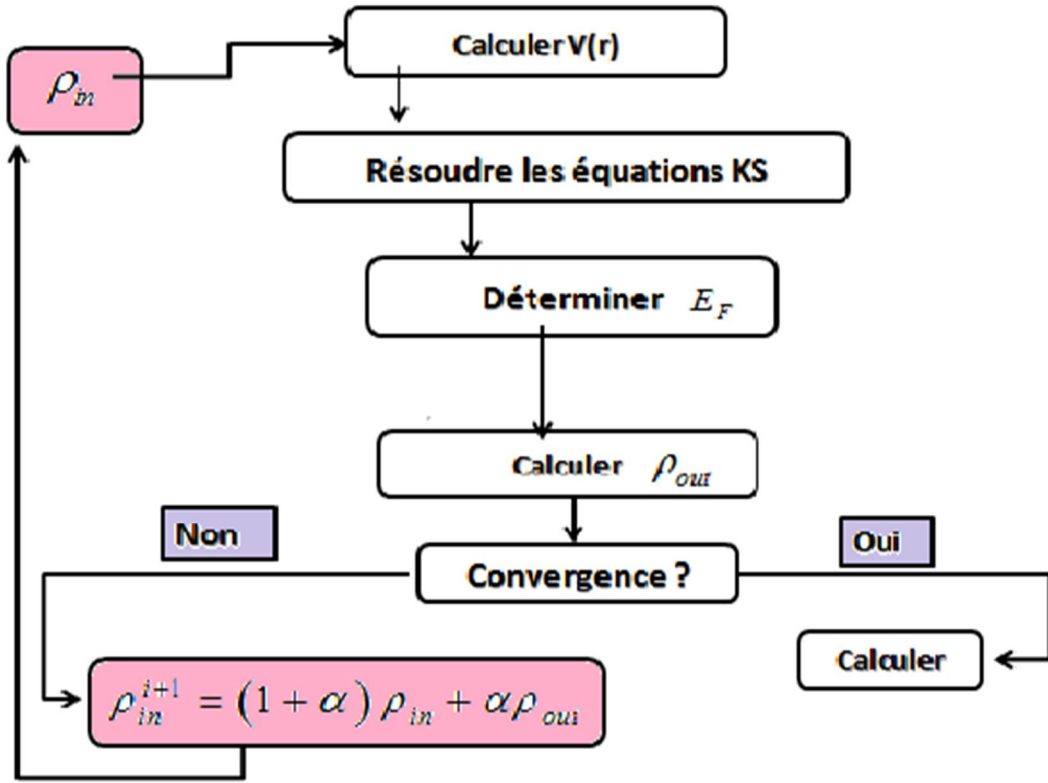
حل معادلة كوهن- شامي تطلب تعريف المعامل C_{ij} لكل مقدار مشغول بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا ، وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الاولى لتسهيل الحساب ، وبحكم وجود التنافر بين الالكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في الحساب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

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

- حل معادلة كوهن – شام تعطى كمايلي :

$$(H - \epsilon_I)C_i = 0 \quad 43$$

H : الهاملتون لكوهن – شام



الشكل 1: مخطط حلول معادلة كوهن - شام

4-II- وظائف التبادل - ارتباط (Functional exchange - correlation) :

إن جودة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة تعتمد على مدى دقة وصف كمون التبادل - ارتباط. فالعيب الرئيسي في منهجية كوهن - شام هو غموض عبارة كمون التبادل - ارتباط (المعادلة 40)، مما يجعل حل المعادلات صعباً.

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad 44$$

حتى الآن فإن الـ DFT هي الطريقة الدقيقة، ولكن من أجل أن تكون الـ DFT ومعاملات كوهن - شام قابلة للاستخدام في الممارسة العملية ونحتاج إلى اقتراح صيغة لـ $\epsilon_{XC}(\rho)$ ومن أجل ذلك يجب أن نذهب إلى التقريب :

- أول تقريب LDA
- ثاني تقريب GGA
- تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA

II-5-1- تقريب كثافة الموضع (Local Density Approximation):

طرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام في 1965 ، وقد اعتبرا نظام الإلكترونات غير المتجانس كنظام متجانس محليا [13] , ويمكن تعريف تابع طاقة تبادل-ارتباط بالشكل التالي :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad 45$$

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

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

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C \rho(r) \quad 46$$

يمكن حساب طاقة التبادل تحليليا :

$$\varepsilon_X \rho(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad 47$$

لا توجد عبارة تحليلية لطاقة الارتباط ولكن يمكن الحصول عليها من حسابات Monte Carlo الكوموية (Ceperly - Alder) وأشهرها: Pedrew-Wang و Perdew و Zunger و Vosko-Wilk-Nusair

II-5-2- تقريب التدرج المعمم (Gradient Generalized Approximation GGA):

اعتمد تقريب LDA على نموذج غاز الإلكترون , وبالتالي افترض كثافة إلكترونية موحدة . غير أن جميع الأنظمة الذرية أو الجزيئية تختلف كثيرا عن غاز الإلكترون المتجانس , وبشكل عام يمكننا اعتبار ان جميع الانظمة الحقيقية غير متجانسة , أي أن الكثافة الإلكترونية تختلف موضعيا , هذا ما أدى إلى ظهور تقريب التدرج المعمم GGA والذي يطلق عليه أيضا اسم الطريقة غير الموضعية (غير المحلية) لأنه لا يعتمد على كثافة الإلكترونات فقط بل يعتمد أيضا على تدرجها , وبفضل هذا التعديل تمت كتابة عبارة الطاقة على الشكل التالي :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]\rho(r)dr \quad 48$$

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

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]\rho(r)dr \quad 49$$

بشكل عام تعمل الـ GGA على تحسين LDA بعدد من الخصائص مثل الطاقة الكلية أو طاقة الارتباط ولكنها لا تؤدي إلى وصف دقيق لجميع خصائص مادة أنصاف الموصلات (semi-conducteur)، كمعرفة خصائصها الإلكترونية. من أشهر وأكثر التوابع المستخدمة في هذا التقريب هو الذي اقترحه Pedrew و Burk و Emzerhof (PBE) [14].

II-5-3-تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA :

استخدم العالمان كوهن وشام التقريب LSDA من أجل الأنظمة المغناطيسية حيث يعطي السبين الإلكتروني درجة حرية إضافية ومددت LDA إلى LSDA من أجل الأخذ بعين الاعتبار طاقة التبادل-ارتباط، ومن الضروري التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة، حيث طاقة التبادل والارتباط هي وظيفة لكثافتَي السبين صعودا و نزولا، التي تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة السبين صاعدا وآخر نازل وعبارة طاقة تبادل-ارتباط في هذه الحالة تكون من الشكل [15] :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r))dr^3 \quad 50$$

مع العلم أن: $\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$

بشكل عام تقريب كثافة الموضع للسبين وتقريب كثافة الموضع تعطي نتائج جيدة من أجل وصف الخصائص البنيوية أي أنه يسمح بتحديد التغيرات في مجال الطاقة بوضوح ويعطي قيما جيدة لثوابت المرونة بالرغم من أنه يبالغ في تقدير طاقة التماسك، وتكون النتائج بواسطة هذا التقريب غير دقيقة في حالة الأنظمة الغير المتجانسة

II-6- الوظائف والدوال الهجينة :

إن الجيل الثالث من الوظائف هو الوظائف الهجينة التي تعتمد على شكل الاتصال الأديباتيكي [16] وتقوم على استخدام كلي أو جزئي لتبادل هارترى-فوك في شكلية كوهن شام .

إن صيغة الإتصال الأديباتيكي تبرر نظريا تحديد طاقة تبادل HF انطلاقا من طاقة مدارات كوهن - شام إن استخدام جزء التبادل لهارترى - فوك المرتبطة بوظائف GGA تعطي نتائج مماثلة لتلك الخاصة بتقريب التدرج المعمم، إن أول وظيفة هجينة تم اقتراحها من قبل اكسل بيك (Axel Becke) عام 1993. وتحتوي على 50% من طاقة تبادل هارترى_فوك وهذه الوظيفة تعرف بـ: "Half and half" [17]

توجد عدة وظائف ودوال هجينة أهمها : LYP ,MPWPW9,PW91,PW8 ، والأكثر استخداماً حالياً هي المعروف في بالاسم المختصر B3LYP [18].

بالنسبة لجزء التبادل فهو يحتوي على وظائف التبادل المحلي، تبادل بيك وتبادل هارترى – فوك أما في جزء الارتباط فهي تستخدم وظائف الارتباط المحلي (VWN) وتصحيح تدرج "لي"، "بانغ" و "بار":

$$E_{XC}^{BaLYP} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_{XC}^{HF} - \epsilon_X^D) + a_X(E_X^{Bgg} - \epsilon_X^D) + a_C(E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad 51$$

حيث :

E_X^{Bgg} : دالة الترابط لبيك .

E_C^{LYP} : دالة الترابط لـ لي ,بانغ - يار .

E_C^{VWN} : دالة الترابط لـ فوسكو وزملائه .

PW : تعني باردرو – وانغ

II-7- آفاق ومحدودية نظرية الكثافة الوظيفية (DFT):

مؤخراً يعتبر استخدام نظرية الدالة الوظيفية محل اهتمام الكثير من الأبحاث الفيزيائية والكيميائية، لما تقدمه من العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد وتغلبت على كثير من الصعوبات التي واجهتها التقريبات والنظريات السابقة إلا أنها مازال تعاني من بعض المشاكل، منها استعمال التقريبات في وصف أنظمة متعددة، فليست هناك قواعد دقيقة لاختيار دالة على أخرى .

إن نظرية الكثافة الوظيفية لازالت هي الأساس والأحسن من بين التقريبات المعروفة وهي دائماً في تطور مستمر للتغلب على هذا القصور .

II-8- برنامج Win2k

تم تطوير برنامج المحاكاة Win2k في معهد كيمياء بالجامعة التقنية في فيينا، أجريت على الـ Win2k تحديثات عدة من أجل تحسين وتسهيل استعمالها حيث تسمى حسب سنة نشرها، عملنا سيكون في برنامج (Win2k 19) يعمل هذا البرنامج في تشغيل Linux. ويتكون هذا البرنامج من عدة برامج مستقلة لإجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية في المواد الصلبة وهذا اعتماداً على نظرية الكثافة الوظيفية DFT، حيث يمكن من خلاله حساب :

◀ الخصائص الإلكترونية ، الخصائص البنيوية .

◀ الطاقة الكلية

◀ الخصائص المغناطيسية (العزم المغناطيسي) والاستقطاب السبيني

◀ الخصائص البصرية

◀ تدرج الحقل الكهربائي

◀ انبعاث وامتصاص الأشعة X

◀ الخصائص الديناميكية (انتالبي ...)

II-8-1 خوارزمية Win2k :

قبل أن ينتقل الى حساب خصائص المواد المختلفة , على المرء أن يذهب إلى حساب الكميات الأساسية مثل كثافة الإلكترونات , وظائف محددة المحتملة والطاقة . هذا الحساب الأول يقام في ثلاث خطوات :

الخطوة الأولى : تحميل ملف البنية case – struct :

يتم اعداد بنية الملف case-struct من بيانات Ab-intio كالتالي :

- اعدادات الشبكة
- مواضع الذرات

الخطوة الثانية : التهيئة والتمهيد initialisation

1- NN (أبعاد الجوار الأقرب) : هذا البرنامج يستعمل الملف case-struct والذي تكون فيه المواقع الذرية في خلية الوحدة محددة ،من أجل حساب الجوار الأقرب لكل الذرات ويتحقق من أنها لا تتجاوز أنصاف الأقطار الذرية، إذا كان هناك تجاوز يظهر "خطأ". النتيجة تظهر في ملف مخرجات يدعى case-outputnn .

2- SGROUP يحدد مجموعات الفضاء للبنية المعرفة في الملف case-struct النتيجة

تظهر في ملف Case-struct-sgroup

3- التماثل (Symmetry) : يولد البرنامج الذي يسمح بحساب عمليات التناظر للمجموع

الفضائي حيث المعلومة الواردة تكون في الملف case.struct.st

4- برنامج LSTART : ينتج الكثافة الإلكترونية للذرات الحرة ويحدد كيفية التعامل مع

الذرات المختلفة في حساب عصابة الطاقة حيث أن هذا النظام ينتج الكثافات الذرية

التي يستخدمها dstart حتى يجد كثافة الحالات الذرية الأولية من خلال حسابات

scf، والتي لها مجموعة من الملفات من أجل إدارتها والتي هي : in1 و in2 و inm ، كما تستطيع حساب ثابت الطاقة للذرات المتجاورة في الخلية بالإضافة إلى ذلك يحدد الكمونات الذرية ويختار كثافة تكافؤ الذرات التي يستخدمها lapw5 من أجل مقارنة الكثافات ، حيث أن الطاقة الكلية للعنصر تكون محددة فنستطيع من خلالها حساب الطاقة المشتركة كما أن المعالجة المختلفة تكون في lapws o و Istart .

5-KGEN : هو برنامج ينتج شبكة نقاط لـ K في منطقة بريلوان الأولى الغير قابلة للإختزال .

6-DSTART : هذا البرنامج ينتج لنا كثافة الشحنة للبلور الإبتدائي في case.CImsum عن طريق تركيب الكثافات الذرية (case.rsp) المعلومات مع قيم LM التمثيلات التوافقية للشبكة وعدد معاملات فوري للكثافة لبنية تعطي ضمن case.in1 و case.in2 .

الخطوة الثالثة : اعادة دورة scf :

بعد إنشاء كافة الملفات المدخلات الضرورية ، نشرع في عملية حساب scf التي تتمثل في تحقيق التقارب بين الطاقة والتقارب وتتم دورة الـ scf كمايلي :

- LAPWO (المحتملة) حساب الكثافة المحتملة
- LAPW₁ (العصابات) يحسب فرق التكافؤ (القيم الذاتية والمتجهات الذاتية)
- LAPW₂ (RHO) يحسب كثافة التكافؤ من المتجهات الذاتية
- LCORE يحسب الدوال الأساسية والكثافات
- MIXER تختلط المدخلات والمخرجات للكثافات [4] ، [19] .

قائمة المر اجب

قائمة مراجع الفصل الثاني :

- [1].P.kireev, La physique des semiconducteurs, 2éme édition, Editions Mir Moscou, 1975
- [2]. M.BORN, R.J.Oppenheimer, Ann.phys.87 ,457 (1927).
- [3].M.Bornet,Oppenheimer,ZurQuantentheorie der Molekeh,Annealen der Phys,389 (1927) 457 .
- [4].S.Baroni,S.deGironcoli,A.DalCorso,P,Giannozzi,Rev.Mod Phys.73(2001)515 and [http//www.pwscf.org](http://www.pwscf.org).
- [5].S.Saib,N.Bouanissa, P.Rodriguez-Hemandez , A.Munoz,J.Appl.Phys.103(2008)
- [6].D.R.Hartree,Proc Cambridge philosSoc .24,89 (1928)
- [7].L.H.Thomas, Proc. Combridge philos. SOC.23, 542(1927).
- [8].E.FERMI, Z.phys.5, 2466(1927).
- [9].P.C.Hohenberg and W. Kohn, phys.Rev.B.136.864(1964).
- [10].L.H.thomas, Proc.Combridge philos, Soc23, 542(1927).
- [11].E.Fermi, Z.phys48, 73(1928).
- [12].S.Cottenier, Density Functional theory and the family of(L)APW-methods:a step-by-step introduction, 6August(2004).
- [13].J.Perdew, W.Wang, phys.Rev.B45 ,13, 244(1992).
- [14].J.P.Pedrew ,KBurke,and M Enzerhof,Phys.lett.77 (1996)3865.
- [15].P.A.Dirac, Cambridge philos.Soc.26, 376(1930)
- [16].S.H.Vosko, L.Wilkand, M.Nussair, Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: acritical analysis Can.J.phys.58(8):1200-1211.(1930).

[17].A. D. Becke, J. CHEM. Phys, 98 , 1372, (1993).

[18]. A. D. Becke, J. chem. phys, 98, 5648, (1993).

[19].P.BLAHA.K.Schwarz ,G.H.Madsen, .D.Kvasnicka,.J.Luitz ,
"User's Guide ,Win2k 14.2 " 2014 .

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

III-1-1- طريقة الحساب :

تم اجراء الحسابات الحالية باستخدام طريقة الموجة المستوية في إطار نظرية الكثافة الوظيفية DFT المدمجة في برنامج وِ Wien2k باستخدام طاقات قطع تساوي 6.8Ry- لدالة الموجة. واستخدمنا أيضا تقريب GGA لـ Perdew-Bruke-Emzeho (PBE) والمعروفة باسم (PBE-GGA) لحساب تابع تبادل -ارتباط الذي يعالج تفاعلات الإلكترونات مع أنوية الأيونات .

*الحالات الـإلكترونية لإلكترونات التكافؤ المستخدمة هي :

15 إلكترون تكافؤ بالنسبة : $Fe (5d^{10} 6s^2 6p^3)$

14 إلكترون تكافؤ بالنسبة لـ: $Bi (3p^6 3d^6 4s^2)$

6 إلكترون تكافؤ بالنسبة لـ: $O(2s^2 2p^4)$

نصف قطر Muffin Tin (RMT) تم إختياره من أجل ذرة Bi مساويا إلى 2.27a.u و لذرة الأكسجين O مساوية إلى 1.5a.u و أخيرا لذرة الحديد Fe مساوية إلى 1.45 a.u. من أجل أن تكون الطاقة متقاربة و نتائجها أدق تم استخدام 1000 kpoint في منطقة Brillouin

$$RMT Gmax = 12 \text{ و } RMT Kmax = 7$$

إن نظرية الكثافة الوظيفية DFT لها عيب معروف وهو أنه دائما يقلل من تقديره فجوة النطاق في النظام مع مدارات الموضع d والذي يمكن تداركه من خلال تقديم قوى التنافر الكولومي في المدارات d في تقريب DFT+U .

في عملنا هذا قمنا استعملنا تقريب (GGA+U) التي قدمها Dudarev وآخرون [01]. في هذا التقريب الكمون الفعال في كل الحسابات هو كمون Hubbard بحيث :

$$Hubbard \text{ parameter } U_{eff} = U - J / J \rightarrow 0$$

و لتعيين تعيين U_{eff} لحالات $Fe (3d)$ يجب حساب الخواص الإلكترونية في كل حالة لوحدها حتى تصبح الخصائص الفيزيائية للمركب ثابتة و منه نستطيع القول أن هذا هو الكمون المناسب لإستخدامه في الحسابات حيث تم تغيير U_{eff} لحالات $Fe (3d)$ وفق القيم التالية : (0eV , 1eV, 2eV, 3eV , 4eV, 5eV)

III-2- الخصائص البنيوية للمركب BiFeO_3 :

يتبلور المركب BiFeO_3 في البنية الرباعية Tetragonal ذات المجموعة الفضائية $p4mm$

الذرة	X	Y	Z
Bi (1a)	0	0	0.9491
Fe(1b)	0.5	0.5	0.51804
O(1b)	0.5	0.5	0.1428
O(2c)	0	0.5	0.6735

الجدول 01: يمثل قيم أبعاد البنية tetragonal لذرات للمركب BiFeO_3 وفق المحاور x y z

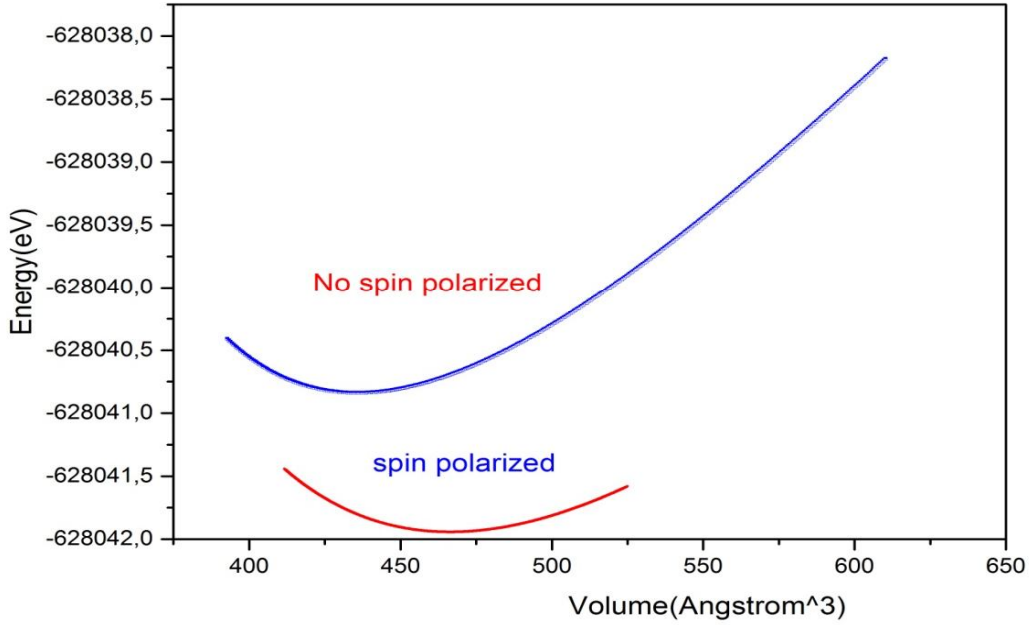
- حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة E ، وكذلك حساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول B' بالنسبة للضغط وذلك باستخدام معادلة الحالة Murnaghan [2]، والتي يمكن التعبير عنها بالشكل الآتي :

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

حيث :

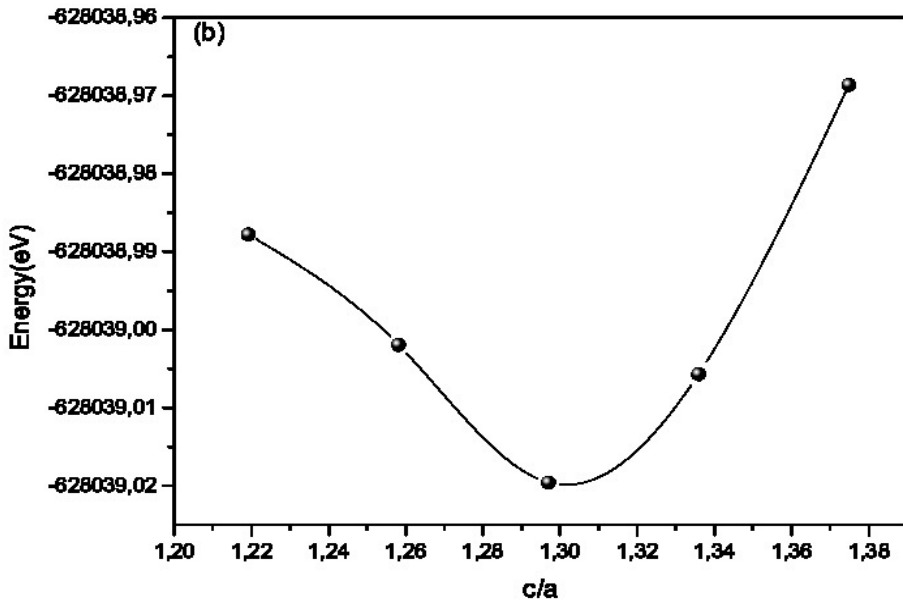
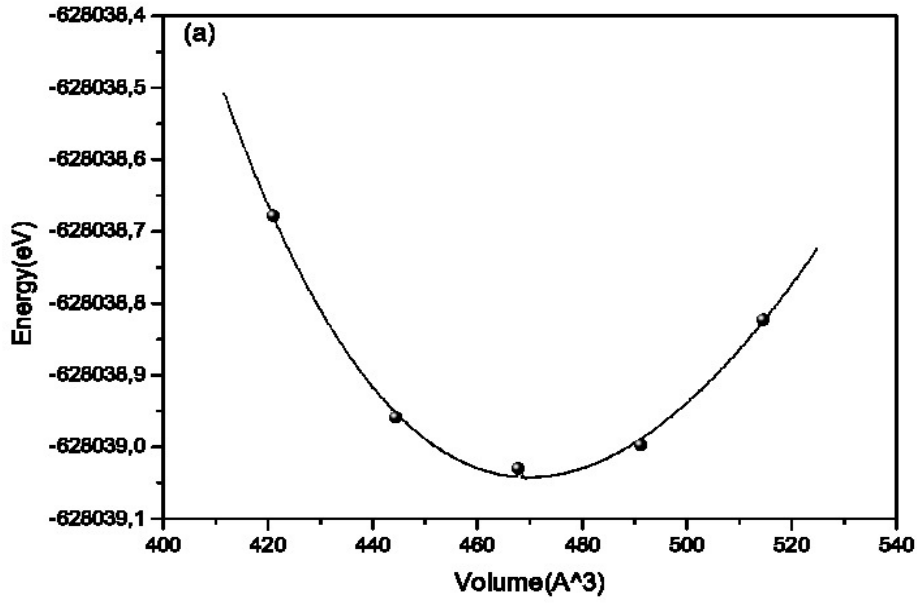
E_0 , B_0 , V_0 , B' تمثل على التوالي: إجمالي الطاقة ,معامل الإنضغاط ,الحجم عند التوازن .

- يتم تحديد معامل الإنضغاط B ومشتقها B' بالنسبة للضغط من منحنى الحد الأدنى للطاقة E(eV) بدلالة الحجم (V) الموضح في الشكل 01 الآتي :



الشكل 1: تغير الطاقة الكلية الأدنى بدلالة الحجم للمركب BiFeO_3

* يمثل البيان التوضيحي للحساب الخاص بنية ذات عزوم مغزلية و بنية بدون عزوم مغزلية. حيث من البيان يمكن نستنتج أن البنية أكثر إستقرار هي البنية ذات العزوم المغزلية. - من أجل تعيين الثوابت البلورية نقوم بتحسين الطاقة الدنيا عن طريق optimization ثنائية البعد (ثوابت البلورية $a=b$ و c).



الشكل 2 : يمثل تغير الطاقة الدنيا بدلالة الحجم و المعامل c/a

يمثل الشكل 2 : بياني تغيير الطاقة الدنيا بدلالة الحجم (البيان a) و تغيير الطاقة الدنيا بدلالة المعامل (c/a) (البيان b)

- القيم المتحصل عليها لثوابت الشبكة البلورية (a=b و c) مدونة في الجدول أسفله. ونقوم بمقارنتها مع بعض النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة .

a = b (Å)	c (Å)	c/a	Ref
3.7817	4.8315	1.28	قيم عملنا الحالي
3.7859	4.8525	1.28	القيم النظرية [4]
3.780	4.677	1.28	القيم التجريبية [5]
3.754	4.876	1.29	القيم النظرية [3]
3.670	4.64	1.26	القيم النظرية [6]
3.660	4.63	1.265	القيم النظرية [7]
3.769	4.9458	1.31	القيم النظرية [8]

الجدول 02 : يمثل قيم كل من ثابت الشبكة a (Å) و c/a للمركب BiFeO_3

في البنية $P4mm$

* تتوافق قيم ثابت الشبكة a التي تحصلنا عليها ($a = 3.7817 \text{ (Å)}$) لـ BiFeO_3 بشكل جيد مع النتائج التجريبية المقاسة من المرجع [5] النتائج النظرية المحسوبة المتوفرة [3,6-8] بخطأ نسب قدره (0.4 %).

* قيم c المحسوبة التي تحصلنا عليها ($c = 4.8315 \text{ Å}$) لـ BiFeO_3 جيدة مقارنة بالقيم التجريبية من المرجع [5] والنتائج النظرية المحسوبة المتوفرة [3,6-8]

III-3- الخصائص الإلكترونية للمركب BiFeO_3 :

أهمية الخصائص الإلكترونية في المادة تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة للمادة، وتشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة، وكثافة الحالات).

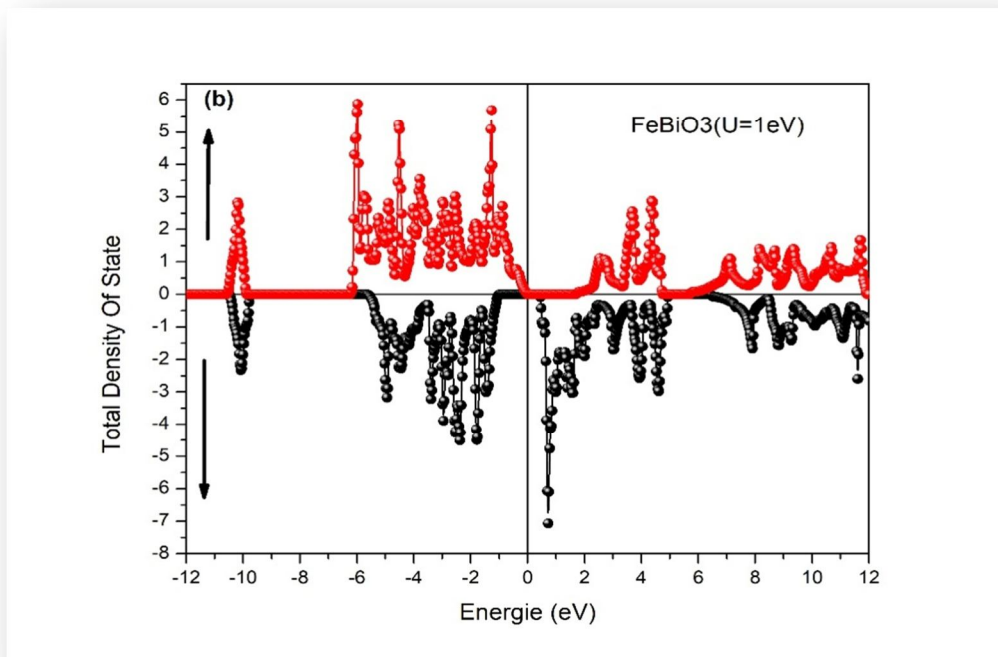
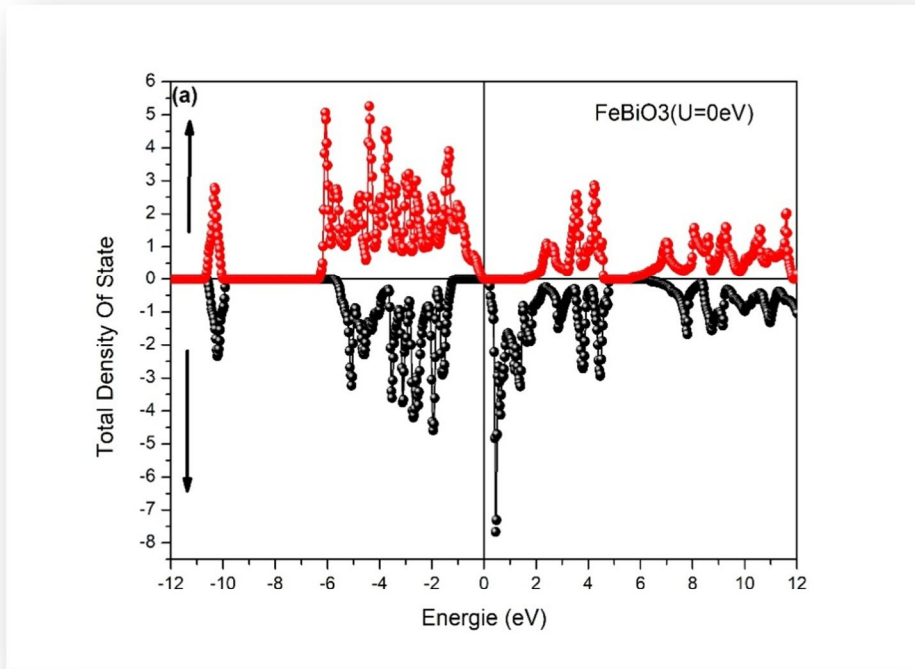
III-3-1 كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (TDOS) :

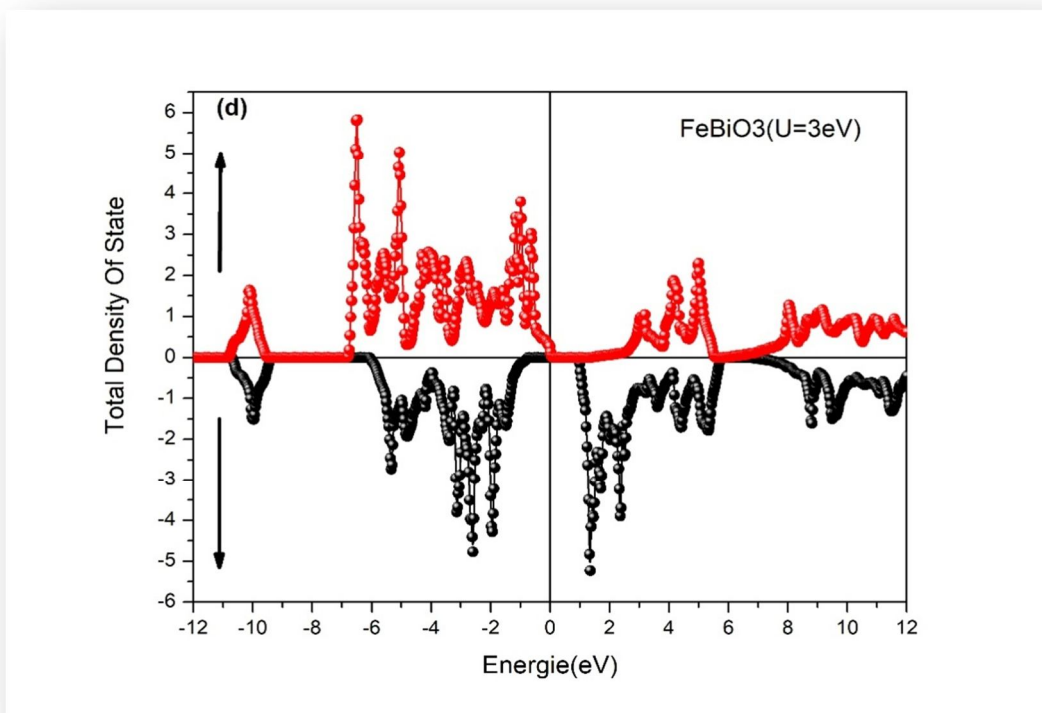
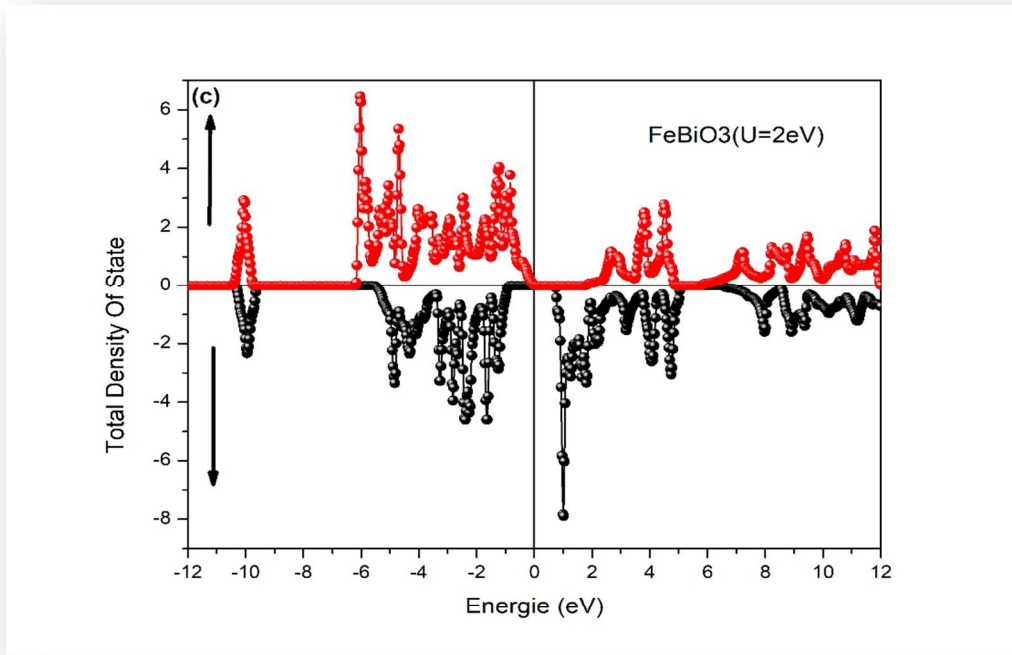
منحنيات كثافة الحالة الإلكترونية تمثل عدد الحالات الإلكترونية بدلالة الطاقة لتمثيل DOS أصل الطاقات ثابت بشكل عام على مستوى فيرمي .

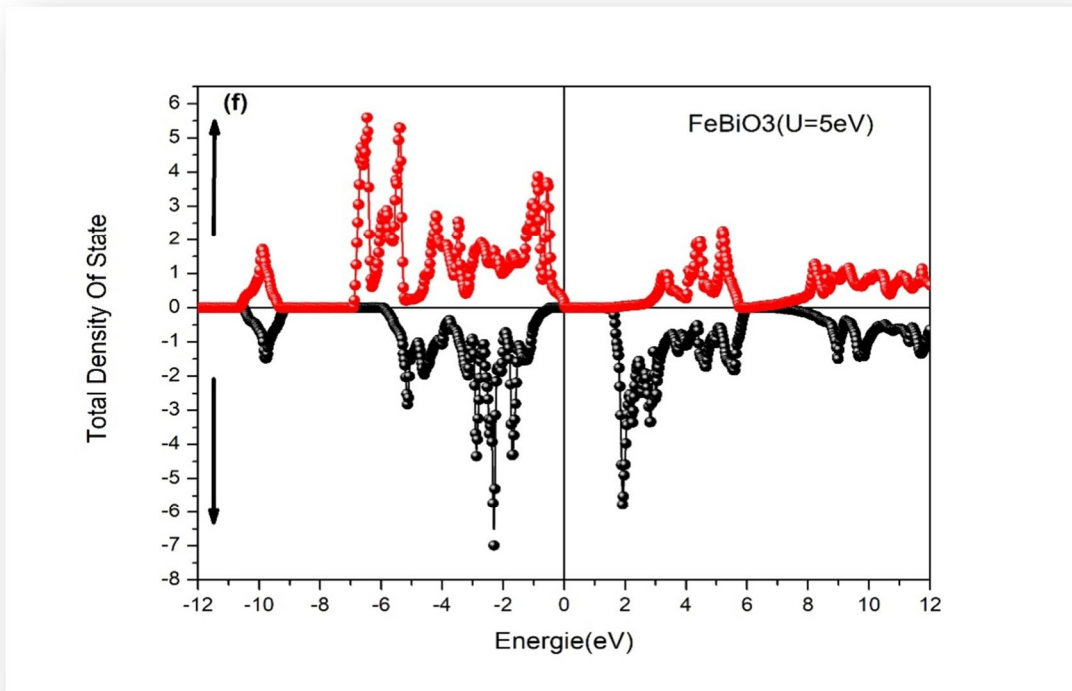
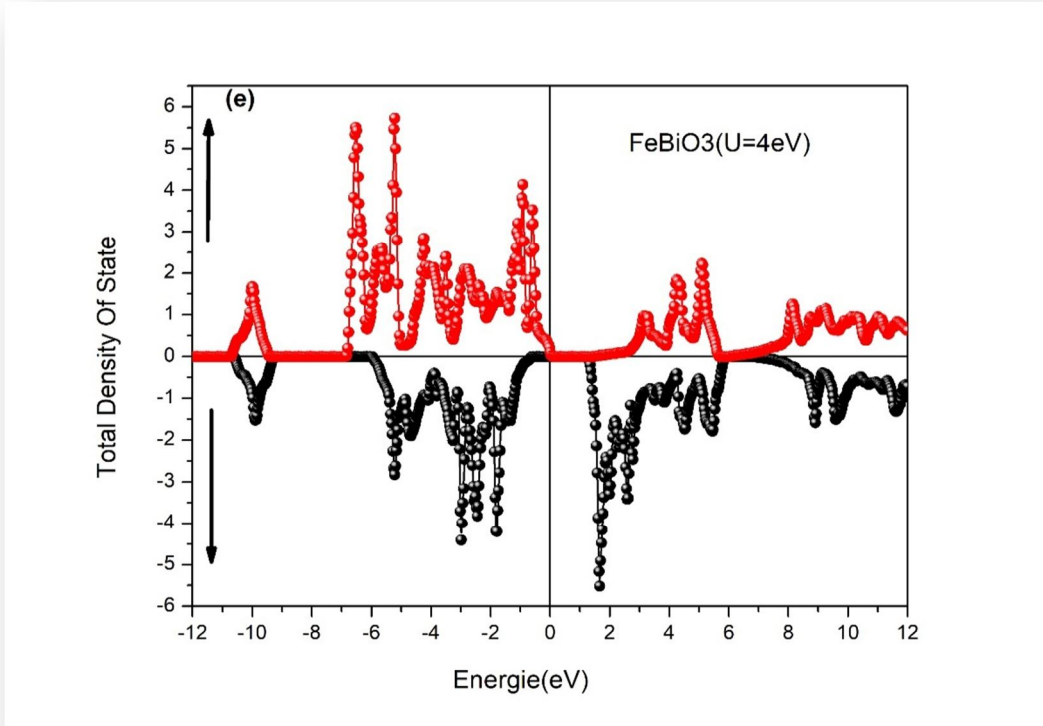
نقوم بتحليل كثافة الحالات الكلية والجزئية (DOS-PDOS) للمركب BiFeO_3 في البنية $P4mm$ لما :

(U=0eV, 1eV, 2eV, 3eV, 4eV, 5eV) على التوالي .

● بيانات كثافات الحالات الكلية TDOS ممثلة في الأشكال الآتية أدناه :







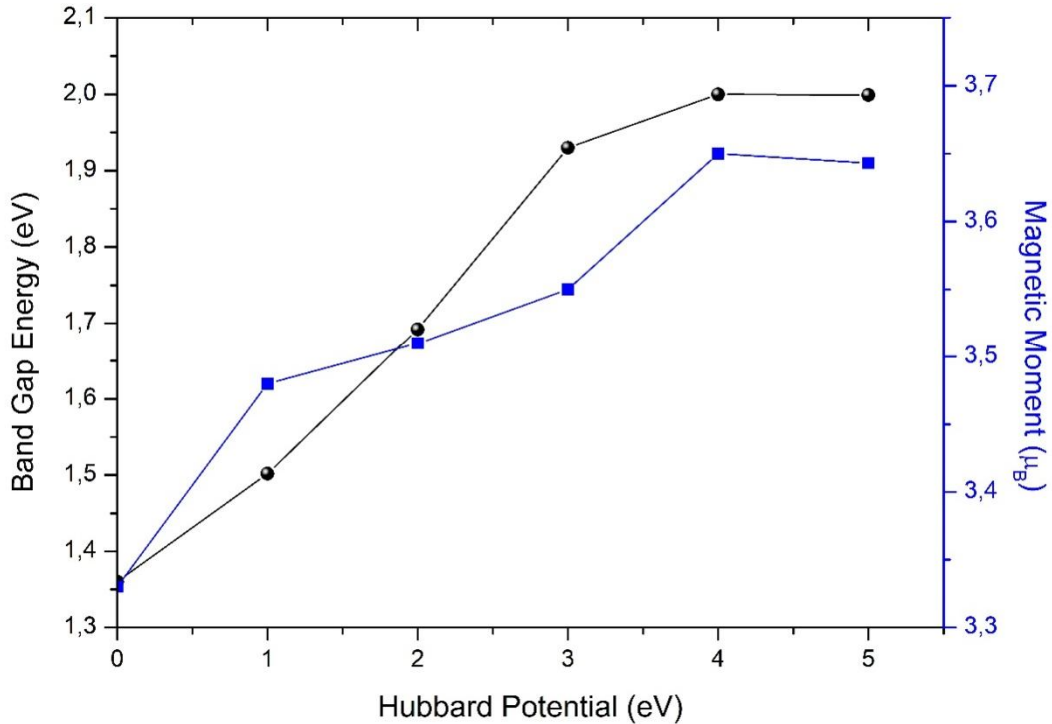
الشكل 3: يمثل كثافة الحالات الكلية TDOS لتغير U_{eff} من 0eV إلى 5eV .

* من الشكل السابق لكثافة الحالات TDOS التي تم تغيير قيم U_{eff} ، نلاحظ في جميع الحالات أن المركب $BiFeO_3$ هو عبارة على نصف ناقل وذو خصائص مغناطيسية .

- الجدول التالي يمثل قيم الفرق الطاقوي بدلالة تغير U_{eff} ، حيث نلاحظ أن قيم الفرق الطاقوي تستمر في التغير حتى تصل إلى قيمة ثابتة عند $U_{eff}=4eV$. نفس الشيء الملاحظ بالنسبة للعزم المغناطيسي لذرة الحديد المتموضعة في الموضع Fe (1b) .

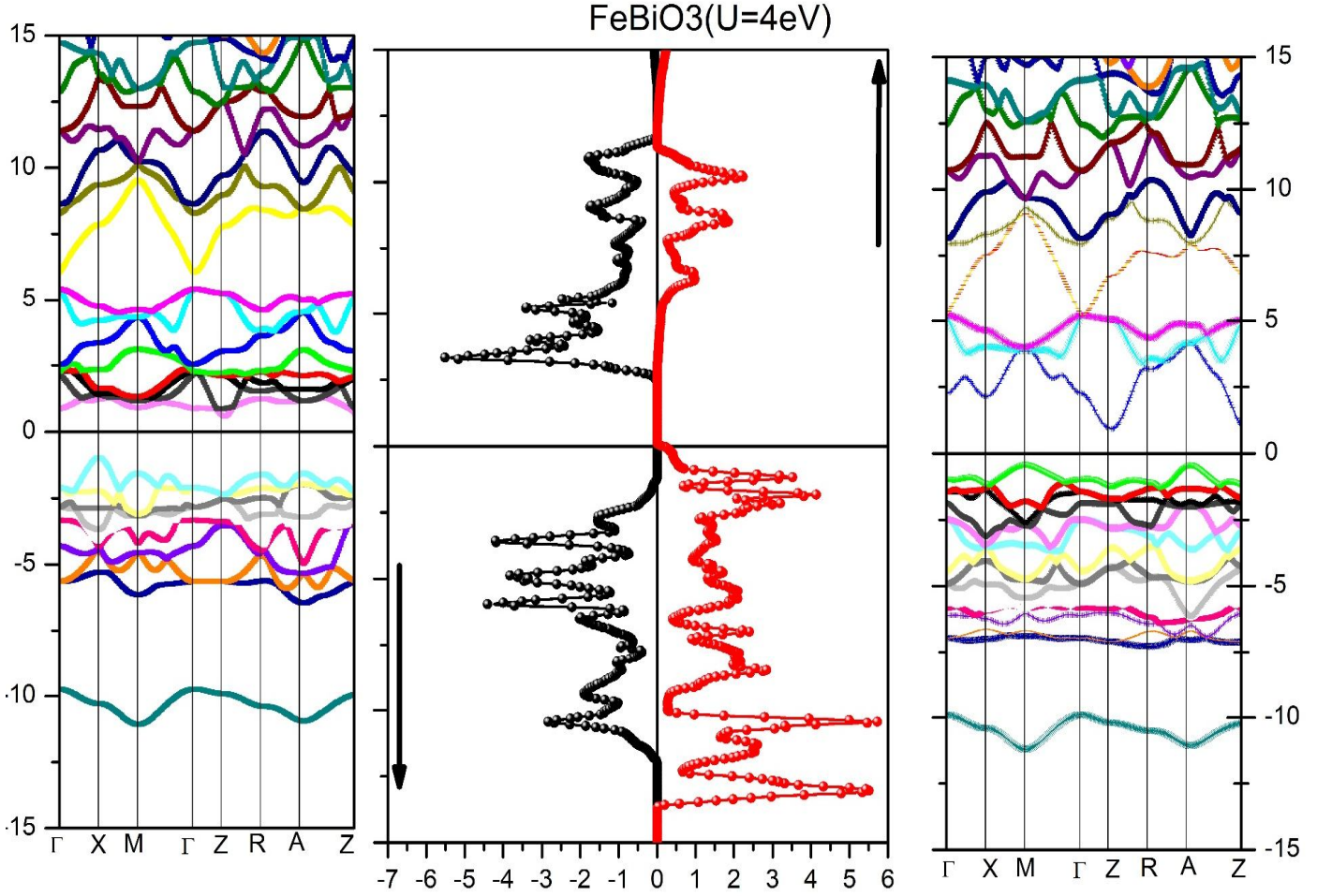
$U_{eff}(eV)$		0eV	1eV	2eV	3eV	4eV	5eV
الفرق الطاقوي E_{gap}	Spin up	1.59263	1.81350	2.02425	2.28523	2.45922	2.4592
	Spin down	0.17733	0.43831	0.81305	1.07403	1.36177	1.53576
العزم المغناطيسي (μ_B)		3.33	3.48	3.51	3.55	3.65	3.643

الجدول 03 : يمثل قيم الفرق الطاقوي E_{gap} و العزم المغناطيسي μ_B لذرة الحديد المتحصل من نتائج التحاكي الخاص بتغيير قيم U_{eff} .



الشكل 04: يمثل تغير بيان الفرق الطاقوي E_{GAP} و العزم المغناطيسي μ_B بدلالة قيم U_{eff}

* من خلال الجدول و الشكل رقم 5 نلاحظ أن القيمة التي تعطي النتيجة الأفضل هي قيمة $U_{\text{eff}}=4\text{eV}$

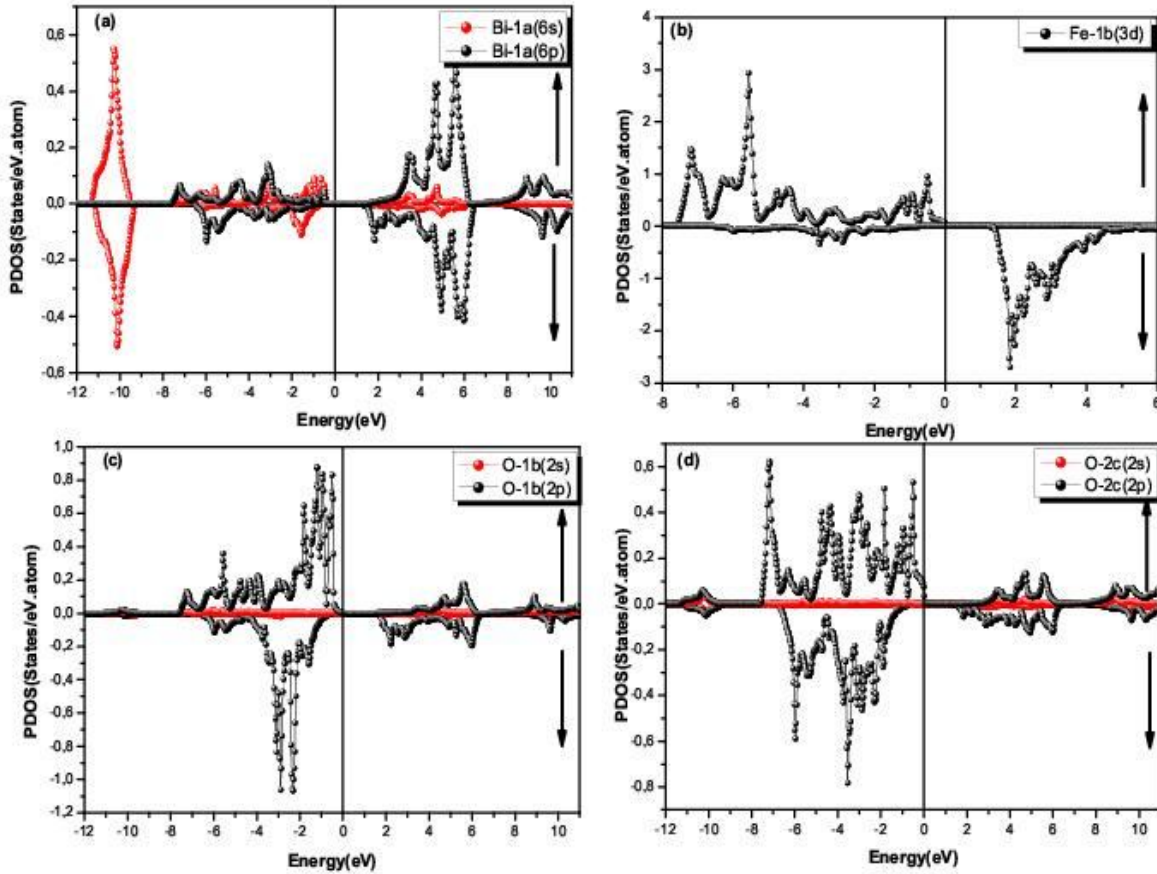


الشكل 05: يمثل كثافة الحالات و شكل عصابات الطاقة للبنية الرباعية ذات الزمرة الفضائية $P4mm$ للمركب FeBiO_3 .

- الأسهم تمثل توجيه العزوم نحو الاعلى (spin up) و توجيه العزوم نحو الأسفل (spin down).

III-3-2 كثافة الحالات الإلكترونية الجزئية (PDOS) :

يمثل الشكل 06 كثافة الحالات الجزئية أو المدارية للذرات : Bi و Fe و O للبنية tetragonal (P4mm) للمركب FeBiO_3 عند كيون فعال $U_{\text{eff}}=4\text{eV}$ المتوقعة. باستخدام GGA+U



الشكل 06: كثافة الحالات الجزئية أو المدارية للذرات : Bi و Fe و O للبنية P4mm للمركب FeBiO_3 عند كيون فعال $U_{\text{eff}}=4\text{eV}$ المتوقعة باستخدام GGA+U.

نلاحظ أن :

التهجين بين ذرات الحديد Fe في المدار 3d وذرات الأكسجين O في المدار 2p في المجال من -6eV إلى غاية طاقة فيرمي E_F يرجع إلى الجسم الثماني FeO_6 ، أما ذرات Bi في المدار 6s فهي في حدود -10eV ولها تهجين ضعيف مع O(2c) ذرات الأوكسجين في المدارات 2s و 2p.

الفرق بين نطاقي التكافؤ والتوصيل يقدر بحوالي 2.0 eV وهو متوافق بشكل جيد مع حسابات أخرى لنظرية الكثافة الوظيفية DFT [9-10] بينما أقل من القيمة التجريبية والتي هي محصورة بين 2.5eV - 3.2eV [11-12] وهذا راجع لمحدودية DFT في هذه الحالة [9].

العزم المغناطيسي لذرة الحديد Fe في BiFeO_3 عند $U_{\text{eff}}=4\text{eV}$ هو $3.65 \mu\text{B}$, قيمته قريبة جدا من القيم المماثلة [4-8].

العزم المغناطيسي لذرة الحديد Fe في BiFeO_3 يكون أعلى منه في الحديد الشائبو هذا بسبب اختلاف حالات نطاق التكافؤ الإلكترونية بالنسبة لشاردة الحديد Fe^{3+} في BiFeO_3 و حسب قاعدة Hund يحتوي الحديد الشائب على تكوين إلكتروني (s1 d7), لكن Fe^{3+} في BiFeO_3 يحتوي على حالات إلكترونية (5d). ومنه في هذه الحالة يكون العزم المغناطيسي أكبر منه في شاردة الحديد.

يشار إلى المغناطيسية الحديدية (Ferromagnetism) في Fe (3d) الشكل (b)6 غير متناظر في كثافة الحالات الجزئية

قائمة المرجع

قائمة مراجع الفصل الثالث

- [1]. J.P.Pedrew ,KBurke,and M Enzerhof,Phys.lett.77 (1996)3865.
- [2]. F.D.Murnaghan ,The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of theNational Academy of Sciences, Vol 30: 244-247, 1944.
- [3]. L.Qiao,S . Zhang, H.Y. Xiao, D.J. Singh, K.H. L. Zhang, Z.J. Liu, X. T. Zua, S. Lic, J. Mater. Chem. C 6, 1239 (2018)
- [4]. P.Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellv_ag, O. Eriksson, Phys. Rev. B 74, 224412 5 (2006)
- [5]. H. Liu, P. Yang, K. Yao, K.P. Ong, P. Wu J. Wang, Adv. Funct. Mater. 22, 937 (2012)
- [6]. T. Bae, A. Kov_acs, H.J. Zhao, J. _I~niguez, S. Yasui, T.Ichinose, H. Naganuma, Sci. Rep. 7, 46498 (2017)
- [7]. D. Ricinschi, K.-Y. Yun, M. Okuyama, J. Phys.: Condens. Matter. 18, L97(2006)
- [8]. Q.J. Wang, Q.H. Tan, Y.K. Liu, Comp. Mater. Sci. 105, 1 (2015)
- [9]. N. Feng, W. Mi, X. Wang, Y. Cheng, U. Schwingenschl ogl, ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 10612 (2015)
- [10]. H. Yang, C. Jin, W.B. Mi, H.L. Bai, G.F. Chen, J. Appl. Phys. 112, 063925 (2012)
- [11]. H.M. Tutuncu, G.P. Srivastava, Phys. Rev. B 78, 235209 367 (2008)
- [12]. P. Chen, N.J. Podraza, X.S. Xu, A. Melville, E. Vlahos, V.Gopalan, R.Ramesh, D.G. Schlom, J.L. Musfeldt, Appl.Phys.Lett.96,131907(2010)

أختامه العامة

خاتمة عامة

يعتبر البروفسكيت BiFeO_3 من المواد متعددة الفيرو حيث تتميز بخواص مغناطيسية أهمها الفيرومغناطيسية و ضد الفيرومغناطيسية مع درجة حرارة نيل $T_N = 635\text{K}$ إضافة إلى إمتلاكها خصائص فيروكهربائية عند درجة حرارة أعلى بكثير من درجة حرارة الغرفة , حيث وجد Ravindran أن هناك بنيتين من الفيروكهربائية مثل البنية الرباعية ذات الزمرة $(P4mm)$ و البنية (Cm) monoclinic لهم بنية ذات تمدد طولي وفق المحور z. الطبقات الرقيقة لـ BiFeO_3 لها بعض الحالات المختلطة بين البنيات الثلاثية متساوية الأحرف والبنية الرباعية , في الطبقة الرقيقة البنية الرباعية لها تماثل بلوري من النوع الزمري $P4mm$, و ثماني الأوجه $(\text{Octaèdres}) \text{FeO}_6$ وفق المحور $[001]$ تحتوي بنية BiFeO_3 أيضا على خصائص الضوئية و المغناطيسية الضوئية في هذا العمل قمنا باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل في سياق نظرية دالة الكثافة DFT باستعمال التقريب GGA و $GGA+U$.

لدراسة الخصائص البنيوية: الإلكترونية و المغناطيسية للبنية BiFeO_3 tetragonal حيث درسنا أولاً الخصائص البنيوية مع تحسين ثابت الشبكة وهو $a=3.7817\text{Å}$ و $c/a=1.28$.

تتوافق هذه القيمة الأخيرة مع تشوه كبير في بنية الرباعية BiFeO_3 الناتج عن الزوج الوحيد الفراغي الكيميائي $6S^2$ the stereochemical من Bi^{2+} وتأثير Jahn-Teller (JT) لـ Fe^{3+} .

حيث أن التهجين بين ذرات الحديد Fe في المدار 3d و ذرات الأكسجين O في المدار 2p في المجال من -6eV إلى غاية طاقة فيرمي E_F يرجع إلى المجسم الثماني FeO_6 ، أما ذرات Bi في المدار 6s فهي في حدود -10eV ولها تهجين ضعيف مع O (2c) ذرات الأوكسجين في المدارات 2s و 2p.

و أيضا الفرق بين نطاقي التكافؤ والتوصيل يقدر بحوالي 2.0 eV وهو متوافق بشكل جيد مع حسابات أخرى لنظرية الكثافة الوظيفية DFT بينما أقل من القيمة التجريبية والتي هي محصورة بين $2.5\text{eV}-3.2\text{eV}$ وهذا راجع لمحدودية DFT في هذه الحالة.

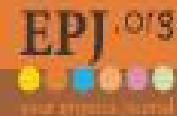
بيمنا العزم المغناطيسي لذرة الحديد Fe في بنية BiFeO_3 مع $U_{\text{eff}}=4\text{eV}$ هو $3.65\ \mu\text{B}$ قيمته تتفق جيدا مع القيم المماثلة.

و من ناحية أخرى العزم المغناطيسي لذرة الحديد Fe في بنية BiFeO_3 يكون أعلى منه في الحديد الشائب $2.2\ \mu\text{B}$ وهذا بسبب اختلاف حالات نطاق التكافؤ الإلكترونية بالنسبة لشاردة الحديد Fe^{3+} في بنية BiFeO_3 و حسب قاعدة Hund يحتوي الحديد الشائب على الحالة

الإلكترونية (s1 7d) لكن Fe^{+3} في بنية $BiFeO_3$ يحتوي على حالات إلكترونية (5d) و لهذا يكون العزم المغناطيسي أكبر منه في شاردة الحديد .

EPJ B

Condensed Matter
and Complex Systems



Eur. Phys. J. B (2020) 93: 166

DOI: [10.1140/epjb/e2020-10190-6](https://doi.org/10.1140/epjb/e2020-10190-6)

Electronic, magneto-optical and magnetic anisotropy properties of tetragonal BiFeO_3

Amina Djahri, Mohammed Mahdi, Faïçal Chemam, Chaïma Djoulah, and Leïla Messaoudi



Electronic, magneto-optical and magnetic anisotropy properties of tetragonal BiFeO₃

Amina Djahri, Mohammed Mahdi¹, Faïçal Chemam², Chaïma Djoulah, and Leïla Messaoudi

Laboratoire de la Physique Appliquée et Théorique, Université Larbi Tebessi, Tébessa, Algeria

Received 13 April 2020 / Received in final form 16 June 2020

Published online 2 September 2020

© EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, 2020

Abstract. The full potential linear augmented plane wave method including Hubbard potential and spin-orbit coupling are performed to study the structural, electronic, magneto-optical and magnetic anisotropy properties of tetragonal BiFeO₃. Using the exchange correlations potentials generalized gradient plus Hubbard parameter (GGA + U) approximations are used for the description of electron-electron interactions. We studied first the structural properties which present a tetragonal distortion results from the stereochemical 6s² lone pair of Bi³⁺ and the Jahn-Teller (JT) distortion effect of Fe³⁺ and the value of $c/a = 1.28$. The calculated gap is 2.0 eV at $U_{dR} = 4$ eV. The magnetic moment of Fe in phase is 3.65 μ_B . Kerr and ellipticity are calculated by using a spin-orbit coupling and Hubbard potential which present a high angles values -1.0° and 1.5° respectively. In plane uniaxial and fourfold anisotropy constants are determined from the fit curves of DFT calculation. We observed a predominance of uniaxial anisotropy on the fourfold anisotropy.

1 Introduction

Multiferroics materials that have more than one property such as magnetism, ferroelectric, and ferroelectricity are of great interest for spintronics technology such as memory and logic device applications [1,2]. The multiferroic perovskite BiFeO₃ has attracted the attention of researchers for its capacities to present magnetism, ferromagnetism and antiferromagnetism with Neel temperature $T_N = 636$ K, furthermore it has a ferroelectric properties at temperatures much higher than room temperature [3]. BiFeO₃ comes in different phases for type structures (rhombohedral; R3c), (cubic; Fm3m), (tetragonal; P4mm), (rhombohedral; R3c), (monoclinic; E/a), (monoclinic; Cm), (orthorhombic; Pnma) and (monoclinic; P2₁/c) [4]. Ravindran et al. [4] found that two ferroelectric structures such as tetragonal P4mm and monoclinic Cm structures have an expanded lattice. While the structural properties of bulk BiFeO₃ are fairly well known, the internal structure of the thin film material is a subject to many questions. Wang et al. [5] have prepared BiFeO₃ samples for their application of heterostructures thin film. The thin layers of BiFeO₃ have mixed rhombohedral and tetragonal phases [6]. The tetragonal phase in the thin layer has a P4mm symmetry. In an epitaxial

heterostructure prepared by a pulsed laser deposition (PLD), the tetragonal phase of BiFeO₃ thin layer appears for a thickness less than 30 nm which is due to the deformation effect [7]. Thus, the symmetry of BiFeO₃ in thin films was considered as quadratic P4mm, the FeO₆ octahedra reorienting themselves along the axis [001]. Further, this hypothesis allowed to justify the recently observed giant spontaneous polarization [1,5,8]. Several epitaxial heterostructures based on the tetragonal structure of BiFeO₃ are studied theoretically and experimentally, which aims to reduce the band gap and maintain the large value of the ferroelectric polarization [6]. By studying the epitaxy superlattices (BiFeO₃)_n/(BiCrO₃)_m using the first principle calculation method Zhang et al. [9] found that the band gap reduction in epitaxial systems is due to lattice deformation, octahedral distortion and polarization discontinuity at the interfaces. Also Wang et al. [10] in theoretical work, have observed that the gap band is influenced by the interlayer distance in tetragonal Bi₂O₂Se thin layers which is attributed to the different orbital character [11]. Due to its band gap, the BiFeO₃ structure also has very interesting optical and magneto-optical properties which have great potential for application in photovoltaic and photocatalytic devices. The doping with transition metal impurities in the iron site of 2 × 2 × 2 superlattices of BiFeO₃, Qiao et al. [1] observe that the optical absorption edge decreases, which indicates that photons can be absorbed for low energy in the tetragonal structure of BiFeO₃ without influencing the other physical

¹e-mail: fchemam@univ-tebessa.dz

²Dr. Mahdi Mohammed died in Tébessa city on the 20 January 2020.

properties. A giant Kerr rotation of 1.28° at low energy of 1.87 eV was found for a BiNO_3 perovskite structure [12]. Recent work on magneto-optics Kerr effect calculation of the double perovskite $\text{Ba}_2\text{NiOsO}_6$ revealed giant Kerr rotations in the visible and infrared spectrum ranges, reaching up to -1.5° at $\sim 0.8\text{ eV}$, 1.5° at $\sim 2.3\text{ eV}$ and -6° at $\sim 3.2\text{ eV}$. This large values of Kerr rotation is due to the $\text{Ni}(3d)$ and $\text{Os}(5d)$ hybridization and the strong spin orbit coupling of the Os atoms [13]. Magnetic anisotropy calculation by density functional theory (DFT) has been studied for BiFeO_3 structure by different groups [14,15]. Our work aims to study the electronic, magneto-optical and magnetic anisotropy properties for the tetragonal BiFeO_3 .

2 Computational details

Using the method of self-consistent known by Full-potential Linearized Augmented Plane-Wave (FLAPW) within the density functional theory. The performed calculations and results are obtained by Wien2k code with the exchange correlations potentials generalized gradient plus Hubbard parameter (GGA + U) approximations are used for the description of electron-electron interactions [16,17]. The radius of the Muffin Tin (RMT) was chosen for Bi as 2.27 a.u. , for O as 1.5 a.u. and Fe as 1.45 a.u. For good convergence of energy we used 1000 kpoint in the special irreducible Brillouin Zone (BZ) to obtain very good results and used. The cutoff parameters are RMT Kmax = 7 for the plane wave and RMT Gmax = 12 for the charge density; where Kmax represents maximum wave number of the plane waves in the interstitial region and Gmax is the maximum reciprocal lattice vector. The total energy is converged to better than 0.0001 Ry , the default value of the energy separation between core/valence is -6.8 Ry . The convergence test energy of 10^{-5} Ry is used in the spin-orbit coupling (SOC) calculation magnetic anisotropy and magneto-optical properties. We have used a different U_{eff} values changed in the range $0\text{--}6\text{ eV}$ to investigate the effect of U_{eff} value on the electronic and magnetic properties. The best way to obtain the value U , we trace the curve of the variation of the band gap energy E_g and a magnetic moment of Fe atoms according to the value U_{eff} . We observe that this value of the band gap increases up to the value of 4 eV (Fig. 1), beyond this value E_g and magnetic moment becomes almost constant. We deduced that the value of $U = 4\text{ eV}$ can describe the effect of this correction on orbital Fe ($3d$) and give the appropriate electronic and magnetic properties of the tetragonal BiFeO_3 .

3 Results and discussion

3.1 Crystal structure and electronic properties

The optimized structure is presented in Figure 2. The cubic structure has space group $P4mm$ with Bi(1a) is located at $(0, 0, 0.9491)$, Fe(1b) is not at the central position $(0.5, 0.5, 0.51804)$ and the oxygen atoms are in (1b) $(0.5, 0.5, 0.1428)$ and (2c) $(0, 0.5, 0.6735)$ positions [4]. The

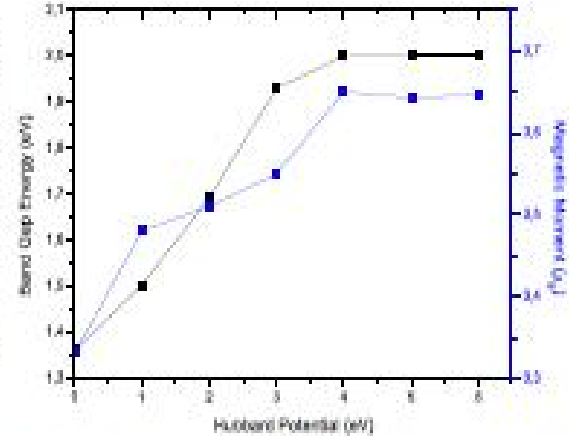


Fig. 1. Variation of the band gap energy (eV) and magnetic moment of Fe in (μ_B) as function of Hubbard potential U_{eff} for tetragonal structure of BiFeO_3 .

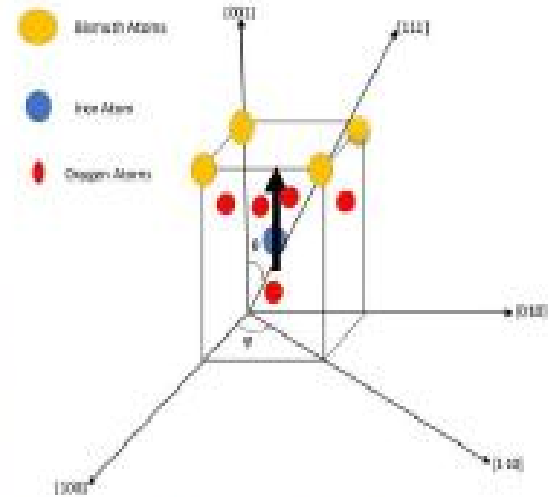


Fig. 2. The coordinates system of the tetragonal structure of BiFeO_3 . The polar θ , azimuthal ϕ and spin polarized of Fe are shown.

Table 1. Optimized structure parameters of tetragonal BiFeO_3 .

BiFeO_3	$a = b$ \AA	c \AA	c/a \AA	Ref.
	3.7817	4.8315	1.28	Present work
	3.7869	4.8626	1.28	Theoretical [4]
	3.780	4.877	1.28	Experimental [18]
	3.754	4.876	1.299	Theoretical [1]
	3.87	4.84	1.26	Theoretical [19]
	3.66	4.63	1.265	Theoretical [20]
	3.789	4.9458	1.31	Theoretical [21]

optimized values of lattices parameters are presented in Table 1.

Figure 3 presents the total energy as a function of c/a ratio and also a function of volume. Figure 3b shows that giant value of c/a ratio of BiFeO_3 is equal to 1.28, agreeing

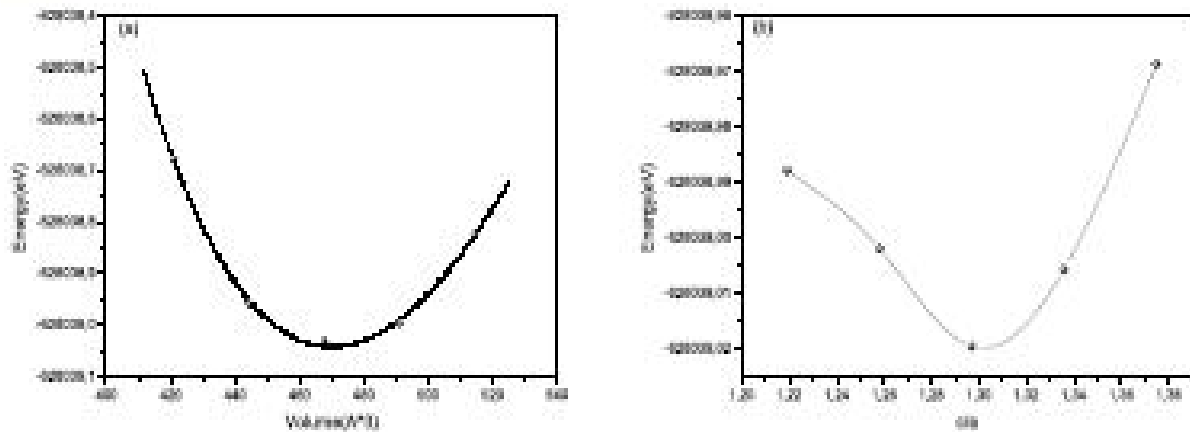


Fig. 3. (a) Total energy as a volume and (b) total energy as a function of c/a ratio for the tetragonal structure of BiFeO_3 .

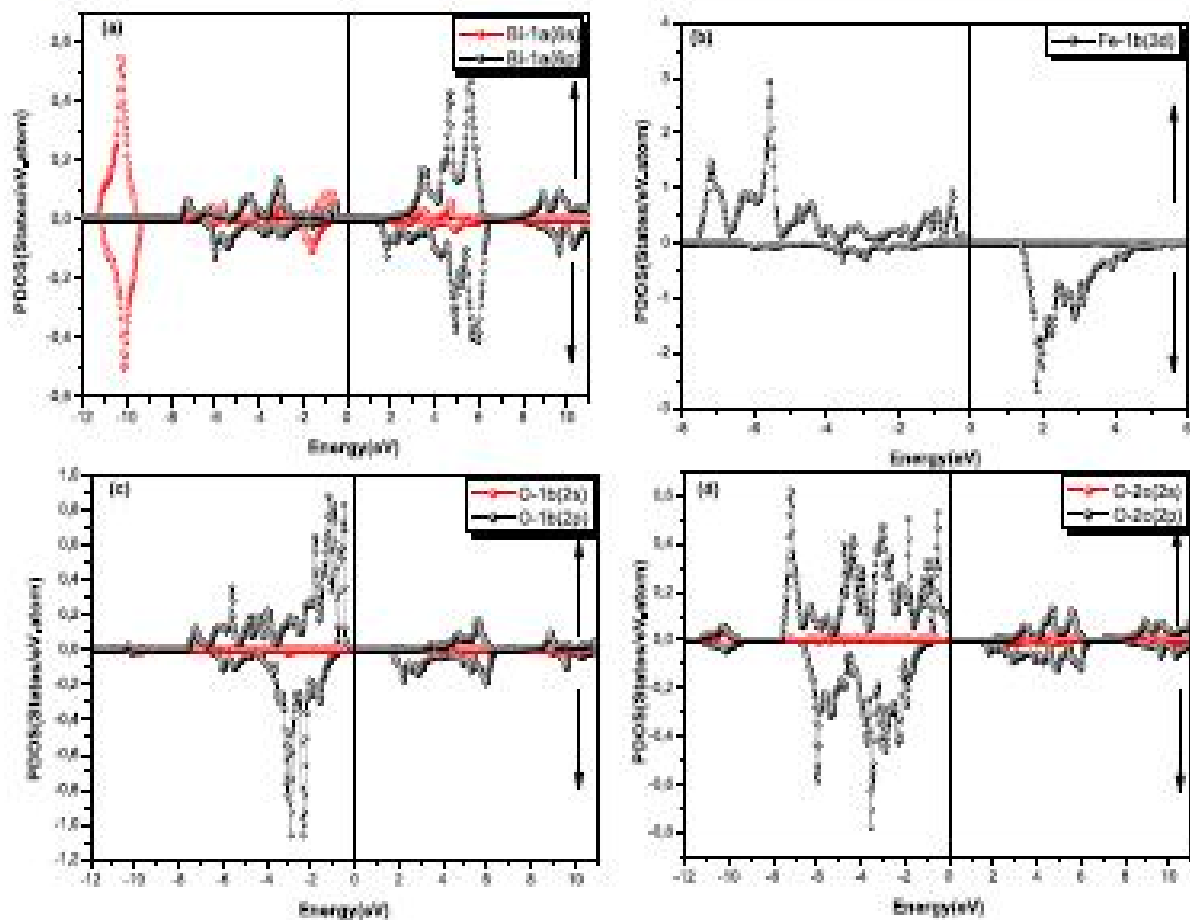


Fig. 4. Projected density of state (PDOS) of the tetragonal structure BiFeO_3 in GGA + U calculation with $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$. The arrows indicate spin majority (up) and spin minority (down). The Fermi level is set a zero.

with previous calculated value ([1,4,21]) and the experimental value [11]. This giant tetragonal distortion results from the stereochemical $6s^2$ lone pair of Bi^{2+} and the Jahn-Teller (JT) distortion effect of Fe^{3+} [22].

The projected density of states (PDOS) of Bi, Fe and O atoms BiFeO_3 in GGA + U ($U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$) is presented in Figure 4. We observed that the hybridization between Fe(3d) and atoms of oxygen of orbital (2p) in

the range of -6 eV to the E_F is due to the FeO_6 octahedron. The Bi(6s) is located around -10 eV , it has a little hybridization with O(2s) in the orbitals (2p) and (2s). The difference between the valence and conduction band is around 2.0 eV which is in good agreement with other DFT calculations [23,24] but less than the experimental value of $2.5\text{--}3.1 \text{ eV}$ [25–27], which is due to the limits of the correlation function and the local exchange [23]. The

magnetic moments of Fe with $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ is $3.65\mu_B$ are in good agreement with comparable values [4,21]. The magnetic moment of Fe atom is higher than the bulk $2.2\mu_B$, its come from different valence state of the bulk and the Fe^{+3} in BiFeO_3 . From the Hund rules the bulk iron has a electronic configuration (s^1d^6) but in Fe^{+3} in BiFeO_3 has a electronic configuration d^5 in this case the magnetic moment is larger than the bulk of iron. The ferromagnetism in $\text{Fe}(3d)$ is indicated by the asymmetry band in Figure 4b.

3.2 Magneto-optical properties

The dispersion of the optical conductivity tensor $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ as a function of the frequency ω of the incoming electromagnetic radiation was calculated from the energy band structure using the Kubo-Greenwood [9,28] and linear response [29].

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{-ie^2}{m^2\hbar V_{\text{uc}}} \sum_k \sum_{nn'} \frac{f(\epsilon_{nk}) - f(\epsilon_{n'k})}{\omega_{nn'}(k)} \frac{\prod_{nn'}^{\alpha}(k) \prod_{nn'}^{\beta}(k)}{\omega - \omega_{nn'}(k) + i\gamma}$$

where V_{uc} is the unit-cell volume, $f(\epsilon_{nk})$ is the Fermi function, ϵ_{nk} and $\epsilon_{n'k}$ are the Kohn-Sham energies at the point k for the band n and n' , respectively. $\hbar\omega_{nn'}(k) = \epsilon_{nk} - \epsilon_{n'k}$ is the energy difference for the two bands n and n' , $\prod_{nn'}^{\alpha}(k)$ is the dipolar optical matrix element, $\gamma = 1/\tau$ is the lifetime parameter, and τ is the relaxation time parameter [30]. The imaginary part of the non-diagonal elements of the conductivity tensor describes the magneto-optical absorption. For the polar Kerr effect the magnetization is perpendicular to the surface of the sample and parallel to z-axis. The dielectric tensor is expressed as

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

where ϵ_{yy} and ϵ_{zz} are the diagonal components and ϵ_{xy} is the off diagonal components of the dielectric tensor. The optical conductivity tensor $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^1 + \sigma_{\alpha\beta}^2$ is related to the dielectric tensor by the equation

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{\alpha\beta}(\omega).$$

We define that the $\sigma_{\alpha\beta}^1$ is the real part (absorption) and $\sigma_{\alpha\beta}^2$ is the imaginary part (dispersive) of the diagonal components of the optical conductivity.

For the linear polarization, the solution of Maxwell's equation gives the relation between the complex Kerr angle, and the dielectric tensor. Assuming that θ_k and ϵ_k are small angles, they are given by the following relations [30,31]:

$$\phi_k = \theta_k + i\epsilon_k$$

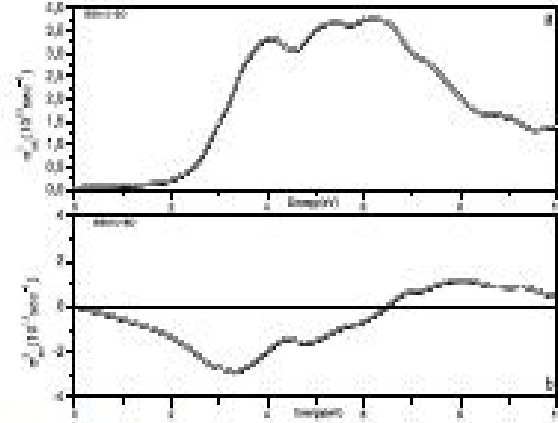


Fig. 5. The absorption $\sigma_{\alpha\alpha}^1(\omega)$ and dispersive $\sigma_{\alpha\alpha}^2(\omega)$ optical conductivity as a function of photon energy (eV).

$$\theta_k + i\epsilon_k = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx} \sqrt{1 + \frac{2\text{Im}}{\omega} \sigma_{xx}}}$$

where θ_k is the Kerr rotation and ϵ_k the Kerr ellipticity. To study the magneto-optical behavior of our systems, we have adopted the spectral calculation of the Kerr effect in its polar geometry (P-MOKE), and only considered interband contributions in the results presented. The energy or the frequency ω of the incident radiation is presented on the x-axis. We have used a wide range of energy up to 10 eV.

Figure 5 shows our calculated diagonal optical conductivity σ_{xx}^1 and σ_{xx}^2 for the compound using both LSDA + U + SO methods with spin-orbit coupling and a broadening of 0.7 eV. Figure 5 shows the absorption curve and the dispersive of the optical conductivity, with a maximum range of 10 eV. In optical conductivity σ_{xx}^1 , the band gap is started around 2.0 eV. The peaks of both curves are practically at the same position, these peaks are the strongest they originate from the p-d interband transition [30,32] located in wide range from 3.15 to 10 eV.

The off-diagonal conductivity curve (Fig. 6) $\omega + \sigma_{xy}$ carries information about the Kerr rotation and ellipticity. The obtained result is also proportional to the difference in the absorption rate of the left and right circularly polarized light (LCP and RCP) [33]. Its sign is directly related to the spin polarization of the states responsible for the interband transitions producing the structures in the spectrum. To find the origin of the studied Kerr spectra, it is useful to consider the absorptive part of the off-diagonal optical conductivity σ_{xy}^2 , since it plays an important role in the Kerr effect. When comparing $\omega + \sigma_{xy}^2$ with the Kerr rotation, it was found that the signature of σ_{xy}^2 dependence is stronger than the σ_{xx}^1 dependence [32].

It is interesting to note that the $\omega + \sigma_{xy}^2$ spectrum and the Kerr (θ_k) rotation in Figures 6 and 7 have a similar line shape.

Figure 7 shows the Kerr rotation and ellipticity. The two graphs are related to each other. We observe two peaks of Kerr and ellipticity with LCP dominance at 0.8 eV with 0.5° and 0.2° for Kerr and ellipticity rotation respectively. Furthermore, we observe also that the main peak of 1.5°

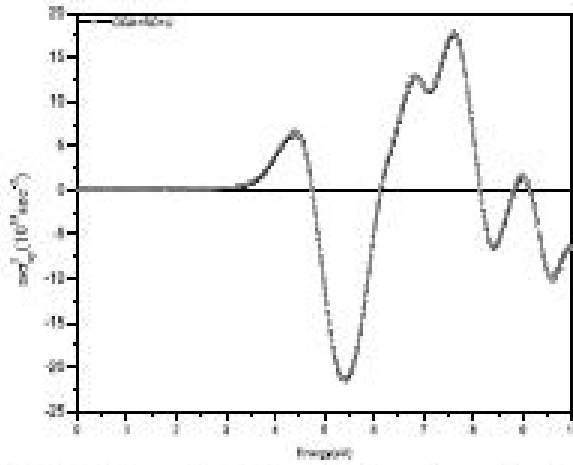


Fig. 7. Calculated Kerr angle θ_k and Kerr ellipticity ϵ_k as a function of photon energy (eV).

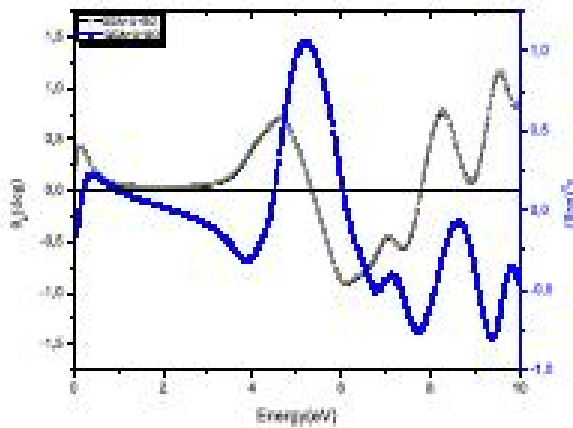


Fig. 8. Off-diagonal optical conductivity $\omega + \sigma_{xy}$ as a function of photon energy (eV).

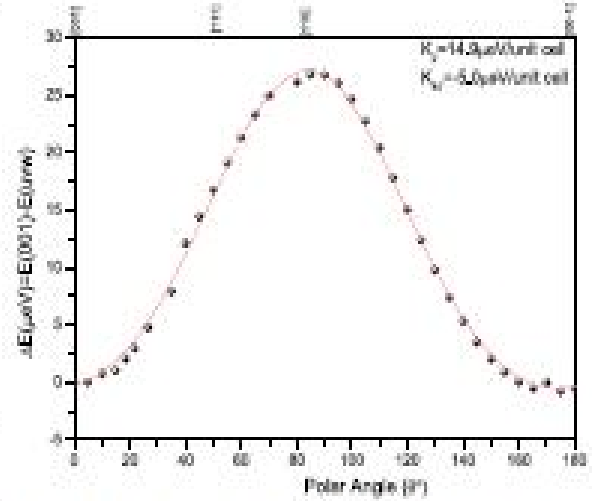


Fig. 9. Polar angle dependence of magnetic anisotropy energy ΔE in GGA + U calculation with $U_d = 4$ eV. The solid line is fit function.

$\text{Ba}_2\text{NiO}_8/(\text{BaTiO}_3)_{10}$ by used a first principle study. The bulk Ba_2NiO_8 presents a giant Kerr rotation of 6° at 3.2 eV which higher than the epitaxial thin films.

3.3 Magnetic anisotropy

There is another phenomenon that plays a very important role. This phenomenon is magnetic anisotropy; it is produced as result of spin-orbit coupling (SO). The magnetic anisotropy energy (MAE) is calculated by applying spin-orbit coupling (SO) and Hubbard potential $U_{\text{eff}} = 4$ eV. The magnetic anisotropy energy (MAE) presented in this section is the polar angular dependence by the difference between the total energies of the system when the magnetization is in the (001) and the energy in other directions by $\Delta E = E(001) - E(uvw)$. Where $E(uvw)$ presents the energy calculation with a magnetic moment oriented in this direction. Figure 9 presents the polar angular dependence with ΔE . To determine the magnetic anisotropy constant from Figure 8, we used the relation of energy in tetragonal system [35,36]: $\Delta E = K_2 \sin^2 \theta - \frac{1}{2} K_{4\perp} \cos^4 \theta - \frac{1}{8} K_{4\parallel} (3 + \cos 4\phi) \sin^4 \theta$. The $K_2, K_{4\perp}$ and $K_{4\parallel}$ represent the uniaxial in-plane anisotropy, perpendicular and parallel fourfold anisotropy respectively. θ is the polar angle and ϕ is the azimuthal angle in a perpendicular plane of θ Figure 2. For this fit we assumed that the azimuthal angle $\phi = 45^\circ$. The values of the parallel and perpendicular fourfold anisotropy deduced from the fit is $K_{4\parallel} = -5.0 \mu\text{eV/unit cell}$ and $K_{4\perp} \approx 0\text{eV/unit cell}$ respectively. The value of in-plane uniaxial anisotropy is $K_2 = 14.9 \mu\text{eV/unit cell}$, we deduced from the fitting which is in good agreement with the Fe-bulk value [37,38] and the tetragonal structure of FeBiO_3 [15]. $K_2 > K_{4\parallel}$ indicates a predominance of uniaxial anisotropy on the fourfold anisotropy which is due to the uniaxial FeO_6 octahedral distortion. The negative value of parallel fourfold anisotropy confirm the

located at an incident photon energy of 6.5 eV have a large width of 2 eV in ellipticity rotation and a dominance of LCP of polarized light, and the main peak -1.0° at an incident photon energy of 6 eV with large width of 1 eV in Kerr rotation with RCP dominance. In the offered energy range we see that the inversions of sign of θ_k and ϵ_k are repeated when θ_k traverses the zero line and a peak turns up in the θ_k spectrum, and vice versa, which possibly attributed to the Kramers-Kronig relation [31]. Now we compare our MOKE results with that of other materials. A value greater than 0.2° for Kerr rotation is of great interest for magneto-optical recording. Cai et al. have found in his study of ferromagnetic half metallic in a perovskite BiNiO_3 a Kerr rotation 1.28° at 1.87 eV [12]. This low energy of resonance is explained by the induced about the plasma resonance which is due to the metallic properties of electronic structure. A half-metal of double perovskites Sr_2FeWO_6 have a Kerr rotation angle a 3.87° at 1.5 eV [34]. In recent paper Lu et al. [13] have studied a bulk of Ba_2NiO_8 and epitaxial thin film

easy axes in the direction $[110]$ [35]. The in-plane uniaxial anisotropy in this structure is due to the octahedral rotation of oxygen and also of the lone pair of Bi [15]. In supercell rhombohedral (R3c) BiFeO₃ structure, Shimida et al. [39] have found that the rotation of the magnetic moment at the surface (110), is governed by the magneto-crystalline anisotropy. Ke et al. [40] in experimental and theoretical work about epitaxial thin films of EuTiO₃ on the DyScO₃(110) substrate show that strong uniaxial magnetic anisotropy, which due to the uniaxial TiO₆ octahedral distortion. A large magnetic anisotropy is observed in double perovskites [41,42] Sr₂CrReO₆ which is due to the large spin magnetic moments and strong spin-orbit coupling on Re atoms.

4 Conclusion

The full potential linear augmented plane wave method including Hubbard potential and spin-orbit coupling has been performed to study the structural, electronic, magneto-optical and magnetic anisotropy properties of tetragonal BiFeO₃. We studied first the structural properties with the optimization of the lattice constant which is $a = 3.7817 \text{ \AA}$ and $c/a = 1.28$. This last value corresponds to the giant tetragonal distortion results from the stereochemical $6s^2$ lone pair of Bi³⁺ and the Jahn-Teller (JT) effect of Fe³⁺. Calculated gap is 2.0 eV at $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$. The magnetic moment of Fe in phase is $3.65\mu_B$. Kerr and ellipticity present a high angles values -1.0° and 1.5° respectively. The plane uniaxial and fourfold anisotropy constant are determined from the fit curves of DFT calculation. We observed a predominance of uniaxial anisotropy on the fourfold anisotropy which is due to the uniaxial FeO₆ octahedral distortion.

We are very grateful to the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research and the DGRSDT for their financial support.

Author contribution statement

Dr. Djahri Amina, contributed in the calculations as well as in explaining of magnetic anisotropy. The deceased "Dr Mahadi Mohammed", contributed by explaining the magneto-optical calculation. Unfortunately, his contribution is stopped by his death in January 2020. The two master students Djoulah Chaima and Messoudi Leila contributed by doing the calculation and explaining the electronic properties. Prof. Chemam Faïçal proposed the idea of the paper and made the coordination between all authors, besides correcting all errors on manuscript paper.

Publisher's Note The EPJ Publishers remain neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

References

1. L. Qiao, S. Zhang, H.Y. Xiao, D.J. Singh, K.H. L. Zhang, Z.J. Liu, X.T. Zu, S. Li, J. Mater. Chem. C **6**, 1239 (2018)
2. M. Yoshida, K. Omoto, J. Chen, H. Kato, X. Xing, Chem. Mater. **23**, 3135 (2011)
3. E. Sagar, R. Mahesh, N.P. Kumar, P.V. Reddy, J. Phys. Chem. Sol. **110**, 316 (2017)
4. P. Ravindran, R. Vidy, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, O. Eriksson, Phys. Rev. B **74**, 234412 (2006)
5. J. Wang, J.H. Nuzun, H. Zhang, V. Nagarajan, S.B. Ogale, H. Liu, D. Viehland, V. Veithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Science **299**, 1719 (2003)
6. L. Yin, W. Mi, Nanoscale **12**, 477 (2020)
7. H. Fan, Z. Fan, P. Li, F. Zhang, C. Tian, J. Yao, Z. Li, X. Song, D. Chen, B. Han, M. Zeng, S. Wu, Z. Zhang, M. Qin, X. Lu, J. Guo, Z. Lu, Z. Zhang, J. Dai, X. Guo, J. Liu, J. Mater. Chem. C **8**, 3223 (2017)
8. A. Castro, M.A. Martins, L.P. Ferreira, M. Godinho, P.M. Vilarinho, P. Ferreira, J. Mater. Chem. C **7**, 7788 (2019)
9. S. Zhang, H.Y. Xiao, S.M. Peng, G.X. Yang, Z.J. Liu, X.T. Zu, S. Li, D.J. Singh, L.W. Martin, L. Qiao, Phys. Rev. Appl. **10**, 044004 (2018)
10. N. Wang, M. Li, H. Xiao, H. Gong, Z. Liu, X. Zu, L. Qiao, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 15097 (2019)
11. M. Li, N. Wang, M. Jiang, H. Xiao, H. Zhang, Z. Liu, X. Zu, L. Qiao, J. Mater. Chem. C **7**, 11029 (2019)
12. M.Q. Cui, X. Tan, G.W. Yang, L.Q. Wen, L.L. Wang, W.Y. Hu, Y.G. Wang, J. Phys. Chem. C **112**, 16838 (2008)
13. H. Lu, G. Guo, Phys. Rev. B **100**, 064443 (2019)
14. J.T. Zhang, X.M. Lu, J. Zhou, H. Sun, J. Su, C.C. Ju, F.Z. Huang, J.S. Zhu, Appl. Phys. Lett. **100**, 242413 (2012)
15. C. Weingart, N. Spaldin, E. Bouasquet, Phys. Rev. B **86**, 094413 (2012)
16. P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, Wien2k, *A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria)
17. U. Von Barth, L. Hedin, J. Phys. C **8**, 1629 (1972)
18. H. Liu, P. Yang, K. Yao, K.P. Ong, P. Wu, J. Wang, Adv. Funct. Mater. **22**, 937 (2012)
19. T. Raz, A. Kovács, H.J. Zhao, J. Iniguez, S. Yasui, T. Ichinose, H. Nagamura, Sci. Rep. **7**, 46498 (2017)
20. D. Ricinchi, K.-Y. Yoo, M. Okuyama, J. Phys.: Condens. Matter. **18**, L97 (2006)
21. Q.J. Wang, Q.H. Tan, Y.K. Liu, Comput. Mater. Sci. **109**, 1 (2015)
22. H. Ishizaki, H. Yamamoto, T. Nishikubo, Y. Sakai, S. Kawaguchi, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, T. Yamamoto, M. Azuma, Inorg. Chem. **58**, 16069 (2019)
23. N. Pang, W. Mi, X. Wang, Y. Chung, U. Schwingschögl, ACS Appl. Mater. Interfaces **7**, 10612 (2015)
24. H. Yang, C. Jin, W.B. Mi, H.L. Bai, G.F. Chen, J. Appl. Phys. **112**, 063925 (2012)
25. H.M. Tutinici, G.P. Srivastava, Phys. Rev. B **78**, 235209 (2008)
26. C. Himcinschi, A. Bhattacharjee, A. Talsberg, M. Burchak, D.R.T. Zahn, D. Rafaja, J. Kortus, M. Alexe, Appl. Phys. Lett. **106**, 012308 (2015)

27. P. Chen, N.J. Podraza, X.S. Xu, A. Malville, E. Vlahos, V. Gopalan, R. Ramosh, D.G. Schlom, J.L. Musfeldt, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 131907 (2010)
28. P.J. Grundy, *Mater. Sci. Technol.* **10**, 568 (1994)
29. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570 (1957)
30. M. Mahdi, A. Djabri, M.M. Koc, R. Boukhalfa, M. Erkösen, Yu. Chumakov, F. Chumam, *Mater. Sci. Poland* **37**, 182 (2019)
31. A. Djabri, M. Mahdi, R. Boukhalfa, M. Erkösen, Y. Chumakov, F. Chumam, *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 3207 (2017)
32. M. Kumar, T. Nantiyal, S. Auluck, *Eur. Phys. J. B.* **73**, 423 (2010)
33. P. Hansen, C. Clausen, G. Much, M. Rosenkranz, K. Witter, *J. Appl. Phys.* **66**, 756 (1989)
34. R. Vidya, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *Phys. Rev. B* **70**, 184414 (2004)
35. M. Farle, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 755 (1998)
36. K. Lenz, *Magnetische Anisotropie und Dämpfungsmechanismen in ultradünnen 3d-Raummagneten: eine FMR-Studie*, Free Universität of Berlin, 2005, Dissertation.de-Verlag
37. Kh. Zakari, Th. Kabe, J. Linder, M. Farle, *J. Magn. Magn. Mater.* **299**, L1 (2006)
38. F. Chumam, K. Lenz, W. Koch, *Appl. Phys. A.* **92**, 381 (2008)
39. T. Shimada, K. Arioso, J. Wang, T. Kitamura, *Phys. Rev. B* **89**, 245437 (2014)
40. X. Ke, T. Birol, R. Misen, J.-H. Lee, H.J. Kirby, D.G. Schlom, C.J. Fennie, J.W. Freeland, *Phys. Rev. B* **88**, 094434 (2013)
41. X. Chen, D. Parker, K.P. Ong, M. Du, D.J. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 102403 (2013)
42. J.M. Lucy, M.R. Ball, O.D. Restrepo, A.J. Hauser, J.R. Soliz, J.W. Freeland, P.M. Woodward, W. Windl, F.Y. Yang, *Phys. Rev. B* **90**, 180401(R) (2014)