



جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء
أطروحة دكتوراه علوم
في
فيزياء المواد
مقدمة من طرف الطالبة
عبوب زاهية

تحسين فاعلية الحفاز الضوئي $SrTiO_3$ عن طريق تطعيمه
باللانتانيوم والنيكل: الحسابات تستند على نظرية الكثافة الوظيفية
(DFT)

نوقشت يوم: 05 جوان 2024

أمام اللجنة المكونة من:

الرقم	الاسم و اللقب	الرتبة	المؤسسة	الصفة
01	عيادي كمال الدين	أستاذ تعليم عالي	جامعة ورقلة	رئيسا
02	داودي باحمد	أستاذ تعليم عالي	جامعة غرداية	مشرفا و مقررا
03	سويقات عبد القادر	أستاذ محاضر أ	المدرسة العليا للأساتذة بورقلة	مناقشا
04	خشاب حميد	أستاذ تعليم عالي	جامعة بشار	مناقشا
05	بن طويلة عمر	أستاذ تعليم عالي	جامعة ورقلة	مناقشا
06	عاشوري عبد الرحيم	أستاذ تعليم عالي	جامعة ورقلة	مناقشا
07	بوكرام عمر	أستاذ تعليم عالي	جامعة ورقلة	مدعوا

سُورَةُ الْبَقَرَةِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

لَا يُكَلِّفُ اللَّهُ نَفْسًا إِلَّا وُسْعَهَا لَهَا مَا كَسَبَتْ وَعَلَيْهَا مَا
أَكْتَسَبَتْ رَبَّنَا لَا تَأْخُذْنَا إِنْ نَسِينَا أَوْ أَخْطَأْنَا
رَبَّنَا وَلَا تَحْمِلْ عَلَيْنَا إَصْرًا كَمَا حَمَلْتَهُ عَلَى الَّذِينَ
مِنْ قَبْلِنَا رَبَّنَا وَلَا تُحَمِّلْنَا مَا لَا طَاقَةَ لَنَا بِهِ وَاعْفُ
عَنَّا وَاعْفِرْ لَنَا وَارْحَمْنَا أَنْتَ مَوْلَانَا فَانصُرْنَا عَلَى
الْقَوْمِ الْكَافِرِينَ

الإهداء

إلى صاحب السيرة العطرة، والفكر المُستنير؛
فلقد كان له الفضل الأَوَّل في بلوغي التعليم العالي
(والدي الحبيب)، أطال الله في عُمره.
إلى من وضعتني على طريق الحياة، وجعلتني رابط الجأش،
وراعتني حتى صرت كبيرًا
(أمي الغالية)، أطال الله في عُمره ا
إلى زوجي الغالي الذي تحمل انشغالي و كان لي العون و السند بعد
الله تعالى
إلى إخوتي عمار صلاح الدين و زكرياء
إلى أخواتي نجيبة لطيفة و هناء
إلى عبد الرحمان و مريم
إلى آمنة و سارة
ابنائي الاعزاء
اهدي هذا العمل

تشكرات

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه الحمد لله كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه اشكره سبحانه و

تعالى أن انعم عليا بإتمام هذا العمل الذي أتمنى أن يكون زيادة في العلم

و بعد شكر الله أتقدم بالشكر الجزيل لأستاذي الفاضل الأستاذ الدكتور **داودي باحمد** أستاذ تعليم عالي بجامعة غرداية على قبوله الإشراف على هذه الرسالة و على الجهد الكبير الذي بذله طول فترة هذا البحث و حرصه على تقديم البحث بصورة جيدة

ما يسرني أن أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ الدكتور **كمال الدين عيادي** أستاذ تعليم عالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة على قبوله ترأس لجنة المناقشة

و لا انسي بالمناسبة تقديم الشكر الخالص إلى كل من الأساتذة : الأستاذ الدكتور **خشاب حميد** أستاذ تعليم عالي بجامعة بشار و الأستاذ الدكتور **بن طويلة عمر** أستاذ تعليم عالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة و الأستاذ الدكتور **عاشوري عبد الرحيم** أستاذ تعليم عالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة و الأستاذ الدكتور **سويقات عبد القادر** أستاذ محاضر بالمدرسة العليا للأساتذة بورقلة و الأستاذ الدكتور **عمر بوكراع** أستاذ تعليم عالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة.

كما لا انسي امتناني و عرفاني للأستاذ الدكتور **طيب صديق** أستاذ بجامعة معسكر على مساعدته لي في هذا العمل و لزوجي **لقريد سليم** الذي اشرف على العمل التقني في هذه الرسالة.

أقول للجميع جزاكم الله خير جزاء و وفقكم لما يحبه و يرضاه بارك الله فيكم جميعا

الفهرس

I	الإهداء	
II	التشكرات	
III	الفهرس	
VI	قائمة الأشكال	
VII	قائمة الجداول	
12	مدخل	
16	الفصل الأول عموميات حول المركب $SrTiO_3$	
17	مقدمة	1.I
17	تركيب و بنية البيروفسكايت	2.I
19	الصيغة العامة لبروفسكايت ABO_3 البسيط	3.I
21	بنية المركب $SrTiO_3$	4. I
22	الخصائص العامة لـ $SrTiO_3$	5. I
23	تغييرات الأطوار في $SrTiO_3$	6. I
23	1. 6.I الانتقال من مرحلة المكعب الى رباعي الزوايا	
25	2. 6.I انتقال من طور رباعي الزوايا (<i>tétragonale</i>) الى معيني متعامد المحاور (<i>orthorhombique</i>)	
26	3. 6.I - مرحلة انتقالية أحادية الميل إلى معيني متعامد المحاور)	
27	تعريف عملية التطعيم لأشباه الموصلات	7.I
28	المراجع	8.I

الفصل الثاني الجانب النظري

31		مقدمة	.1.II	II
31		طريقة الحسابات الدقيقة (Ab-initio) :	. 2. II	
31		معادلة شرودنجر للبلورة	1 . 2.II	
33		تقريب بورن- أوبنهايمر	.2. 2 .II	
33		تقريب Hartree-Fock	3 .2.II	
35		النظرية الكثافة التابعية (DFT)	.4 .2.II	
35		نظريات هوهنبرج وكون	.1. 4. 2.II	
35		النظرية الأولى لهوهينبيرج وكون	ا.1. 4. 2.II	
36		النظرية الثانية لهوهينبيرج وكون	ب1. 4.2..II	
36		معادلات كوهن شام	.2. 4. 2.II	
37		تقريب الكثافة المحلية (LDA)	.3. 4. 2.II	
38		تقريب التدرج المعمم (GGA)	.4. 4. 2.II	
38		تقريب Becke و Johnson المعدل (mBJ)	.5. 4. 2.II	
39		الاتساق الذاتي في الحسابات:	.6. 4. 2.II	
40		طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة (FP-LAPW)	.5 . 2.II	
42		طريقة الموجة المستوية المعززة (APW)	.1 . 5 . 2.II	
45		الموجات المستوية المعززة الخطية	2 . 5 . 2.II	
46		طريقة LAPW + LO	6 . 2.II	
46		طريقة APW + lo	6 . 2.II	
47		برنامج Wien2k	.3 . II	

50	قائمة المراجع		
	الفصل الثالث مناقشة و تحليل النتائج		
53	مقدمة		III
53	مناقشة و تحليل نتائج المركب $SrTiO_3$ قبل عملية التطعيم:	1.III	
53	تفاصيل الحساب	1.1.III	
54	اختبارات التقارب	2.1.III	
56	الخصائص البلورية	3.1.III	
58	الخصائص الإلكترونية	4.1.III	
58	بنية عصابات الطاقة	1.4.1.III	
60	كثافات الحالات (DOS)	2.4.1.III	
61	كثافة الالكترونية للشحنات	3.4.1.III	
62	مناقشة و تحليل نتائج المركب $SrTiO_3$ بعد عملية التطعيم	2.III	
62	تفاصيل الحساب	1.2.III	
64	الخصائص البلورية	2.2.III	
68	الخصائص الإلكترونية	3.2.III	
68	بنية عصابات الطاقة	1.3.2.III	
71	كثافات الحالات (DOS)	2.3.2.III	
76	كثافة الالكترونية للشحنات	3.3.2.III	
78	الخصائص الكهروكيميائية الضوئية:	4.2.III	
81	قائمة المراجع		

84	خلاصة و آفاق	
87	الملخص	
88	المنشورات العلمية	

رقم الصفحة	قائمة الأشكال	
18	تمثيل عام لبيروفسكايت ABX_3 البسيط	الشكل I.1
19	أحد تمثيلات بنية البيروفسكايت [3].	الشكل 1.2
19	الشبكة الأولية لبنية البيروفسكايت ABO_3 [3].	الشكل I.3
20	اتجاهات التشوه المفضلة بسبب إزاحة أيون B في ثماني وجوه أيونات الأكسجين [3].	الشكل I.4
21	شبكة بيروفسكايت مثالية لتيتانات السترونتيوم ($SrTiO_3$).	الشكل I.5
21	شبكة ثلاثية الأبعاد من ثماني الأوجه في البيروفسكايت	الشكل I.6
23	شبكة تربيعية أولية ولكن غير بدائية: الكرات الحمراء تمثل ذرات السترونتيوم ، والكرات الخضراء تمثل ذرات الأكسجين ، والكرات الزرقاء تمثل ذرات التيتانيوم.	الشكل I.7
23	9 شبكات من المستوى $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ في المرحلة التكعيبية	الشكل 1.8
24	تمثيل دوران الأكسجين ثماني الوجوه في المستوى $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ ، يتم تمثيل الشبكة التربيعية بالمحاور الحمراء	الشكل I.9
24	تشكل ذرات الأكسجين مجسماً مئماً في مركز الشبكة المكعبة. الشبكة التربيعية أولية ولكنها ليست بدائية. التناوب خارج الطور للأكسجين ثماني السطوح.	الشكل I.10
40	مخطط الاتساق الذاتي في حسابات DFT	الشكل II.1
41	الكمون البلوري لشبكة مربعة و ثنائية الأبعاد: (أ) الكمون الكلي، و (ب) كمون muffin-tin .	الشكل II.2
43	رسم تخطيطي لتوزيع الخلية الأولية في المجالات الذرية وفي المنطقة الخلالية (région interstitielle).	الشكل II.3
49	هيكل برنامج wien2k [26].	الشكل II.4
55	تقارب الطاقة E_0 كدالة للنقاط k بالنسبة للمركب $SrTiO_3$.	الشكل III.1
55	تقارب الطاقة E_0 كدالة $R_{MT} * K_{MAX}$ بالنسبة للمركب $SrTiO_3$.	الشكل III.2
56	البنية المكعبة بروفسكايت للمركب $SrTiO_3$	الشكل III.3
57	تغير الطاقة بالنسبة للحجم للمركب $SrTiO_3$.	الشكل III.4
59	مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب $SrTiO_3$.	الشكل III.5
61	مخطط توزيع كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية للمركب $SrTiO_3$.	الشكل III.6
62	كثافة الشحنات للمركب $SrTiO_3$.	الشكل III.7
64	بنية المركبات $SrNi_xTi_{1-x}O_3$ و $Sr_xLa_{1-x}TiO_3$ حيث $(x=0.11$ و $x=0.055)$ في حالة الخلية الفائقة.	الشكل III.8
66	تغير الطاقة بالنسبة للحجم للمركب $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$.	الشكل III.9
66	تغير الطاقة بالنسبة للحجم للمركب $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$.	الشكل III.10
67	تغير الطاقة بالنسبة للحجم للمركب $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$.	الشكل III.11
67	تغير الطاقة بالنسبة للحجم للمركب $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$.	الشكل III.12

69	. مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$. الشكل III. 13.
69	. مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$. الشكل III. 14.
70	. مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$. الشكل III. 15.
70	. مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$. الشكل III. 16.
71	. مخطط توزيع كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية للمركب $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$. الشكل III. 17.
71	. مخطط توزيع كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية للمركب $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$. الشكل III. 18.
74	. مخطط توزيع كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية للمركب $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$. الشكل III. 19.
75	. مخطط توزيع كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية للمركب $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$. الشكل III. 20.
76	. كثافة الشحنات للمركب $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$. الشكل IV. 21.
76	. كثافة الشحنات للمركب $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$. الشكل IV. 22.
77	. كثافة الشحنات للمركب $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$. الشكل IV. 23.
77	. كثافة الشحنات للمركب $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$. الشكل IV. 24.
79	توافق حافة النطاق لـ $SrTiO_3$ ، $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ ، $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$ و $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$ و $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$ مع أكسدة الماء و كمون الاختزال.	. الشكل IV. 25.:

رقم الصفحة	قائمة الجداول
26	الجدول 1: مواضع الذرة ومعلمات الشبكة في المراحل المكعبة ورباعية الزوايا ومعيني متعامد المحاور orthorhombique
54	الجدول III.1: قيم $K_{max} * R_{mt}$ و K-Points و R_{mt} لـ Sr و Ti و La و Ni و O.
57	الجدول III.2: معلمة الشبكة a_0 ، معامل الضغط B_0 و مشتقها B_0' .
63	الجدول III.3: قيم $K_{max} * R_{mt}$ و K-Points و R_{mt} لـ Sr و Ti و La و Ni و O.
65	الجدول III.4: معلمة الشبكة a_0 ، معامل الضغط B_0 و مشتقها B_0' .

مدخل

مدخل

يلعب علم المواد دورًا محوريًا في التطور التكنولوجي والبحث العلمي. لقد شجع تطور المحاكاة الحاسوبية على إجراء دراسات مهمة في مجال المادة المكثفة، حيث يتيح لنا تطوير تقنيات المحاكاة الحاسوبية حساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية بدقة عالية باستخدام طريقة المبدأ الأول. بفضل هذه التطورات، أصبح من الممكن تفسير الظواهر الكمومية (الإلكترونية، المغناطيسية، والبصرية) التي كانت تجاربه مستحيلة من قبل. ميكانيكا الكم، التي تُعتبر الآن أساس الفيزياء الحديثة، تلعب دورًا أساسيًا في وصف وفهم الظواهر الطبيعية على المستوى الذري ودون الذري، مثل وجود الذرات وخصائصها، والترابط الكيميائي، وانتشار الإلكترون في البلورة، والتي لا يمكن فهمها بواسطة الميكانيكا الكلاسيكية.

المادة التي يتكون منها العالم حولنا تتكون من جسيمات مجهرية توصف سلوكياتها بواسطة النظريات الذرية. تختلف الحالات التنظيمية للمادة من اضطراب الذرات أو الجزيئات في غاز الضغط المنخفض إلى الترتيب المثالي للذرات في بلورة واحدة. تُعتبر دراسة العلاقات بين تنظيم المقياس الذري والبنية الدقيقة وخصائص المواد مجالًا رئيسيًا في علم المواد. أشباه الموصلات، على وجه الخصوص، جذبت اهتمامًا كبيرًا لأنها تشكل أساس العديد من التقنيات المتقدمة في الإلكترونيات والإلكترونيات الكمومية والفضاء والطاقة الشمسية. واحدة من أكثر التحديات الحالية هي البحث عن أشباه الموصلات غير العضوية المحفزة ضوئيًا التي تتفاعل مع الضوء المرئي في الطيف الشمسي [1].

يعتبر التطعيم بالعناصر المعدنية المناسبة للمحفزات الضوئية ذات فجوات النطاق الواسعة، حيث تضيف المطعومات تغيرات مهمة على الطيف المرئي لزيادة نشاطها من حيث البنية البلورية و تكوين بنية النطاق الإلكتروني عبر صناعة السبائك أو المطعومات. من بين هذه المواد، يبرز ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) كمحفز ضوئي مهم بفضل استقراره وخلوه من المواد السامة. ومع ذلك، فإن TiO_2 يمكنه امتصاص 5% فقط من الطيف الشمسي بسبب فجوة النطاق المقدر بـ 3.2 eV ، مما ينتج عنه تحويل

منخفض للطاقة الشمسية . كما يعتبر مركب البيروفسكايت SrTiO_3 ، محفز ضوئي واعد لإنتاج الهيدروجين من المياه التي تستخدم الإشعاع الشمسي [3]. لأنه أكثر استقراراً ووفرة من المكونات الخام. حيث يتبلور SrTiO_3 في شكل مكعب بيروفسكايت. و يستخدم SrTiO_3 في العديد من المجالات والتطبيقات، بما في ذلك التحفيز الضوئي [4] تخزين الطاقة [5]، والاستشعار [6]، وأجهزة الميكروويف [7]، الخلايا الشمسية H_2S [8]، وكذلك القطب في بطاريات أيون الليثيوم [9]، وذاكرة الوصول العشوائي [10]، المعالجة الحرارية المائية [11]، التحلل المائي بالليزر النبضي [12]. و يعتبر المركب SrTiO_3 من بين المركبات المهمة التي تزيد من تطور H_2 تحت إشعاع فوق البنفسجي (UV) لأن حافة نطاق التوصيل الخاصة به أكثر سلبية بمقدار 200 مللي فولت من TiO_2 . تكمن الصعوبات الأساسية لهذا الصدد في تقليل إعادة تركيب ثقب الإلكترون وتحويل الاستجابة الضوئية إلى النطاق المرئي. كانت هناك عدة دراسات على المركب SrTiO_3 و تطعيمه بعناصر مثل Fe و La و Mn موضوعاً للعديد من الأبحاث [13-15].

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة تحسين فاعلية المركب SrTiO_3 بتطعيمه بذرات La أو Ni و حيث سنقوم باستبدال ذرة الكاتيون (Sr أو Ti) بذرة من La أو Ni و معرفة مدى تأثيرهم على الخصائص البلورية و الالكترونية و الكهروضوئية للمركب SrTiO_3 . وستتم دراسة الخصائص البلورية و الإلكترونية للمركب SrTiO_3 النقي باستخدام طريقة (FP- (APW + lo) ، الذي يتم تنفيذه في برنامج Wien2k [16] التي اثبتت مؤخرًا أنها الطريقة الأكثر دقة لحسابات البنية الإلكترونية من المبادئ الأولى. كما سيتم تقييم التأثير الإلكتروني للتطعيم على الخصائص الإلكترونية للمركب SrTiO_3 مقارنة بالنتائج المتحصل عليها للمركب النقي، بالإضافة إلى دراسة الخصائص الكهروكيميائية والضوئية للمركب بتطعيمه بذرات La أو Ni.

يتكون العمل الذي نقدمه في هذه الأطروحة من أربعة فصول. تم تنظيمها على النحو التالي:

الفصل الأول: عرض عام للبيروفسكيت البسيط من النوع ABO_3 ولمركب $SrTiO_3$ من وجهة نظر هيكله البلورية وخصائصه الفيزيائية وتغيرات الأطوار له، مع تعريف عملية تطعيم المواد (dopage).

الفصل الثاني: نظرية الكثافة التابعية (DFT) ومعادلة شرودنجر، وتقريب بورن-أوبنهايمر، ومعادلات كوهن وشام، والتقريبات المختلفة المستخدمة لتحديد كمونات التبادل والارتباط، وطريقة FP-LAPW، وبرنامج Wien2k.

الفصل الثالث: مناقشة نتائج حسابات الخصائص الهيكلية والإلكترونية لمركب $SrTiO_3$ قبل وبعد عملية التطعيم بعناصر La و Ni.

الفصل الرابع: خلاصة عامة آفاق مستقبلية.

المصادر والمراجع:

- [1] F. E. Osterloh, Inorganic Materials as Catalysts for Photo- chemical Splitting of Water, Chem. Mater. 20 (1) (2008) 35-54.
- [2] X. Li, J. Li, J. Bai, Y. Dong, L. Li, B. Zhou, The inhibition effect of tert-butyl alcohol on the TiO₂ nano assays photoelectrocatalytic degradation of different organics and its mechanism, Nano-Micro Lett. 8(3) (2016) 221e31.
- [3] S. Hara, M. Yoshimizu, S. Tanigawa, L. Ni, B. Ohtani, H. Irie, Hydrogen and oxygen evolution photocatalysts synthesized from strontium titanate by controlled doping and their performance in two-step overall water splitting under visible light, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 17458-17463.
- [4] C.H. Chang, Y.H. Shen, Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO₃ photocatalyst, Materials Letters, 60 (2006) 129-132.
- [5] Z. Wang, M. Cao, Z. Yao, G. Li, Z. Song, W. Hu, H. Hao, H. Liu, Z. Yu, Effects of Sr/Ti ratio on the microstructure and energy storage properties of nonstoichiometric SrTiO₃ ceramics, Ceramics International, 40 (2014) 929-933.
- [6] D. Kajale, G. Patil, V. Gaikwad, S. Shinde, D. Chavan, N. Pawar, S. Shirsath, G. Jain, Synthesis of SrTiO₃ nanopowder by sol-gel-hydrothermal method for gas sensing application, International Journal on Smart Sensing & Intelligent Systems, 5 (2012).
- [7] R. Waser, M. Aono, Nanoionics-based resistive switching memories, Nature materials, 6 (2007) 833-840.
- [8] Y. Zhang, J. Hu, E. Cao, L. Sun, H. Qin, Vacancy induced magnetism in SrTiO₃, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324 (2012) 1770-1775.
- [9] D.C. Johnson, A.L. Prieto, Use of strontium titanate (SrTiO₃) as an anode material for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 196 (2011) 7736-7741.
- [10] Y. Rangel-Hernandez, J. Rendón-Angeles, Z. Matamoros-Veloza, M. Pech-Canul, S. Diaz-De La Torre, K. Yanagisawa, One-step synthesis of fine SrTiO₃ particles using SrSO₄ ore under alkaline hydrothermal conditions, Chemical Engineering Journal, 155 (2009) 483-492.
- [11] H.S. Kim, L. Bi, G. Dionne, C. Ross, Magnetic and magneto-optical properties of Fe-doped SrTiO₃ films, Applied Physics Letters, 93 (2008) 092506.
- [12] M. Egilmez, G. Leung, A. Hakimi, M. Blamire, Origin of magnetism in La and Fe doped SrTiO_{3-δ} films, Journal of Applied Physics, 108 (2010) 123912.
- [13] X.L. Dong, K.H. Zhang, M.X. Xu, First-principles study of electronic structure and magnetic properties of SrTi_{1-x}M_xO₃ (M = Cr, Mn, Fe, Co, or Ni), Frontiers of Physics, 13 (2018) 137106.
- [14] X. Zhou, J. Shi, C. Li, Effect of metal doping on electronic structure and visible light absorption of SrTiO₃ and NaTaO₃ (Metal = Mn, Fe, and Co), The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 8305-8311.
- [15] S. Gillani, R. Ahmad, M. Rizwan, M. Shakil, M. Rafique, G. Murtaza, H. Jin, First-principles investigation of structural, electronic, optical and thermal properties of Zinc doped SrTiO₃, Optik, 201 (2020) 163481.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, (2001).

الفصل الاول

عموميات حول المركب SrTiO_3

1.I. مقدمة:

لقد تم بالفعل منذ فترة طويلة جذب اهتمام خاص للغاية إلى أشباه الموصلات التي هي أساس العديد من التقنيات المتقدمة في الإلكترونيات والإلكترونيات الكوموية والفضاء والطاقة الشمسية. من أكثر المشاكل صعوبة حتى الآن هي البحث عن أشباه الموصلات الغير العضوية المحفزة ضوئياً التي تتفاعل مع الضوء المرئي في الطيف الشمسي [1]. يعتبر التطعيم بالعناصر المعدنية المناسبة للمحفزات الضوئية واسع النطاق، حيث تضيف المطعومات تغيرات مهمة على الطيف المرئي لزيادة نشاطها من حيث البنية البلورية تكوين بنية النطاق الإلكتروني عبر صناعة السبائك أو المطعومات. وهناك العديد من هذه أشباه الموصلات من بينها مركب البيروفسكايت SrTiO3 حيث يعتبر محفز ضوئي واعد لإنتاج الهيدروجين من المياه التي تستخدم الإشعاع الشمسي [2]. لأنه أكثر استقراراً ووفرة من المكونات الخام في هذا الفصل سوف نتذكر الخصائص الأساسية بنية البيروفسكايت ، بالإضافة إلى تعريفات الكميات الفيزيائية التي تميز خصائص المركب البيروفسكايت SrTiO3، وكذا تعريف عملية تطعيم اشباه الموصلات.

2.I. تركيب و بنية البيروفسكايت:

البيروفسكايت هي عائلة كبيرة من المواد البلورية التي اشتق اسمها من معدن طبيعي: تيتانات الكالسيوم (CaTiO3). تم وصف هذا المعدن لأول مرة في عام 1830 من قبل الجيولوجي جوستاف روز الذي أطلق عليه اسم (Le comte Lev Aleksevich von Perovski) تكريماً لعالم المعادن الروسي العظيم. يعتبر مكعب البيروفسكايت واحدة من أكثر الأطوار الثلاثة استخداماً ودراسة في مجال الكهرباء الفيروكهربائية. يشير الاسم العام للبيروفسكايت إلى عدد كبير من الأكاسيد المختلطة الممتلئة تقليدياً تحت الصيغة الكيميائية ABO₃. تحتوي شبكة النموذج الأولي على جزيء ABO₃ واحد مع: ✓ A ، كاتيون من نصف قطر أيوني كبير (على سبيل المثال: Ba ، Ca ، Pb ، Rb ، Sr ، Na ، K ، ..) مع اثني عشر أنيون أكسجين لكجوار اقرب (تنسيق يساوي 12).

✓ B ، كاتيون نصف قطر أيوني أضعف (على سبيل المثال: Ti ، Sn ، W ، Zr ، Nb ، Ta ، ...) ، ذو تكافؤ أكبر محاط بستة أنيون أكسجين لجوار اقرب (تنسيق 6).

✓ O هو أيون الأكسجين ، الذي يحتوي في هذا الهيكل على ستة جيران قريبين (4 كاتيونات من النوع A و 2 من النوع B).

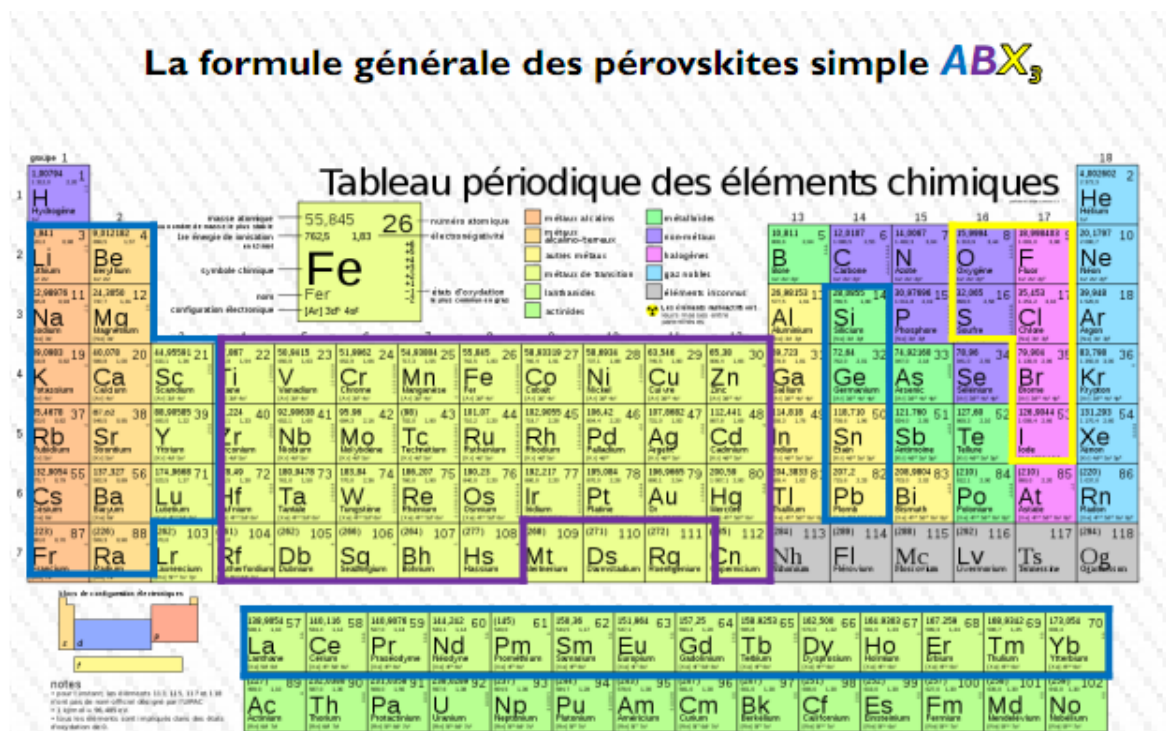
تحتوي تركيبة البيروفسكايت المثالي على شبكة مكعبة واحدة في مجموعة التناظر Pm3m حيث:

✓ الذرات A تحتل رؤوس المكعبات ،

✓ الذرات B تحتل مراكز المكعبات ،

✓ ذرات الأكسجين O تحتل وجوه المكعبات.

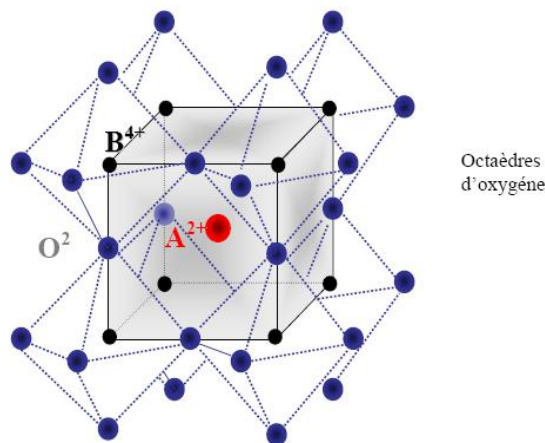
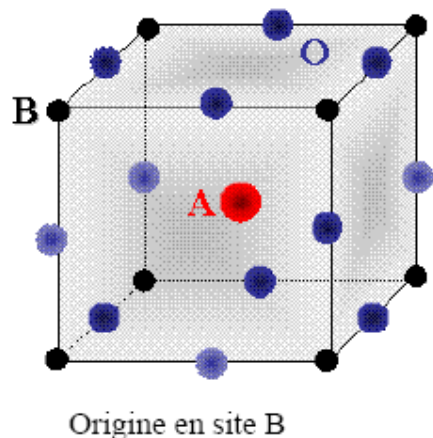
3.I الصيغة العامة لبيروفسكايت ABO₃ البسيط:



الشكل 1.I: تمثيل عام لبيروفسكايت ABX₃ البسيط.

يمكننا أيضاً الحصول على نفس الشبكة من خلال تكرار الهيكل المكعب حيث تحتل ذرات A مركز المكعب ،

و ذرات B رؤوس المكعب و ذرات الأكسجين في منتصف حواف المكعب الشكل. 1. 2.



الشكل 3.I: الشبكة الأولية لبنية البيروفسكايت ABO₃ الشكل 1. 2: أحد تمثيلات بنية البيروفسكايت [3].

يوجد بشكل عام نوعان من البيروفسكايت اعتمادًا على احتلال الموقعين A و B:

✓ البيروفسكايت البسيط الذي يشغل موقعًا A و B على التوالي نوع واحد من الكاتيون (BaTiO₃،

KNbO₃، NaTaO₃، PbTiO₃، CaTiO₃، إلخ).

✓ البيروفسكايت المركب حيث يوجد / أو كلا الموقعين A أو B مشغولان بأنواع مختلفة من الكاتيونات

(... ، Na₁ / 2Bi₁ / 2TiO₃، PbSc₁ / 2Ta₁ / 2O₃، PbMg₁ / 3Nb₂ / 3O₃)

في تناظر Pm3m تكون البيروفسكايت غير قطبية. حيث تتوافق الهياكل القطبية مع تناظرات أقل، ثم تظهر

شبهات تشوهات طفيفة للنوع التربيعي أو المعيني أو الشكل معين السطوح بسبب تعديل ضعيف جدًا

لمعطيات الشبكة المكعبة (في بعض الحالات، يمكن أن تكون الشبكة مشوهة ولكن ليس قطبيًا على سبيل

المثال: CaSnO₃).

تتوافق هذه التشوهات مع تشوه الأكسجين ثماني الوجوه (مع عدم تمركز الأيون B) والذي يحدث في

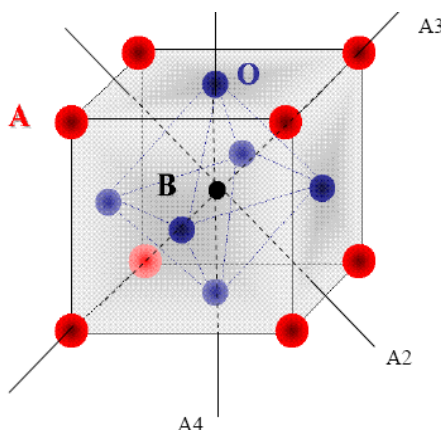
اتجاهات معينة تفضلها عناصر تناظر النظام البلوري الجديد. هذه الاتجاهات موضحة بشكل تخطيطي في

الشكل 3.I:

- المحاور الثلاثة من الرتبة 4 (A₄) في المرحلة التربيعية

- المحاور الستة من الرتبة 2 (A₂) في مرحلة معيني متعامد المحاور

- المحاور الأربعة من الرتبة 3 (A3) في الطور المعيني الوجود

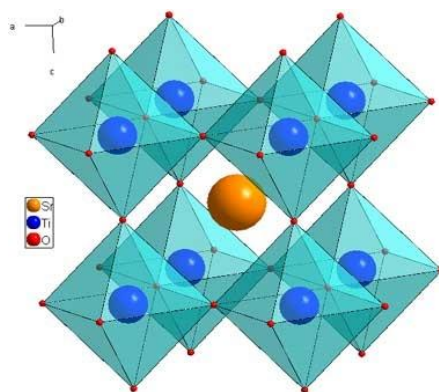


الشكل 4.I: اتجاهات التشوه المفضلة بسبب إزاحة أيون B في ثماني وجوه أيونات الأكسجين [3].

ترتبط حركات أيونات B في هذه الاتجاهات بشكل أساسي بالحجم النسبي للأيونات المختلفة وكذلك بنوع رابطة O-B في الجسم الثماني الذي تشكله أيونات الأكسجين. على سبيل المثال ، بأخذ الباريوم على هيئة أيون A ، نحصل عليه مع التيتانيوم ، مثل أيون B ، يكون هيكل تيتانات الباريوم (BaTiO₃) رباعي الزوايا لأن Ti^{+4} أيون صغير بما يكفي ليكون قادرًا على "التحرك" في الجزء الداخلي من الجسم الثماني ويأخذ موقعًا يخالف المركز ، وبالتالي يكون من المواد الفيروكهربائية (ferroélectrique) . على عكس ذلك ، فإن BaSnO₃ هو مكعب وشبه كهربائي (paraélectriques) لأن أيون Sn^{+4} الأكبر محصور في مركز ثماني الأوجه ، ومع ذلك ، قد تكون هناك دورات من ثماني الأوجه مع تناظرات غير مكعبة لكنه شبه كهربائية (paraélectriques) كما هو الحال في CaTiO₃ ، CaSnO₃ ، ... إلخ [4-5].

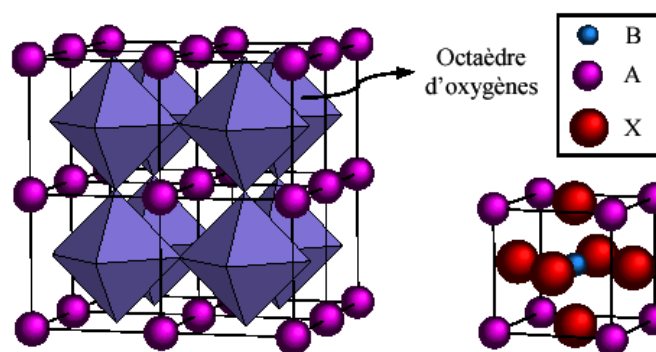
4.I. بنية المركب SrTiO₃:

ينتمي تيتانات السترونتيوم (SrTiO₃) إلى عائلة البيروفسكايت من النوع ABO₃ ، حيث يمكن أن تحتل الكاتيونات الموقعين A و B. هيكل البيروفسكايت المثالي ABO₃ هو التناظر المكعب (مجموعة الفضاء Pm3m). يتبلور في شبكة مكعبة مع معلمة شبكة $a=3.905\text{Å}$ ولها بنية بيروفسكايت (O_h^1 cubique) مثالية عند الضغط ودرجة الحرارة الغرفة [6].



الشكل 5.I: شبكة بيروفسكايت مثالية لتيتانات السترونتيوم (SrTiO₃) [6].

في الشكل 5.I: تمثل الكرات البرتقالية ذرات Sr، وتمثل الكرات الحمراء ذرات O، بينما تمثل الكرات الزرقاء ذرات Ti. تشكل ذرات الأكسجين مجسمًا ثماني السطوح في وسط الشبكة المكعبة. يمثل الشكل (6.I) خلية وحدة لتيتانات السترونتيوم في المرحلة التكعيبية. تحتل ذرات السترونتيوم رؤوس الشبكة المكعبة، وتقع ذرة التيتانيوم في مركز الشبكة، وتحتل ذرات الأكسجين مراكز وجوه المكعب. تشكل ذرات الأكسجين مجسم ثماني منتظم يتركز على ذرة التيتانيوم. يمكن تمثيل بنية البيروفسكايت من خلال كومة منتظمة من هذه الثماني الأوجه متصلة برؤوسها، وتحتل ذرات السترونتيوم شكل التجاويف بين ثماني السطوح (5.I).



شكل 6.I: شبكة ثلاثية الأبعاد من ثماني الأوجه في البيروفسكايت

5.I الخصائص العامة لـ SrTiO₃:

يعتبر SrTiO₃ كيميائيًا مستقرًا نسبيًا، ويمكن استخدامه في الترسيب بدرجة حرارة عالية، ويستخدم في الإلكترونيات الدقيقة، في شكله البلوري كركيزة، أو في شكل خزفي لخصائصه العازلة للكهرباء. له ثابت

عازل مرتفع يساوي 300. عند درجة حرارة منخفضة جداً (أقل من 0.25 K) ، يصبح له كهروضغطية وموصلية فائقة. تبلغ درجة انصهارها في الواقع حوالي 2350 K [6-8].
يعد SrTiO₃ أكثر كثافة مرونة (من 6 إلى 6.5 على مقياس موس Mohs ، لتيانات الستروننتيوم الطبيعي ، و 5.5 لتيانات الستروننتيوم الاصطناعية) من الألماس. إنه مكعب و معامل انكساره مطابق تقريباً لمعامل انكسار الألماس [6].

يكون SrTiO₃ شبه كهربائي في مرحلته التكميية. في مرحلته التربيعية ، من 105 إلى 50 K ، تتبع حساسيته الكهربائية قانون كوري-فايس الذي يمكننا من خلاله استقراء درجة حرارة الانتقال إلى الحالة الكهروضوئية حول 36 K. ومع ذلك ، لم يتم ملاحظة هذا الانتقال في الممارسة العملية. في درجات الحرارة المنخفضة ، يزداد ثابت العزل الكهربائي بشكل كبير عن طريق الانحراف عن قانون كوري فايس ، لكن البلورة تظل شبه كهربائية. التفسير المقبول عمومًا هو أن التقلبات الكمومية تمنع هذا الانتقال: نحن نتحدث عن الطاقة الكهربائية الكمية [7،8]

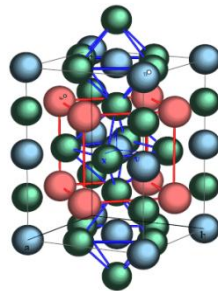
6.I. تغييرات الاطوار للمركب SrTiO₃:

من الملاحظ أن SrTiO₃ يخضع لثلاث مراحل انتقالية. تُعد هذه التحولات الهيكلية من الدرجة الأولى مثلاً جيداً على التحولات الإزاحية، مما يتسبب في تغيير التناظر البلوري، حيث ينتقل التناظر من الشكل المكعب إلى الشكل الرباعي الزوايا، ثم من الشكل الرباعي الزوايا إلى الشكل المعيني . $Pm3m \rightarrow I4/mcm \rightarrow Cmcm$

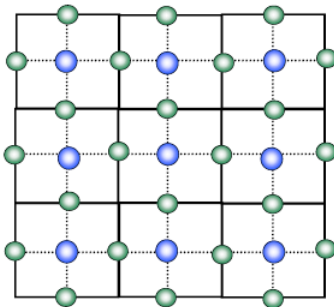
I. 1.6. الانتقال من مرحلة المكعب الى رباعي الزوايا:

تحت ضغط بين 5-7 GPa يخضع تيتانات الستروننتيوم لتغير الطور من مكعب (O_h^1) Pm3m إلى رباعي الزوايا I4 / mcm (D_{4h}^{18}).

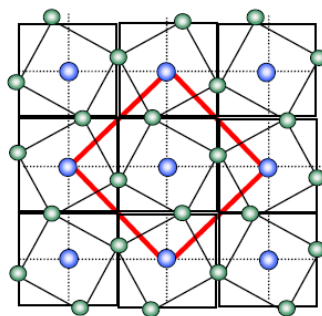
يتضمن دوران TiO₆ ثماني السطوح حول المحور [001] الذي يحتوي على ذرة التيتانيوم. يؤدي ذلك إلى وجود معالم جديدة لشبكة رباعية الزوايا ذات حجم $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$ حيث تكون معلمة الشبكة المكعبة الأصلية؛ وبالتالي فإن حجم الخلية الأولية رباعي الزوايا هو 4 أضعاف حجم الخلية المكعبة. تتوافق هذه البنية مع بنية مكونة من خليتين أوليتين مكعبتين مشوهة قليلاً في الاتجاه البلوري للمحور c وفي المستوى (a, b) الشكل (6.I). يتوافق الدوران في معارضة الطور للثماني الوجوه لخلتين متجاورتين مع وضع اهتزاز حافة المنطقة في منطقة Brillouin للهيكل المكعب ووضع مركز المنطقة في الهيكل التربيعي. يتوافق الدوران في معارضة الطور للثماني الوجوه لشبكتين متجاورتين مع مضاعفة الشبكة بين الشبكة المكعبة والشبكة التربيعية البدائية. تسمح الأقسام الموجودة في المستوي (0 0 1/2) الأشكال (I.6 و I.7 و I.8 و I.9) بتصوير دوران الجسم الثماني [9].



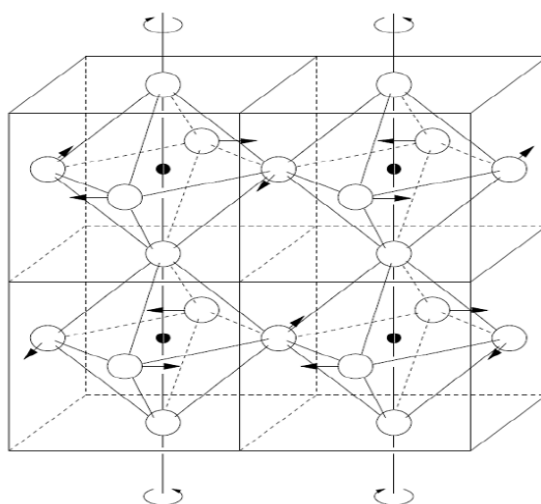
شكل 7.I: شبكة تربيعية أولية ولكن غير بدائية: الكرات الحمراء تمثل ذرات السترونشيوم ، والكرات الخضراء تمثل ذرات الأكسجين ، والكرات الزرقاء تمثل ذرات التيتانيوم [9].



الشكل 8.1: 9 شبكات من المستوى (0 0 1/2) في المرحلة التكميلية [9].



الشكل I. 9: تمثيل دوران الأكسجين ثماني الوجوه في المستوى $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ ، يتم تمثيل الشبكة التربيعية بالمحاور الحمراء [9].



شكل I. 10: تشكل ذرات الأكسجين مجسمًا مثنًا في مركز الشبكة المكعبة. الشبكة التربيعية أولية ولكنها ليست بدائية. التناوب خارج الطور للأكسجين ثماني السطوح [9].

تم تحديد موضع الانتقال التكميبي التربيعي في مخطط الطور لـ SrTiO₃ من قبل عدة باحثين منهم Lyttle و آخرون . (حيود X بين 300 و 10 كيلو [10]) ، و Okay و آخرون. (الموجات فوق الصوتية بين 200 و 100 K وبين 0 و 2 [11]GPa ، Fischer و آخرون (Brillouin بين 0 و 20 [12]GPa) ، Ishidate و آخرون (Brillouin بين 0 و 9 [13]GPa و Raman بين 0 و 15 [14]GPa) و Grzechnik و آخرون (Raman بين 0 و 15 [15]GPa).

تم تنفيذ القليل جدًا من العمل تحت الضغط الهيدروستاتيكي وتم تطبيقه تحت ضغط يقدر بحوالي 6 GPa مثل Cabaret و اخرون. [16] و Hachemi و آخرون [17] مع الأخذ في الاعتبار عدم استقرار المعلمات المرنة في منطقة الانتقال.

يعتبر بعض الباحثين [9،18] أن انتقال الطور يكون تحت ضغط مرتفع يبلغ حوالي 9 GPa. يشرح Guennou وآخرون [18] في عملهم الأسباب المحتملة لزيادة ضغط الانتقال مثل الضغط غير الهيدروستاتيكي والعيوب الموجودة في البلورات.

2.6.I. انتقال من طور رباعي الزوايا (tétragonale) الى معيني متعامد المحاور

:(orthorhombique)

وجد كل من F. W. Lytle وآخرون. [10] شذوذًا في أطيف حيود الأشعة السينية عند درجات الحرارة التالية 60 K و 30 K مما قد يشير إلى انتقالات نحو الأطوار التي لم يتم تحديد تناظراتها. و توصل كل من Grzechnik و اخرون [15]. الى وجود تغييرات في شدة أطيف (تشتت رaman diffusion Raman من الدرجة الثانية حول 15 GPa والتي نسبوها إلى الانتقال من المرحلة التربيعية إلى مرحلة لم يتم تحديد تناظرها. يعتبر Cabaret و اخرون [16] هذه المرحلة الجديدة ويعرفونها كمرحلة معيني متعامد المحاور كتركيبية البلورية ل CaIrO₃ ومجموعة الفضاء $Cmcm (D_{2h}^{17})$.

أخذ كل من A. Hachemi و اخرون [17] , هذا الوصف الأخير في الحسبان واستخدموا نتائجهم لدراسة مرحلة معيني متعامد المحاور. لقد أظهروا أنه تحت الضغط العالي ، انتقالات الطور التكميبي - التربيبي و التربيبي -معيني (cubique– quadratique et quadratique – orthorhombique) تكون انتقالات من الدرجة الأولى.

في هذه المرحلة الأخيرة، يكون حجم الخلية الأولية في هذه الحالة هو $2a \times 2a \times 2a$ حيث a هي معلمة الشبكة للمكعب الأصلي

الجدول 1: مواضع الذرة ومعلمات الشبكة في المراحل المكعبة ورباعية الزوايا ومعيني متعامد المحاور

orthorhombique

المراجع	مواضع الذرات	طول ضلع الخلية	مجموعة الفضاء d'espace Groupe	الموضع
[19]	Sr : (0.0, 0.0, 0.0) Ti : (0.5, 0.5, 0.5) O : (0.5, 0.5, 0.0) O : (0.5, 0.0.0.5), O : (0.0, 0.5, 0.5)	$a_c = 3.905 \text{ \AA}$	$Pm3m O_h^1$ (N°221)	مكعب (Cubique)
[20] [21] [22]	Ti : (0.0, 0.0, 0.0) Sr : (0.0, 0.5, 0.25) O : (0.0, 0.0, 0.25) O : (x, 0.5+x, 0.0) X = 0.244	$a_T = b_T = a_c \sqrt{2}$ $c_T = 2c_c = 2a_c$	$I4/mcm - D_{4h}^{18}$ (N°140)	رباعي الزوايا (Téragonale)
[16] [22]	Ti : (0.0, 0.0, 0.0) Sr: (0.0, 0.2498, 0.25) O : (0.0, 0.4331, 0.25) O: (0.0, 0.1296, 0.0553)	$a_{or} = 2 a_c$ $b_{or} = 2b_c = 2a_c$ $c_{or} = 2c_c = 2a_c$	$Orthorhombique$ $Cmcm - D_{4h}^{17}$ (N°63)	معيني) Orthorhombiq (ue)

3.6.I. مرحلة انتقالية أحادية الميل إلى معيني متعامد المحاور:

مرحلة انتقالية ثالثة حددها Hachemi et al [17], تحت ضغط يقدر بحوالي 24 GPa يحدث الانتقال من طور معيني متعامد المحاور إلى الطور أحادي الميل. هذه المرحلة الأخيرة لا تزال غير مدروسة تماما.

7.I. تعريف عملية التطعيم لأشباه الموصلات :

تطعيم أشباه الموصلات هي إدخال مطعومات في هيكل أشباه الموصلات. يمكن تصنيف تلك المطعومات التي تنتج التغييرات المطلوبة على المركب على أنها متقبلات للإلكترونات أو مانحين للإلكترونات.

أشباه الموصلات المطعمة المطعومات هي أشباه موصلات يتم تطعيمها عمداً لتغيير خصائصها الكهربائية والبصرية والهيكلية. في حالة كاشفات الإشعاع المؤين ذات الحالة الصلبة ، فإن عملية التطعيم هي الإدخال المتعمد للشوائب في أشباه الموصلات من أجل تعديل خصائصها الكهربائية. لذلك ، تسمى أشباه الموصلات أيضاً أشباه الموصلات النقية.

ينتج عن إدخال نسبة صغيرة من الذرات الجديدة في الشبكة البلورية للمركب النقي تغييرات جذرية في خصائصه البلورية والإلكترونية ، حيث أن هذه الذرات المدمجة في التركيب البلوري لأشباه الموصلات توفر حاملات شحن مجانية (إلكترونات أو ثغوب إلكترونية) في أشباه الموصلات.

إن إدخال ذرات (شوائب جديدة) في الشبكة البلورية لأشباه الموصلات هو ما يوفر بشكل أساسي حاملات الشحنة التي تحمل التيار الكهربائي عبر البلورة. بشكل عام، هناك نوعان من ذرات الشوائب التي ينتج عنها نوعان من أشباه الموصلات الخارجية. يتم تصنيف المواد التي تنتج التغييرات المطلوبة على أنها متقبلات أو مانحة للإلكترون وتسمى أشباه الموصلات المطعمة المقابلة:

• أشباه الموصلات من النوع N.

• أشباه الموصلات من النوع P.

إن المركب SrTiO₃ هو من أشباه موصلات ولتحسين فاعليته يتم تطعيمه بالعديد من العناصر الذرية المنشطة بما في ذلك Fe و La و Ni و Mn [31-34]. وقد أظهرت هذه الدراسات أنه من الممكن تعديل الخصائص الهيكلية والإلكترونية، وبالتالي من الممكن تحسين خواصها الكهربائية. وهذا ما سنستهدفه في دراستنا و هو تحسين فاعلية المركب SrTiO₃ و ذلك بتطعيمه بذرات La و Ni و مدى تأثيرها على خصائصه البلورية و الإلكترونية .

.8.I المراجع :

- [1]F. E. Osterloh, Inorganic Materials as Catalysts for Photo- chemical Splitting of Water, Chem. Mater. 20 (1) (2008) 35-54.
- [2]P. Reunchan, S. Ouyang, N. Umezawa, H. Xu, Y. Zhang, J. Ye, Theoretical design of highly active SrTiO₃ based photocatalysts by a codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production, Journal of Materials Chemistry A, 1 (2013) 4221-4227.
- [3]H. F. Kay, Acta Cryst, Vol 1, 229 (1948).
- [4]B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev, Vol 100, 745 (1955)
- [5]V.V. Lemanov, « Improper ferroelastic SrTiO₃ and what we know today about its properties ». Ferroelectrics, vol. 265, (2002).
- [6]S.A Hayward et E.K.H Salje, « Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO₃ revisited: Landau theory and transition mechanism », dans Phase Transitions, vol. 68, p. 501-52 (1999).
- [7]M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y-J. Shan et T. Nakamura, « Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite » P.R.L. 82, no 17, p. 3540-3543 (1999).
- [8]D. Iheureux. Non linear elastic properties under pressure and phase diagram of strontium titanate.Thèse nouveau doctorat. (No: 00 PA06 6295). Université de Paris 06, Paris, France (2000).
- [9]F. W. Lytle, J. App. Phys., vol. 35, N° 7, pp. 2212-2215 (1964).
- [10]Okai, B. et J. Yoshimoto, J. Phys. Soc. Japan,vol. 39,pp. 162-165 (1975).
- [11]M. Fischer, B. Bonello, A. Polian et J.M. Leger, American Geophysical Union, pp.125-129 (1989).
- [12]T. Ishidate et S. Sasaki, High Pressure Research, vol. 1, pp. 53-65 (1988).
- [13]T. Ishidate et T. Isonuma, Ferroelectrics, vol. 137, pp. 45-52 (1992).
- [14]A. Grzechnik, G. H. Wolf et P. F. McMillan, J. Raman Scat., vol. 28, pp. 885-889 (1997).
- [15]D. Cabaret, B. Couzinet, A.-M. Flank, J.-P. Itié., P. Lagarde. and A. PolianTi K Pre-Edge in SrTiO₃ under Pressure: Experiments and Full-Potential First-Principles Calculations. Proc. XAFS13: 13eme conférence Internationale, Stanford (EUA), 9-14 juillet (2006).
- [16]A. Hachemi, H. Hachemi, A. Ferhat-Hamida and L. LouailPhys. Scr. 82 025602. (2010).
- [17]M. Guennou, P. Bouvier, J. Kreisel, Phys. Rev. B 81 054115.(2010).
- [18]O. Madelung. U. Rössler and M. Schulz. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Ternary Compounds, Organic Semiconductors. Volume 41E.pp1-3 (2006).
- [19]G. Shirane. and Y. Yamada. Physical Review, 177, 858–863(1969).

- [20] K. Tsuda and M. Tanaka. *Acta Cryst.* A51; 7-19 (1995).
- [21] F. Rodi and D. Babel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 336, 17.23(1965).
- [22] M. Fischer, B. Bonello, J.P. Itié, A. Polian, E. Dartyge, A. Fontaine et H. Tolentino, *Phys. Rev. B*, vol. 42, N° 13, pp. 8484-8498 (1990).
- [23] B. Bonello et M. Fischer, *J. Acoust. Soc. Am.* vol. 86, N°6, pp. 2257-2260 (1989).
- [24] S. A. Hayward, E.K.H. Salje, *Phase Transitions* 68 501.(1999).
- [25] E. K. H. Salje, M.C. Gallardo, J. Jimenez, F.J. Romero, J. del Cerro, *J. of Phys.: Condens. Matter* 10 5535.(1998).
- [26] M. A. Carpenter, A.I. Becerro, F. Seifert, *Am. Mineral.* 86 (2001) 348.
- [27] M. A. Carpenter, *Am. Mineral.* 92 309.(2007).
- [28] M. A. Carpenter, *Am. Mineral.* 92 328. (2007).
- [29] M. A. Carpenter, B. Li, R.C. Liebermann, *Am. Mineral.* 92 344. (2007).
- [30] X.-L. Dong, K.-H. Zhang, M.-X. Xu, First-principles study of electronic structure and magnetic properties of SrTi_{1-x}M_xO₃ (M= Cr, Mn, Fe, Co, or Ni), *Frontiers of Physics*, 13 (2018) 137106.
- [31] S. Gillani, R. Ahmad, M. Rizwan, M. Shakil, M. Rafique, G. Murtaza, H. Jin, First-principles investigation of structural, electronic, optical and thermal properties of Zinc doped SrTiO₃, *Optik*, 201 (2020) 163481.
- [32] Z. Aboub, B. Daoudi and A. Boukraa Theoretical study of Ni doping SrTiO₃ using a density functional theory *AIMS Materials Science*, 7(6): 902–910 (2020)
- [33] X. Zhou, J. Shi, C. Li, Effect of metal doping on electronic structure and visible light absorption of SrTiO₃ and NaTaO₃ (Metal= Mn, Fe, and Co), *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 8305-8311.



الفصل الثاني
الجانب النظري

1.II. مقدمة:

يعتمد الوصف الكمي غير النسبي للنظام الجزيئي أو البلوري على معادلة شرودنجر . تبدأ مقدمة هذه النظرية بالتقديم الإلزامي لمعادلة واحدة دقيقة لشرودنجر (" معادلة ذات الاجسام المتعددة ") التي سيتم تبسيطها لاحقاً من خلال تقديرات تقريبية مختلفة بحيث يمكن حلها . علاج هذه المشكلة " الاجسام المتعددة " في ميكانيكا الكم هي البحث عن حلول معادلة شرودنجر . إلا أن تشكل الإلكترونات والنوى المكونة للمواد نظاماً قوياً متعدد أجسام التفاعل وهذا يجعل معادلة شرودنجر ليس لها حلول .

2.II. طريقة الحسابات الدقيقة (Ab-initio) :

1.2.II. معادلة شرودنجر للبلورة:

إن تركيبية البلورة تتكون من عدد كبير جداً من الجسيمات المتفاعلة: الإلكترونات التي هي جزيئات خفيفة على عكس النواة التي تعتبر أثقل بكثير من الإلكترونات . تحدد مواضع الإلكترونات من خلال ، r_1 ، r_2 وبواسطة ، $R_1 R_2$ مواقع النوى.

المشكلة العامة هي محاولة حساب جميع خصائص هذه الجسيمات (أيونات + إلكترونات) من قوانين ميكانيكا الكم ، باستخدام معادلة شرودنجر :

$$H \Psi = E \Psi \quad (II.1)$$

حيث H هي معامل الهاميلتون للبلورة ، Ψ وظيفتها الذاتية و E هي الطاقة الذاتية للنظام . يتم إعطاء Hamiltonian H من خلال :

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (II.2)$$

مثل :

$$T_e = - \frac{\hbar}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{II.3})$$

هي الطاقة

الحركية للإلكترونات

$$T_{N=} = - \frac{\hbar}{2M} \sum_i \Delta_i \quad (\text{II.4})$$

هي الطاقة الحركية

للنواة

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

تفاعل طارد (إلكترون - إلكترون)

$$V_{N-N=} = \frac{1}{2} \sum_{k,l} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon |\vec{R}_l - \vec{R}_k|} \quad (\text{II.6})$$

تفاعل إثارة (نواة - نواة)

$$V_{e-N=} = \sum U_{ik} = \frac{1}{2} \sum \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.7})$$

تفاعل تجاذب (نواة - إلكترون)

$e =$ شحنة الإلكترون.

$m =$ كتلة الإلكترون.

$M =$ كتلة النواة.

r_i : تحديد مواضع الإلكترونات (i) و (j) على التوالي .

R_k, R_l : تحديد مواقع النواة (k) و (l) ، على التوالي .

Z_1, Z_2 : هي الأعداد الذرية للنواة (k) و (l) على التوالي.

تحتوي معادلة شرودنجر (II.1) على المتغيرات $3(N+1)$ ، حيث N هي عدد الذرات ، و باعتبار

Z عدد الإلكترونات حيث $Z = 14$ ، سيكون عدد المتغيرات مساوياً لـ $10^{24} \approx 2 \cdot 10^{24}$ [1] من

الواضح أنه لا يمكن الحصول على حل عام لهذه المعادلة . هذا لا يرقى فقط إلى الصعوبات التقنية في

الحساب، ولكن أيضاً إلى استحالة القيام بذلك، لأن ميكانيكا الكم ليس لديها أي طريقة لحل المشكلات

المتعلقة بعدد كبير من الجسيمات . لإيجاد حل لمعادلة شرودنجر لنظام من الجسيمات المتفاعلة ، يجب علينا

أن نقوم ببعض التقريبات.

2.2.II. تقريب بورن-أوبنهايمر :

نظراً لحقيقة أن النواة ثقيلة جداً مقارنة بالإلكترونات ، وفقاً لبورن وأوبنهايمر [2] ، يمكننا إهمال حركاتها مقارنة بحركات الإلكترونات ونأخذ في الاعتبار فقط حركات الإلكترونات في الشبكة الصلبة الدورية من الإمكانيات النووية . و منه فأننا نهمل الطاقة الحركية T_N للنواة X ، يصبح التفاعل (نواة - نواة) له طاقة كامنة V_{N-N} ثابتة يمكننا اختياره كمنبع جديد للطاقة حيث:

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (II.8)$$

لذلك قلنا من تعقيد المشكلة . ولكن الحل من المعادلة (II .1) دائما لا يزال صعبا . يجب

عمل تقديرات تقريبية أخرى لحل هذه المشكلة.

3.2.II. تقريب Hartree-Fock :

يعتمد هذا التقريب على افتراض أن كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل في مجال متوسط تم إنشاؤه بواسطة الإلكترونات والنواة الأخرى . لذلك فإننا نقلل المشكلة المتعلقة بعدد كبير من الإلكترونات إلى مشكلة إلكترون واحد فقط . يمكن بعد ذلك كتابة الهاميلتون H كمجموع لهاملتونيين الذين يصفون إلكترونًا واحدًا على النحو التالي:

$$H = \sum H_i \quad (II.9)$$

مع

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (II.10)$$

حيث

$$U_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon |r_i - R_k|} .$$

و R_k هو الموضع الثابت للنواة (k)

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon |r_i - r_j|} .$$

من ناحية أخرى، فإن وظيفة الموجة للنظام الإلكتروني بأكمله لها شكل منتج من وظائف الموجة لكل من الإلكترونات، وطاقة هذا النظام تساوي مجموع طاقات جميع الإلكترونات، يكون:

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i \Psi(r_i) \quad (II.11)$$

و

$$E_e = \sum_i E_i \quad (II.12)$$

مع

$$H_i \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (II.13)$$

و يتم حل المعادلة (II-16) بطريقة متسقة ذاتياً.

يجعل مجال Hartree من الممكن اختزال المعادلة المتعددة إلى معادلة إلكترون واحدة . ولكن طالما

أن الإلكترون هو فيرميون ، فيجب أن تكون دالة الموجة الكلية غير متماثلة فيما يتعلق بتبادل أي جسيمين

أهمهما Hartree. و قام Fock بتصحيح هذا الخلل [3] ، واقترح أن يطبق مبدأ استبعاد باولي (le principe

d'exclusion de Pauli) ، و لهذا فان الدالة الموجية الإلكترونية تكتب على شكل مصفوفة (determinant

[3] (de Slater

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (II.14)$$

أين $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ثابت التنظيم .

يؤدي هذا التقريب إلى نتائج جيدة ، لا سيما في الفيزياء الجزيئية ، وبالتالي يمكنه فقط معالجة الأنظمة

التي تحتوي على عدد قليل من الإلكترونات مثل الجزيئات الصغيرة . لا يأخذ في الاعتبار تأثيرات الارتباطات

الإلكترونية ، ولا يزال من الصعب تطبيق معالجة الأنظمة الممتدة مثل المواد الصلبة. [4]

4.2.II. النظرية الكثافة التابعية (DFT) :

تكشف نظرية الكثافة التابعية (DFT) عن نظام يأخذ في الاعتبار الكثافة $\rho(r)$ كأساس للحجم. وبالتالي، تتم دراسة مشكلة n من الإلكترونات في فضاء $\rho(r)$ وهو ثلاثي الأبعاد بدلاً من مساحة n^3 لوظيفة الموجة $|\psi\rangle$. من الناحية النظرية، تم تقديم أفكاره الأولى في هذا الاتجاه في عمل Thomas [5] و Fermi [6] في عام 1927. في نموذجهم ، يتم التعامل مع التفاعلات الإلكترونية عادةً ويتم حساب الطاقة الحركية على أساس كثافة إلكترونية متجانسة . و نلاحظ مع ذلك أن DFT تم تأسيسه بالفعل باستخدام النظريات الأساسية الدقيقة لهوهينبيرج وكون (Hohenberg et Kohn) في عام 1964 [7] والتي تربط بين طاقة الحالة الأساسية والكثافة.

1.4.2.II. نظريات هوهنبرج وكون:

بدأ تطوير نظرية الكثافة الوظيفية في عامي 1964 و 1965 مع منشورات هوهنبيرج وكون (1964). [8] و النظريتان هي كما يلي:

1.1.4.2.II. النظرية الأولى لهوهينبيرج وكون :

"! جمالي طاقة الحالة الأساسية E هي وظيفة الوحيدة لكثافة الجسيمات $\rho(r)$ و بكمون خارجي $v_{ext}(r)$ معطى".

توضح هذه النظرية تطابقاً بين الكمون الخارجي وكثافة الإلكترون. نظراً لأن هذا يحدد عدد الإلكترونات ، فإنه يحدد أيضاً بشكل فريد وظيفة الموجة وبالتالي الخصائص الإلكترونية للنظام . وهكذا ، بالنسبة لنظام معين ، تكتب الطاقة على النحو التالي :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (II.15)$$

$$\Rightarrow E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(r) dr \quad (II.16)$$

مع $F_{HK} = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ ، وهي دالة Hohenberg -Kohn التي تحتوي على الطاقة الحركية والطاقة الكامنة بسبب تفاعل الإلكترون الناتج.

II.2.1.4.2. النظرية الثانية لهوهينبيرج وكون:

يقول نص النظرية التأسيسية الثانية لـ DFT : " تصل الطاقة إلى الحد الأدنى للكثافة الحقيقية بذلك ، يمكن الحصول على كثافة الحالة الأساسية من مبدأ التباين "

تأتي هذه النظرية الثانية من حقيقة أن إجمالي الطاقة الوظيفية لأي نظام متعدد الجسيمات له حد أدنى يتوافق مع الحالة الأساسية. تتحقق كثافة جسيمات الحالة الأساسية من:

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{II.17})$$

أظهر Hohenberg و Kohn أن الكثافة الحقيقية لحالة الأساسية هي التي تقلل من الطاقة $E[\rho]$ ، وجميع الخصائص الوظيفية الأخرى لهذه الكثافة. يتم تحديد طاقة الحالة الأساسية لنظام إلكتروني في الكمون الخارجي بواسطة طريقة التباين.

II.2.4.2. معادلات كوهن شام:

الغرض من هذه المعادلات هو تحديد وظائف الموجة الإلكترونية التي تقلل من إجمالي الطاقة. يتم تحديد وظائف الموجة من معادلة مماثلة لمعادلة شرودنجر بطريقة متسقة ذاتياً. يتم إعطاء المعادلة بواسطة [9] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.18})$$

$\Psi_i(\mathbf{r})$: الدالة الموجية للإلكترون.

$V_{ion}(\mathbf{r})$: الجهد الأيوني.

$V_H(\mathbf{r})$: مصطلح HARTREE مقدم من:

$$V_H(\vec{\mathbf{r}}) = \iint \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}_1)\rho(\vec{\mathbf{r}}_2)}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.19})$$

يتم الحصول على كمون الارتباط التبادلي من مشتق طاقة الارتباط التبادلي E_{xc} فيما يتعلق بالكثافة:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.20})$$

لذلك يمكن كتابة معادلات KOHN -SHAM بالصيغة:

$$H_i \Psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.21})$$

عندما يخضع كل إلكترون لتأثير الجهد الفعال الناتج عن كل نواة والإلكترونات الأخرى، يتم إعطاء هذا الكمون من خلال:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.22})$$

يتم وصف مدارات KS بالتعبير التالي

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_i C_{ij} \varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.23})$$

هي الوظائف الأساسية: $\varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$

C_{ij} : معاملات التطوير.

إن حلول معادلة Kohn-Sham تتكون من تحديد المعاملات C_{ij} للمدارات المشغولة التي تقلل من إجمالي الطاقة. إذا تم تقديم الأسس، يتم إنشاء مصفوفة هاميلتونية H والتداخل S ، يتم تعريف المعادلة على النحو التالي:

$$(H - \varphi \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.24})$$

الى الآن، يعد DFT طريقة دقيقة، ولكن لكي تصبح معادلات DFT و Kohn-Sham قابلة للاستخدام عملياً، نحتاج إلى اقتراح صيغة لـ $E[\rho(\mathbf{r})]$ ومن أجل ذلك، علينا المرور بالتقريب.

3.4.2.II. تقريب الكثافة المحلية (LDA):

لتقريب الكثافة التابعية $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ ، اقترح Kohn و Sham في وقت مبكر من عام 1965 تقريب الكثافة المحلية (LDA) [10]، الذي يعامل النظام غير المتجانس كحالة متجانسة محلياً، مع تبادل الطاقة و الارتباط المعروف بالضبط:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.25})$$

حيث $\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]$ هي طاقة التبادل والارتباط لكل جسيم لغاز إلكتروني منتظم الكثافة ρ التي نعرف شكلها.

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.26})$$

في حالة المواد المغناطيسية ، يوفر الدوران الإلكتروني درجة إضافية من الحرية ويجب بعد ذلك تمديد LDA إلى تطبيق التقريب المحلي لكثافة الدوران (LSDA): تقريب كثافة الدوران المحلي حيث تصبح طاقة التبادل والارتباط E_{xc} وظيفية من كثاقتي الدوران العالية والمنخفضة:

$$E_{xc}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(\mathbf{r})\mathcal{E}[\rho \downarrow, \rho \uparrow]d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.27})$$

II.4.4.2. تقريب التدرج المعمم (GGA):

يذهب تقريب التدرج المعمم [11,12] إلى أبعد من التقريب المحلي السبيني لـ LSDA. في تقريب LSDA ، تعتمد كمونات ارتباط التبادل على r فقط من خلال الكثافة $\rho(r)$. وفي تقريب GGA ، يكون هذا الاعتماد عبر (r) وتدرجه (r) . لذلك نكتب :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \mathcal{E}[\rho(\mathbf{r}), \Delta\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.28})$$

إن استخدام تقريب GGA الوظيفي في الواقع يجعل من الممكن زيادة دقة الحسابات بشكل كبير مقارنة بالوصف المقدم من LDA. على سبيل المثال، تميل الأخيرة إلى تحسين إجمالي الطاقات [13,14]. تتوافق أحجام التوازن ومعاملات عدم الانضغاط للمعادن الانتقالية بشكل أفضل مع التجربة في GGA مقارنة بـ LSDA، حالة الحديد هي مثال جيد ، حيث يكون الهيكل المكعب المركز هو الأكثر استقرارًا على عكس نتائج LSDA [15]

II.5.4.2. تقريب Becke و Johnson المعدل (mBJ):

تم نشر نسخة جديدة من كمون التبادل، تم اقتراحها لأول مرة بواسطة Becke و Johnson [16]، مؤخرًا بواسطة Blaha و Tran [17] و يعرف هذا الكمون بـ **mBJ** modified Becke Johnson «

« Potentiel المعروف أيضاً باسم كمون **TB** (Tran-Blaha) والذي تم تنفيذه في أحدث إصدار من برنامج **Wien2k** [18] .

اختبر Blaha وTran [19] إمكانية التبادل التي اقترحها Becke وJohnson (**BJ**) [16] والتي تم تصميمها لإعادة إنتاج شكل كمون التبادل الدقيق ، ووجدوا أن استخدام **BJ** المحتمل مقترناً كمون الارتباط **LDA** يعطي التقليل من فجوة الطاقات.

من أجل تحسين هذه النتائج، يعطي **جهد BJ** المعدل (**mBJ**) الذي اقترحه Blaha وTran [19] ، وبالتالي فإن الطاقة مكتوبة بالشكل التالي:

$$E_{X\sigma}^{MBJ}(r) = cE_{X\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} + E_{cor}^{LDA}(r) \quad (II.29)$$

حيث c : عدد كسري حقيقي ، $E_{X\sigma}^{BR}(r)$ هو الطاقة الكامنة لتبادل Becke وRoussel (**BR**) ، $\rho_{\sigma}(r)$ هي كثافة الإلكترون ، $\tau_{\sigma}(r)$ كثافة الطاقة الحركية (Blaha وTran)

II.6.4.2.6. الاتساق الذاتي في الحسابات:

لتبسيط العمليات الحسابية، من خلال حل معادلات KS لنقاط التماثل في منطقة Brouillon الأولى. سيتم الحصول على هذه الحلول بطريقة تكرارية باستخدام دورة متسقة ذاتياً من التكرارات الموضحة في المخطط الانسيابي في الشكل II.1. نبدأ بكثافة اختبار ρ_{in} في التكرار الأول. عادة ما نستخدم تراكم الكثافات الذرية ثم نحسب المصفوفة Kohn Sham ، ومن خلال حل معادلات معاملات التوسع للحصول على المدارات Kohn Sham ، في هذه الخطوة، عن طريق حساب كثافة جديدة ρ_{out} . إذا كانت كثافة أو الطاقة قد تغيرت كثيراً (معيار التقارب)، نعود إلى الخطوة الأولى، وعن طريق خلط اثنين من كثافة الشحنة في ρ_{in} و ρ_{out} على النحو التالي :

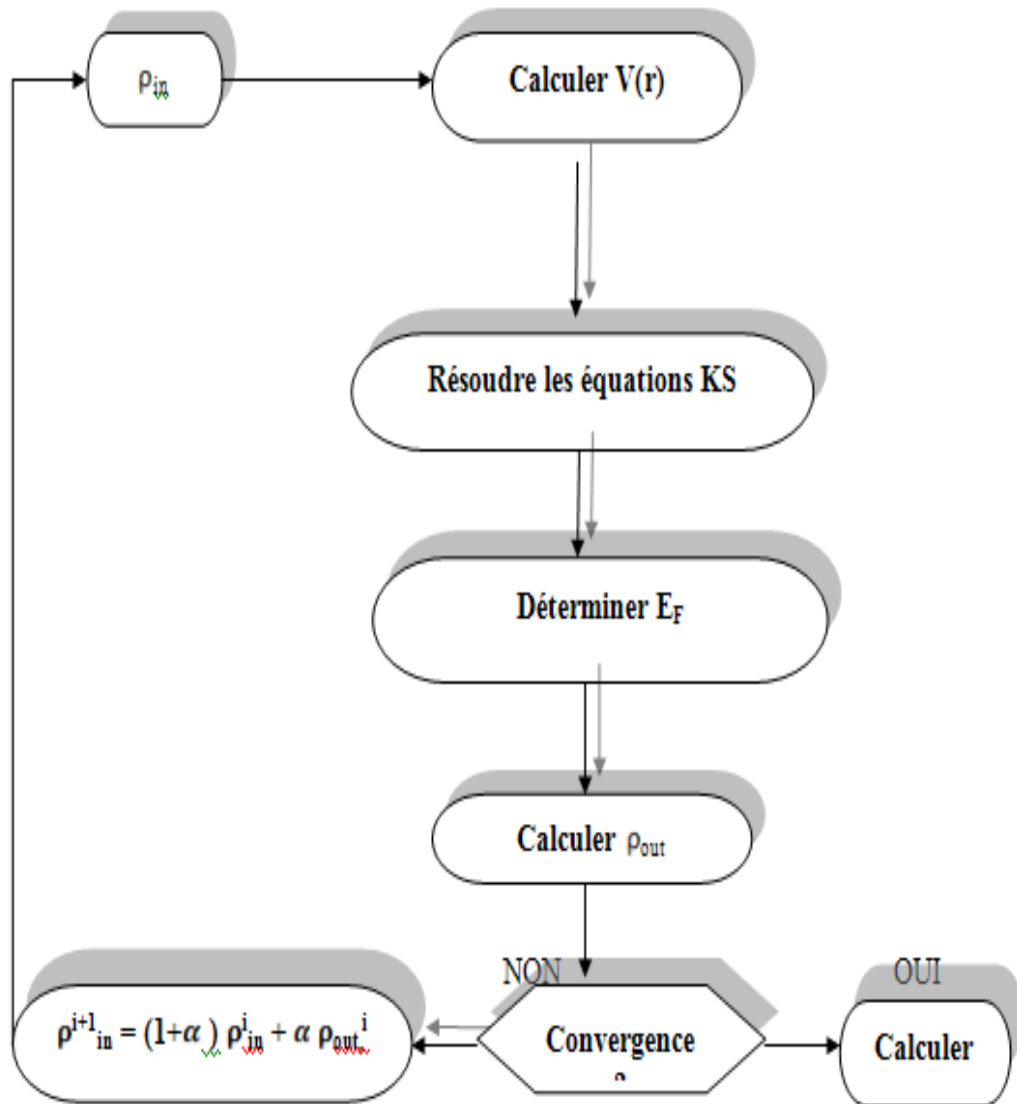
$$\rho_{i+1} = (1+\alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (II.30)$$

i : يمثل عدد التكرارات .

α : معامل الاختلاط.

وبالتالي يمكن متابعة الإجراء التكراري n حتى يتم تحقيق التقارب.

يمكن تمثيل هذا الإجراء من خلال الرسم البياني أدناه.



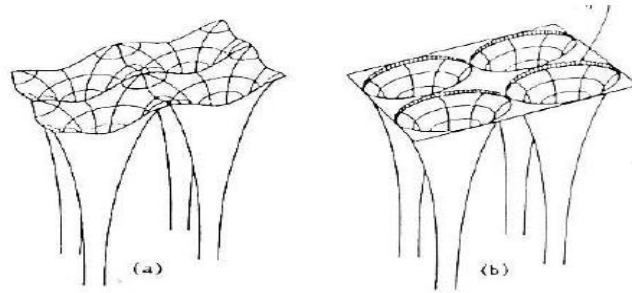
الشكل. II.1 : مخطط الاتساق الذاتي في حسابات DFT

5.2.II. طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة (FP-LAPW) :

في عام 1937، قام Slater [20] بتطوير طريقة الموجة المستوية المعززة (APW). بعد عدة تعديلات قام بها Anderson [21]. لتصبح هذه الطريقة طريقة الموجة المستوية المعززة خطياً (FP-LAPW). لوصف الكمونات البلورية، يقدم Slater تقريب لكمون Muffin-tin. تظهر هذه الكمونات في الشكل 2.II. و الشكل 3.II وفقاً لهذا التقريب، يكون الكمون متناظراً كروياً داخل المجالات الذرية لنصف القطر $[U(r) = U(|r|)]$ ويفترض أن المعامل $[U(r) = U_0]$ هو ثابت خارجي. لمزيد من التبسيط، يمكن اختيار الطاقة عند الحساب الأصلي بحيث تكون U_0 هي صفر. $[U_0 = 0]$ ، ومنه تصبح عبارة الكمون كالتالي:

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

حيث : $r = |r|$



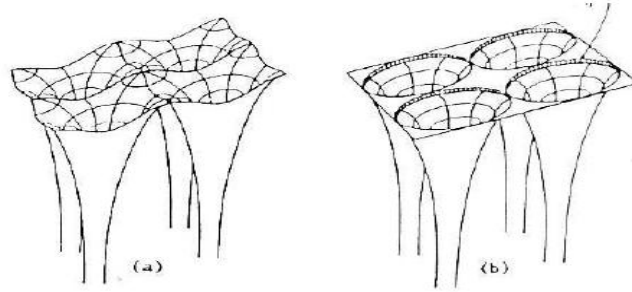
الشكل 2.II. الكمون البلوري لشبكة مربعة و ثنائية الأبعاد (أ) الكمون الكلي، و (ب) كمون muffin-tin

قبل البدء في هذه الطريقة الجديدة، نبدأ أولاً بوصف الطريقة (APW) والدوافع وراء تطوير الطريقة (FP-LAPW). في عام 1937، قام Slater [20] بتطوير طريقة الموجة المستوية المعززة (APW). بعد عدة تعديلات قام بها Anderson [21]. لتصبح هذه الطريقة طريقة الموجة المستوية المعززة خطياً (FP-LAPW). لوصف الكمونات البلورية، يقدم Slater تقريب لكمون Muffin-tin. تظهر هذه الكمونات

في الشكل 2.II. و الشكل 3.II وفقاً لهذا التقريب، يكون الكمون متناظراً كروياً داخل المجالات الذرية لنصف القطر \vec{r}_s [U(r) = U(|r|)] ويفترض أن المعامل [U(r) = U₀] هو ثابت خارجي. لمزيد من التبسيط، يمكن اختيار الطاقة عند الحساب الأصلي بحيث تكون U₀ هي صفر. [U₀ = 0] ، ومنه تصبح عبارة الكمون كالتالي:

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

حبت : $r = |r|$



الشكل 2.II. الكمون البلوري لشبكة مربعة و ثنائية الأبعاد (أ) الكمون الكلي، و (ب) كمون muffin-tin

قبل البدء في هذه الطريقة الجديدة، نبدأ أولاً بوصف الطريقة (APW) والدوافع وراء تطوير الطريقة (FP- LAPW).

1.5.2.II. طريقة الموجة المستوية المعززة (APW) :

يعتقد Slater أن الفضاء مجزئ إلى منطقتين منطقة الجسم (région de cœur) ومنطقة الخالية (région interstitielle)؛ وهي المنطقة القريبة من النواة لها كمون ودالة موجية مماثلة لتلك الموجودة في ذرة واحدة (لذلك يتباين الكمون بشكل كبير). يحد هذه المنطقة كرة ذرية (S) نصف قطرها r_0 ولها كمون

متناظر كرويا. في المنطقة الخلالية (région interstitielle) ، تكون دالة الموجة مسطحة والكمون ثابت. لذلك فإن الدالة الموجية مكتوبة بالصيغة:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} = \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm}, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (II.32)$$

Ω : حجم خلية الوحدة.

Y_{lm} : المعاملات الكروية (Les harmoniques sphériques)

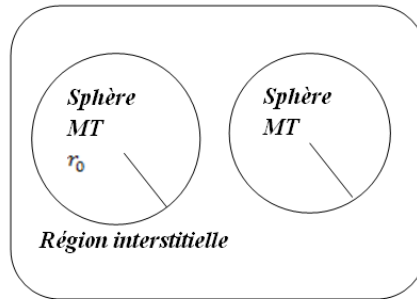
C_G : معاملات التطوير (Coefficients de développement).

$U(r)$: الحل العادي للمعادلة التالية [30]:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - El \right\} U_l(r) = 0 \quad (II.33)$$

حيث: معلمة الطاقة E_l .

$V(r)$ لمكون الكروي للكمون في الكرة.



الشكل II.3 برسم تخطيطي لتوزيع الخلية الأولية في المجالات الذرية وفي المنطقة الخلالية (région

interstitielle).

يتم تحديد الدوال الشعاعية بواسطة المعادلة السابقة ، وهي متعامدة مع أي حالة ذاتية للجسم ، ولكن هذا التعامد يختفي عند حدود الكرة [20] . كما توضحه المعادلة التالية:

$$(E_1 - E_2) r U_1, U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (II.34)$$

U_1, U_2 : هي الحلول الشعاعية لهذه الطاقات E_1 و E_2 على التوالي .

قام Slater باختيار خاص لدوال الموجية ، حيث أظهر أن الموجات المستوية هي حلول معادلة شرودنجر في حالة الكمون ثابت . في حين أن الدوال الشعاعية هي الحل في حالة الكمون الكروي . لذلك يثبت أن E_1 يساوي القيمة الذاتية E .

هذا التقريب جيد جدًا للمواد ذات الهيكل المكعب المتمركز على الوجه cfc ، و يقل توافقه مع انخفاض تناسق المادة . لضمان استمرارية الدالة $\varphi(r)$ على سطح كرة MT ، يجب تطوير المعاملات A_{lm} كدالة للمعاملات C_G للموجات المستوية الموجودة في المناطق الخالية (région interstitielle) . و بعد بعض الحسابات الجبرية [22] ، نجد ما يلي :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(r_0)} \sum_G C_G J_l(|k + j|r_0) Y_{lm}^*(k + j) \quad (II.35)$$

J_l : دالة Bessel.

حيث يتم أخذ الأصل في مركز الكرة و r هو نصف قطرها، لذلك يتم تحديد A_{lm} تمامًا بواسطة معاملات الموجات المستوية، ومعلمة الطاقة E_1 هي معاملات متغيرة في طريقة (APW) . ان الدوال الموجية تعمل عمل الموجات المستوية في المنطقة الخالية (région interstitielle) ، وتزداد في منطقة الجسم و تعمل عمل الدوال الشعاعية للطاقة E_1 . و الدوال APWs هي حلول لمعادلة شرودنجر ، حيث تكون

E_1 مساوية لنطاق الطاقة المعروف بواسطة G . وهذا يعني أنه لا يمكن الحصول على نطاقات الطاقة عن طريق اقطار بسيطة ، ولهذا يجب التعامل مع le déterminant séculaire كدالة للطاقة . و منه الدالة $U_l(r)$ التي تظهر في المعادلة (II.33) تعتمد عليه ، ويمكن أن تصبح معدومة على سطح كرة « Muffin-tin MT ، وهذا يؤدي إلى الفصل بين الوظائف الشعاعية والموجات المستوية . لحل هذه المشكلة، تم إجراء العديد من التعديلات على طريقة APW . من بينها ، نذكر عمل d'Anderson [21] ،

وكذلك عمل Abrman و Koelling [23]. يتكون التعديل من تمثيل الدالة الموجية $\varphi(r)$ داخل الكرة بمزيج خطي من الدوال الشعاعية $U_l(r)$ ومشتقاتها $U_l'(r)$ بالنسبة إلى الطاقة

II.2.5.2. الموجات المستوية المعززة الخطية:

في طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة (LAPW : Linearized augmented plane wave)، تكون الدوال الأساسية داخل كرة « Muffin-tin » عبارة عن مزيج خطي من الوظائف الشعاعية $U_{lm}^\alpha(r)Y_{lm}(\hat{r})$ ومشتقاتها بالنسبة إلى الطاقة $\dot{U}_{lm}^\alpha(r)Y_{lm}(\hat{r})$ والدالة $\dot{U}_{lm}^\alpha(r)Y_{lm}(\hat{r})$ كما في طريقة APW (2.2)، لكن الطاقة E_l ثابتة والدوال $U_{lm}^\alpha(r)Y_{lm}(\hat{r})$ يجب أن تكون وفق الشرط التالية:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v^\alpha(r)^2 - E_l \right\} r \dot{U}_{lm}^\alpha(r) = r U_{lm}^\alpha(r) \quad (\text{II.36})$$

يتم إعطاء الدوال الأساسية من خلال:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{N}} = \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \quad (r \in II) \\ \sum_{lm} [A_{lm}^\alpha U_L^\alpha + B_{lm}^\alpha U_L^\alpha] Y_{lm}(\hat{r}) & r \leq r_0 \quad (r \in I) \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

حيث أن B_{lm}^α هي المعاملات المقابلة للدالة u_l ولها نفس طبيعة المعاملات A_{lm}^α . في طريقة LAPW ، يتم استخدام الموجات المستوية في المنطقة الخالية (région interstitielle) . لذلك في منطقة كرات " « Muffin-tin » نستخدم الموجات المستوية المعززة الخطية .

من خلال تلخيص بعض مزايا طريقة LAPW مقارنة بطريقة APW ، نلاحظ أن:

- ✓ في طريقة LAPW ، يتم الحصول على طاقات النطاقات عند النقطة k بقطر واحد . بينما في طريقة APW ، من الضروري حساب الطاقة لكل نطاق.
- ✓ يتم تقليل وقت الحساب ليتم الحصول على الطاقات النطاقات عند نقطة معينة (k) بقطر واحد ، وليس هذا هو الحال مع طريقة APW .
- ✓ أصبح التقارب بشكل أسرع في LAPW مقارنة بطريقة APW .

✓ يتم التخلص من مشكلة الخط المقارب في LAPW عن طريق إدخال مشتق من الدالة فيما يتعلق بالطاقة التي تضمن تفكيك الموجات المستوية ذات الدوال الشعاعية ، مقارنةً بطريقة APW .

6.2.II . طريقة LAPW + LO :

تم تصنيف الحالات الإلكترونية إلى ثلاث فئات : حالات القلب (les états de cœur) وحالات نصف النواة (les états de semicœur) وحالات التكافؤ (les états de valence) . حالات القلب محصورة بالكامل داخل كرة « Muffin-tin » ، وتتميز بحقيقة أنها لا تشارك بشكل مباشر في الروابط الكيميائية مع الذرات الأخرى ويتم التعامل معها على أنها في ذرة حرة ولكنها خاضعة إلى الكمون الخارجي بسبب حالات التكافؤ . تقع حالات التكافؤ خارج مجال "Muffin-tin" وتشارك في الترابط الكيميائي . الحالات شبه النواة (Les états semi-cœur) هي حالات وسيطة بين حالات القلب وحالات التكافؤ ، ولديها طاقة أعلى من تلك الموجودة في حالات القلب ذات العدد الكمي الأساسي الأقل من تلك الخاصة بحالات التكافؤ . يمكننا أن نذكر على سبيل المثال حالات p للنحاس: من بين أحد الخيارات هو التعامل مع حالات الطاقة المنخفضة 3p كحالات أساسية من خلال بناء قاع بما في ذلك حالات 4p في التكافؤ . ومع ذلك، في هذه الحالة، يوجد جزء صغير من الشحنة خارج المجال الذري "Muffin-tin" بقدر ما تكون حالات 3p ذات طاقة عالية جدًا بحيث لا يمكن حصرها في هذا المجال . يتم مواجهة هذه المشكلة على وجه الخصوص عندما لا تسمح مسافات الرابطة الصغيرة بتكبير كرة "Muffin-tin" بشكل كافٍ ، لا سيما عند دراسة المركب كدالة للضغط أو عند إزاحة الذرات عن مواضعها من أجل دراسة اهتزازات الشبكة . الاحتمال الآخر هو النظر في معاملات الحالتين 3p و 4p في منطقة التكافؤ ، لكن القاعدة ستفتقر بعد ذلك إلى المرونة للتعامل مع مثل هذا الموقف . لحل هذه المشكلة اقترح Singh [24] تركيبة خطية من دالتين شعاعيتين المقابلة لاثنتين من الطاقات المختلفة ومشتقات فيما يتعلق بطاقة واحدة من هذه الدوال . وهذا ما يسمى المدارات المحلية des orbitales locales (LOs) .

7.2 .II . طريقة APW + lo :

المشكلة التي تمت مواجهتها في طريقة APW تتعلق بالاعتماد على قاعدة اساس الطاقة . تم التخلص من هذه التبعية في طريقة LAPW + LO ولكن على حساب قاعدة أكبر، بحيث تتميز كل من الطريقتين APW و LAPW+ LO بحد كبير . قام كل من Singh و Nordström , Sjöstedt [25] بإجراء تحسين إضافي من خلال تحقيق قاعدة تجمع بين مزايا طريقة APW ومزايا طريقة LAPW + LO . هذه الطريقة تسمى "APW + lo" وتتوافق مع أساس الطاقة المستقل (كما كانت طريقة (LAPW + LO) ولكنه مع ذلك يتطلب فقط طاقة قطع للموجات المستوية أعلى قليلاً جداً من تلك المطلوبة في إطار طريقة APW . وهي تتكون من استخدام قاعدة APW قياسية ولكن نعتبر ان $u_l(r)$ للطاقة E_l ثابت وذلك للحفاظ على الميزة التي جلبتها الخطية للمشكلة القيم الذاتية نظراً لأنه تم توضيح ذلك سابقاً، لا توفر قاعدة الطاقة الثابتة وصفاً مرضياً للدوال الذاتية ، بل نضيف أيضاً مدارات محلية تجعل من الممكن ضمان مرونة متغيرة على مستوى وظائف القاعدة الشعاعية

3.II. برنامج Wien2k :

تاريخياً ، تم تطوير Wien2k بواسطة *Peter Balha* و *Karlheinz Schwartz* من معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فيينا . (Rich Aut) تم توزيع هذا الرمز لأول مرة في عام 1990 . الإصدارات التالية كانت WIEN93 و WIEN97 و WIEN2K .

التطبيق الناجح لطريقة FP-LAPW هو برنامج Wien ، وهو رمز تم تطويره بواسطة *Blaha* و *Schwartz* و *Luitz* [26] . وقد تم تطبيقه بنجاح إلى التدرج الحقل الكهربائي [27,28] ، وارتفاع درجة الحرارة فائقة التوصيل للأنظمة والمعادن والأسطح المعدنية التحول [29] ، وأكاسيد غير المغناطيسية [30] وحتى الجزيئات [31] .

يتكون Wien2k [26] من برامج مستقلة مختلفة مرتبطة بـ C-SHEL SCRIPT . يظهر استخدام البرامج المختلفة في الشكل I . 4 . البرامج الرئيسية اللازمة للقيام بهذا الحساب متنسقة ذاتيا هي:

✓ *NN* : هو برنامج يعطي المسافات بين أقرب الجيران ، مما يساعد على تحديد نصف القطر الذري للكرة .

✓ *LSTART* : برنامج يولد كثافات ذرية ويحدد كيفية معالجة المدارات المختلفة في حساب بنية النطاق ، مثل الحالات الأساسية مع أو بدون مدارات محلية .

✓ *SYMMETRY* : يولد عمليات تناظر المجموعة الفضائية ، ويحدد مجموعة النقاط للمواقع الذرية الفردية ، ويولد توسع LM لتوافقيات الشبكة ، ويحدد مصفوفات الدوران المحلية .

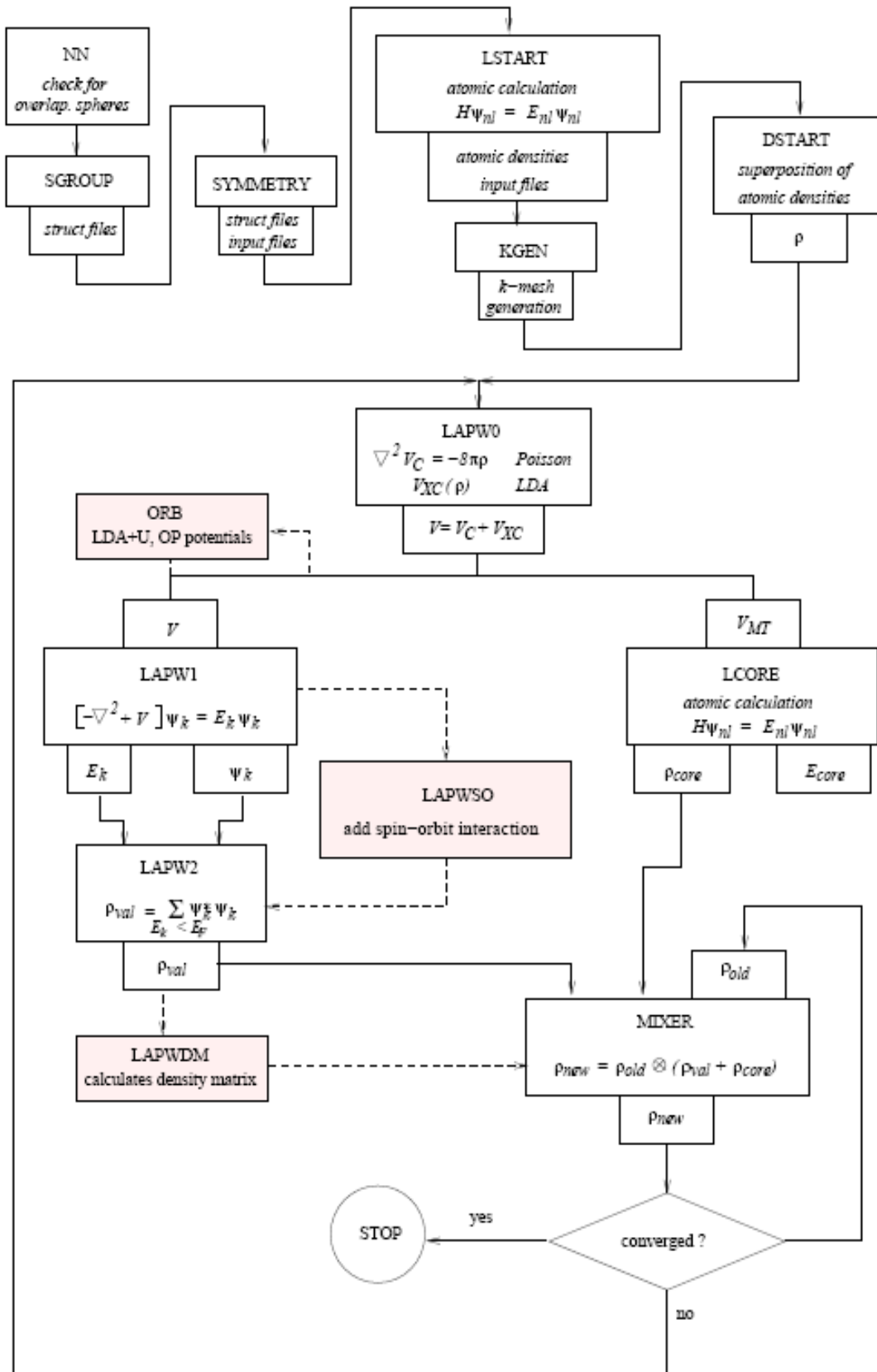
✓ *KGEN* : يولد شبكة k في منطقة Brillouin.

✓ *DSTART* : يولد كثافة بدء لدورة SCF عن طريق تراكب الكثافات الذرية الناتجة في

LSTART.

ثم يتم تهيئة دورة ذاتية متسقة وتكرارها حتى يتم التحقق من معيار التقارب . تتكون هذه الدورة في المراحل التالية

- *LAPW0* : يولد الكمونات من الكثافة .
 - *LAPW1* : احسب نطاقات التكافؤ وقيم الذاتية الاشعة الذاتية .
 - *LAPW2* : احسب كثافة التكافؤ .
 - *LCORE* : لحساب حالات القلب والكثافة .
 - *MIXER* : امزج بين كثافة الإدخال والإخراج .
- وتتضح عمليات حسابية مختلفة في الرسم البياني في الشكل II. 4



الشكل II.4.: هيكل برنامج wien2k [26].

4.II قائمة المراجع :

- [1] N.W. Ashcroft, and N. d. Mermin .solid state Physic Ed. Holt, Rene hart and Winston hiladelphia, (1976).
- [2] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87, 457 (1927).
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [4] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [5] L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [6] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [7] P. Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev **136**, 864 (1964).
- [8] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [10] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145, 561 (1966).
- [11] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett **55**, 1665 (1985).
- [12] J. P. Perdew, Physica B **172**, 1 (1991).
- [13] .P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671(1992).
- [14] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993).
- [15] P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev* **B40**,1997 (1989).
- [16] Becke, A. (2006). "AD Becke and ER Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006)." *J. Chem. Phys.* 124: 221101.
- [17] Tran, F. (2009). "F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009)." *Phys. Rev. Lett.* 102: 226401.
- [18] Blaha, P., et al. (2001). "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.
- [19] Tran F, Blaha P and Schwars K, *J. Phy. Condens. Matter* 19 (2007) 196208
- [20] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [21] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [22] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [23] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [24] D. Singh, *Phys. Rev, B* 43,p 6388 – 6392 (1991).
- [25] E. Sjöstedt, L. Nordström et D. J. Singh, *Solid State Commun*, 114, 15 (2000).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [27] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* **52**, 153 (1989).
- [28] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3545 (1995).
- [29] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990).
- [30] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* **81**, 545 (1996).
- [31] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. lett.* **74**, 1387 (1995).

الفصل الثالث

مناقشة و تحليل النتائج

1.III. مقدمة:

ينقسم هذا الفصل إلى جزئين، بحيث يحتوي الجزء الأول على تحليل و مناقشة النتائج المتحصل عليها للخصائص البلورية و الالكترونية للمركب $SrTiO_3$ قبل عملية التطعيم. أما الجزء الثاني فيتضمن مناقشة و تحليل النتائج المتحصل عليها للخصائص البلورية و الالكترونية و الكهروكيميائية بعد عملية التطعيم للمركب $SrTiO_3$ تطعيمه بذرات La و Ni للحصول على المركبات $Sr_xLa_{1-x}TiO_3$ و $SrNi_xTi_{1-x}O_3$ حيث ($x=0.11$ و $x=0.055$).

2.III. مناقشة و تحليل نتائج المركب $SrTiO_3$ قبل عملية التطعيم:

1.2.III. تفاصيل الحساب:

في هذا العمل، تم إجراء الحسابات باستخدام برنامج Wien2k [1], وهو تنفيذ لطريقة FP-APW + lo (L) ضمن إطار عمل نظرية الكثافة التابعية DFT [2]. وقد ثبت مؤخرًا أنها طريقة ذات دقة عالية لحساب المبادئ الأولى للهيكل الإلكتروني [3-9]. تم إجراء الحسابات الشبه نسبية (بإهمال تأثير مدار الدوران). يتم التعامل مع كمون التبادل والارتباط في إطار تقريب التدرج المعمم (GGA) المحدد بواسطة Perdew و Burke و Ernzerhop [10]. و تقريب بيك وجونسون المعدل (mBJ) [11]

كما يتم تطوير الوظائف الأساسية، وكثافة الإلكترون والجهود في التوافقيات الكروية حول

المواقع الذرية، أي في المجالات الذرية، وفي سلسلة فورييه في المنطقة الخالية.

تم إجراء الحساب بطريقة متسقة ذاتيًا في بنية البيروفسكايت $SrTiO_3$ باستخدام تقريب GGA لكمون التبادل والارتباط.

في الجدول 1.III. نبرز فيه أهم المعاملات المعتمدة في الحساب للمركب $SrTiO_3$

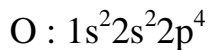
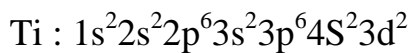
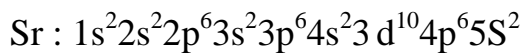
الجدول.1.III.: قيم $R_{mt} * K_{max}$ و K-Points و R_{mt} و Sr ، Ti و O .

عدد النقاط في المنطقة k	$R_{mt} * K_{max}$	نصف القطر الذري	معامل الشبكة	مجموعة الفضاء	المركب
		R_{mt} muffin-tin	a_{exp}	Groupe d'espace	
3500	9	Sr(2.0)	3.905	Pm3m	SrTiO ₃
		Ti(1.7)			
		O(1.5)			

K_{amx} : القيمة القصوى لشعاع الموجة في تطور الموجات المستوية.

R_{mt} : أصغر نصف قطر لمجالات muffin-tin.

التركيبية الإلكترونية لكل عنصر هي:



مع العلم أن تقارب إجمالي الطاقة لكل خلية بلورية يعتمد على عدد النقاط (K -points)

المستخدمة في الحساب، تم أخذ عينات منطقة Brillouin بعناية باستخدام تقنية النقاط الخاصة من قبل

Monkhorst و Pack [13-12].

2.1.III. أختبارات التقارب:

من أجل تحسين قيم المعامل $R_{mt} * K_{max}$ وعدد النقاط k و لضمان تقارب إجمالي الطاقة للنظام بمزيد

من الدقة، قمنا بتثبيت قيمة $R_{mt} * K_{max}$ تساوي 7.5 و تغيير قيم عدد النقاط k (points k) من 500

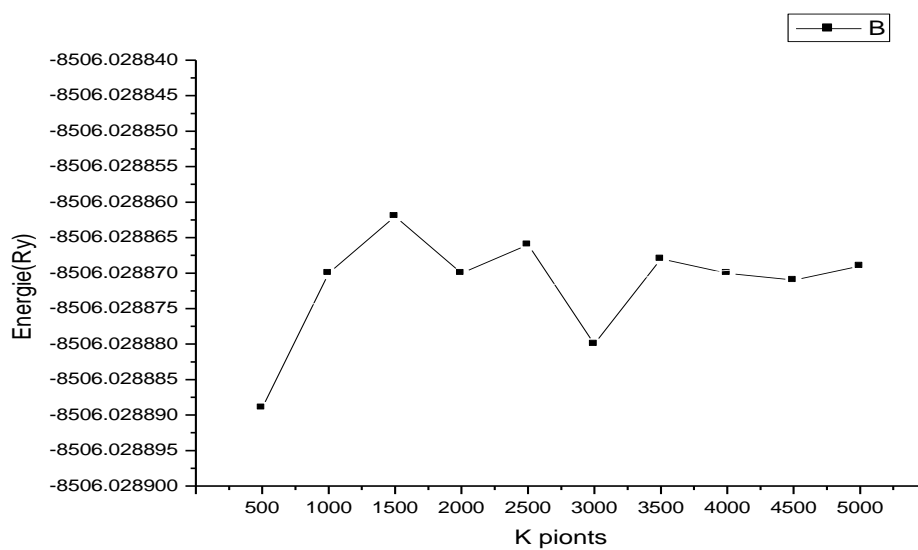
إلى 5000، و حساب الطاقة لكل قيمة من قيم النقاط k ، و ذلك لنتمكن من حساب إجمالي الطاقة و رسم

المنحنى الشكل 1.III الذي يمثل تغير في إجمالي الطاقة كدالة لقيم عدد النقاط k . يوضح لنا هذا المنحنى

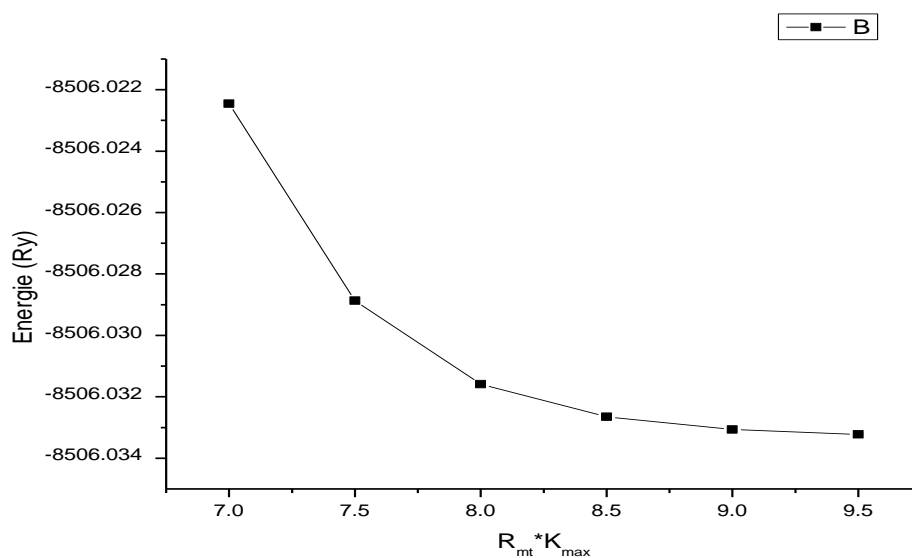
أن إجمالي الطاقة يتقارب في حدود 3500 نقطة في منطقة Brillouin الأولى المقابلة لـ 500 نقطة خاصة في منطقة Brillouin غير القابلة للاختزال لمادة SrTiO3 باستخدام تقريب GGA.

بعد تحديد عدد النقاط k ، ثبتنا هذه الأخيرة في قيمة 3500، قمنا بتغيير $R_{mt} * K_{max}$ من 5 إلى 9.5 في قيمة 0.5 لكل خطوة، بحيث نحسب إجمالي الطاقة لكل قيمة من هذه القيم لنتمكن من رسم الشكل 2.III الذي يمثل تغير في إجمالي الطاقة بدلالة قيم $R_{mt} * K_{max}$. يوضح لنا هذا الشكل أن إجمالي

الطاقة يتقارب في حدود $R_{mt} * K_{max} = 9.0$



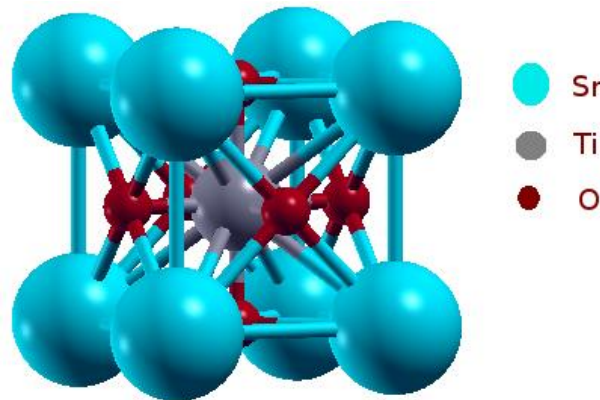
الشكل 1.III. تقارب الطاقة E_0 كدالة للنقاط k بالنسبة للمركب SrTiO3.



الشكل 2.III. تقارب الطاقة E_0 كدالة لـ $R_{MT} * K_{MAX}$ بالنسبة للمركب SrTiO3.

3.1.III. الخصائص البلورية:

يتبلور مركب $SrTiO_3$ في بنية البيروفسكايت حيث مجموعة تناظرها الخاصة $Pm3m$ ، و التي تأخذ مواقعها الذرية كالتالي: ($0,0,0$) لذرة Sr ، ($0.5,0.5,0.5$) لذرة Ti و ($0.5,0,0$)، ($0,0,0.5$)، ($0,0.5,0$) للذرة O و الممثلة في الشكل.3.III.



الشكل.3.III. البنية المكعبة بروفسكايت للمركب $SrTiO_3$.

بداية ، قمنا بحساب إجمالي الطاقة لأحجام مختلفة V لكل مادة ، من أجل تحديد خصائص الحالة الأساسية ، مثل معاملات التوازن التي تمثل حجم التوازن (V_0) لخلية الوحدة ، معلمة الشبكة a ، معامل الانضغاط B_0 ، بالإضافة إلى مشتقها الأول B_0' فيما يتعلق بضغط التوازن ، يتم رسم منحنى إجمالي الطاقة كدالة للحجم و مدى تطابقها مع معادلة مورناغان (Murnaghan) [14]:

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (\text{III.1.})$$

E_0 : طاقة التوازن.

V_0 : حجم التوازن.

B_0 : معامل ضغط التوازن.

B' : مشتق من معامل الضغط فيما يتعلق بالضغط عند التوازن.

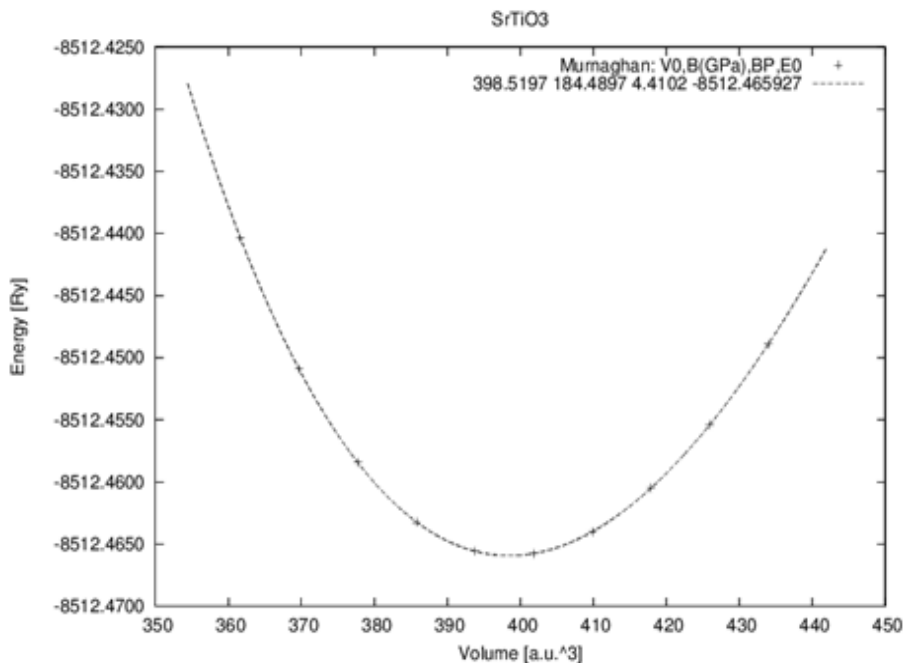
يتم تقييم معامل الضغط عند أدنى مستوى للمنحنى $E(v)$ من خلال العلاقة:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2.})$$

يمثل الشكل.4.III. منحني إجمالي الطاقة كدالة للحجم وتعديلها بالنسبة لمعادلة مورناغان للحالة (1.III). للمركب $SrTiO_3$. يتم إعطاء القيم البلورية عند التوازن ، وهي معلمة الشبكة (a)، ومعامل الانضغاط (B) ومشتقاته (B') المحسوبة باستخدام تقريب GGA في الجدول.2.III. مع البيانات التجريبية والنظرية المتاحة للمقارنة. نلاحظ أن معاملات الشبكة التي تم الحصول عليها من خلال حساباتنا عند التوازن اقل بقليل مقارنة بالبيانات التجريبية، وهذا يرجع إلى حقيقة أن تقريب GGA يباليغ في تقدير القوى الذرية، وبالتالي يقلل من معاملات الشبكات.

الجدول.2. III. : معلمة الشبكة a_0 ، معامل الضغط B_0 و مشتقتها B'_0 .

المركب	المرجع	الطريقة المعتمدة	التقريب المعتمد	معامل الشبكة (A)	B_0 (GPa)	B'
$SrTiO_3$	نتائجنا	FP-LAPW	GGA-08	3.900	184.48	4.41
	[15]	تجريبي	تجريبي	3.905	/	/
	[16]	FP-LAPW	GGA-96	3.905	184	/
	[17]			3.87	194	/



الشكل.4. III. تغير الطاقة بالنسبة للحجم للمركب $SrTiO_3$.

في الشكل III. 4. نلاحظ أن طول معلمات الشبكة للمركب SrTiO_3 يقل بنسبة 1 % مقارنة بالنتائج التجريبية، لأن تقريب GGA يقلل من قيمة المعلمة الشبكية. لكن نلاحظ وجود الفروق من 2.3% إلى -0.03% عند مقارنتها بالحسابات النظرية المتاحة و هذا لأنهم استخدموا طرق حساب أخرى؛ على سبيل المثال بالنسبة لبين رقية و مساعدية [16] استخدموا طريقة الاحتمالية الزائفة FP-LAPW. كما نلاحظ ان معامل الانضغاط لـ SrTiO_3 يساوي 184.489 GPa وهذا قريب من النتائج النظرية [16].

III.4.1. الخصائص الإلكترونية:

تكمُن أهمية الخصائص الإلكترونية للمادة في أنها تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة التي تدخل في تكوين هذه المادة، وبالتالي الظواهر المختلفة التي تلعب دوراً في ذلك و تعرف هذه الخصائص الفيزيائية على أنها خصائص للمادة. حيث تشمل هذه الخصائص عصابات الطاقة، وكثافة الحالة، وكثافة شحنة الإلكترون.

تم حساب عصابات الطاقة (Structure de bande)، وكثافة حالة الإلكترون (DOS)، وكثافة الشحنة الإلكترونية لـ SrTiO_3 ، في الحالة الأساسية باستخدام تقريب Becke و Johnson المعدلة mBJ-GGA.

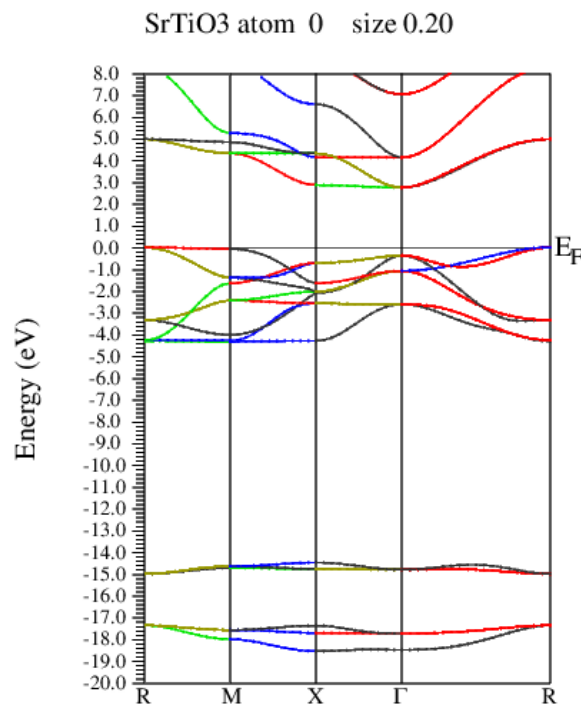
III.1.3.1. بنية عصابات الطاقة:

تعطي عصابات الطاقة الممكنة للإلكترون كدالة لشعاع الموجة. لذلك يتم تمثيل هذه العصابات في مساحة متبادلة، ومن أجل التبسيط، تتم معالجة الاتجاهات فقط بين نقاط التناظر العالي في منطقة Brillouin الأولى. بالنسبة لأشباه الموصلات، يتميز الطيف بوجود ثلاثة نطاقات: نطاق التكافؤ، النطاق الممنوع أو الفجوة و نطاق التوصيل، من أدنى طاقة إلى الطاقات الأعلى، على التوالي. و اعتماداً على قيمة طاقة الفجوة، من الممكن التمييز بين عازل وأشباه موصلات وشبه معدني ونصف معدني وموصل.

أخذنا مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب SrTiO_3 في المجال (-20 إلى + 8) فولت

الشكل.5.III. اختيار الجزء العلوي من شريط التكافؤ كأصل لمقياس الطاقة.

في الشكل.5.III. نلاحظ وجود ثلاثة مجالات لعصابات الطاقة تفصل بينها فجوات بالنسبة للمركب SrTiO_3 , حيث أن المجال الأول يعود إلى منطقة القلب (l'état de core). ثم المجال الثاني يعود إلى نطاق التكافؤ الذي ينتهي بمستوى فارمي أما المجال الأخير يعود إلى نطاق التوصيل. يظهر لنا جليا وجود فجوة نطاق للمركب SrTiO_3 (يتم تعريف فجوة الطاقة على أنها الفرق بين الحد الأقصى لنطاق التكافؤ والحد الأدنى لنطاق التوصيل), حيث يقع الحد الأقصى لنطاق التكافؤ (VBM) عند نقطة التماثل M. يقع الحد الأدنى لنطاق التوصيل (CBM) عند نقطة التناظر Γ . وبالتالي، فإن SrTiO_3 له فجوة نطاق غير مباشرة ($M_V \rightarrow \Gamma_C$) تقدر قيمتها بـ 2.879 eV. تتوافق النتيجة التي حصلنا عليها مع تلك التي تم العثور عليها تجريبياً بواسطة K. van Benthem وآخرون [17]. وهناك باحثون استخدموا تقريب LDA (Ev 1.9) [19-18] ، أو GGA 1.81 eV [20] و 1.83 eV [21]. ووفقاً لحساب قيمة فجوة النطاق فأننا نستنتج أن مركب SrTiO_3 هو من أشباه موصلات.

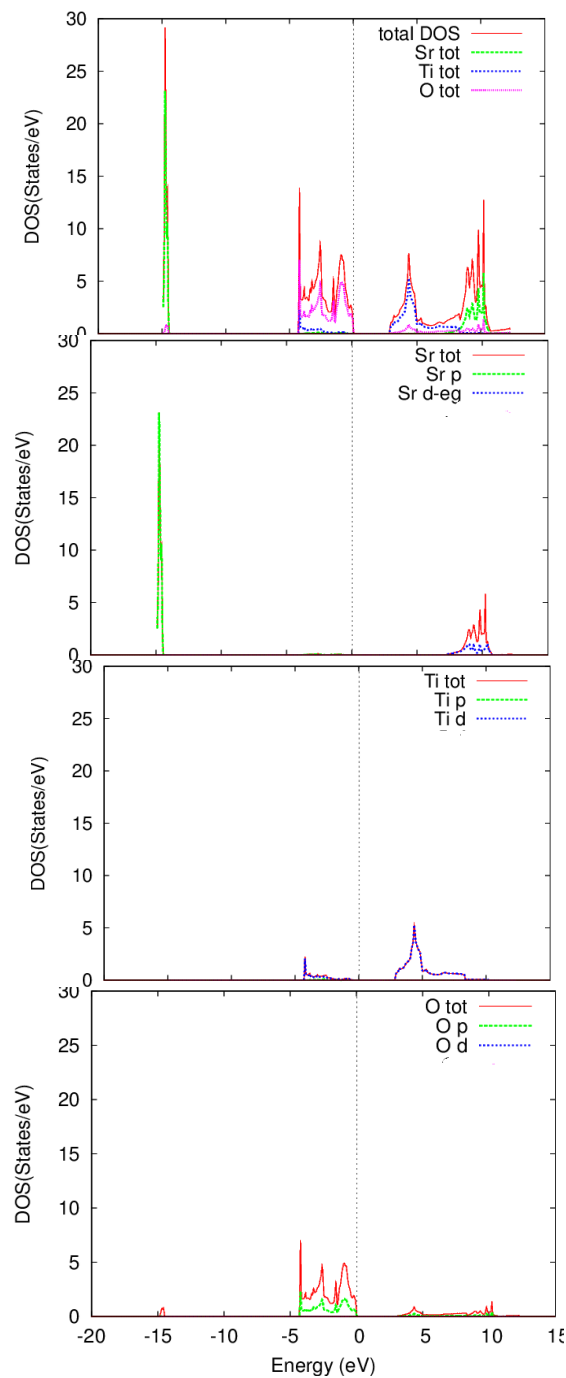


الشكل.5.III. مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب SrTiO_3 .

2.3.1.III. كثافة الحالات (DOS):

كثافة الحالات (DOS) هي قيمة فيزيائية مهمة لفهم الحالات الإلكترونية في مادة ما وتأثيرها على خصائصها الفيزيائية. يتم تحديد معظم خصائص النقل الإلكتروني بناءً على معرفة كثافة الحالات. كما أنه يجعل من الممكن معرفة طبيعة الروابط الكيميائية في مادة ما (حساب نسبة الاشتغال لكل حالة إلكترونية) وبالتالي نقل الشحنة بين المدارات والذرات.

إن إجمالي الكثافات المتوقعة للحالات (DOS) يكون في مجال eV (-20 و 15) كما هو موضح في الشكل 6.III. ، يُؤخذ مستوى فرمي كأصل للطاقات. يتيح تحليل منحنيات كثافة الحالات الجزئية للمادة معرفة الحالات الإلكترونية التي تساهم في القمم والنطاقات الفرعية المختلفة للكثافة الإجمالية لحالات المادة المذكورة. في الشكل 6.III. يظهر أن هناك ثلاث مناطق متميزة تفصل بينها فجوات للمركب $SrTiO_3$ حيث تقع المنطقة الأولى عند $[-14.40eV, eV 14.89]$ تقريبًا ، وتتكون هذه المنطقة بالكامل من حالات $4p$ من الكاتيونات Sr . ويتكون النطاق الثاني بين $[0 eV, eV 4.33]$ من حالات $2p$ لأنيونات O . المنطقة الأخيرة $[eV 2.879, 12.31eV]$ ، عبارة عن نطاق توصيل يتكون أساسًا من حالات $4d$ من الكاتيون Sr وحالات $3d$ لكاتيون Ti . نتائجا تتفق مع حسابات بنثيم وآخرون. [17].

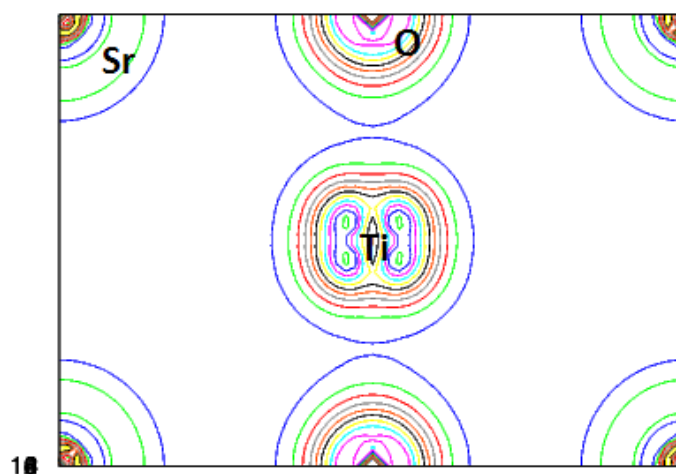


الشكل.6.III. مخطط توزيع كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية للمركب SrTiO_3 .

3.3.1.III. كثافة الإلكترونات للشحنات :

إن حساب كثافة الشحنة الإلكترونية التي يتم تقديمها بشكل عام في مستوى أو في اتجاه، يبين لنا طريقة نقل الشحنات وبالتالي طبيعة الروابط بين الذرات. لتصور طبيعة ومميزات روابط الناتجة بين

الذرات في المركب $SrTiO_3$ حسبنا كثافة شحنة التكافؤ في شكل محيط متساوي الطاقات يقع في المستوى (111)، والممثل في الشكل.7.III. تحتوي ذرات Sr و Ti على عدد أكبر من الإلكترونات الأساسية وبالتالي كثافة شحنة أعلى بالقرب من موقع النواة. بينما ذرات الأكسجين تكون أكثر اتساعاً مع وجود عدد كبير من إلكترونات التكافؤ. في مركب $SrTiO_3$ ، تتراكم كثافة الشحنة بالقرب من ذرة Sr، مما يشير إلى وجود رابطة أيونية (Sr-O) و (Ti-O). علاوة على ذلك، يظهر إن Ti و O يشتركان مع بعض في كثافة الشحنة، مما يدعم تطوير رابط تساهمي بينهما.



الشكل.7.III. كثافة الشحنات للمركب $SrTiO_3$.

2.III مناقشة و تحليل نتائج المركب $SrTiO_3$ بعد عملية التطعيم:

1.2.III تفاصيل الحساب:

في هذا الجزء سوف نقوم بدراسة الخصائص البلورية و الالكترونية للمركب $SrTiO_3$ بعد تطعيمه بذرات La و Ni للحصول على المركبات $Sr_xLa_{1-x}TiO_3$ و $SrNi_xTi_{1-x}O_3$ حيث $x=0.055$ و $x=0.11$.

تم إجراء الحسابات الشبه نسبية (بإهمال تأثير مدار الدوران). يتم التعامل مع كمون التبادل والارتباط في إطار تقريب التدرج المعمم (GGA) المحدد بواسطة Perdew و Burke و Ernzerhop [10]. تقريب بيك وجونسون المعدل (mBJ) [11] يتم تطوير الوظائف الأساسية ، وكثافة الإلكترون والجهود في التوافقيات الكروية حول المواقع الذرية ، أي في المجالات الذرية ، وفي سلسلة فورييه في المنطقة الخلاقية.

تم إجراء الحساب بطريقة متسقة ذاتيًا في بنية البيروفسكايت باستخدام تقريب GGA لكمون التبادل والارتباط. اعتمدنا في جميع حساباتنا الخصائص البلورية و الالكترونية للمركبات $Sr_xLa_{1-x}TiO_3$ و $SrNi_xTi_{1-x}O_3$ حيث ($x=0.11$ و $x=0.055$) على النتائج المتحصل عليها في دراسة الخصائص الخاصة بالمركب $SrTiO_3$ النقي و التي نبرزها في الجدول . III 3. نبرز فيه أهم المعاملات المعتمدة في الحساب للمركبات $Sr_xLa_{1-x}TiO_3$ و $SrNi_xTi_{1-x}O_3$ حيث ($x=0.055$ و $x=0.11$).

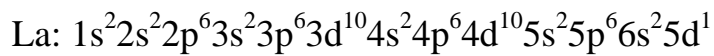
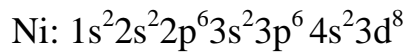
الجدول III.3: قيم K_{max} * R_{mt} و K-Points و R_{mt} لـ Sr و Ti و La و Ni و O.

عدد النقاط في المنطقة k	$R_{mt} * K_{max}$	نصف القطر الذري	معامل الشبكة	مجموعة الفضاء	المركب
		R_{mt} muffin-tin	a_{exp}	Groupe d'espace	
3500	9	Sr(2.0)	7.788	خلية فائقة	$SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$
		Ti(1.7)	7.788	super-cellule	$SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$
		O(1.5)	7.788	cubique	$Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$
		La(2.3)	7.788		$Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$
		Ni(1.8)			

K_{max} : القيمة القصوى لشعاع الموجة في تطور الموجات المستوية.

R_{mt} : أصغر نصف قطر لمجالات muffin-tin.

التركيبية الإلكترونية لكل عنصر هي:



2.2.III. الخصائص البلورية:

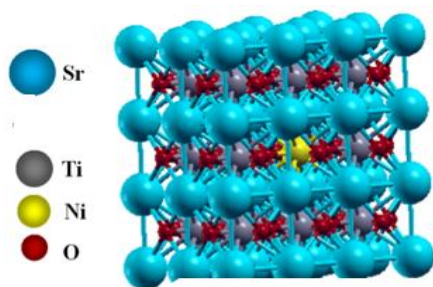
لدراسة الخصائص البلورية للمركبين $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ و $\text{SrNi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ حيث $x=0.055$ و

$x=0.11$ استخدمنا خلية فائقة $3 \times 3 \times 2$ مكونة من 90 ذرة حيث استبدلنا ذرة واحدة من Sr ب La

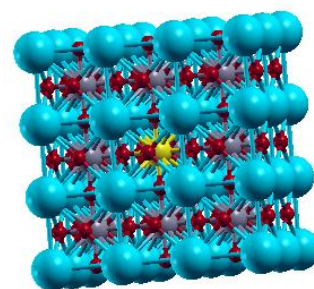
و ذرتين من Sr بذرتين من La من أجل للحصول على المركب $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ حيث $x=0.055$ و

$x=0.11$ و ذرة واحدة من Ti بذرة Ni واثنين من ذرتين Ti بذرتين من Ni ثم ذرة من أجل للحصول

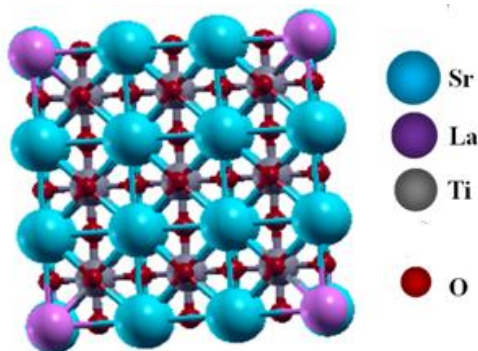
على المركب $\text{SrNi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ حيث $x=0.055$ و $x=0.11$.



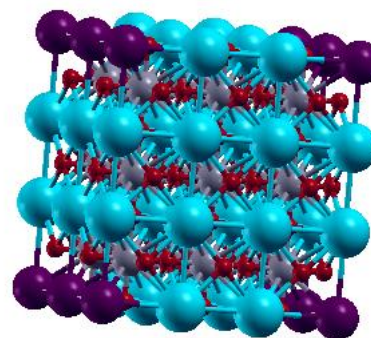
$\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$



$\text{SrNi}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}\text{O}_3$



$\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$



$\text{Sr}_{0.89}\text{La}_{0.11}\text{TiO}_3$

الشكل 8.III. البنية المركبات $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ و $\text{SrNi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ حيث $x=0.055$ و $x=0.11$ في حالة الخلية الفائقة.

بداية ، قمنا بحساب إجمالي الطاقة لأحجام مختلفة V لكل مادة ، من أجل تحديد خصائص الحالة الأساسية ، مثل معاملات التوازن التي تمثل حجم التوازن (V_0) لخلية الوحدة ، معلمة الشبكة a ، معامل الانضغاط B_0 ، بالإضافة إلى مشتقها الأول B_0' فيما يتعلق بضغط التوازن (اعتمدنا في حساباتنا على

تقريب (GGA) و الملخصة في الجدول III. 4.

الجدول III. 4: معلمة الشبكة a_0 ، معامل الضغط B_0 و مشتقها B_0' .

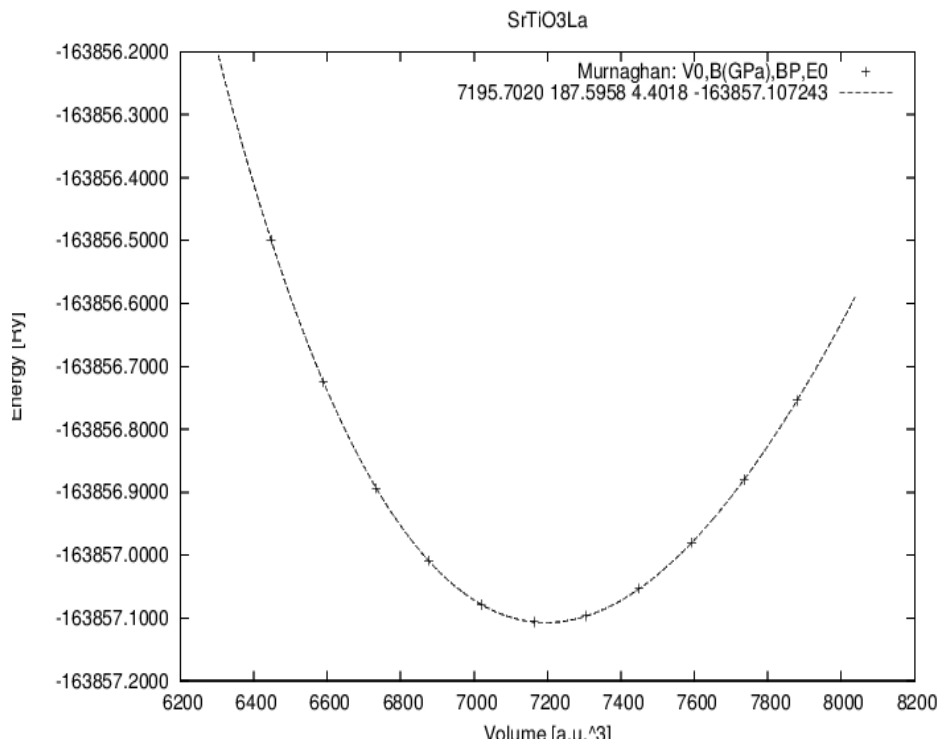
المركب	المرجع	الطريقة المعتمدة	التقريب المعتمد	معامل الشبكة (A)	B_0 (GPa)	B'
$Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$	نتائجنا	FP-LAPW	GGA-08	3.904	187.59	4.40
$Sr_{0.875}La_{0.125}TiO_3$	[22]	تجريبي	تجريبي	3.908	/	/
$Sr_{0.875}La_{0.125}TiO_3$	[23]	FP-LAPW	GGA	3.929	/	/
$Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$	نتائجنا	FP-LAPW	GGA-08	3.905	188.55	4.50
$SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$	نتائجنا	FP-LAPW	GGA-08	3.871	203.25	4.34
$SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$	نتائجنا	FP-LAPW	GGA-08	3.865	206.53	4.79
$SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O_3$	[24]	FP-LAPW	GGA-08	3.877	183.62	4.44

الشكلان (الشكل III. 9 ، الشكل III. 10). يمثلان دالة تغير الطاقة E_0 بدلالة الحجم V_0

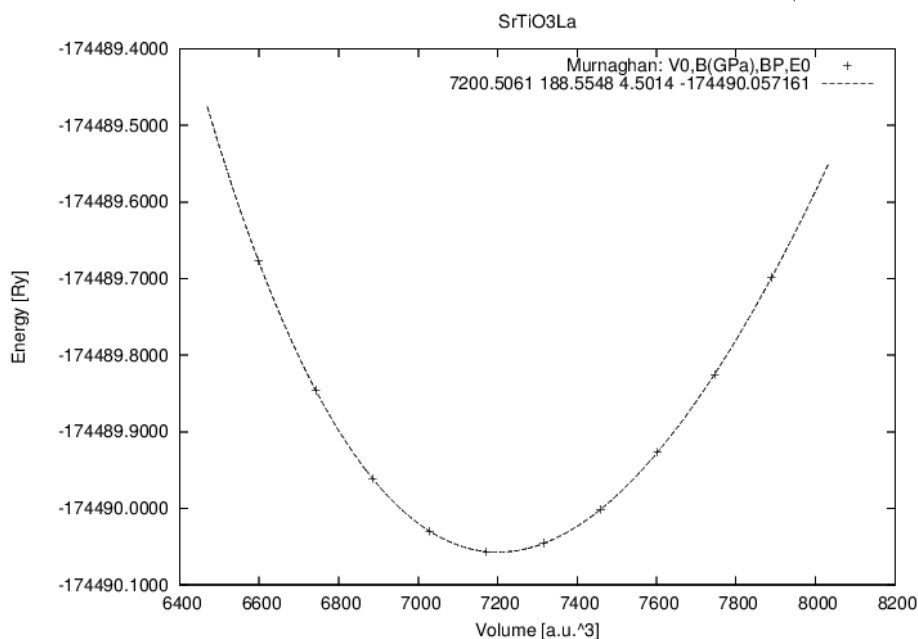
للمركب $SrTiO_3$ بعد تطعيمه بذرات La ($Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$ و $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$) حيث نلاحظ

أن معاملات الشبكة تزيد بحوالي ($\text{Å}0.004$ و $\text{Å}0.005$) و زيادة طفيفة في معامل الانضغاط ، وهذا

يرجع إلى حقيقة أن حجم ذرة السترونتيوم Sr أقل من حجم ذرة اللانثانوم La.



الشكل. III. 9. تغير الطاقة بالنسبة للحجم للمركب $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$.



الشكل. III. 10. تغير الطاقة بالنسبة للحجم للمركب $\text{Sr}_{0.89}\text{La}_{0.11}\text{TiO}_3$.

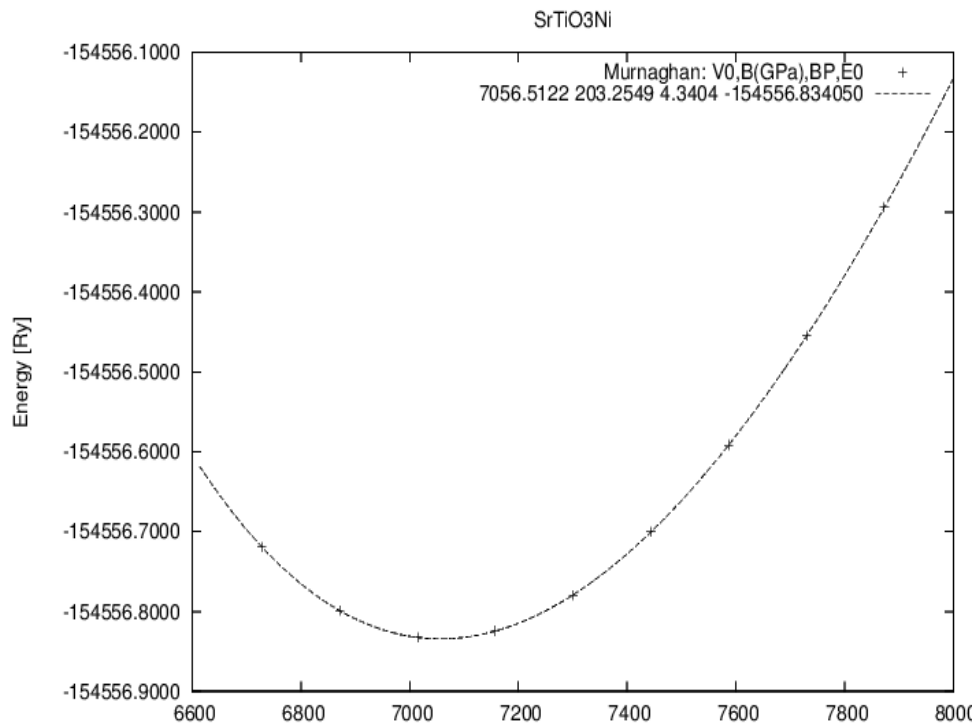
أما الشكلين (الشكل. III. 11. الشكل. III. 12.) اللذان يمثلان دالة تغير الطاقة E_0 بدلالة الحجم

V_0 للمركب SrTiO_3 بعد تطعيمه بذرات Ni ($\text{SrNi}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}\text{O}_3$ و $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$) ،

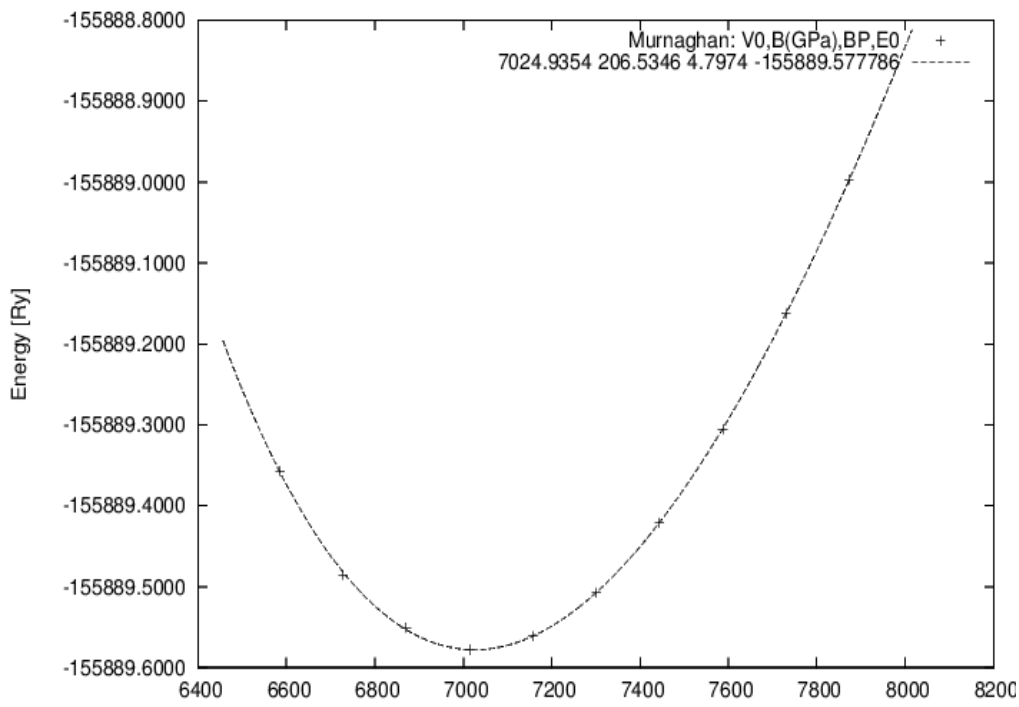
نلاحظ ان معاملات الشبكة تقل بحوالي (0.033 \AA و 0.039 \AA) ، كما نلاحظ زيادة في قيمة معامل

الانضغاط بزيادة تركيز التطعيم هذا لأن حجم ذرات النيكل Ni أكبر من حجم ذرات التيتانيوم Ti و له

أيضًا عدد أكبر من الإلكترونات التي تشارك بقوة في تكوين روابط أقوى مع الجيران القريبين مما يؤثر على طول معلمات الشبكة، وقيمة معامل الانضغاط مما يدل على زيادة مرونة المركب SrTiO_3 بعد عملية التطعيم بذرات Ni.



الشكل. 11.III. تغيير الطاقة بالنسبة للحجم للمركب $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$.



الشكل. 12.III. تغيير الطاقة بالنسبة للحجم للمركب $\text{SrNi}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}\text{O}_3$.

3.2.III. الخصائص الإلكترونية:

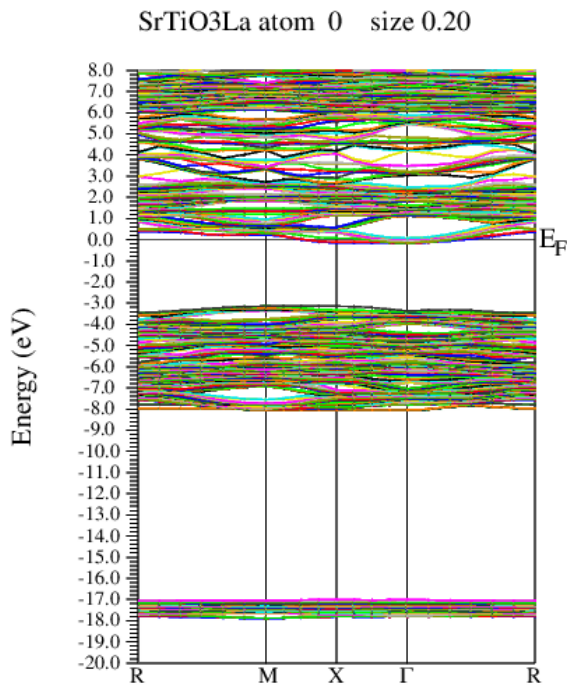
في دراسة الخصائص الإلكترونية للمركب $SrTiO_3$ بعد تطعيمه بذرات La ($Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$ و $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$) و بذرات Ni ($SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ و $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$) استخدامنا تقريبي Becke و Johnson المعدلة mBJ-GGA وذلك لحساب بنية الطاقة (Structure de bande)، وكثافة حالة الإلكترون (DOS)، وكثافة الشحنة الإلكترونية

1.3.2.III. بنية عصابات الطاقة:

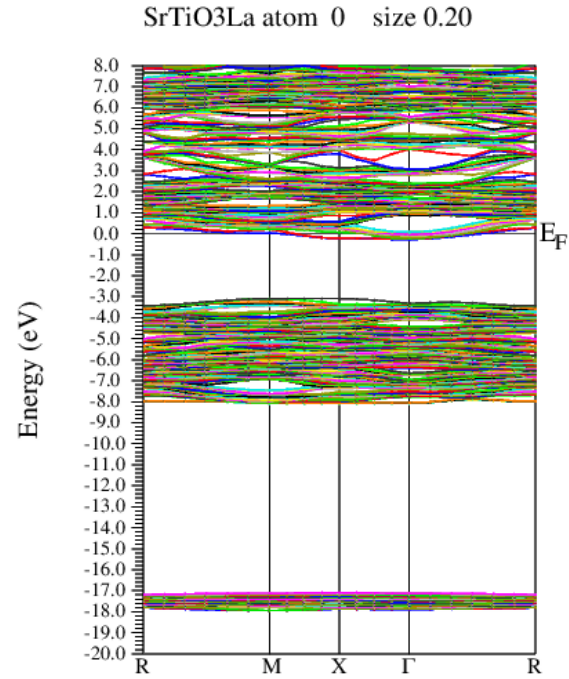
أخذنا مخطط بنية عصابات الطاقة للمركبات $Sr_xLa_{1-x}TiO_3$ و $SrNi_xTi_{1-x}O_3$ حيث ($x=0.11$ و $x=0.055$) في المجال (-20 إلى +8) eV (الشكل. 13.III، الشكل. 14.III، الشكل. 15.III و الشكل. 16.III). يتم اختيار الجزء العلوي من شريط التكافؤ كأصل لمقياس الطاقة.

يمثل (الشكل. 13.III، الشكل. 14.III) بنية عصابات الطاقة

للمركبين $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$ و $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$ الناتجين من تطعيم المركب $SrTiO_3$ بذرات La نلاحظ ارتفاع مستوى فيرمي في منطقة نطاق التوصيل واتساع فجوة النطاق بحوالي 0.045 و 0.106 على الترتيب، كما وجدنا إن لديهم فجوة نطاق مباشرة ($\Gamma \rightarrow \Gamma = 2.924$ eV) و ($\Gamma \rightarrow \Gamma = 2.986$ eV) على التوالي.. هذا راجع إلى حجم ذرة La وعدد الإلكترونات فيها أكبر من عدد الإلكترونات في Sr، مما يدل على إن تطعيم المركب $SrTiO_3$ بذرات La يؤدي إلى تشكيل أشباه موصلات من النوع n،



الشكل. III.14. مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب



الشكل. III.13. مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب



الشكلان (الشكل. III.15، الشكل. III.16.) يمثلان بنية عصابات الطاقة للمركب $SrTiO_3$

بعد تطعيمه بذرات النيكل (Ni) ($SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ و $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$), نلاحظ في الشكل (الشكل.

III.15.) الذي يمثل بنية عصابات الطاقة للمركب $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ تحول نطاق التوصيل نحو

مستوى Fermi، مما تسبب في انخفاض فجوة النطاق الغير مباشرة ($\Gamma \rightarrow M=1.337\text{eV}$) اما الشكل

(الشكل. III.16.) الذي يمثل بنية عصابات الطاقة للمركب $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$ نلاحظ تقلص فجوة

النطاق بحوالي 2.616 eV (وهو الجزء المشار اليها بالسهم في الشكل. III.16.) و المقدرة بحوالي

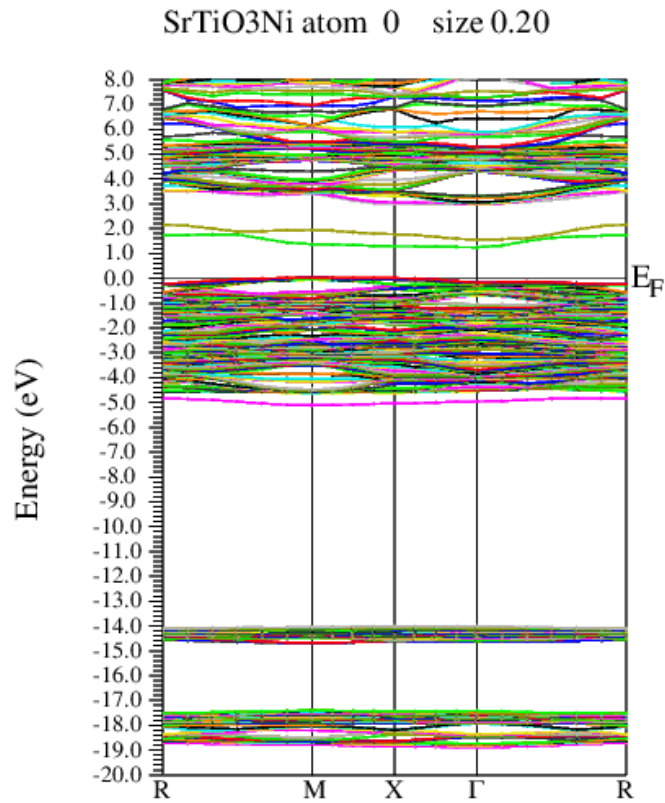
($\Gamma \rightarrow M=0.263\text{eV}$). و هذه النتائج تتوفق مع النتائج التي تحصل عليه كل من (Fei Li^a, Kai Yu^b,

(Lan-Lan Lou^a, Zhiqian Su^a) [25]. لقد لاحظنا أن فجوة النطاق تتناقص مع زيادة تركيز التطعيم

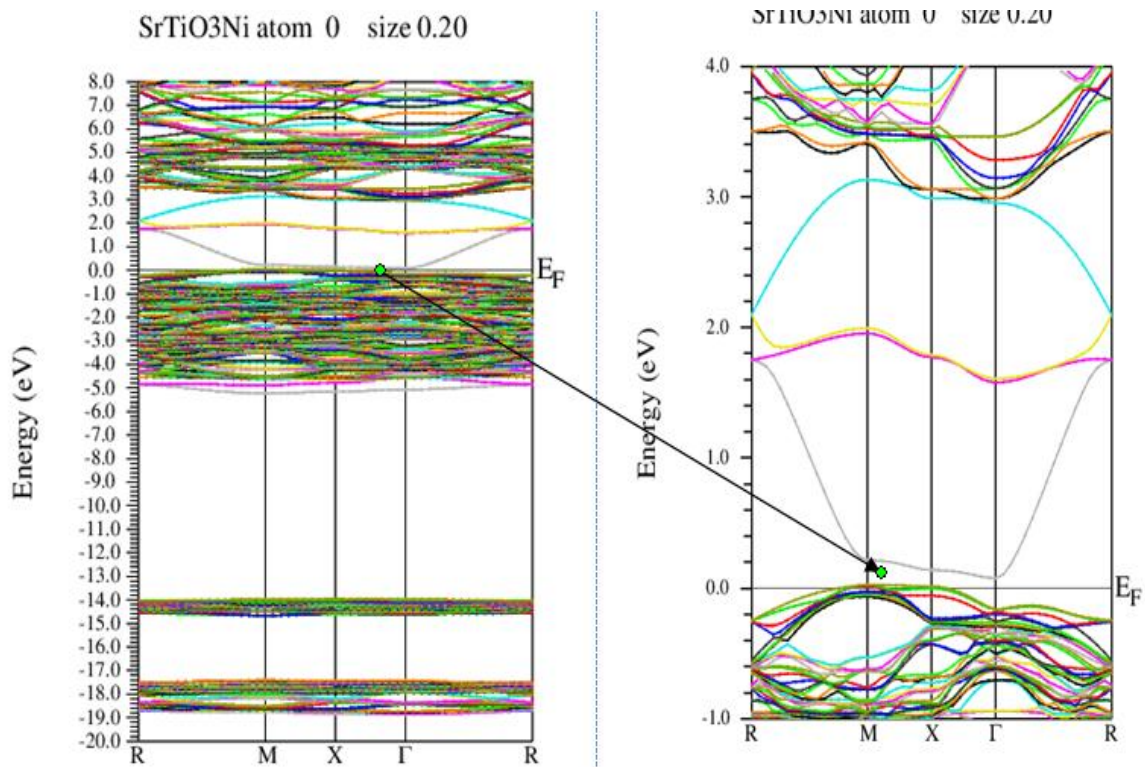
ب Ni هذا لأن عدد الإلكترونات في ذرة Ni أكبر من عدد الإلكترونات في ذرة Ti . و منه نستنتج ان

تطعيم $SrTiO_3$ ب Ni يقلص من فجوة النطاق مما يجعله خيارًا جذابًا للاستخدام الإلكترونيات الضوئية

و ممتصًا ممتازًا في مجال النطاق المرئي.



الشكل. III.15. مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$.



الشكل. III.16. مخطط بنية عصابات الطاقة للمركب $\text{SrNi}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}\text{O}_3$.

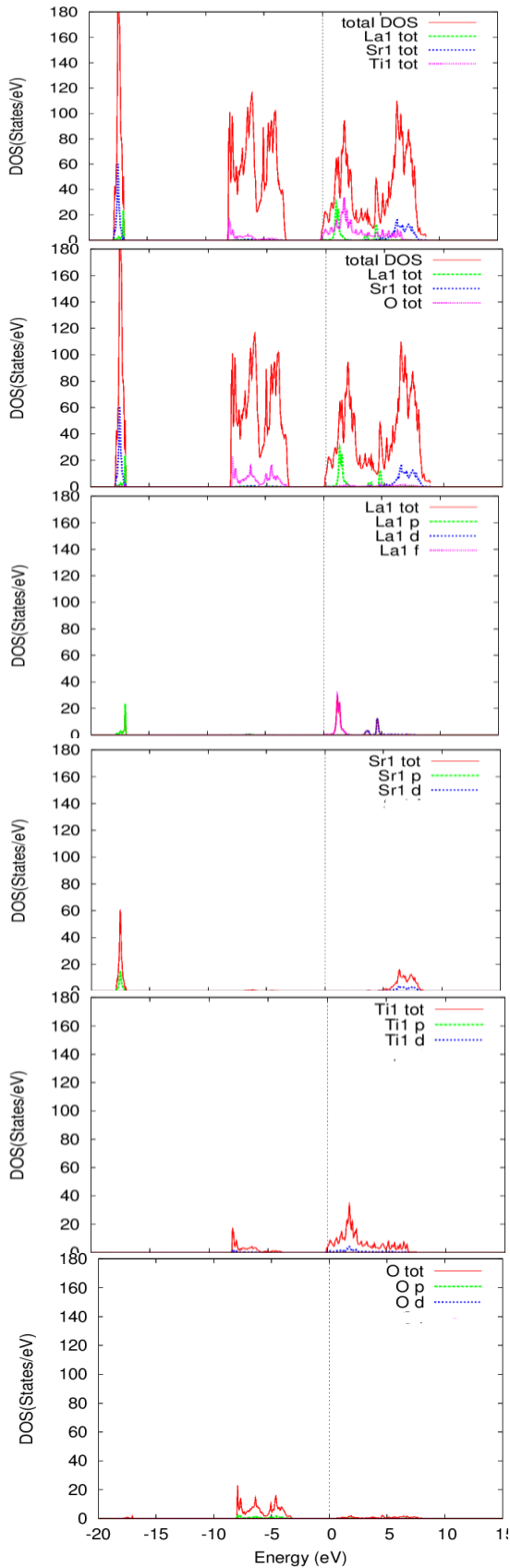
2.3.2.III. كثافة الحالات (DOS):

إن إجمالي الكثافات المتوقعة للحالات (DOS) يكون في مجال eV (- 20 و 15) كما هو موضح في الأشكال (الشكل.III.17، الشكل.III.18، الشكل.III.19، والشكل.III.20)، يُؤخذ مستوى فرمي كأصل الطاقات. يتيح تحليل منحنيات كثافة الحالات الجزئية للمادة معرفة الحالات الإلكترونية التي تساهم في القمم والنطاقات الفرعية المختلفة للكثافة الإجمالية لحالات المادة المذكورة. يظهر أن هناك ثلاث مناطق متميزة تفصل بينها فجوات و انتقال مستوى فرمي إلى نطاق التوصيل للمركبين $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$ و $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$. و يظهر أن هناك أربع مناطق متميزة تفصل بينها فجوات للمركبين $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ و $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$.

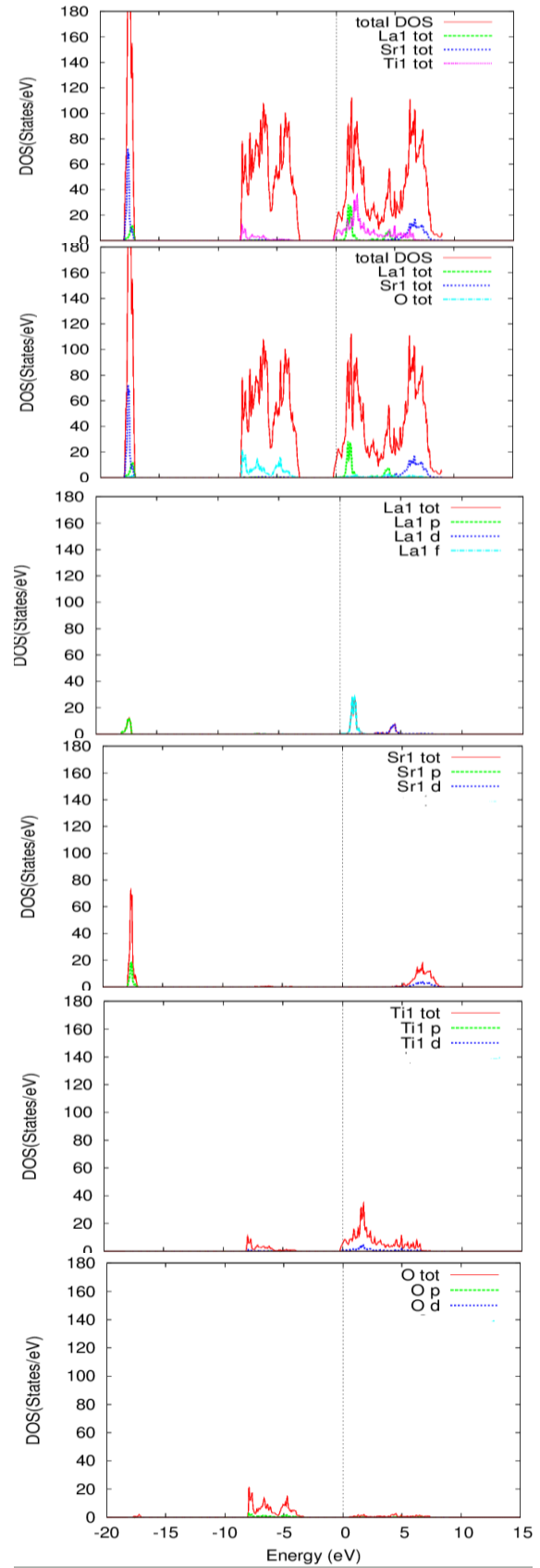
بالنسبة للمركب $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$ (الشكل.III.17) تقع المنطقة الأولى تقريباً في [-16.94eV، eV17.95]، وتتكون هذه المنطقة بالكامل من حالات 4p من الكاتيونات Sr و 4p من الكاتيونات La. النطاق الثاني بين [-8.10 eV، eV -3.09]، يتكون من حالات 2p لأيونات O. أما المنطقة الأخيرة [-0.17 eV، eV 8.87] نلاحظ انتقال مستوى فرمي ال نطاق التوصيل، و تتكون أساساً من حالات 4f و 5d من الكاتيون La حالات 4d من الكاتيون Sr، 3d من الكاتيون Ti.

أما بالنسبة للمركب $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$ (الشكل.III.18) فتقع المنطقة الأولى تقريباً في [-17.02eV، eV18.002]، وتتكون هذه المنطقة بالكامل من حالات 4p من الكاتيونات Sr من حالات 4f و 5d الكاتيونات La. النطاق الثاني بين [-8.125 eV، eV -3.27]، يتكون من حالات 2p لأيونات O. المنطقة الأخيرة [-0.28 eV، eV 8.96] نلاحظ انتقال مستوى فرمي ال نطاق التوصيل، و تتكون أساساً من حالات 4d من الكاتيون Sr، 4f و 5d من الكاتيون La والحالات 3d للكاتيون Ti.

عند تطعيم المركب $SrTiO_3$ بذرات La نلاحظ زيادة قيمة فجوة النطاق بزيادة تركيز التطعيم حيث يظهر انتقال مستوى فرمي إلى نطاق التوصيل و اتساع في فجوة النطاق و هذا راجع إلي نصف القطر الذري لذرات La و التوزيع الإلكتروني للعنصر La



الشكل III. 18: مخطط توزيع كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية للمركب $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$.



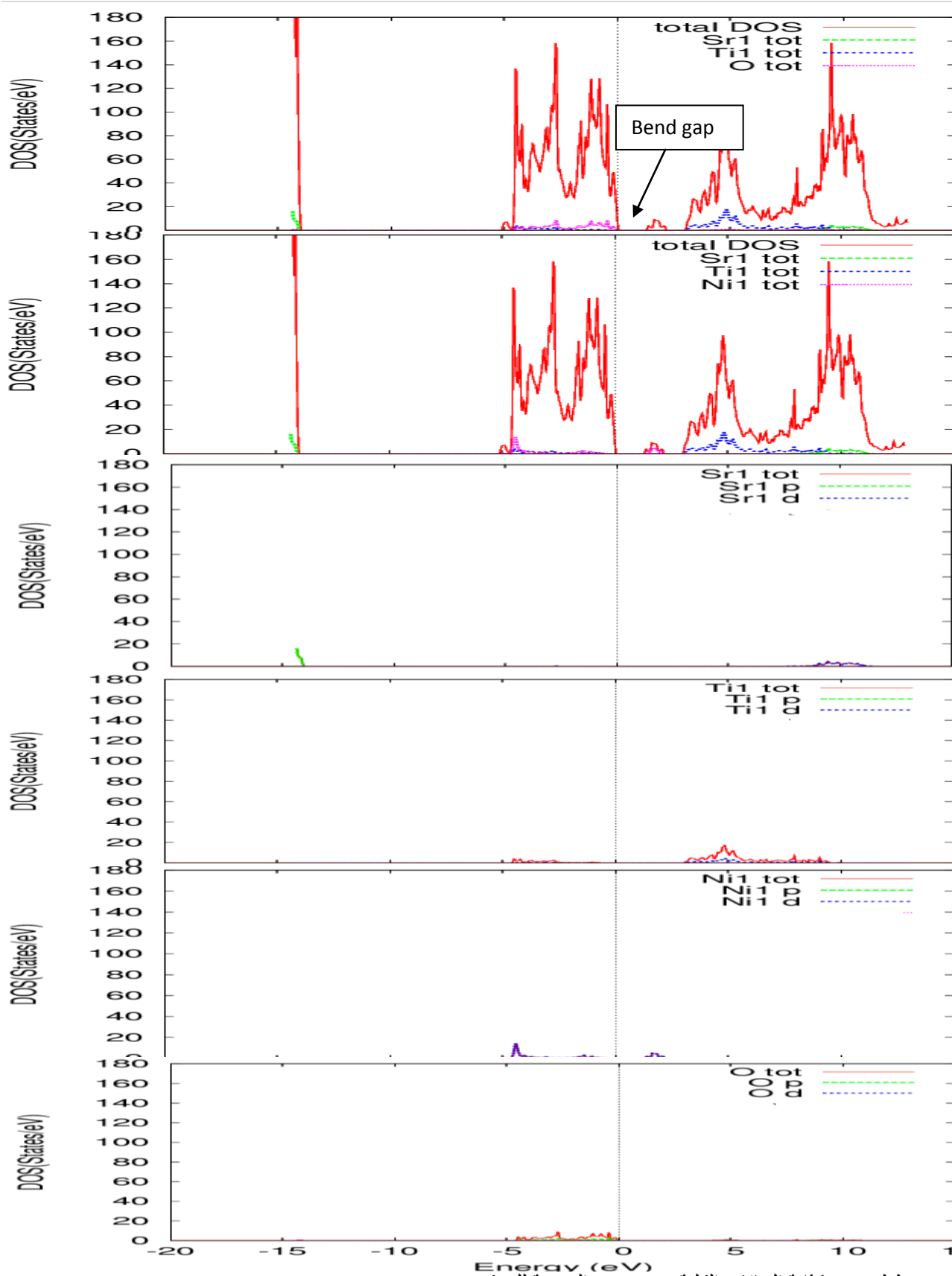
الشكل III. 17: مخطط توزيع كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية للمركب $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$.

بالنسبة لـ $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ (الشكل. III. 19.) تقع المنطقة الأولى تقريباً في [-13.96eV، eV14.37] ، وتتكون هذه المنطقة بالكامل من حالات 4p من كاتيونات Sr. المنطقة الثانية بين [-5.14eV، 0eV] هي تهيمن عليها حالات 2p للأيونات O و 3d من كاتيونات Ti و 3d من كاتيونات Ni. النطاق الثالث بين [-1.33eV، 2.21eV] ، يتكون من الحالات 3d كاتيونات Ni . اما المنطقة الأخيرة [2.99 eV، 12.81 eV] ، هي نطاق توصيل يتكون أساساً من حالات 4d من الموجة Sr وحالات 3d لكاتيون Ti.

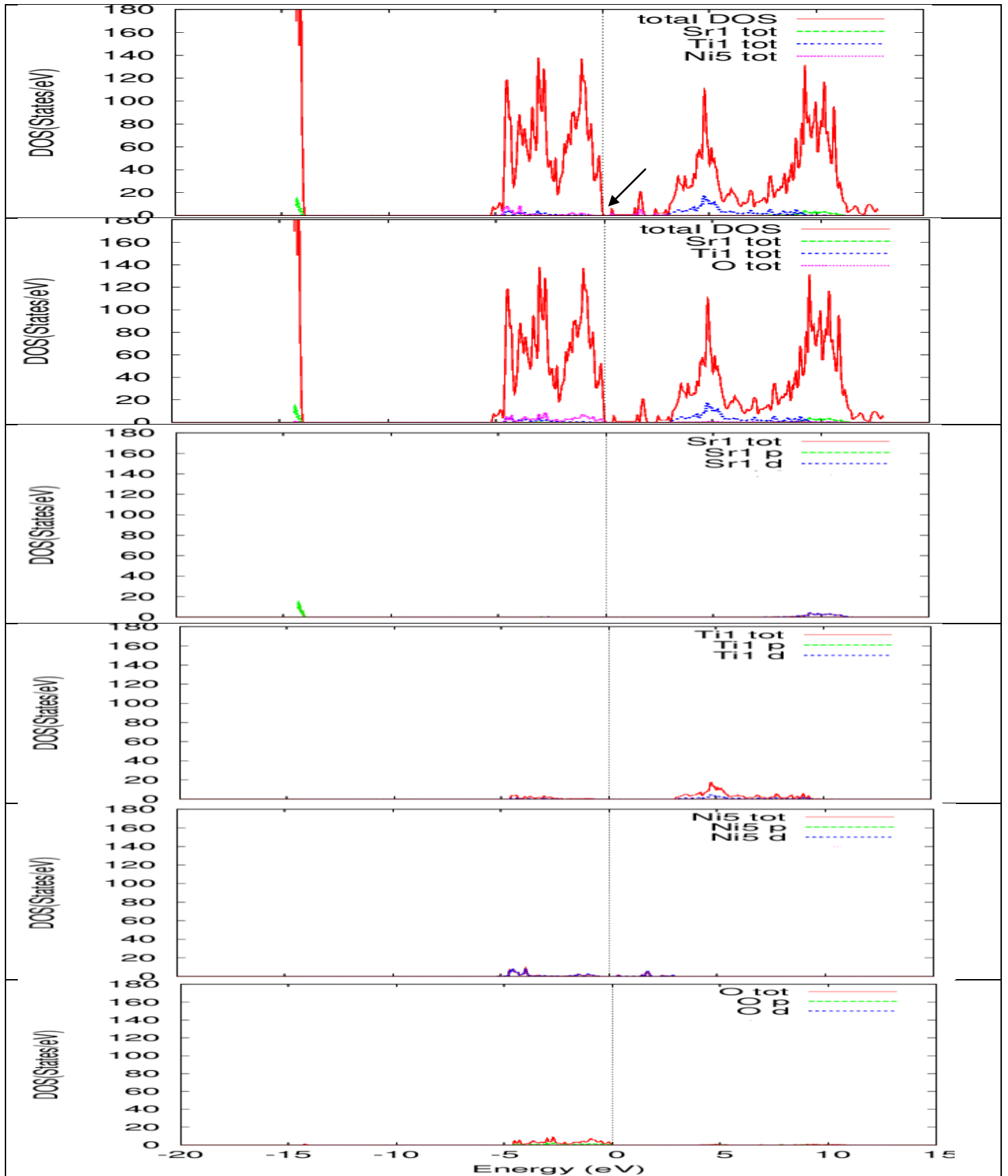
بالنسبة لـ $\text{SrNi}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}\text{O}_3$ (الشكل. III. 20.)، تقع المنطقة الأولى تقريباً في [-13.92eV، eV14.30] ، وتتكون هذه المنطقة بالكامل من حالات 4p من كاتيونات Sr . المنطقة الثانية بين [-5.27eV، 0eV] هي تهيمن عليها حالات 2p للأيونات O و 3d من كاتيونات Ti و 3d من كاتيونات Ni. النطاق الثالث بين [0.26 eV، 2.04eV] يتكون من الحالات 3d كاتيونات Ni . أما المنطقة الأخيرة [2.37 eV، 12.87 eV] ، هي نطاق توصيل يتكون أساساً من حالات 4d من الموجة Sr وحالات 3d لكاتيون Ti.

يظهر جليا تقلص في فجوة النطاق بزيادة تركيز التطعيم بذرات Ni و هذا راجع الى ظهور

حالة جديدة في الحد الأدنى لنطاق التوصيل بسبب حالات 3d لكاتيونات Ni.



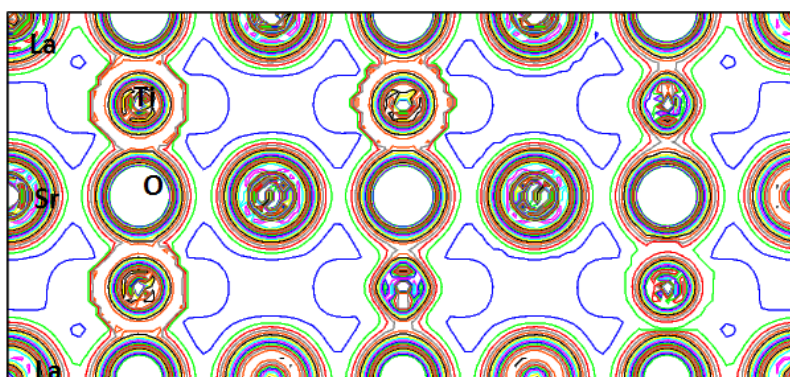
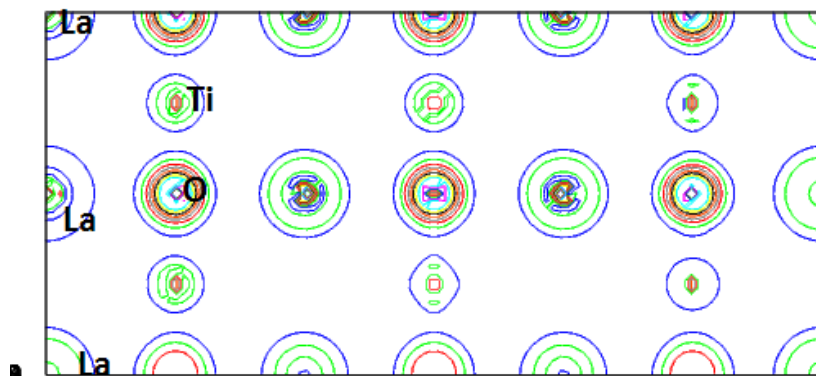
الشكل III.19.. مخطط توزيع كثافة الحالات الكمية (DOS) و الجزئية للمركب $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$.



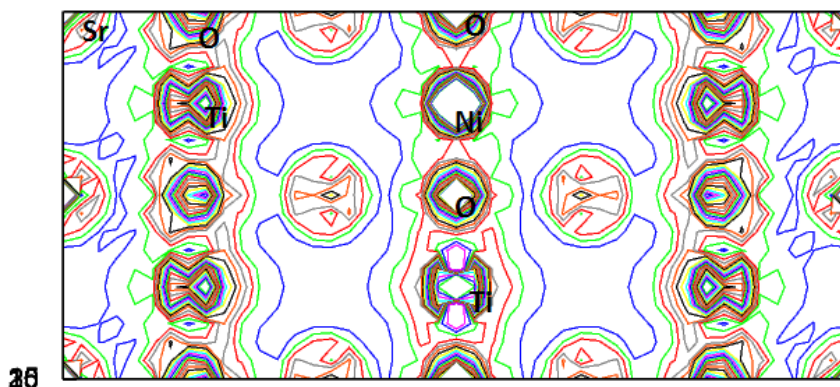
الشكل III. 20. مخطط توزيع كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية للمركب $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$.

3.3.2.III. كثافة الشحنات :

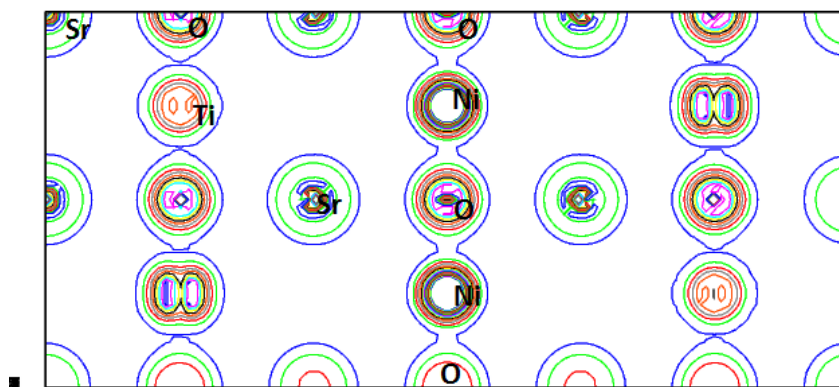
قمنا بحساب كثافة شحنة التكافؤ في شكل محيط متساوي الطاقات يقع في المستوى (111) ، والممثل في الاشكال (الشكل.III. 21. ، الشكل.III. 22. ، الشكل.III. 23. و الشكل.III. 24.). تحتوي ذرات Sr ، La و Ti على عدد أكبر من الإلكترونات الأساسية وبالتالي كثافة شحنة أعلى بالقرب من موقع النواة. بينما تكون ذرات الأكسجين أكثر اتساعاً مع وجود عدد كبير من إلكترونات التكافؤ. يمثل الشكلان (الشكل.III. 21. ، الشكل.III. 22.) كثافة الشحنة للمركبين $(\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$ و $\text{Sr}_{0.89}\text{La}_{0.11}\text{TiO}_3$) ، نلاحظ أن نطاق الرابطة الايونية (La-O) متشابهاً مع نطاق الرابطة الأيونية (Sr-O)، ولا تؤثر الذرات المشبعة على بنية الرابطة (Ti-O) ثمانية السطوح القريبة إلى ذرات La ، نظراً لأن نطاق الرابطة (La-O) نطاق الطويل جداً على عكس نطاق (Ti-O) ، و هذا راجع الى حجم ذرة La المشابه لحجم ذرة Sr مما جعل التغير طفيف في فجوة النطاق.

الشكل.III. 21.: كثافة الشحنات للمركب $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$.الشكل.III. 22.: كثافة الشحنات للمركب $\text{Sr}_{0.89}\text{La}_{0.11}\text{TiO}_3$.

في الشكلين (الشكل. III. 23. و الشكل. III. 24.) اذان يمثلان كثافة الشحنات للمركبين $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ و $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$ ، نلاحظ ان ذرات Sr ، Ti و Ni لها كثافة شحنة أعلى بالقرب من موقع النواة لان هذه الذرات تحتوي على عدد أكبر من الإلكترونات الأساسية. بينما تكون ذرات الأكسجين أكثر اتساعاً مع وجود عدد كبير من إلكترونات التكافؤ. في المركبين $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ و $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$ ، يتم مشاركة كثافة الشحنة بين Ni و O ، مما يشير إلى رابطة تساهمية (Ni-O) جديدة. هذه الرابطة التساهمية (Ni-O) الجديدة مسؤولة عن انخفاض قيمة فجوة النطاق للمركب $SrTiO_3$ بعد تطعيمه بذرات Ni.



الشكل. III. 23. كثافة الشحنات للمركب $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$.



الشكل. III. 24. كثافة الشحنات للمركب $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$.

4.2.III. الخصائص الكهروكيميائية الضوئية:

باستخدام نشاط التحفيز الضوئي المنتشر في الماء وأشعة الشمس يمكننا إنشاء غاز الهيدروجين. حيث يمكن للفوتون ذو الطاقة الكافية أن يثير الإلكترونات في نطاق التكافؤ (VB). كما يمكن لهذه الإلكترونات أن تتحرك عبر نطاق التوصيل (CB) وتتغلب على فجوة النطاق، فتتسبب في ظهور ثقب في نطاق التكافؤ. تعمل الإلكترونات في منطقة CBM على تقليل الماء لتوليد غاز الهيدروجين عندما يكون CBM أكثر سلبية من كمون التقليل H^+/H_2 . ان الثقب الموجودة في VB تعمل على أكسدة الماء لإنتاج غاز الأوكسجين عندما يكون VBM أكثر إيجابية من كمون الأكسدة لـ O_2/H_2O . يتطلب تقسيم الماء (وهو تفاعل ماص للحرارة) طاقة فوتونية لا تقل عن 1.23 eV [26]. ومن ثم، فإن الحفز الضوئي الذي يمكنه فصل الماء بنجاح يحتاج إلى فجوة نطاق أكبر من 1.23 eV . وبالتالي، نحتاج إلى تمثيل مخطط بياني يبين حافة النطاق من أجل تحديد الحد الأدنى لنطاق التوصيل (CBM) و كمون نطاق التكافؤ الأقصى (VBM) في علاقة بكمون الأكسدة المائية. ومن ثم، يتم حساب مواضع VBM و CBM باستخدام المعادلتين (1) و (2) [27] على النحو التالي:

$$E_{CBM} = \chi - (Eg/2) \quad (1)$$

$$E_{VBM} = E_{CBM} + Eg \quad (2)$$

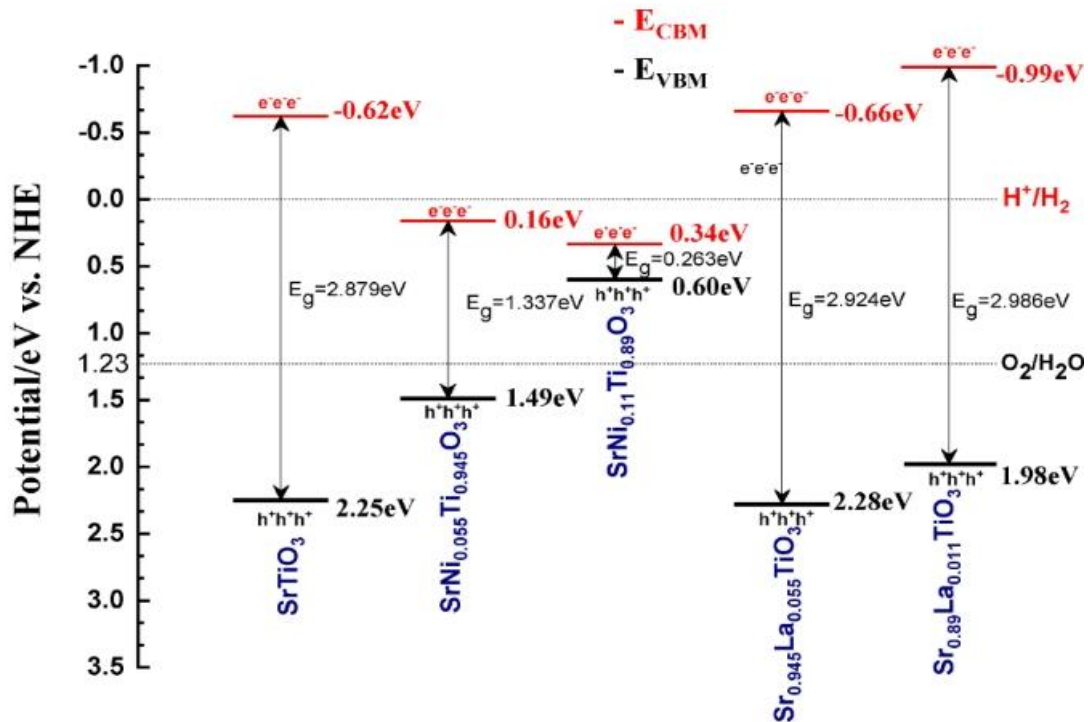
حيث ان من E_{VBM} تمثل طاقة كمون الحد الأقصى لنطاق التكافؤ (VBM)

E_{CBM} تمثل طاقة كمون الحد الأدنى لنطاق التوصيل (CBM)

Eg هي فجوة النطاق

χ هي القدرة الكهربائية لأشباه الموصلات، والتي يتم تقييمها على أنها المتوسط الهندسي للكهرباء المطلقة للذرات الفردية التي تشكل المادة. يوضح الشكل III. 25. القيم المحتملة لحافة النطاق التي تم

الحصول عليها لـ SrTiO_3 ، $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ ، $\text{SrNi}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}\text{O}_3$ و $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$ و $\text{Sr}_{0.89}\text{La}_{0.11}\text{TiO}_3$.



الشكل III. 25. : توافق حافة النطاق لـ SrTiO_3 ، $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ ، $\text{SrNi}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}\text{O}_3$ و

$\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$ و $\text{Sr}_{0.89}\text{La}_{0.11}\text{TiO}_3$ مع أكسدة الماء و كيون الاختزال.

كما هو مبين في الشكل III. 25.، فإن E_{CBM} و E_{VBM} لـ SrTiO_3 النقي تساوي -0.62 eV و

2.25 eV، على التوالي. و بعد تطعيم المركب SrTiO_3 بذرات La، و بزيادة تركيز التطعيم بذرات La

يصبح E_{CBM} أكثر سلبية من كيون التقليل لـ H^+/H_2 ، و يصبح E_{VBM} أكثر إيجابية بشكل ملحوظ من

كيون الأكسدة لـ $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. من ناحية أخرى، أدى تطعيم المركب SrTiO_3 مع ذرات Ni عند

تركيز 0.055 إلى تغيير E_{CBM} و E_{VBM} إلى 0.16 eV و 1.49 eV، و عند تركيز 0.11 إلى تغيير

E_{CBM} و E_{VBM} إلى 0.34 eV و 0.60 eV على التوالي. من خلال هذه النتائج نستنتج أن المركب

$\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ حيث ($x=0.11$ و $x=0.055$) له القدرة على توليد كل من الأوكسجين والهيدروجين في

ان واحد مقارنة بالمركب $SrNi_xTi_{1-x}O_3$ حيث ($x=0.11$ و $x=0.055$)، والذي يمكنه توليد الأكسجين فقط عند تركيز $x=0.055$ ، وعلى الرغم من إن المركب $Sr_xLa_{1-x}TiO_3$ حيث ($x=0.11$ و $x=0.055$) يعتبر من أشباه موصلات ذات الفجوة واسعة النطاق. ومع ذلك ، لا تستبعد هذه الحالة إن المركب $SrTiO_3$ المطعم بالنيكل (Ni) عبارة عن مادة تحفيزية ضوئية فعالة لأنه تم إثبات أن المركب $SrNi_xTi_{1-x}O_3$ حيث ($x=0.11$ و $x=0.055$) له أداء جيد في فصل الماء التحفيزي الضوئي عند تكوين تقاطع غير متجانس مع مادة TiO_2 [28].

قائمة المراجع:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [3] Y. Rached, M. Caid, D. Rached, H. Rached, N. Benkhetou, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 156 (2023), 107297.
- [4] S. Meliani, S. Kouidri, H. Rached, M. EL Keurti, M. Ould Moussa, A. Ben Slimane, *Solid State Communications*, 357 (2022), 114973.
- [5] A.A. Belkacem, H. Rached, M. Caid, Y. Rached, D. Rached, NadaT Mahmoud, N. Benkhetou, *Results in Physics*, 38 (2022), 105621.
- [6] N. Baki, R.D. Eithiraj, H. Khachai, et al. Elastic, Electronic, Optical and Thermal Properties of Na₂Po: An Ab Initio Study. *J. Electron. Mater.* 45 (2016), 435–443.
- [7] K. Bendriss, H. Rached, I. Ouadha, et al. The stability, mechanical, electronic, and thermal features of the new superhard double transition-metal mono-nitrides and mono-carbides compounds, *Indian J Phys*, 97 (2023), 1125–1135.
- [8] H. Mancera, M. Caid, H. Rached, Z. Nakoul, and D. Rached, Probing the effect of different exchange-correlation functionals on the optoelectronic features of chalcogenide compound Ag₂O, *Rev. Mex. Fís.*, 69 (2023), 0110041.
- [9] Y. Rached, D. Rached, H. Rached, et al. DFT assessment on stabilities, electronic and thermal transport properties of CoZrSb_{1-x}Bi_x half-Heusler alloys and their superlattices. *Eur. Phys. J. Plus* 138 (2023), 307.
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [11] Becke, A. (2006). "AD Becke and ER Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006)." *J. Chem. Phys.* 124: 221101.
- [12] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [14] F. D. Murmaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30, 244 (1944).
- [15] Van Benthem K, Elsässer C, French R (2001) Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. *J Appl Phys* 90: 6156–6164.
- [16] Benrekia A, Benkhetou N, Nassour A, et al. (2012) Structural, electronic and optical properties of cubic SrTiO₃ and KTaO₃: Ab initio and GW calculations. *Physica B* 407: 2632–2636.
- [17] K. van Benthem, C. Elsässer, and R.H. French, *J. Appl. Phys.* **90**, 6156(2001)
- [18] J. Robertson, K. Xiong, and S.J. Clark, *Thin Solid Films* **496**, 1 (2006).
- [19] S. Gemming and G. Seifert, *Acta materialia* **54**, 4299 (2006)
- [20] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *Physics Letters A* **371**, 155 (2007) ; I.R. Shein, V.L.Kozhevnikov, and A.L. Ivanovskii, *Solid State Sciences* **10**, 217 (2008) ; V.V. Bannikov, I.R. Shein, V.L. Kozhevnikov, and A.L. Ivanovskii, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 936 (2008).
- [21] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, T. Chihi, M. Fatmi, S. Boucetta, and M. Reffas, *Solid State Commun.* **149**, 2244 (2009).
- [22] Hashimoto S, Kindermann L, Poulsen F W and Mogensen M, *J. Alloy. Compd.* (2005) **397** 245.
- [23] Yun Jiang-Ni, Zhang Zhi-Yong, Yan Jun-Feng, and Deng Zhou-Hu, *Chin. Phys. B Vol. 19, No. 1 (2010) 01710*.
- [24] Z. Aboub, B. Daoudi, and A. Boukraa, Theoretical study of Ni doping SrTiO using a density functional theory; *AIMS Materials Science*, 7(6): 902–910.(2020).
- [25] Fei Li^a, Kai Yu^b, Lan-Lan Lou^a, Zhiqian Su^a, Shuangxi Liu^{a,*}. Theoretical and experimental study of La/Ni co-doped SrTiO₃ photocatalyst. *Materials Science and Engineering B* 172. Pp 136–141 (2010).

- [26]X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanebe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, Nat Mater 8 (2008) 76.
- [27]M. Batouche, T. Seddik, V.Vu Tuan, D. Vo Dat, H.D. Tong, D.M. Hoat, O.Y. Khyzhun, Ternary sulfides BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ as promising photocatalytic water splitting and thermoelectric materials: First-principles DFT calculations, International Journal of Hydrogen Energy 45 (2020) 22600-22612.
- [28]N. Subha, M. Mahalakshmi, M. Myilsamy, N.L Reddy, M.V. Shankar, B. Neppolian, V. Murugesan. Colloid Surface Physicochem Eng Aspect 522 (2017) 93e206.

خلاصة و آفاق

يعتبر مفهوم خلايا التحفيز الضوئي هدفاً رئيسياً في تطوير الشركات و الابحاث في مجال توليد الطاقة، حيث تتيح هذه الخلايا تحويل الضوء الى كهرباء باستخدام مواد أشباه الموصلات التي تمتلك خصائص الفيزيائية تمكنها من امتصاص الفوتونات و تحويلها الى شحنات كهربائية. يعتمد تطوير خلايا التحفيز الضوئي على الفهم العميق للخصائص البنائية والإلكترونية للمواد المستخدمة في هذه الخلايا و من اجل فهم هذه الخصائص بدقة عالية يتم استخدام طرق المحاكاة العددية. تعتمد هذه الطرق على استخدام النماذج الرياضية و المعادلات لتمثيل وتحليل العمليات الفيزيائية والكيميائية في المواد . باستخدام طرق المحاكاة العددية , يمكن للباحثين دراسة التفاعلات بين الضوء و المادة على المستوى الذري و المجهرى و يمكن لهذه الدراسة المساعدة على تحسين كفاءة هذه المواد و تحسين خصائص أشباه الموصلات و تصميم خلايا التحفيز الضوئي الأكثر فعالية. لهذا السبب ، في إطار هذه الأطروحة ، قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية و الالكترونية و الكهروكيميائية و الضوئية للمحفز الضوئي $SrTiO_3$ ، قبل وبعد عملية التطعيم (dopage) ب Ni و La. باستخدام طريقة الموجات المستوية المعززة خطياً ذات الكمونات الكاملة (FP-LAPW) داخل إطار نظرية الكثافة التابعية (DFT) ، من خلال معالجة طاقة التبادل والارتباط بتقريب التدرج المعمم (mbj-GGA). ، الذي تم تنفيذه باستخدام برنامج Wien2K. قدمت دراستنا وصفاً تفصيلياً للخصائص الهيكلية والإلكترونية ، مثل: التحسين الهيكلى ، و هيكل النطاق ، كثافة الحالة الكاملة والجزئية و كثافة الشحنات لكل مادة و كذا الخصائص الكهروكيميائية و الضوئية بعد عملية التطعيم. و لكم ملخص لنتائج المتحصل عليها و التي كانت كما يلي:

بداية قمنا بحساب الخصائص البنوية للمركب $SrTiO_3$ قبل و بعد التطعيم بذرات Ni و La حيث وجدنا قيمة معامل الشبكة للمركب $SrTiO_3$ يقدر بحوالي 3.900Å و معامل الانضغاط $B_0 = 184.48$ GPa تتوافق نتائجنا المتعلقة بالخصائص الهيكلية لحالة التوازن بشكل جيد مع تلك المحسوبة بواسطة طرق ab-

initio نتائج تجريبية أخرى. كما لاحظنا تغير طيف في معلمات الشبكة و معامل الانضغاط بعد عملية التطعيم بذرات La و Ni و هذا راجع لحجم الذريتين مقارنة بحجم ذرتي Sr و Ti. ثم قمنا بحساب الخصائص الإلكترونية البنيوية للمركب $SrTiO_3$ قبل و بعد التطعيم بذرات La و Ni. تظهر حساباتنا أن $SrTiO_3$ به فجوة نطاق غير مباشرة. ($M_V \rightarrow \Gamma_C$ 2.879 eV). بعد تطعيمه ب La، لاحظنا تحرك مستوى Fermi نحو الحد الأدنى لنطاق التوصيل و اتساع فجوة النطاق للمركبين $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$ و $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$ (2.924 eV و 2.986 eV)، مما جعله شبه موصل من النوع n. كما لاحظنا انخفاض قيمة فجوة النطاق لـ $SrTiO_3$ مع زيادة تركيز التطعيم ب Ni ($SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ و $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$ إلى ما يقرب من 1.337 eV , 0.263 eV نتيجة لظهور حالات 3d لذرات Ni في منتصف فجوة النطاق. و بالتالي، نظراً لقيمة فجوة النطاق المخفضة، فإن ($SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$ و $SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$) يعد مركب واعدًا للتطبيقات الإلكترونية الضوئية، و خياراً جذاباً للاستخدام الإلكتروني البصري و ممتصاً ممتازاً في مجال النطاق المرئي.

✓ يعطي حساب كثافة الحالة شرحاً مفصلاً لمساهمة المدارات المختلفة للعناصر المشكلة للمركب $SrTiO_3$ قبل و بعد التطعيم بذرات La و Ni و لقد اعتمدنا على المستوى (111) من اجل دراسة كثافة الشحنات لجميع العناصر المشكلة للمركب .

فيما يتعلق بوجهات نظر دراستنا، فإنها ستعتمد على طرق الحساب المختارة و ستعتمد أيضاً على عدة توجهات. في هذا الصدد، قد يكون من المهم متابعة الدراسات في النقاط التالية:

- ☞ توقع تطور الخصائص التركيبية والمرنة والإلكترونية والبصرية كدالة للضغط ودرجة الحرارة.
- ☞ القيام بعمل تجريبي على تطوير و توصيف هذه المواد.

يظل عملنا متواضعاً جداً مقارنة بما يمكن إنجازه فعلياً و تجريبياً، ولكنه يتميز بكونه نقطة انطلاق لدراسات أكثر تعقيداً وعمقاً للأنظمة التي تزداد تعقيداً.

ملخص

قمنا بدراسة الخصائص البلورية و الالكترونية للمركب $SrTiO_3$ قبل و بعد التطعيم بذرات اللانثانوم والنيكل باستخدام برنامج الحسابات Wien2k الذي يركز على الطريقة طريقة الموجة المستوية المعززة خطيًا المدارات المحلية طريقة FP-LAPW+Lo و طريقة الموجة المستوية المعززة (APW). و بتطبيق تقريب التدرج المعمم (GGA) المحدد بواسطة Perdew و Burke و Ernzerhop . تقريب بيك وجونسون المعدل (mBJ) . حيث لاحظنا عند تطعيم للمركب $SrTiO_3$ بذرات La، لاحظنا تحرك مستوى Fermi نحو الحد الأدنى لنطاق التوصيل و اتساع فجوة النطاق للمركبين $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$ و $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$ (2.924 eV و 2.986 eV)، مما جعله شبه موصل من النوع n. كما لاحظنا انخفاض قيمة فجوة النطاق لـ $SrTiO_3$ مع زيادة تركيز التطعيم ب Ni ($SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$) و $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$ إلى ما يقرب من 1.337 eV , 0.263 eV نتيجة لظهور حالات 3d لذرات Ni في منتصف فجوة النطاق. و بالتالي، نظرًا لقيمة فجوة النطاق المخفضة، فإن ($SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ و $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$) يعد ممتصًا ممتازًا في مجال النطاق المرئي.

الكلمات المفتاحية : برنامج الحسابات Wien2k , طريقة FP-LAPW+Lo , المركب $SrTiO_3$.

Résumé

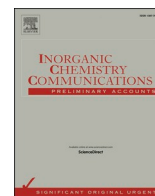
Nous avons étudié les propriétés structurelle et électroniques du composé $SrTiO_3$ avant et après le dopage avec des atomes de lanthane et de nickel en utilisant le programme de calcul Wien2k basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec orbitales locales (FP-LAPW+Lo) et la méthode des ondes planes augmentées (APW). En appliquant l'approximation du gradient généralisé (GGA) définie par Perdew, Burke et Ernzerhof, ainsi que l'approximation modifiée de Becke et Johnson (mBJ). Nous avons observé que lors du dopage du composé $SrTiO_3$ avec des atomes de La, le niveau de Fermi se déplaçait vers le minimum de la bande de conduction et l'élargissement de la bande interdite pour les composés $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$ et $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$ (2.924 eV et 2.986 eV), le rendant semi-conducteur de type n. Nous avons également observé une diminution de la valeur de la bande interdite de $SrTiO_3$ avec une augmentation de la concentration de dopage en Ni ($SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ et $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$) à environ 1.337 eV et 0.263 eV en raison de l'apparition d'états d3 des atomes de Ni au milieu de la bande interdite. Par conséquent, en raison de la valeur réduite de la bande interdite, ($SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ et $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$) est un excellent absorbeur dans le domaine de la bande visible.

Mots-clés : programme de calcul Wien2k, méthode FP-LAPW+Lo, composé $SrTiO_3$.

Abstract

We studied the structural and electronic properties of the $SrTiO_3$ compound before and after doping with lanthanum and nickel atoms using the Wien2k calculation program, which is based on the linearized augmented plane wave with local orbitals (FP-LAPW+Lo) method and the augmented plane wave (APW) method. By applying the generalized gradient approximation (GGA) defined by Perdew, Burke, and Ernzerhof, as well as the modified Becke-Johnson (mBJ) approximation, we observed that upon doping the $SrTiO_3$ compound with La atoms, the Fermi level shifted towards the conduction band minimum and the band gap widened for the compounds $Sr_{0.945}La_{0.055}TiO_3$ and $Sr_{0.89}La_{0.11}TiO_3$ (2.924 eV and 2.986 eV), making it an n-type semiconductor. We also observed a decrease in the band gap value of $SrTiO_3$ with increasing Ni doping concentration ($SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ and $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$) to approximately 1.337 eV and 0.263 eV due to the appearance of Ni d3 states in the middle of the band gap. Therefore, due to the reduced band gap value, ($SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O_3$ and $SrNi_{0.11}Ti_{0.89}O_3$) is an excellent absorber in the visible spectrum range.

Keywords: Wien2k calculation program, FP-LAPW+Lo method, $SrTiO_3$ compound.



Short communication

Impact of La, Ni-doping on structural and electronic properties of SrTiO₃ for photocatalytic water splitting

Z. Aboub^{a,*}, T. Seddik^{b,*}, B. Daoudi^{a,c}, A. Boukraa^a, Debidatta Behera^d, M. Batouche^b, Sanat Kumar Mukherjee^d

^a Laboratoire LENREZA, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 30000 Ouargla, Algeria

^b Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modeling (LPQ3M), Mascara University, Algeria

^c Département Automatique et électromécanique, Faculté des sciences et technologie, Université de Ghardaia, Algeria

^d Department of Physics, Birla Institute of Technology, Mesra Ranchi (Jharkhand), India



ARTICLE INFO

Keywords:

FP-LAPW method
Structural properties
Electronic properties
Photo-electrochemical properties
Splitting water

ABSTRACT

The study of the physical properties of doped SrTiO₃ materials using the full potential linearised augmented plane wave (FP-LAPW) technique has revealed interesting findings. In particular, we explored the semi-conducting behavior of La- and Ni-doped SrTiO₃ alloys through band structure calculations. The results showed that Sr_{0.945}La_{0.055}TiO₃ exhibited n-type semiconducting behavior with a bandgap of approximately 2.924 eV. In contrast, Ni-doped SrTiO₃ demonstrated a reduction in band gap value of around 1.337 eV due to the emergence of 3d-Ti states in the middle of the SrTiO₃ band gap. This unique characteristic makes SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O₃ a promising candidate for optoelectronic devices. Furthermore, the photo-electrochemical analysis revealed that Sr_{0.945}La_{0.055}TiO₃ has a band edge position that is suitable for photocatalytic water splitting, making it a more attractive candidate for this application compared to SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O₃. These findings have important implications for the design and development of novel materials with specific properties for a range of technological applications.

1. Introduction

One of the most challenging problems to date has been the quest for photocatalytic inorganic semiconductors that interact to visible light in the solar spectrum [1]. Co-doping with suitable doping elements in a wide band-gap host photocatalyst is an important technique for increasing their activities in the visible spectrum in terms of crystallographic bulk geometry and electronic band structure engineering via alloying or doping. Several of these semiconductors, including oxides [2] and sulphides [3], have been in-depth study. TiO₂ stands out as a viable photocatalyst among them because of potential oxidation, toughness, toxic free and stability. Unfortunately, TiO₂ can only absorb 5% of the solar spectrum because of the 3.2 eV band gap [4], which results in a low solar energy conversion. Another example is the SrTiO₃ perovskite, a prospective photocatalyst for the production of hydrogen from water employing solar radiation [5,6]. It is more stable and abundant than the raw ingredients. SrTiO₃ forms a cubic perovskite crystal shape when it crystallizes [7]. SrTiO₃ is employed in numerous domains and applications, including energy storage [11,12], sensing

[13,14], photocatalysis [8-10], microwave devices [15-17], as well as electrode in the lithium-ion batteries [15,16], H₂S solar cells [17,18], and RAMs [17]. Sol-gel [18], hydrothermal treatment [8,10,13,19,20], solid-state reaction [15], pre-polymerizing indicator approach [9], pulsed laser hydrolysis [21,22], CoD/Volvo Thermal [15], and electro-spinning [23] are a few techniques that can be used to make SrTiO₃. SrTiO₃ is a viable option for H₂ evolution under ultra violet (UV) irradiation because its conduction band edge is 200 mV more negative than TiO₂. The primary difficulties in this regard are to reduce electron-hole recombination and shift the optical response to the visible range. The SrTiO₃ complex and its doping with elements like Fe, La, and Mn have been the subject of numerous research [24-26]. In this regard, we attempt here to replace the cation atom (Sr or Ti) in purpose to examine the influence of La-, or Ni-doped on structural, electrical and photocatalytic characteristics of SrTiO₃ perovskite, utilizing the FP- (APW + lo) method.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: aboubz@yahoo.com (Z. Aboub), seddik.taib@univ-mascara.dz (T. Seddik).

<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110871>

Received 24 March 2023; Received in revised form 7 May 2023; Accepted 26 May 2023

Available online 27 May 2023

1387-7003/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

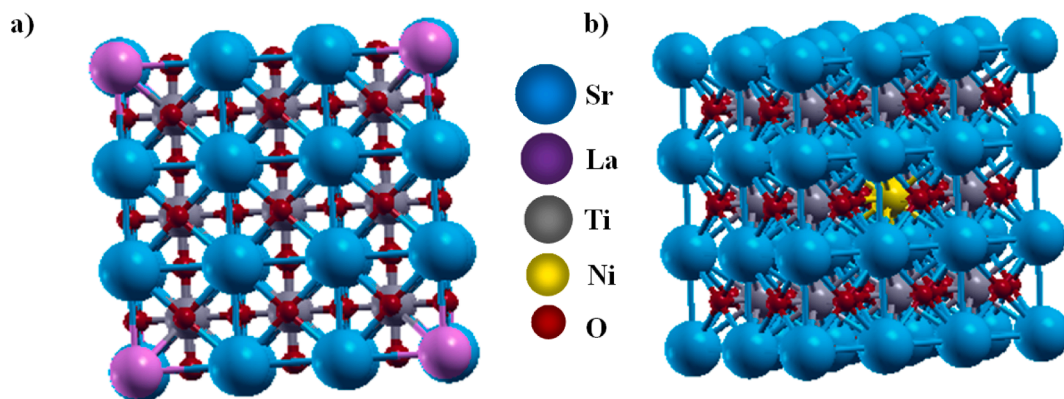


Fig. 1. The crystal structure of a) $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$ and b) $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$.

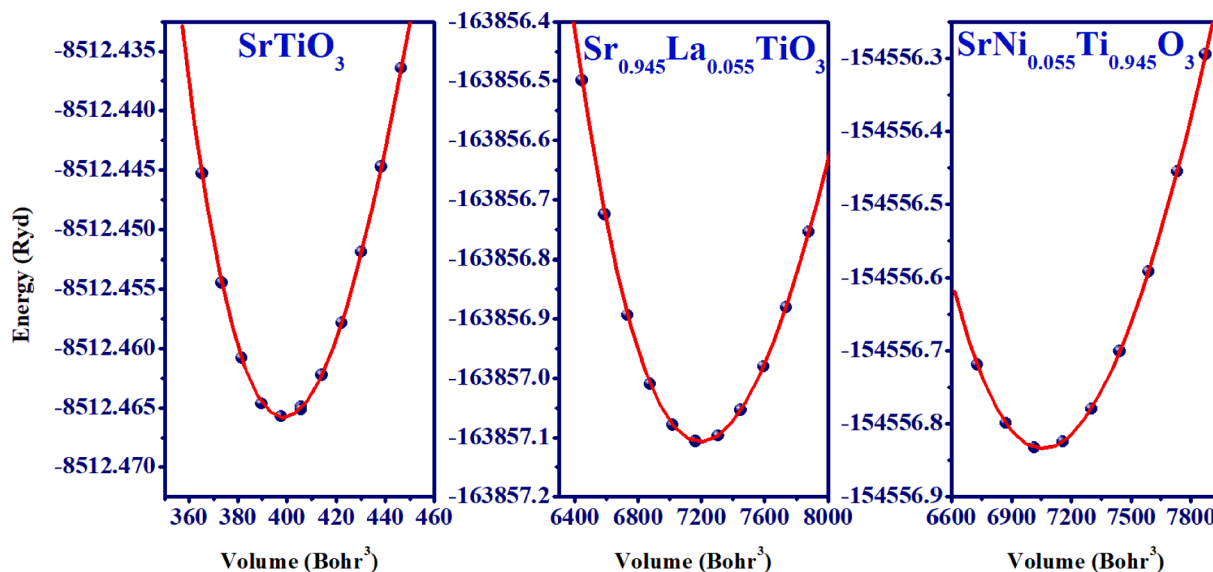


Fig. 2. The evolution of the total energy with the volume of the SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$ and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ alloys.

2. Computational details

The FP-APW + lo [27], which is executed in the Wien2k [28] and has recently been proven to be the more accurate method for first-principles electronic structure calculations [29–35], is used for all calculations in the current investigation. The generalized gradient approximation (GGA functional) was used to generate the optimal structural parameters, and the Tran-Blaha modified Becke Johnson (TB-mBJ) potential [36] was used to calculate the electronic structure in order to replicate the exchange–correlation interactions. It must be highlighted that the TB-mBJ potential was created specifically to generate a bandgap value that was comparable to its experimental equivalent than the value provided by the standard GGA [37,38]. For Sr, Ti, O, La, and Ni, respectively, the muffin-tin spheres (RMT) selected here are 2, 1.7, 1.5, 1.8, and 2.3 a.u. The electronic wave functions are prolonged up to $l_{\text{max}} = 4$ and 10 beyond and within the MT sphere, respectively. Moreover, the $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 9$ and $G_{\text{max}} = 12$ parameters are considered for cut off. We have employed a mesh of 3500 k -points for pure SrTiO_3 and 400 k -point for La-, and Ni-doped SrTiO_3 inside Brillouin zone integration. By reducing the forces exerted on each atom, the forces acting on the crystal structure were optimized. As a convergence criterion, the 10^{-4} Ryd total energy one was utilized.

Table 1

Determined lattice parameters, bulk modulus (B), pressure derivatives (B') for SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$ and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ with other reports.

Compound	Reference		Lattice constant (Å)	B (GPa)	B'
SrTiO_3	Present	FP-LAPW	3.900	184.48	4.41
	[7]	Experimental	3.905	/	/
	[40]	FP-LAPW	3.905	184	/
	[41]		3.87	194	/
$\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$	Present	FP-LAPW	3.904	187.59	4.40
	[42]	Experimental	3.908	/	/
$\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$	Present	FP-LAPW	3.871	203.25	4.34

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

To determine the physical features of La-, and Ni-doped SrTiO_3 , a $2 \times 3 \times 3$ (90-atom) supercell is constructed, where firstly one Sr atom is replaced by La atom and then one Ti atom is replaced by Ni atom, to finally obtain the following alloys $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$ and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ Fig. 1.

Fig. 2 shows the calculated total energy for each alloy as a factor of volume. Murnaghan's equation of states is used to fit the total energy

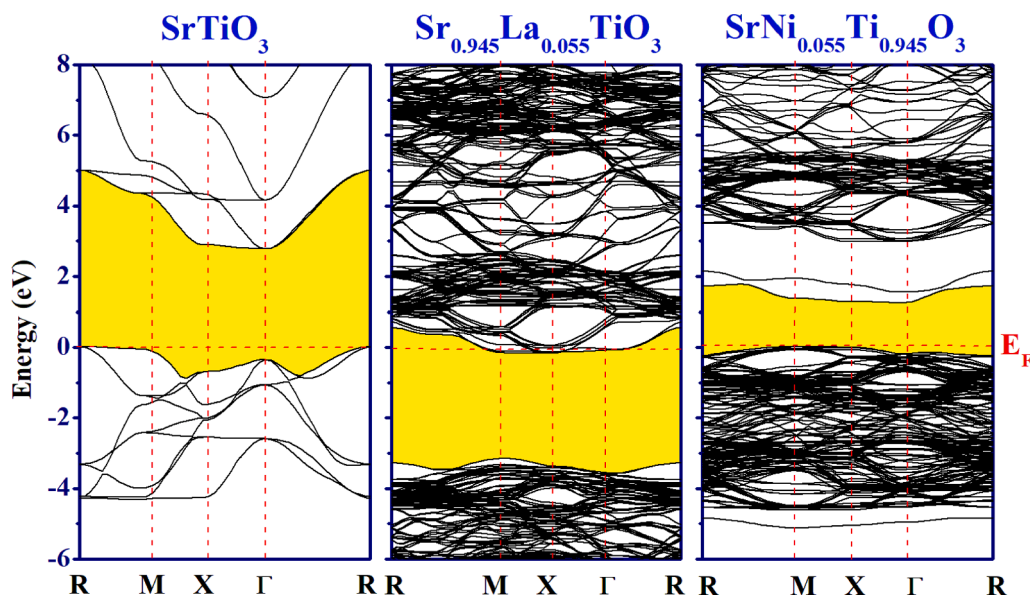


Fig. 3. Calculated band structure of SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$ and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ alloys.

with volume in order to determine the lattice parameters a , bulk modulus B , and its pressure derivative B' [39]. Table 1 includes the results that are currently accessible together with the obtained values of a , B , and B' . This table shows that our predicted equilibrium lattice

parameters and experimental data are well-concordant [7]. As a result of the radii of the lanthanum (La) and strontium (Sr) atoms being different, it is observed that the lattice parameter increases when the SrTiO_3 materials is doped with La atoms. The lattice parameter, on the other

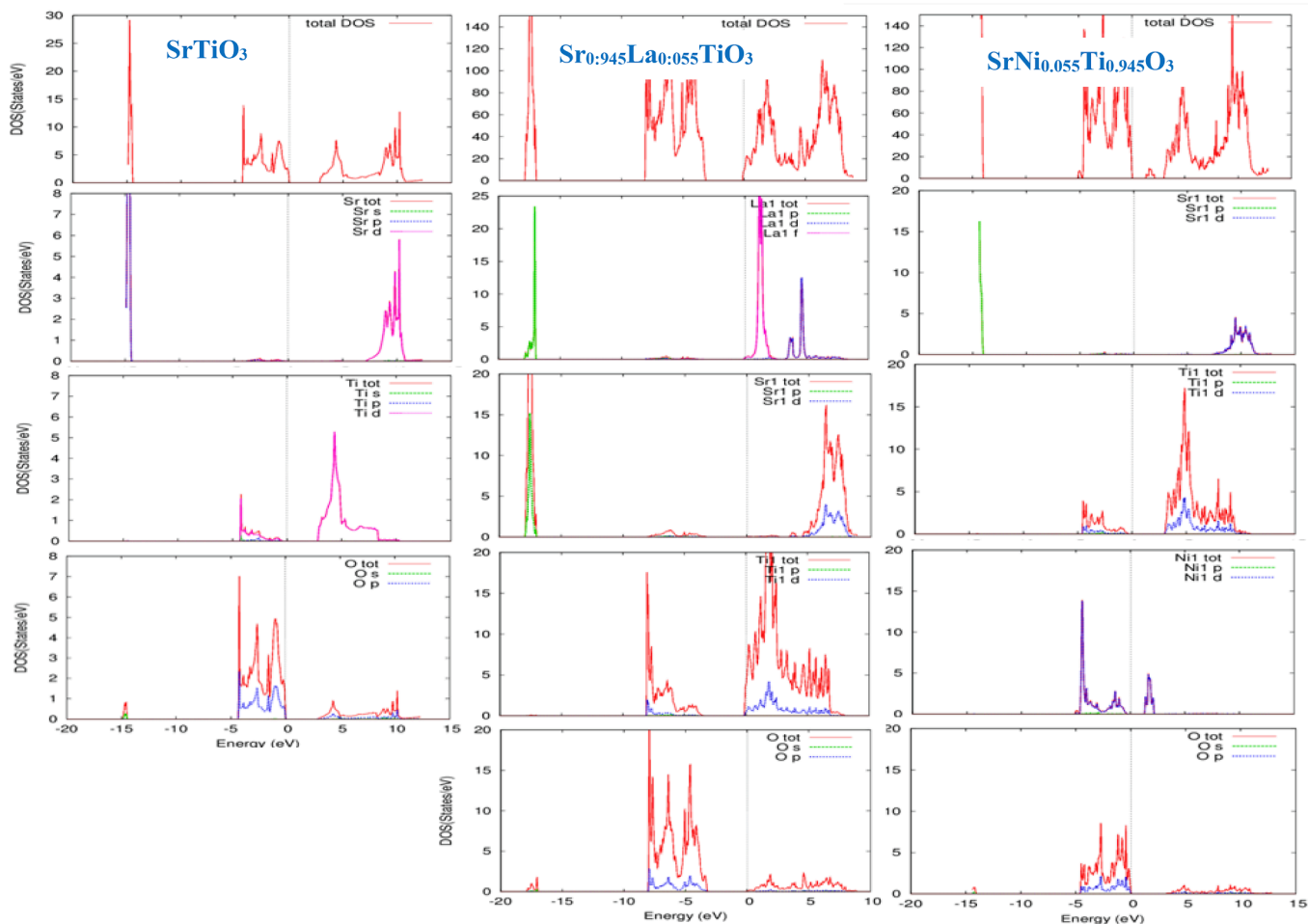


Fig. 4. Total and partial density of states (DOS) of SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$, and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ alloys.

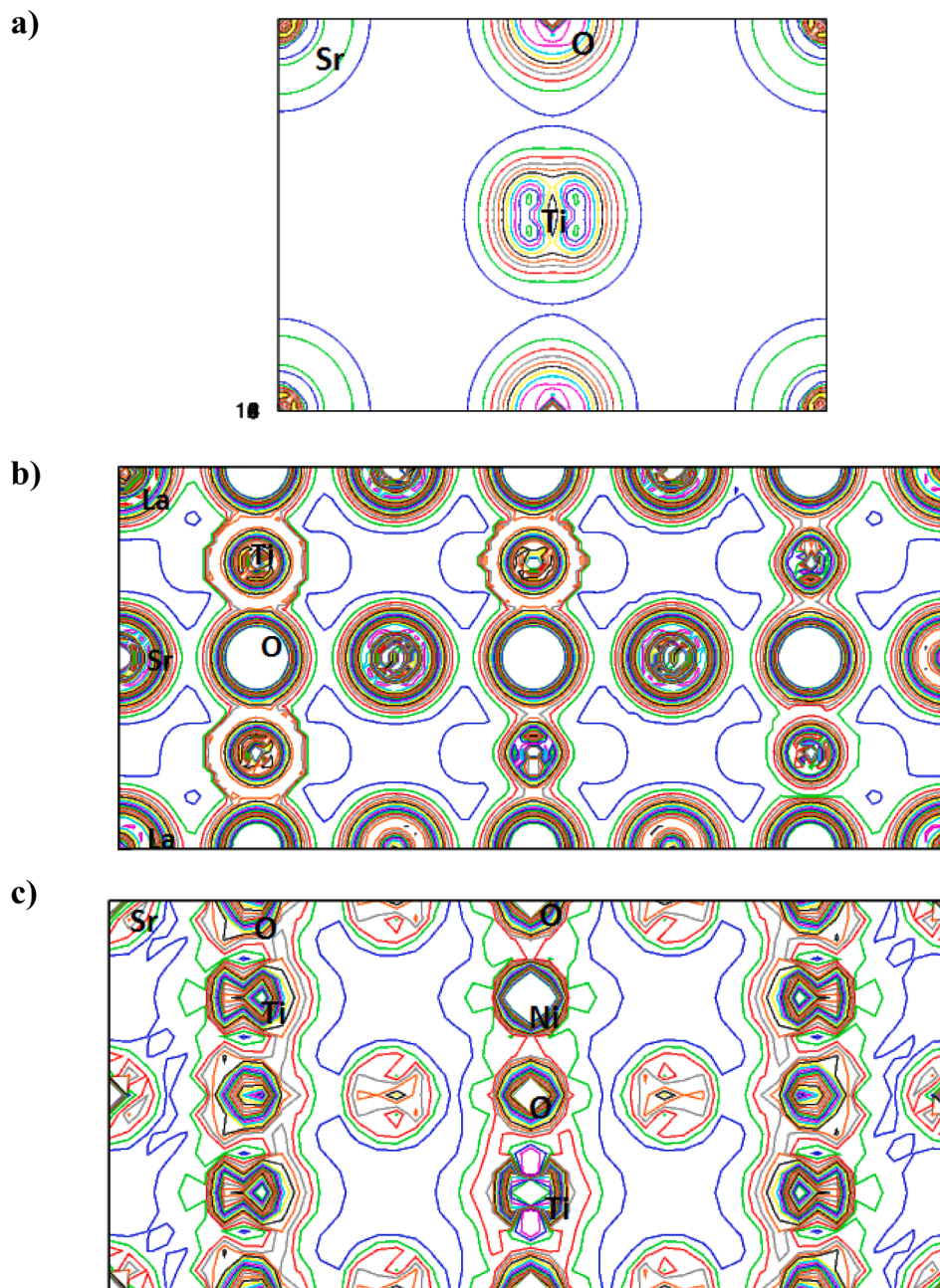


Fig. 5. Charge density on the (111) plane for SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$, and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ alloys.

hand, decreases when Ni is added to SrTiO_3 , which is caused by the fact that Ti has a higher radius than Ni.

3.2. Electronic properties

The band structures of La-, Ni-doped SrTiO_3 , and pure SrTiO_3 are calculated and depicted in Fig. 3, respectively. Fig. 3 shows that the pure SrTiO_3 has semiconductor properties with indirect (R- Γ) band gap of about 2.879 eV, which agrees well with experimental measurements [43]. When La atom is substituted into Sr site of SrTiO_3 , Fermi level alters to the conduction band, creating an n-type semiconductor with a higher band gap value of 2.924 eV than before. In contrast, when SrTiO_3 is doped with Ni atoms, the conduction band is shifted toward the Fermi level, causing decrease in the band gap to be 1.337 eV for the $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ alloy. Ni-doped SrTiO_3 benefits from this band gap decrease, making it an appealing option for optoelectronic usage and an

excellent absorber in the visible range domain. We notice here that the trend of the bandgap value (increase/reduction) as we replace the doping atom may be due to differences in atomic radius ($R_{\text{La}} < R_{\text{Ni}}$) and valence electronic configuration (La: $5d^1, 6s^2$; Ni: $3d^8, 4s^2$). In addition, the electron effective mass (m_e^*) at the minimum conduction band (MCB) and the hole effective mass (m_h^*) at the maximum valence band (MVB) for the three alloys are calculated by the following equation [44]:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 k} \right)^{-1} \quad (1)$$

The obtained values are $m_h^* = -3.283$ and $m_e^* = 1.237$ for pure SrTiO_3 , $m_h^* = -1.22$ and $m_e^* = 0.357$ for $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$, and $m_h^* = -1.249$ and $m_e^* = 0.173$ for $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$. These findings suggest that for the material SrTiO_3 , the effective mass of the electron at CBM is less than that of the hole at VBM. This could be because the CBM (Γ -point) is more dispersive than the VBM (R-point). On the other hand,

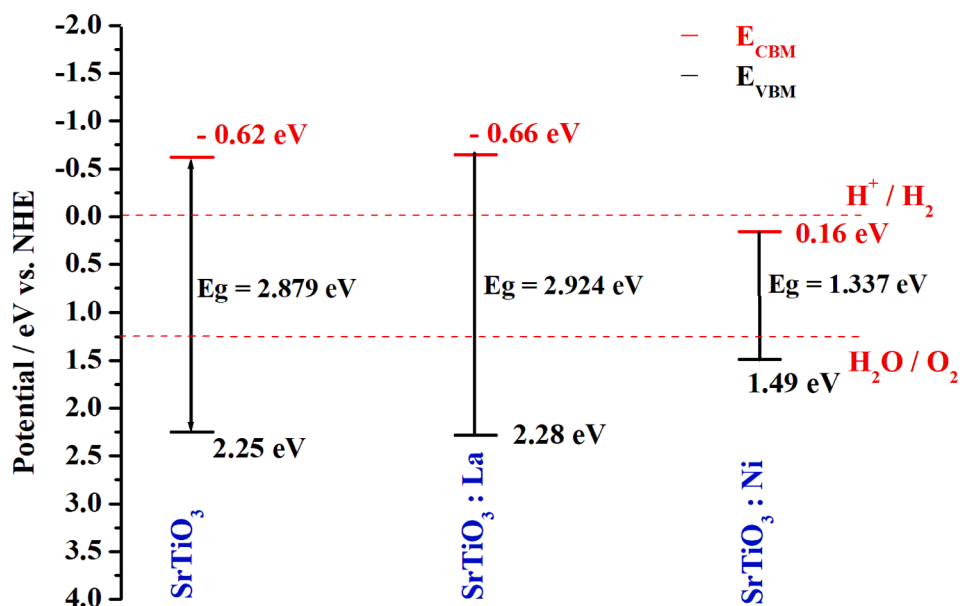


Fig. 6. Band edge alignment of SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$, and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ with respect to water oxidation and reduction potential.

when the SrTiO_3 is doped by the La/Ni atom, effective masses decrease, which is due to the fact that the slopes of the CBM and VBM are changed (see Fig. 3). Consequently, higher mobility can be expected for both La and Ni-doping. Moreover, to estimate the doping strategy effect on the recombination rate, the relative mass of hole-electron pairs of pure and doped SrTiO_3 must be calculated using $D = m_h^*/m_e^*$. This ratio is equal to 2.65, 3.41, and 7.21 for SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$, and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$, respectively. The results indicate that substitution with La/Ni increases the value of D , with the largest increase observed for Ni-doped SrTiO_3 . This suggests that the recombination of electrons and holes is slowed down, leading to an improved photocatalytic performance of pure SrTiO_3 .

Fig. 4 shows the computed total and partial densities of states for the materials SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$, and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ in order to better understand the contribution of the many states of each atom. It has been found that for pure SrTiO_3 , the $2p$ -O states together with $3d$ -Ti states dominate the upper valence band area. On the other hand, the $3d$ -Ti states are mostly responsible for the conduction band's bottom. Here, we observe that the Sr and O states do not overlap, pointing to an ionic character for the Sr–O bonds. Moreover, the contribution of various states remains unchanged when La is added to SrTiO_3 , but the Fermi level is moved to the maximal conduction band. This conduction band results from the mixture of unfilled $4f$, $5d$ -La states and $3d$ -Ti states. In contrast, the top valence band of SrTiO_3 changes when Ni atoms are added, becoming predominately composed of $3d$ -Ni states mixed with $3d$ -Ti and $2p$ -O states. In addition, the $3d$ -Ni states have caused a new state to arise in the conduction band minimum, lowering SrTiO_3 band gap value to 1.337 eV.

For a deeper comprehension of the relative charge arrangement in the SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$, and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ alloys, the electron charge density is computed in the (111) plane. It is clearly observed from Fig. 5a that for pure SrTiO_3 , the charge density is accumulated in the vicinity of the Sr atom, suggesting a Sr–O and Sr–Ti ionic bond. Moreover, Ti and O are seen to share some charge density, which supports the development of a covalent link between them. The charge distribution in SrTiO_3 does not change significantly when La replaces the Sr atom (Fig. 5b). However, when doped with Ni, a charge density is shared between Ni and O, suggesting a new Ni–O covalent band (Fig. 5c). This new Ni–O covalent band is responsible for the band gap value decreasing.

3.3. Photo-electrochemical properties

Hydrogen gas could be created utilizing photocatalytic activity that is dispersed in water and sunshine. A photon with sufficient energy can excite electrons in the valence band (VB). With enough energy, those electrons can move through the CB and overcome the band gap, causing holes to develop in the valence band. The electrons in CBM reduce water to generate hydrogen gas when the CBM is much more negative than the H^+/H_2 reduction potential. The holes in the VB oxidize water to produce oxygen gas when VBM is more positive than the oxidation potential of $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Water splitting, an endothermic reaction, requires photon energy of at least 1.23 eV [45]. Hence, a photocatalyst that can split water successfully needs to have a band gap greater than 1.23 eV. Thus, one needs to represent the band edge alignment in order to pinpoint the conduction band minimum (CBM) and valence band maximum (VBM) potentials in relation to the water redox potential. Hence, the positions of VBM and CBM are calculated using the equation [46] as follows:

$$E_{CBM} = \chi - (Eg/2) \quad (2)$$

$$E_{VBM} = E_{CBM} + Eg \quad (3)$$

where E_{VBM} and E_{CBM} correspond to the potentials of valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM), Eg is the band gap, and χ is the electronegativity of the semiconductors, which is assessed as the geometric mean of the absolute electronegativities of the individual atoms that constitute the material. The obtained band edge potential values of SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$, and $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$ are illustrated in Fig. 6.

As shown in Fig. 6, the E_{CBM} and E_{VBM} of pure SrTiO_3 are equal to -0.62 eV and 2.25 eV, respectively. By doping SrTiO_3 with La atom, the E_{CBM} becomes more negative than the H^+/H_2 reduction potential, and the E_{VBM} becomes significantly more positive than the oxidation potential of $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. On the other hand, doping the SrTiO_3 with Ni atom changed the E_{CBM} and E_{VBM} to be 0.16 eV and 1.49 eV, respectively. This result shows that, the $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$ alloy is suitable to generate both oxygen and hydrogen at the same time compared to $\text{SrNi}_{0.055}\text{Ti}_{0.945}\text{O}_3$, which can generate only oxygen, even if the $\text{Sr}_{0.945}\text{La}_{0.055}\text{TiO}_3$ is a wide band gap semiconductor. However, this case does not exclude the Ni-doped SrTiO_3 from being an efficient photocatalytic material because it has been previously shown that Ni- SrTiO_3 has good performance photocatalytic splitting water when forming hetero junction with TiO_2

material [47].

4. Conclusions

In summary, FP-LAPW approach has been used to examine the impact of La and Ni atoms on the structural and electrical attributes of SrTiO₃ perovskite. Due to the Fermi level being moved towards the conduction band minimum, the La-doped SrTiO₃ exhibits n-type conduction. However, the band gap value of Ni-doped SrTiO₃ is decreased to approximately 1.337 eV as a result of the emergence of 3d-Ni states in the band gap's middle. Thus due to its reduced band gap value, SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O₃ shows promise for optoelectronic applications. Furthermore, compared to pure SrTiO₃, the effective mass differences between electron and hole for Sr_{0.945}La_{0.055}TiO₃ and SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O₃ alloys were increased, indicating that La/Ni substitution slows electron and hole recombination and improves the photocatalytic performance of pure SrTiO₃. Additionally, compared to SrNi_{0.055}Ti_{0.945}O₃, which can only produce oxygen, the investigation of the photo-electrochemical characteristics reveals that the Sr_{0.945}La_{0.055}TiO₃ alloy has a favorable band edge position to simultaneously produce both oxygen and hydrogen.

CRedit authorship contribution statement

Z. Aboub: Conceptualization, Methodology, Software, Writing – original draft. **T. Seddik:** Writing – original draft, Visualization, Investigation, Writing – review & editing. **B. Daoudi:** Methodology, Software. **A. Boukraa:** Methodology, Software, Validation. **Debidatta Behera:** Conceptualization, Methodology. **M. Batouche:** Methodology, Software, Visualization, Investigation. **Sanat Kumar Mukherjee:** Conceptualization, Methodology.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] F.E. Osterloh, Inorganic materials as catalysts for photo-chemical splitting of water, *Chem. Mater.* 20 (1) (2008) 35–54.
- [2] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, *Nature* 414 (2001) 625.
- [3] W. Wang, T.W. Ng, W.K. Ho, J. Huang, S. Liang, T. An, G. Li, J.C. Yu, P.K. Wong, CdIn₂S₄ microsphere as an efficient visible-light driven photocatalyst for bacterial inactivation: synthesis, characterizations and photocatalytic inactivation mechanisms, *Appl. Catal. B Environ.* 129 (2013) 482e90.
- [4] X. Li, J. Li, J. Bai, Y. Dong, L. Li, B. Zhou, The inhibition effect of tert-butyl alcohol on the TiO₂ nano assays photoelectrocatalytic degradation of different organics and its mechanism, *Nano-Micro Lett.* 8 (3) (2016) 221e31.
- [5] S. Hara, M. Yoshimizu, S. Tanigawa, L. Ni, B. Ohtani, H. Irie, Hydrogen and oxygen evolution photocatalysts synthesized from strontium titanate by controlled doping and their performance in two-step overall water splitting under visible light, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 17458–17463.
- [6] P. Reunchan, S. Ouyang, N. Umezawa, H. Xu, Y. Zhang, J. Ye, Theoretical design of highly active SrTiO₃ based photocatalysts by a codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 4221–4227.
- [7] K. Van Benthem, C. Elsässer, R. French, Bulk electronic structure of SrTiO₃: experiment and theory, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 6156–6164.
- [8] R. Niishiro, S. Tanaka, A. Kudo, Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting, *Appl. Catal. B* 150 (2014) 187–196.
- [9] C.H. Chang, Y.H. Shen, Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO₃ photocatalyst, *Mater. Lett.* 60 (2006) 129–132.
- [10] Z. Zheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Facile synthesis of SrTiO₃ hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 358 (2011) 68–72.
- [11] Z. Wang, M. Cao, Z. Yao, G. Li, Z. Song, W. Hu, H. Hao, H. Liu, Z. Yu, Effects of Sr/Ti ratio on the microstructure and energy storage properties of nonstoichiometric SrTiO₃ ceramics, *Ceram. Int.* 40 (2014) 929–933.
- [12] Z.Y. Shen, Y.M. Li, W.Q. Luo, Z.M. Wang, X.Y. Gu, R.H. Liao, Structure and dielectric properties of Nd_xSr_{1-x}TiO₃ ceramics for energy storage application, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 704–710.
- [13] D. Kajale, G. Patil, V. Gaikwad, S. Shinde, D. Chavan, N. Pawar, S. Shirsath, G. Jain, Synthesis of SrTiO₃ nanopowder by sol-gel-hydrothermal method for gas sensing application, *Int. J. Smart Sens. Intell. Syst.* 5 (2012).
- [14] A.S. Kumar, P. Suresh, M.M. Kumar, H. Srikanth, M. Post, K. Sahner, R. Moos, S. Srinath, Magnetic and ferroelectric properties of Fe doped SrTiO_{3,δ} films, *J. Phys. Conf. Ser.* (2010), 092010.
- [15] D.C. Johnson, A.L. Prieto, Use of strontium titanate (SrTiO₃) as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 7736–7741.
- [16] S. Burnside, J.E. Moser, K. Brooks, M. Grätzel, D. Cahen, Nanocrystalline mesoporous strontium titanate as photoelectrode material for photosensitized solar devices: increasing photovoltage through flatband potential engineering, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9328–9332.
- [17] R. Waser, M. Aono, Nanoionics-based resistive switching memories, *Nat. Mater.* 6 (2007) 833–840.
- [18] Y. Zhang, J. Hu, E. Cao, L. Sun, H. Qin, Vacancy induced magnetism in SrTiO₃, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1770–1775.
- [19] T. Tsumura, K. Matsuoka, M. Toyoda, Formation and annealing of BaTiO₃ and SrTiO₃ nanoparticles in KOH solution, *J. Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 33–38.
- [20] Y. Rangel-Hernandez, J. Rendón-Angeles, Z. Matamoros-Veloz, M. Pech-Canul, S. Diaz-De La Torre, K. Yanagisawa, One-step synthesis of fine SrTiO₃ particles using SrSO₄ ore under alkaline hydrothermal conditions, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 483–492.
- [21] H.S. Kim, L. Bi, G. Dionne, C. Ross, Magnetic and magneto-optical properties of Fe-doped SrTiO₃ films, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), 092506.
- [22] M. Egilmez, G. Leung, A. Hakimi, M. Blamire, Origin of magnetism in La and Fe doped SrTiO_{3-δ} films, *J. Appl. Phys.* 108 (2010), 123912.
- [23] W. Zhang, H.P. Li, W. Pan, Ferromagnetism in electrospun Co-doped SrTiO₃ nanofibers, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 8216–8222.
- [24] X.L. Dong, K.H. Zhang, M.X. Xu, First-principles study of electronic structure and magnetic properties of SrTi_{1-x}M_xO₃ (M = Cr, Mn, Fe, Co, or Ni), *Front. Phys.* 13 (2018), 137106.
- [25] S. Gillani, R. Ahmad, M. Rizwan, M. Shakil, M. Rafique, G. Murtaza, H. Jin, First-principles investigation of structural, electronic, optical and thermal properties of Zinc doped SrTiO₃, *Optik* 201 (2020), 163481.
- [26] X. Zhou, J. Shi, C. Li, Effect of metal doping on electronic structure and visible light absorption of SrTiO₃ and NaTaO₃ (Metal = Mn, Fe, and Co), *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8305–8311.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties (2001).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71–76.
- [29] Y. Rached, M. Caid, D. Rached, H. Rached, N. Benkhetou, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 156 (2023), 107297.
- [30] S. Meliani, S. Koudri, H. Rached, M. EL Keurti, M. Ould Moussa, A. Ben Slimane, *Solid State Commun.* 357 (2022), 114973.
- [31] A.A. Belkacem, H. Rached, M. Caid, Y. Rached, D. Rached, Nada T. Mahmoud, N. Benkhetou, *Res. Phys.* 38 (2022), 105621.
- [32] N. Baki, R.D. Eithiraj, H. Khachai, et al., Elastic, electronic, optical and thermal properties of Na₂Po: an ab initio study, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 435–443.
- [33] K. Bendriss, H. Rached, I. Ouadha, et al., The stability, mechanical, electronic, and thermal features of the new superhard double transition-metal mono-nitrides and mono-carbides compounds, *Indian, J. Phys.* 97 (2023) 1125–1135.
- [34] H. Mancer, M. Caid, H. Rached, Z. Nakoul, D. Rached, Probing the effect of different exchange-correlation functionals on the optoelectronic features of chalcogenide compound Ag₂O, *Rev. Mex. Fis.* 69 (2023) 0110041.
- [35] Y. Rached, D. Rached, H. Rached, et al., DFT assessment on stabilities, electronic and thermal transport properties of CoZrSb_{1-x}Bi_x half-Heusler alloys and their superlattices, *Eur. Phys. J. Plus* 138 (2023) 307.
- [36] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401.
- [37] J. Camargo-Martínez, R. Baquero, *Phys. Rev. B* 86 (19) (2012), 195106.
- [38] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 85 (15) (2012), 155109.
- [39] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 5390.
- [40] A. Benrekia, N. Benkhetou, A. Nassour, et al., Structural, electronic and optical properties of cubic SrTiO₃ and KTaO₃: ab initio and GW calculations, *Phys. B* 407 (2012) 2632–2636.
- [41] K. Johnston, M.R. Castell, A.T. Paxton, et al., SrTiO₃ (001)(2 × 1) reconstructions: first-principles calculations of surface energy and atomic structure compared with scanning tunneling microscopy images, *Phys. Rev. B* 70 (2004), 085415.
- [42] S. Hashimoto, L. Kindermann, F.W. Poulsen, M.J. Mogensen, *J. Alloy Compd.* 397 (2005) 245.
- [43] Y. Jiang-Ni, Z. Zhi-Yong, Y. Jun-Feng, D. Zhou-Hu, *Chin. Phys. B* 19 (1) (2010) 01710.
- [44] M.E. El Goutni, H. Aboura, T. Benmessabih, M. Batouche, et al., *Chem. Phys.* 564 (2023), 111729.

- [45] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nat. Mater.* 8 (2008) 76.
- [46] M. Batouche, T. Seddik, V. Vu Tuan, D. Vo Dat, H.D. Tong, D.M. Hoat, O. Y. Khyzhun, Ternary sulfides BaLa₂S₄ and CaLa₂S₄ as promising photocatalytic water splitting and thermoelectric materials: first-principles DFT calculations, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 22600–22612.
- [47] N. Subha, M. Mahalakshmi, M. Myilsamy, N.L. Reddy, M.V. Shankar, B. Neppolian, V. Murugesan, *Colloid Surf. Physicochem. Eng. Aspect* 522 (2017) 93e206.



Research article

Theoretical study of Ni doping SrTiO₃ using a density functional theory

Z. Aboub^{1*}, B. Daoudi^{1,2}, and A. Boukraa¹

¹ Laboratoire LENREZA, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 30000 Ouargla, Algérie

² Département Automatique et électromécanique, Faculté des sciences et technologie, Université de Ghardaia

* **Correspondence:** Email: aboubz@yahoo.com.

Abstract: The structural and electronic properties of the Ni-doped SrTiO₃ have been study by using the full-potential (Linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) within density functional theory (DFT). We employed the generalized gradient approximation (GGA) and modified Beck-Johnson (mBJ) GGA. The calculated band gaps are found to be decreased with the increase in In concentration. The mBJ-GGA band gaps are very close to experimental values as implemented in the WIEN2k simulation code. We studied the electronic properties of SrTiO₃ and effect doping Ni on its. This study revealed that Ni doping of SrTiO₃ had a significant impact on the structural and electronic properties of SrTiO₃, and its structural stability can be improved by Ni doping SrTiO₃. The band gap of SrTiO₃ is 2.857 eV and 1.078 eV for SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃.

Keywords: density functional theory; SrTiO₃; doping; electronic structure; WIEN2k code

1. Introduction

Photocatalytic water splitting using semiconductor materials provides a way to produce clean hydrogen fuel [1–4]. A photocatalytic water splitting has to be proper band positions, i.e., the valence band maximum V_{BM} should be more positive than the water oxidation potential and the conduction band minimum C_{BM} must be more negative than the hydrogen reduction potential, the SrTiO₃ has benne a most stability and an abundance of raw materials, and thus it is a promising photocatalyst for producing hydrogen from water using solar energy [5,6]. SrTiO₃ is a cubic perovskite structure material [7]. However, SrTiO₃ use at range of applications in many fields such

as, photocatalysis [8–10], energy storage [11,12], sensing [13], micro wave devices[14], anode material for lithium-ion batteries [15], H₂S solar cells [16], and random access memories[17]. Can be synthesize SrTiO₃ by several methods such as sol-gel [18], treatment hydrothermal [8,10,13,19,20], solid state reaction [15], polymeric precursor method [9], pulsed laser decomposition [21,22], co-precipitation/solvo-thermal [15], and electro-spinning [23]. And many studies have been done about metal-doped SrTiO₃, such as Fe, La and Mn [24–26].

In this work, the structural and electronic properties of both SrTiO₃ and SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃ were calculated by using the full potential augmented plane wave plus local orbital (FP-(APW + lo)) method based on density functional theory (DFT) [27]. This is implemented in wien2k code to solve Kohn Sham equation within Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method. This method is one of the best methods for appropriate computation of electronic states of various crystalline solids. For structural optimization and the electronic properties the exchange correlation approximation is treated with Perdew-Burke-Ernzerhof Generalized Gradient Approximation (PBE-GGA) Trans-Blaha modified Becke–Johnson (TB-mBJ) potential is employed [28–31].

The outline of this paper is as follows: in section computational details, we give the computation details. The results and discussion are presented in section results and discussion. Finally section conclusions concludes the paper.

2. Computational details

All calculations were performed in the framework of the density function theory (DFT) [27] using the WIEN2k package [32], the full-potential Linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) [27] and the generalized-gradient approximation PBE-GGA with the exchange-correlation functional suggested by Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) [27].

In these computations, and in order to investigate the structural and electronic properties of SrTiO₃ and SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃, the unit cell is separated in two regions, an interstitial region and non-overlapping atomic spheres. In each of these regions, Kohn-Sham wave functions and charge densities as well as electronic potentials are calculated in a different way inside the unit cell. Inside the atomic sphere, they are defined usually by the RMT (radius of muffin tin) around the position of each atom, a spherical harmonic expansion is used, whereas in the interstitial space of the unit cell a plane wave basis set is taken into account. RMT values were chosen as 1.65 a.u. for O, 1.75 a.u. for Ti, 1.8 a.u. for Ni and 2.2 a.u. for Sr. Charge density was Fourier expanded up to $G_{\max} = 12 \text{ au}^{-1}$. The plane wave cut-off $K_{\max} \times R_{\text{MT}}$ radius was taken such that $R_{\text{MT}} \times K_{\max} = 9$. For convergence of energy we used a $7 \times 7 \times 7$ k-points grid in the special irreducible Brillouin zone. The self-consistent convergence criteria of total energy calculations of the system were achieved when the total energy stabilized within 10^{-4} Ry.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

For the calculation of structural and electronic properties of Ni doped SrTiO₃, we adopt for the SrTiO₃ compound—a cubic structure (space group). Pm3m where atomic positions in the elementary cell as presented in Figure 1a are Sr: (0, 0, 0); O: (0, 1/2, 1/2),(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2); and Ti:

(1/2, 1/2, 1/2) When, for the Ni-doped compound $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$, we build a cubic super-cell having twice the cell parameter of the parent SrTiO_3 compound Figure 1b whose atomic positions are listed in Table 1.

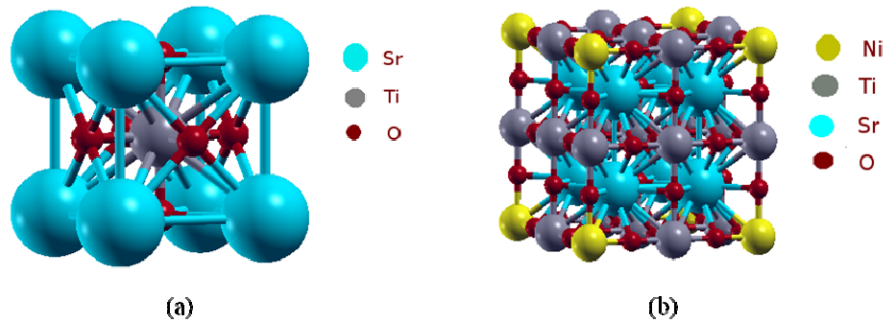


Figure 1. (a) SrTiO_3 perovskite structure, and (b) supercell of $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ structure.

Table 1. Atomic positions for cubic supercell $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$.

Atom	Positions
Sr	(0.75, 0.75, 0.75)(0.25, 0.25, 0.25)(0.25, 0.75, 0.75)(0.75, 0.25, 0.25)(0.25, 0.25, 0.75)(0.75, 0.75, 0.25)(0.75, 0.25, 0.75)(0.25, 0.75, 0.25)
Ni	(0, 0, 0)
Ti	(0.5,0.0, 0.0)(0.0, 0.5, 0.0)(0.0, 0.0, 0.5)(0.0, 0.5, 0.5)(0.5, 0.0, 0.5)(0.5, 0.5, 0.0)(0.5, 0.5, 0.5)
O	(0.0, 0.0, 0.75)(0.0, 0.0, 0.25)(0.75, 0.0, 0.0)(0.25, 0.0, 0.0)(0.0, 0.75, 0.0)(0.0, 0.25, 0.0)(0.5, 0.0, 0.75)

All calculations were performed for a 40 atom (5×8) super-cell (with $a_0 = 7.81 \text{ \AA}$) (Figure 1b). The optimization of the lattice constants for SrTiO_3 and $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ is made by minimization of the total energy. The calculate lattice parameters, bulk moduli, pressure derivatives B' for SrTiO_3 and $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ were calculated by fitting the total energy E versus volume V data to the non-linear Murnaghan equation of state [27]. We present the $E(V)$ relationship of both SrTiO_3 and $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ in Figure 2a,b respectively.

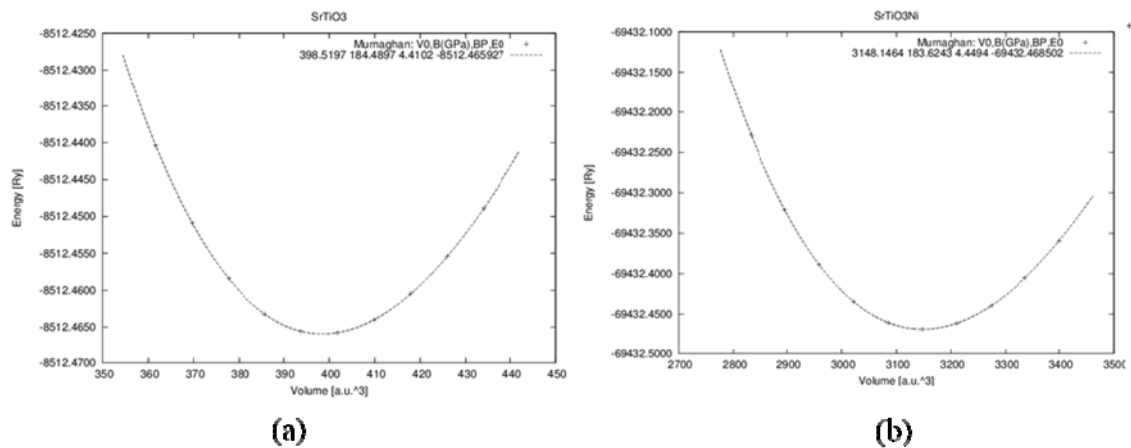


Figure 2. Calculated total energy curves as a function of cell volume for (a) SrTiO_3 and (b) $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$.

Table 2 presents the calculate lattice parameters, bulk moduli, their pressure derivatives B' together with available experimental data and other theoretical data for both SrTiO₃ and SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃. The value of our calculated lattice constants for both SrTiO₃ (3.894 Å) and SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃ (3.877 Å). This is in good agreement with the experiment results [7] that the lattice constant of SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃ films increase after doping. From the values of bulk moduli, we can conclude that the SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃ is slightly less stable than SrTiO₃.

Table 2. Calculated lattice constants, bulk moduli B, pressure derivatives B' and compared to experimental data and other available works for SrTiO₃ and SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃.

Compounds	Method	Approximation	Lattice constant (Å)	B (GPa)	B'	Refs.
SrTiO ₃	FP-LAPW	PBE-GGA	3.894	184.489	4.41	Present
	Experimental	Experimental	3.905	/	/	[7]
	FP-LAPW	GGA-96	3.905	184	/	[33]
			3.87	194	/	[34]
SrNi _{0.125} Ti _{0.875} O ₃	FP-LAPW	PBE-GGA	3.877	183.62	4.44	Present

3.2. Electronic properties

3.2.1. Density of states

In this section, the electronic structures for both SrTiO₃ and SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃ will be studied and compared to each other. Several indicators will be used to detect the effects of Ni doping on the SrTiO₃ electronic composition, which is total DOS and states partial density (PDOS). From these tools, some aspects of structural features can be demonstrated. The total DOS and PDOS for SrTiO₃ are first calculated for comparison and the results are shown in Figure 3a. For clarity, only the Ti 3d, O 2p and Sr 5p PDOS are shown and this will be evident in the following figures. The top of the valence bands (VBs) mainly consists of O 2p states and the most important vacancy power bands in the lower conduction bands (CBs) mainly consist of Ti 3d states. There is no interference between PDOS between Sr atoms and O atoms, meaning that the Sr–O bonds have a high ion city. Furthermore, the band gap in SrTiO₃ is about 2.857 eV, which is less than the experimental value (of about 3.2 eV) [32]. This is naturally underestimated by the DFT [35–36] and by cause the strong self-interaction of the Ti 3d states [37] (Figure 3). The total DOS and PDOS for SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃ are shown in (Figure 3) .Where we see the control of both the Ti 3d, Ni 3d, O 2p and Sr 5p PDOS are shown and this will be evident in the following figures. The top of the valence bands (VBs) mainly consists of Ni 3d and O 2p states and the most important vacancy power bands in the lower conduction bands (CBs) mainly consist of Ti 3d states. We also notice no overlap between PDOS Sr atoms and O atoms, meaning that the Sr–O bonds have a high ion. Furthermore, the band gap in SrNi_{0.125}Ti_{0.875}O₃ is about 1.078 eV. From all this we conclude that Ni atoms reduce the band gap and improve the effectiveness of SrTiO₃.

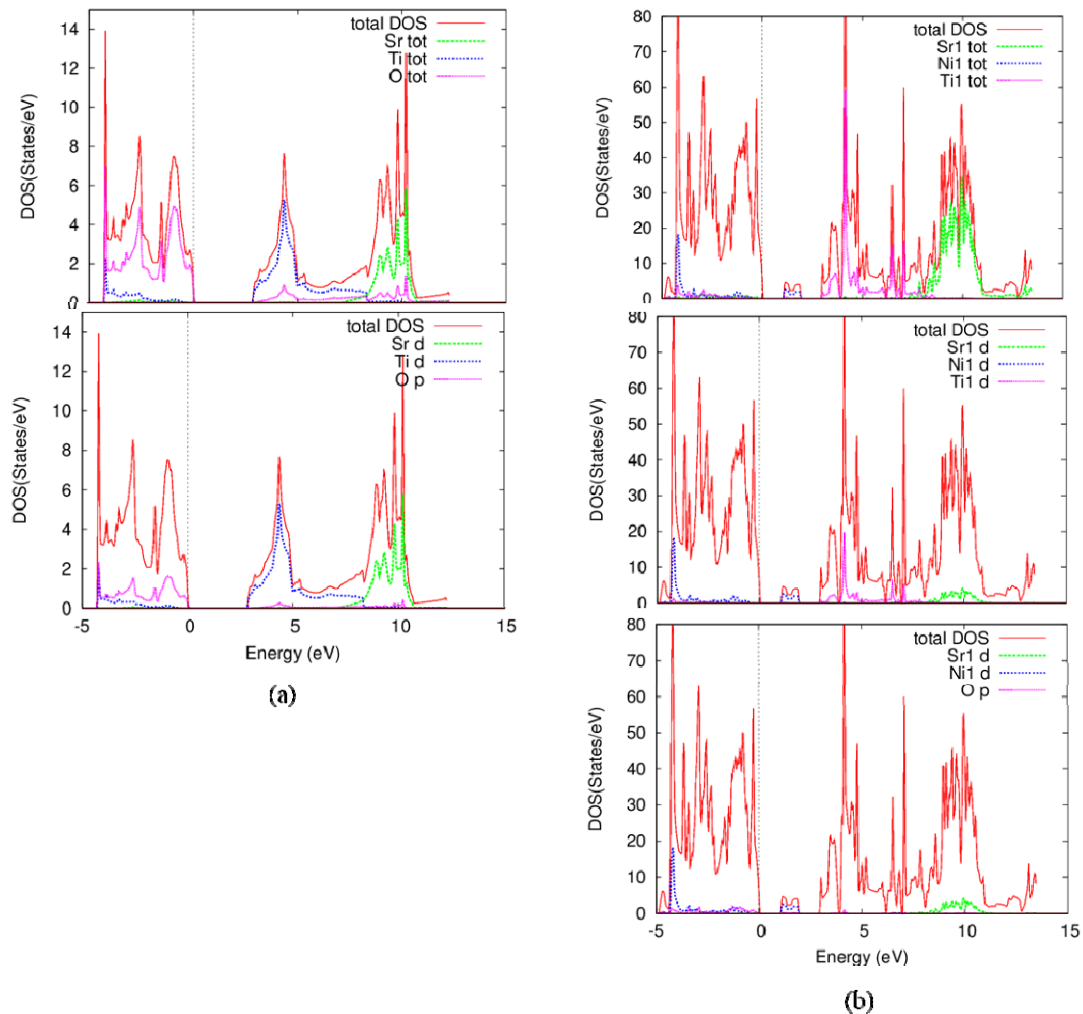


Figure 3. The calculated total and partial density of states for (a) SrTiO_3 and (b) $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$.

3.2.2. Band structure

We calculated the band structures of SrTiO_3 (Figure 4), and the effect for all doping by nickel metal atoms on the electronic properties of SrTiO_3 . We found that the SrTiO_3 has an indirect gap Γ -M point of Brillouin zone, and our calculated value of this gap (about 2.857 eV) is lower than the experimental value (around 3.2 eV). The largely, due to the well-known shortcoming of exchange-correction functionals in describing, excited states using the PBE-GGA approximation [38,39]. However, the characters of band structures and the relative variation of band gap are reasonable and reliable, so a scissors worker (1.3 eV) was performed to correct the underestimation of the band gaps of doped SrTiO_3 [35–40]. Figure 4 shows the calculated band structures $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ and SrTiO_3 around band gap states. Because 1.078 eV, which is an indirect gap (Γ -M point of Brillouin zone). Two isolated defect bands crossing the Brillouin zone make a great decrease to the band gap, thus the optical absorption edge towards the visible light region is largely expanded. The defect bands are close to the valence band, which indicates that Ni dopant atoms are the acceptor impurities, leading to the increase of whole concentration [39].

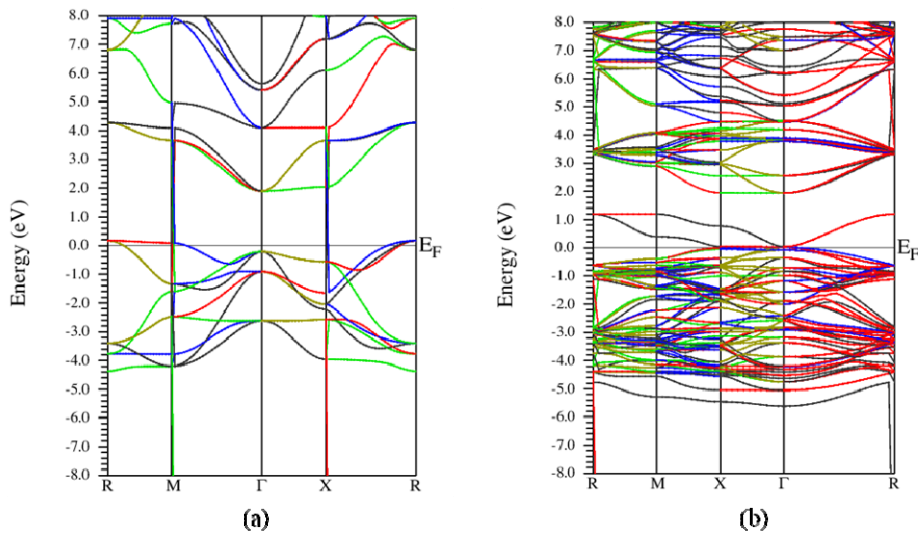


Figure 4. Electronic band structure of (a) SrTiO_3 and (b) $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$.

3.2.3. Charge density

Figure 5 represents the charge density of $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ and SrTiO_3 . The Sr, Ti, and Ni atoms contain more basic electrons, resulting in a higher overall density of charge near the nucleus position, while oxygen atoms are larger with a large number of valence electrons. In the compounds SrTiO_3 and $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$, we note a difference in ionic bonds between Ni–O and Ti–O. This is due to the electronic distribution of Ni and Ti atoms.

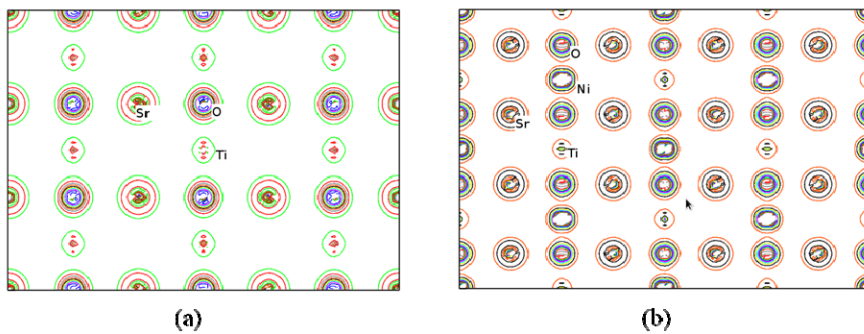


Figure 5. Charge density on the (111) plane for (a) SrTiO_3 and (b) $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$.

4. Conclusion

We investigated the structural and electronic properties of Ni-doped SrTiO_3 by a first-principles calculation of FP-LAPW method based on DFT. The calculated results the structure of $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ is less stable than that of pure SrTiO_3 . The Ni fully acts as an electron donor in $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ and the Fermi level shifts into the CBs after Ni doping. The DOS of the $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$ system shift toward low energies and the band gap of SrTiO_3 is 2.857 eV and reduced by about 1.779 eV for $\text{SrNi}_{0.125}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_3$.

Conflict of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. (2012) Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Adv Mater* 24: 229–251.
2. Osterloh FE (2008) Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chem Mater* 20: 35–54.
3. Chen X, Shen S, Guo L, et al. (2010) Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem Rev* 110: 6503–6570.
4. Kudo A, Miseki Y (2009) Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* 38: 253–278.
5. Hara S, Yoshimizu M, Tanigawa S, et al. (2012) Hydrogen and oxygen evolution photocatalysts synthesized from strontium titanate by controlled doping and their performance in two-step overall water splitting under visible light. *J Phys Chem C* 116: 17458–17463.
6. Reunchan P, Ouyang S, Umezawa N, et al. (2013) Theoretical design of highly active SrTiO₃-based photocatalysts by a codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production. *J Mater Chem A* 1: 4221–4227.
7. Van Benthem K, Elsässer C, French R (2001) Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. *J Appl Phys* 90: 6156–6164.
8. Niishiro R, Tanaka S, Kudo A (2014) Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting. *Appl Catal B-Environ* 150: 187–196.
9. Chang CH, Shen YH (2006) Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO₃ photocatalyst. *Mater Lett* 60: 129–132.
10. Zheng Z, Huang B, Qin X, et al. (2011) Facile synthesis of SrTiO₃ hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity. *J Colloid Interf Sci* 358: 68–72.
11. Wang Z, Cao M, Yao Z, et al. (2014) Effects of Sr/Ti ratio on the microstructure and energy storage properties of nonstoichiometric SrTiO₃ ceramics. *Ceram Int* 40: 929–933.
12. Shen ZY, Li YM, Luo WQ, et al. (2013) Structure and dielectric properties of Nd_xSr_{1-x}TiO₃ ceramics for energy storage application. *J Mater Sci-Mater El* 24: 704710.
13. Kajale DD, Patil GE, Gaikwad V, et al. (2012) Synthesis of SrTiO₃ nanopowder by sol-gel-hydrothermal method for gas sensing application. *S2IS* 5: 382–400.
14. Kumar AS, Suresh P, Kumar MM, et al. (2010) Magnetic and ferroelectric properties of Fe doped SrTiO_{3-δ} films. *J Phys Conf Ser* 200: 092010.
15. Johnson DC, Prieto AL (2011) Use of strontium titanate (SrTiO₃) as an anode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 196: 7736–7741.
16. Burnside S, Moser JE, Brooks K, et al. (1999) Nanocrystalline mesoporous strontium titanate as photoelectrode material for photosensitized solar devices: increasing photovoltage through flatband potential engineering. *J Phys Chem B* 103: 9328–9332.

17. Waser R, Aono M (2007) Nanoionics-based resistive switching memories. *Nat Mater* 6: 833–840.
18. Zhang Y, Hu J, Cao E, et al. (2012) Vacancy induced magnetism in SrTiO₃. *J Magn Magn Mater* 324: 1770–1775.
19. Tsumura T, Matsuoka K, Toyoda M (2010) Formation and annealing of BaTiO₃ and SrTiO₃ nanoparticles in KOH solution. *J Mater Sci Technol* 26: 33–38.
20. Rangel-Hernandez Y, Rendón-Angeles J, Matamoros-Veloza Z, et al. (2009) One-step synthesis of fine SrTiO₃ particles using SrSO₄ ore under alkaline hydrothermal conditions. *Chem Eng J* 155: 483–492.
21. Kim HS, Bi L, Dionne G, et al. (2008) Magnetic and magneto-optical properties of Fe-doped SrTiO₃ films. *Appl Phys Lett* 93: 092506.
22. Egilmez M, Leung G, Hakimi A, et al. (2010) Origin of magnetism in La and Fe doped SrTiO_{3-δ} films. *J Appl Phys* 108: 123912.
23. Zhang W, Li HP, Pan W (2012) Ferromagnetism in electrospun Co-doped SrTiO₃ nanofibers. *J Mater Sci* 47: 8216–8222.
24. Dong XL, Zhang KH, Xu MX (2018) First-principles study of electronic structure and magnetic properties of SrTi_{1-x}M_xO₃ (M = Cr, Mn, Fe, Co, or Ni). *Frontiers Phys* 13: 137106.
25. Gillani S, Ahmad R, Rizwan M, et al. (2020) First-principles investigation of structural, electronic, optical and thermal properties of Zinc doped SrTiO₃. *Optik* 201: 163481.
26. Zhou X, Shi J, Li C (2011) Effect of metal doping on electronic structure and visible light absorption of SrTiO₃ and NaTaO₃ (Metal = Mn, Fe, and Co). *J Phys Chem C* 115: 8305–8311.
27. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 77: 3865–3868.
28. Schwarz K, Blaha P (2003) Solid state calculations using WIEN2k. *Comp Mater Sci* 28: 259–273.
29. Blaha P, Schwarz K, Madsen GK (2002) Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. *Comput Phys Commun* 147: 71–76.
30. Kohn W, Sham LJ (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev* 140: 1133.
31. Tran F, Blaha P (2009) Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys Rev Lett* 102: 226401.
32. Blaha P, Schwarz K, Madsen G, et al. (2001) *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Austria: Vienna University of Technology.
33. Benrekia A, Benkhattou N, Nassour A, et al. (2012) Structural, electronic and optical properties of cubic SrTiO₃ and KTaO₃: Ab initio and GW calculations. *Physica B* 407: 2632–2636.
34. Johnston K, Castell MR, Paxton AT, et al. (2004) SrTiO₃ (001) (2 × 1) reconstructions: First-principles calculations of surface energy and atomic structure compared with scanning tunneling microscopy images. *Phys Rev B* 70: 085415.
35. Yang YT, Wu J, Cai YR, et al. (2008) First principles investigation on conductivity mechanism of p-type K: ZnO. *Acta Phys Sin* 51: 7151–7156.
36. Jones RO, Gunnarsson O (1989) The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev Mod Phys* 61: 689–746.
37. Burstein E (1954) Anomalous optical absorption limit in InSb. *Phys Rev* 93: 632.

38. Wei W, Dai Y, Jin H, et al. (2009) Density functional characterization of the electronic structure and optical properties of Cr-doped SrTiO₃. *J Phys D Appl Phys* 42: 055401.
39. Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. (2001) Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* 293: 269–271.
40. Mi L, Zhang Y, Wang PN (2008) First-principles study of the hydrogen doping influence on the geometric and electronic structures of N-doped TiO₂. *Chem Phys Lett* 458: 341–345.



AIMS Press

© 2020 the Author(s), licensee AIMS Press. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)