

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة  
فرع: الفيزياء.  
تخصص: فيزياء تطبيقية

كلية: العلوم.  
قسم: الفيزياء.

2019/Phapp/09  
رقم:

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): حفاف نوال

تحت عنوان

مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ  $kAg_2SbS_4$

تمت المناقشة يوم / 07 / 2019 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا  
مشرفا ومقررا  
مناقشا

جامعة المسيلة  
جامعة المسيلة  
جامعة المسيلة

الأستاذ إبرير الميلود  
الأستاذ بري السعدي  
الأستاذة مفاق نفيسة

السنة الجامعية: 2018/2019

# شكر وتقدير

الحمد لله الذي أنار لي درب العلم والمعرفة وأعانني على أداء هذا الواجب ووفقني

إلى إنجاز هذه المذكرة.

أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على

إنجاز هذه المذكرة وأخص بالذكر الأستاذ المشرف بري السعدي.

الذي لم يبخل عليا بتوجيهاته ونصائحه القيمة، التي كانت عوناً لي وأشكر كل من

ساعدني على إتمام هذه المذكرة وقدم لي عون ومد لي يد المساعدة .

إلى جميع أفراد أسرتي.

إلى كل من ساعدني .....شكراً.

# الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين.

أهدي هذا العمل إلى:

من ربنتي وأنارت دربي وأعانتني بالصلوات والدعوات، إلى أعلى إنسان  
في هذا الوجود أُمي الحبيبة.

إلى من عمل بكد في سبيلي وعلمني معنى الكفاح وأوصلني إلى ما أنا  
عليه أبي الكريم أدامه الله لي.

إلى إخوتي:

فؤاد، عماد وصلاح.

إلى أخواتي:

شروق، قطرة الندى

إلى أخوالي

وخالاتي.

إلى من عمل معي بكد بغية إتمام هذا العمل، رفيقات دربي إلى أساتذتي  
الكرام.

إلى كل من علمني حرفاً أصبح سناً برقة يضيء الطريق أمامي.

حفاف نوال

# فهرس

## الفهرس

1	.....مقدمة عامة
4	..... المراجع

## الفصل الأول

### نظرية دالية الكثافة DFT

8	..... II-1 مقدمة
8	..... II-2-1 معادلة شرود ينغر للبلورات
10	..... II-2-2 تقريب بورن-اوبنهايمر
10	..... II-2-3 تقريب هار تري
11	..... II-2-4 تقريب هار تري فوك
12	..... II 3. نظرية دالية الكثافة DFT
12	..... II-3-1 نظرية هوهنبارغ-كوهن
13	..... II-3-2 معادلة كوهن-شام
14	..... II-3-3 حلول معادلة كوهن-شام
17	..... II-3-4 تقريب كثافة الموضع LDA
17	..... II-3-5 تقريب التدرج المعمم GGA
18	..... III-3-6 تقريب التدرج المعمم EV-GGA
19	..... المراجع

## الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

## FP-LAPW

21	1-II مقدمة
21	2-II طريقة الموجة المتزايدة APW
.... 24	3-II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW
25	4-II دور الطاقات الخطية
26	5-II برنامج Wien2K
28	المراجع

### الفصل الثالث

#### النتائج والمناقشة

31	1-III مقدمة
32	2-III الخصائص البنيوية
34	3-III الخصائص الإلكترونية
35	1-3-III بنية عصابة الطاقة
36	2-3-III تأثير الضغط على الحاجز الطاقوي
38	3-3-III كثافة الحالات الكلية والجزئية
40	4-III الخصائص الترموديناميكية
40	1-4-III مقدمة
41	2-4-III تحليل النتائج
46	المراجع
49	-خلاصة عامة
.....	-ملخص

## قائمة الأشكال

### I الفصل

الشكل (1-I): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT ..... 16

### II الفصل

الشكل (1-II): شكل كمون M.T ..... 22

الشكل (2-II): كمون بلوري لشبكة مربعة ثنائية الأبعاد، (a) كمون كلي، (b) كمون

Muffin-tin ..... 24

الشكل (3-II): بنية برنامج Wien2K ..... 27

### III الفصل

الشكل (1-III): البنية البلورية للمركب  $KAg_2SbS_4$  ..... 32

الشكل (2-III): تغيرات الطاقة الكلية للمركب  $KAg_2SbS_4$  بدلالة الحجم ..... 34

الشكل (3-III): منطقة بريلوين الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر ..... 35

الشكل (4-III): بنية عصابات الطاقة في الضغط المنخفض للمركب  $KAg_2SbS_4$  ..... 36

الشكل (5-III): بنية عصابات الطاقة لنقاط عليا التناظر في منطقة بريلوين الأولى في كل

من تقريبي GGA وEV-GGA ..... 37

الشكل (6-III): كثافة الحالات الكلية للمركب  $KAg_2SbS_4$  في تقريب EV-GGA ..... 39

الشكل (7-III): كثافة الحالات الجزئية للمركب  $KAg_2SbS_4$  في EV-GGA ..... 39

الشكل (8-III): تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة والضغط ..... 42

- الشكل (III-9): تغيرات معامل الانضغاطية بدلالة درجة الحرارة والضغط ..... 43
- الشكل (III-10): تغيرات السعة الحرارية بدلالة درجة الحرارة والضغط ..... 44
- الشكل (III-11): تغيرات درجة حرارة ديبياي بدلالة درجة الحرارة والضغط ..... 45

### قائمة الجداول

### الفصل III

- الجدول 01 ثوابت الشبكة ( $a(A^\circ)$  ،  $c(A^\circ)$ ، معامل الانضغاطية  $B$  ، ومشتقته  $B'$  للمركب  $KAg_2SbS_4$  ..... 33
- الجدول 02 قيم الحاجز الطاقى للمركب  $KAg_2SbS_4$  باستعمال كل من تقريبي PBE-GGA و EV-GGA ..... 36

# مقدمة عامة

في السنوات الأخيرة زاد الاهتمام بدراسة المركبات الماسية الرباعية ذات الصيغة الكيميائية  $AB_2CX_4$ ، حيث نشرت العديد من البحوث وعلى نطاق واسع حول تطبيقاتها المختلفة لهذه المركبات والتي نذكر منها:

- أنصاف النواقل مثل: ( $Ag_2CdSnS_4$  و  $Ag_2FeSiS_4$ ،  $Ag_2CdGeS_4$ ) [13].

- الخلايا الضوئية مثل:  $Cu_2ZnSnS_4$  [4].

- سبين الكترولنيك مثل:  $CuMn_2InSe_4$  [5].

- الضوء اللاخطي مثل:  $Li_2MnSnSe_4$  و  $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$  ( $x = 0.54$ ) [7-6].

- الكهرو حرارية مثل: (III: Al , In, Ga) ،  $(Cu-III-Se)_x - (FeSe)_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [8].

- المغناط الحديدية مثل:  $Cu_2Mn_{0.9}Zn_{0.1}SnS_4$  و  $Cu_2ZnSn_{1-x}In_xSe_4$  [10-9].

- الخلايا الشمسية مثل:  $Cu_2ZnSn (S/Se)_4$  [13-11].

من المعروف أن البنى الماسية هي عبارة عن كربون متبلور ينتمي إلى النظام المكعب متركز الأوجه والوحدة البنائية الأساسية (القاعدة) المرافقة لكل نقطة في شبكته تتكون من ذرتي كربون احداثيتهما هي (0,0,0) و (1/4, 1/4, 1/4). يحيط بكل ذرة أربع ذرات هي أقرب جيرانها (عدد التناسق)، وتحتوي الوحدة ثماني ذرات حقيقية. ويمكن اعتبار التركيب الماسي مكونا من شبكتين فرعيتين من نوع المكعب متركز الأوجه (CFC)، ثم تداخلت هاتان الشبكتان الفرعيتان بإزاحة قدرها 1/4 طول قطر المكعب [14]. تشكل بنية الماس مصدرا لمجموعة من البنيات بناء على موقع الذرات على بنيتين أساسيتين. مع الملاحظة أنه في جميع مركبات رباعية السطوح، يمكن وصف كل ذرة على أنها تحتوي على أربع روابط تساهمية وبالتالي تتطلب أربعة إلكترونات تكافؤية. كل المركبات التي بنيتها مشتقة من الماس تسمى «adamantine». نظرا للقاعدة التي توضح أن متوسط عدد الإلكترونات التكافؤ لكل ذرة هو أربعة (القاعدة الثمانية)، يمكن الحصول على مجموعات كثيرة من بنيات رباعي السطوح. في المركبات

المتعددة، يتم ملئ البنيات بواسطة الكاتيونات والأنيونات على التوالي. الثنائيات لها الصيغة المشتركة  
 $[15] A^N B^{8-N}$  (N=1, 2,3).

ومن المواد المعروفة المركبات  $A_{II}B_{VI}$  (N=2 ; A=Zn , Cd , Hg ; B=S , Se, Te) التي

تتبلور في بنية مكعب مزيج الزنك zinc blende (المجموعة الفضائية  $F\bar{4}3m$ ) ومن نوع Wurtzite السداسية (المجموعة الفضائية P63mc).

للمركبات الثلاثية الصيغة  $[15] A^{N-1} B^{N+1} X_2^{8-N}$  في المركبات  $A^{II}B^{II}X_2^{VI}$  (N=2 ; A=Cu

, Ag, B=Al, Ga, In, X=S, Se, Te) , يوجد بنيتان أساسيتان في قاعدة الثماني: بنية

رباعية ( $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ$ ) من نوع الشولبريدات (المجموعة الفضائية  $I\bar{4}2d$ ) [15] وبنية (CA).

تتبلور المركبات  $AB_2CX_4$  انطلاقا من نمو الشولبريدات من الكاتيونات ذات الصيغة

$A^I B^{II} X_2^{VI}$  في الاتجاه [001] مع التعويضات بين الذرات بمساهمة المركبات الثنائية II-I، هذه الطريقة

مكننا من اكتشاف مواد جديدة تكون فعالة من حيث التكلفة كطبقة ماصة في الخلايا الشمسية.

من بين عائلات المشتقات أشباه الموصلات الرباعية ذات الصيغة  $I_2-II-IV$  و  $I-II_2-III-VI_4$

$VI_4$  التي تنتمي إلى المركبات الطبيعية للمشتقات الرباعية لأشباه الموصلات الثنائية II-I مع ثلاثة أنواع

من الكاتيونات [16]. عموما، المركبات الرباعية  $I-II_2-III-VI_4$  تتميز عن غيرها بمجموعة الفضائية

$I\bar{4}2d$  حيث ( $a=b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) [17-18].

تشير الدراسات البنيوية التي أجريت في بعض أفراد هذه العائلة إلى أنها تتبلور في بنية جديدة من

سفاليريت (ستانبييت) ذات المجموعة الفضائية الرباعية ( $I\bar{4}2m$ ) (No 21) [19] أو في بنية Wurtzite

ذات المجموعة الفضائية (orthorhombique) ( $Pmn_21$ ) (No 31) [20].

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية والترموديناميكية، للمركب

الرباعي ذي البنية الماسية  $KAg_2SbS_4$  باستخدام الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

(FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) في تقريب التدرج المعمم GGA لحساب كمون

التبادل والارتباط المدمجة في برنامج Wien2K. يجدر الذكر أن خصائص الترموديناميكية لهذا المركب تمت بتطبيق بنموذج شبه الهرموني لديباي المدمج في برنامج Gibss.

في مذكرتنا هذه تناولنا عموميات على المركب  $KAg_2SbS_4$  كمقدمة عامة وثلاثة فصول نذكرها:

ففي الفصل الأول تطرقنا إلى الجانب النظري المتعلق بهذا العمل وجاء فيه ملخص حول نظرية

دالية الكثافة (DFT) وتقريباتها: تقريب كثافة الموضع LDA والتدرج المعمم GGA و EV-GGA.

بالنسبة للفصل الثاني قمنا بعرض تفصيلي لطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

FP-LAPW وشرح برنامج Wien2K.

أما في الفصل الأخير تناولنا مختلف النتائج المتحصل عليها: الخصائص البنيوية، الالكترونية

والترموديناميكية.

وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

[1] C. D. Brunetta, B. Karuppanan, K. A. Rosmus and J.A.Aitken,

Journal of Alloys and Compounds 516 (2012) 65-7.

[2]C. D. Brunetta, William C. Minsterman III, Charles H.Lake and Jennifer A. Aitken.

Journal of Solid State Chemistry 187 (2012) 177-1.

[3]C. D. Brunetta, Jacilynn A. Brant, Kimberly A. Rosmus, Kylie M.

Henline, Emma Karey, Joseph H. MacNeil and Jennifer A. Aitken. Journal of Alloys and Compounds 574 (2013) 495–503.

[4] Qijie Guo, Hugh W. Hillhouse and Rakesh Agrawal Synthesis of

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells J. Am. Chem.

Soc., 2009, 131 (33), pp 11672–11673.

[5]Saadi Berri. Search for New Half-Metallic Ferromagnets in

Quaternary Diamond-Like Compounds I–II<sub>2</sub>–III–VI<sub>4</sub>and I<sub>2</sub>–II–IV–VI<sub>4</sub>

(I = Cu; II = Mn, Fe, Co; III = In; IV = Ge, Sn; VI = S, Se, Te) Journal

of Superconductivity and Novel Magnetism 31(6)(2018)1941–1947.

[6] Xiaoshuang Li, Chao Li, Molin Zhou and Yicheng Wu Chemistry -

An Asian Journal Li<sub>2</sub>MnSnSe<sub>4</sub> : A New Quaternary Diamond-Like

Semiconductor with Nonlinear Optical Response and Antiferromagnetic

Property 12 (24) (2017) 3172-3177.

[7] Zong-DongSunYangChiSheng-PingGuo Second-order nonlinear optical properties of  $\text{CuGaxIn}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $x = 0.54$ ) : Experimental and theoretical investigations Solid State Sciences 85(2018) 1-8.

[8] P. Grima-Gallardo, K. Cardenas, L. Molina, M. Quintero, J. Ruiz,

G.E. Delgado, J.M. Briceño, Briceño, A comparative study of  $(\text{Cu-III-Se}_2)_x(\text{FeSe})_{1-x}$  Alloys (III :Al, Ga, In)( $0 \leq x \leq 1$ ) by Ray Diffraction, by X-Ray diffraction, differential thermal analysis and scanning electron microscopy, Phy. Stat. Sol. (a) vol 187 (2001) 395-406.

[9] G.H. McCabe, T. Fries, M.T. Liu, Y. Shapira, L.R. Ram-Mohan, R.

Kershaw, A. Wold, C. Fau, M. Averous, E.J. McKnight, Bound magnetic polarons in p-type  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{SnS}_4$ , Phys. Rev. B 56 (1997) 6673-6677.

[10] X.Y. Shi, F.Q. Huang, M.L. Liu, L.D. Chen, Thermoelectric

Properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ , Appl. Phys.Lett. 94 (2009) 122103-122105.

[11] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, Electronic structure and

stability of Quaternary chalcogenide semiconductors derived from Cation crosssubstitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds, 2009

Compounds, Phys. Rev. B79 (2009) 165211-165218.

[12] T. Schnabel, M. Low, E. Ahlswede, Vacuum-free preparation of 7.5% efficient

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$  solar cells based on metal salt precursors, Sol. Energy Mater.Sol. Cells 117 (2013) 324-328.

[13] C.M. Fella, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, Technological status of Cu<sub>2</sub>ZnSn (Se, Te) 4 thin film solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 119 (2013) 276-277.

[14] فيزياء الحالة الصلبة، د. صبحي الراوي، د. شاكرا جابر شاكر، د. يوسف مولود حسن.

جامعة الوصل (1990).

[15] G. Kühn and H. Neumann, Z. Chem. 27, pp. 197, (1987).

[16] Delgado JM. Crystal chemistry of diamond-like and other derivative

Semiconducting compounds. Journal of Physics : Conference Series. 1998 ; 152:45-50

[17] Grima-Gallardo P, Cárdenas K, Molina L, Quintero M, Ruiz J, Delgado

GE, et al. A comparative study of (Cu-III-Se<sub>2</sub>) X-(FeS [4] Delgado JM. Crystal chemistry of diamond-like and other derivative

Semiconducting compound. Journal of Physics : Conference Series.

1998 ; 152:45-50e) 1-X alloys (III : Al, Ga, In) (0 ≤ x ≤ 1) by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and scanning electron microscopy (SEM). Physica Status Solidi (a). 2001 ; 187(2) :395-406. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X\(200110\)187:2<395::AID-PSSA395>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X(200110)187:2<395::AID-PSSA395>3.0.CO;2-2)

[18] Grima-Gallardo P, Cárdenas K, Quintero M, Ruiz J, Delgado G. X-ray

Diffraction (XRD) studies on (CuAlSe<sub>2</sub>) X(FeSe) 1-X alloys. Materials

Research.Bulletin.2001 ; 36(5-6) :861-866.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00546-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00546-3)

[19] Hall SR, Szymanski JT, Stewart JM. Kesterite,  $\text{Cu}_2(\text{Zn, Fe})\text{SnS}_4$ , and stannite,  $\text{Cu}_2(\text{Fe, Zn})\text{SnS}_4$ , structurally similar but distinct minerals. *Canadian Mineralogist*. 1978 ; 16:131-137.

<http://canmin.geoscienceworld.org/content/16/2/131.extract>

[20] Parthé E, Yvon K, Deitch RH. The crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  and other quaternary normal tetrahedral structure compounds. *Acta Crystallographica, B*. 1969 ; 25:1164-1174.

# الفصل الأول

نظرية الكثافة الدالية

DFT

1. I مقدمة :

من أجل معرفة مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة علينا دراسة النظام المتعلق بسلوك

الإلكترونات حيث تتفاعل فيما بينها ومع الأنوية (تفاعل نواة\_ نواة، الكترون\_ نواة، الكترون-الكترون).

ولهذا تكون معادلة شرودينغر مستحيلة الحل حسابيا، لذلك استخدمت نظرية دالية الكثافة من أجل تبسيطها.

1.2.I معادلة شرود ينغر للبلورات :

تعتبر معادلة شرود ينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، يوصف

نظام الجسيمات (أنوية وإلكترونات) متفاعلة بالمعادلة شرودينغر التالية:

$$H \psi = E \psi \quad (1-I)$$

حيث: H هاملتون، E الطاقة الكلية للنظام،  $\psi$  دالة الموجة للنظام.

والهاميلتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينهما وعند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، وعند غياب الحقل الخارجي تكتب الهاميلتونيان بالشكل:

$$H = T_e + T_N + T_{ee} + T_{eN} + T_{NN} \quad (2-I)$$

1- الطاقة الحركية للإلكترونات

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (3-I)$$

حيث  $m_e$  كتلة الإلكترونات

2- الطاقة الحركية للأنوية:

$$T_N = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (4-I)$$

حيث  $M_n$  كتلة الأنوية

3- طاقة تفاعل الكترون\_الكترون:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (5-I)$$

$r_{ij}$  المسافة بين الكترونين  $i, j$

4- طاقة تفاعل الكترون\_نواة :

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i, \alpha} - \frac{e^2 Z_e}{|r_i - R_\alpha|} \quad (6-I)$$

$|r_i - R_\alpha|$  المسافة بين النواة  $\alpha$  والكترون  $i$

5- طاقة تفاعل نواة\_نواة :

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (7-I)$$

$|R_\alpha - R_\beta|$  المسافة بين نواتين  $\alpha$  و  $\beta$

يمكن كتابة هاملتون على النحو التالي:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_e} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i, \alpha} - \frac{e^2 Z_e}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} +$$

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (8-I)$$

في 1سم<sup>3</sup> وجد 10<sup>22</sup> مجهول لـ N من الذرات ذات Z إلكترون، أي أن معادلة شرودينغر بهذه الطريقة مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيطها نذكر منها.

### I. 2.2. تقريب بورن-او بنهايمر :

هذا التقريب يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتل الإلكترونات وكتل الأنوية، بحيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [1]. معناها إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الطاقة الحركية للإلكترونات ويؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت. يصبح لدينا هاملتون جديد، يسمى هاملتون الكلي للجملة بهاملتون إلكتروني He ويكتب على الشكل:

$$H_e = T_e + V_{ee} + T_{eN} \quad (9-I)$$

اذن تصبح معادلة شرود ينغر الالكترونات:

$$H_e \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (10-I)$$

لا يمكن حل المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب اخر يسمى بالتقريب هرتري.

### I. 3.2. تقريب هرتري :

في سنة 1928 تمكن العالم الإنجليزي هارترى من وضع أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الإلكترونات [2]، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل الكترون منفرد يتحرك في الحقل المتوسط المتولد على الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى أو (كمون هرتري) المعادلة (9-II) أي يكتب الهاميلتونيان على الشكل:

$$H = \sum_i H_i \quad (11-I)$$

وتكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجاء دوال الحالة لكل الكترونات على الشكل:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (12-I)$$

والطاقة الكلية للجملة كمجموعة الطاقة الموافقة لكل حالات الكترونية:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (13-I)$$

ومنه معادلة شرودينغر تسمى معادلة هرتري التي تكتب:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (14-I)$$

1- الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية k:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (15-I)$$

$\vec{R}_k$  يمثل موضع الانوية.

2- الكمون الفعال أو كمون هرتري:

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (16-I)$$

#### I 4.2. تقريب هرتري فوك :

في عام 1930 بين فوك أن الدالة الموجبة لهرتري لا تحترم مبدأ السبين مبدأ الاستبعاد لباولي

[3]، ولذلك قام فوك بتطوير نموذج هارترى بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات [4]، بحيث توجد N!

احتمال لتوزيع الالكترونات على N موضع  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ . حيث الدالة الموجبة  $\psi$  تكتب على

شكل محدد سلاتر [5] كالتالي:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_N(r_2) \\ \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (17-II)$$

والمعامل  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  هو ثابت التعامد

وحتى هذا التقريب (هرتري) لم يستطيع تسهيل حلول معادلة شرودينغر. وهنا بدأ دور نظرية دالية للكثافة (DFT).

### I. 3. نظرية دالية الكثافة DFT :

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون ودالة الموجة، وذلك لحساب الطاقة الكلية لنظام  $E$ ، فيما يلي نستخدم في كتابة كل المؤثرات شكل الكمون ودالة موجة لتحديد الطاقة  $E$  عنصر دالية زائد الكثافة الالكترونية  $\rho(r)$  والتي تكون كدالة للإحداثيات  $(x, y, z)$  أي تكتب الطاقة الكلية  $E$  لنظام الالكترونات بالشكل:

$$E=E(\rho) \quad (18-II)$$

### I. 3.1 نظرية هوهنبارغ-كوهن :

أخذ هوهنبارغ-كوهن [6]، الطاقة الكلية لنظام الالكترونات المتفاعلة في الكمون الخارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الالكترونات  $\rho(r)$  أي:

$$E=E(\rho) \quad (19-I)$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط،

$$E(\rho_0)=MinE(\rho) \quad (20-I)$$

وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الالكترونات

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ

$$E(\rho)=\langle \psi | H | \psi \rangle \quad (21-I)$$

بحيث:

$$E(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (22-I)$$

اين  $T, U$  كمون التفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب .

باستخدام تقريب هرتري نجد:

$$F_{H,K}(\rho) = \frac{1}{2} \int 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho) \quad (23-I)$$

$$= F_{H,K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

حيث  $G(\rho)$  تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة التفاعل

هرتري كما أثبت هوهنبارغ-كوهان أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى  $F_{H,K}$  .

### I. 2.3 معادلة كوهن-شام :

في 1965 كتب كوهن-شام [7] كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات

للحصول على الحالة الأساسية بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة ب:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (24-I)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات  $E_e(\rho)$  و  $E_{H,F}(\rho)$  طاقة هارترى فوك تعطى ب :

$$E_e = T + V \quad (25-I)$$

$$E_{H,F} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (26-I)$$

حيث  $T$  الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

$V$  كمون التفاعل\_الكثرون\_الكثرون.

$V_H$  كمون هرتري.

$T_0$  الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

$V_x$  كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف ب:  $V_x = V - V_H$ .

$V_C$  كمون ارتباط الإلكترونات والذي يعرف ب:  $V_C = T - T_0$ .

إذن الدالية  $F_{H,K}$  وهي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (27-I)$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_C)$$

$V_{xc} = V_x + V_C$  هو كمون تبادل-ارتباط.

أي دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (28-I)$$

معادلة كوهن-شام هي:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \epsilon_i(r)\phi_i(r) \quad (29-I)$$

### I. 3.3 حلول معادلة كوهن-شام :

ترتكز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على DFT وترتب حسب

استخداماتها، للكثافة الكمون ومدارات كوهن-شام [8]، طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون

الكامل FP-LAPW تعتمد على مدارات كوهن-شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (30-I)$$

بحيث أن  $C_{i\alpha}$  هي معاملات النشر لدالة الموجة.

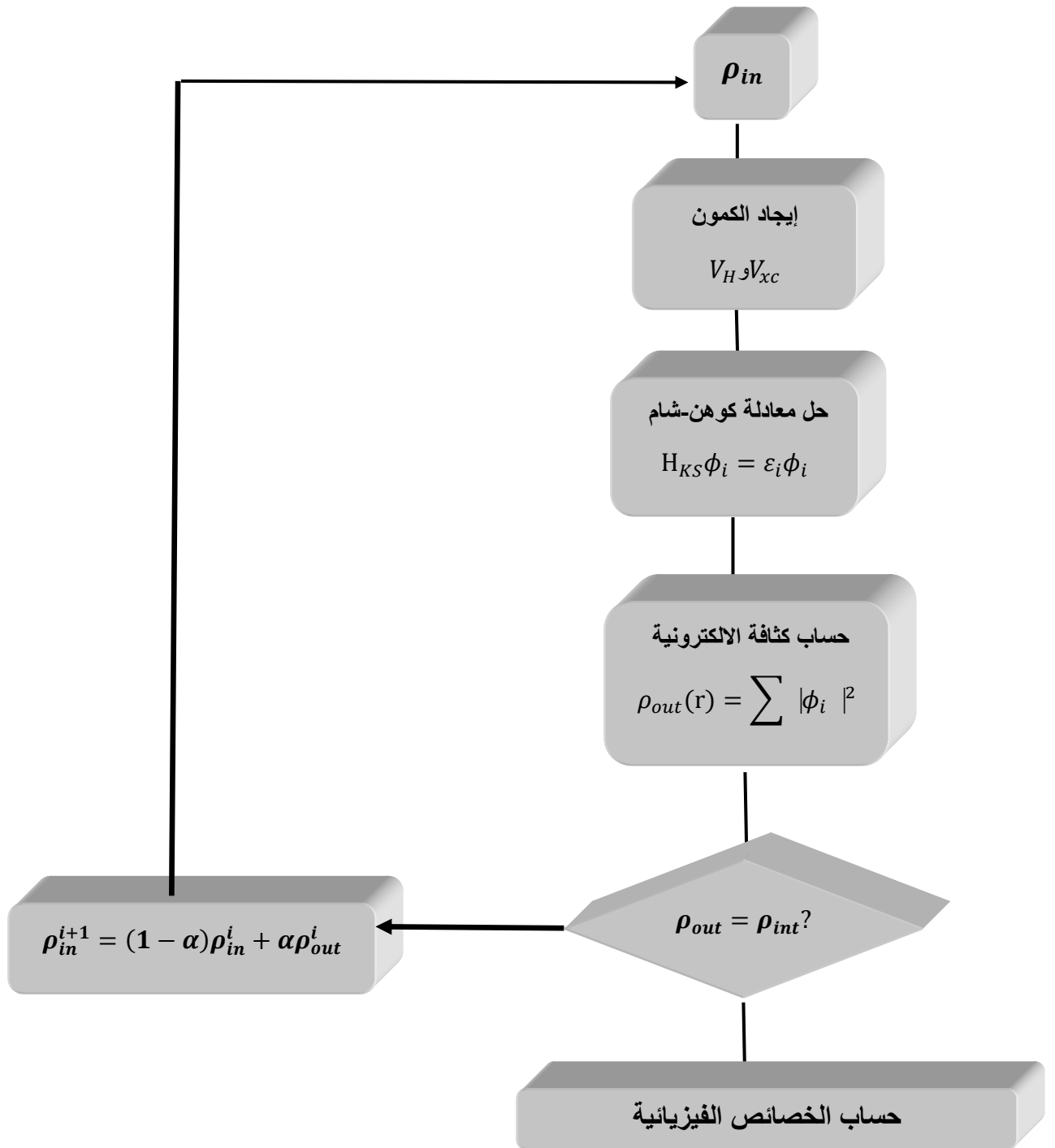
عمليا لحساب المعاملات  $C_{i\alpha}$  يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1-I) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغرية:

حلول معدلة كوهن-شام هي:

$$(H - \varepsilon_i O) C_i = 0 \quad (31-I)$$

H هميلتونيان هوهن-شام.

O مصفوفة التغطية.



الشكل (1-I) : مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

I. 4.3 تقريب كثافة الموضع LDA:

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعياً متجانساً [9]، بحيث تعطى طاقة تبادل\_ارتباط في هذا التقريب ب:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (32-I)$$

وباستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل\_ارتباط ب:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (33-I)$$

مع العلم طاقة التبادل\_ارتباط تقسم الى قسمين.

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(r) \quad (34-I)$$

طاقة التبادل هي:  $\varepsilon_x = -0,4582/r_s$  وذلك باستخدام الوحدات الذرية و  $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$ .

طاقة الارتباط هي:  $\varepsilon_c = \frac{-0,44}{r_s+7,8}$ .

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (35-I)$$

**I. 5.3. I تقريب التدرج المعمم GGA:**

تصححات LDA المستخدمة حاليا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الالكترونات  $\rho(r)$  عبر تدرج  $\nabla\rho(r)$  [10-11] أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع DA L(S) نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم DA L(S).

إذن: طاقة تبادل \_ارتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad (36-I)$$

$\nabla\rho(r)$  يعبر عن تدرج الكثافة الالكترونية.

**I. 5.3. I تقريب التدرج المعمم EV-GGA :**

من المعلوم أن كلا من التقريبين كثافة الموضع والتدرج المعمم تنتج قيمة المانع الطاقي أقل من القيمة التجريبية , بحيث تم تحسين تقريب التدرج المعمم من قبل أونقل وفوسكوا [12] , الهدف الحصول على خصائص إلكترونية جيدة بالمقارنة مع القيم التجريبية . وحيث أن التقريبان السابقان أخذت صيغة كمون تبادل في أدنى شكل مبسط لها على عكس تقريب التدرج المعمم ل أونقل وفوسكوا , صيغة كمون تبادل ارتباط بشكل مركب وأيضا يكون الاعتماد على طاقة تبادل الالكترونات أقل , ونذكر هنا في كثير من المنشورات كانت قيمة المانع الطاقي أقرب للقيمة التجريبية .

## المراجع

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [2] .R.Hartree, Proc. Cambridge phil.Soc.1928, 24,89.
- [3] W.Pauli Jr., Z.Physik, 1925, 31,765
- [4] V.Z.Fock, Z.Phys.1930, 61,126.
- [5] J.C.Slater, Phys. Rev., 1929, 34,1293
- [6] P.Kohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) B864.
- [7] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [8] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a stepbystep introduction BelguimAugust 6, 2004.
- [9] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244 ; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M.Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [11] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [12] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B, 47 (1993), p. 1316

# الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة  
خطيا والكمون الكامل

FP-LAPW

## II. 1. مقدمة :

في عام 1937م طور سلاتر [1] طريقة الموجة المستوية APW وبعد العديد من التعديلات التي أجراها اندرسون [2] ، أصبحت تسمى بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW من أجل كتابة الكمون البلوري قدم سلاتر تقريب لهذا الكمون Muffin-tin المسمى كمون خلية النحل والممثل في الشكلين II-1 و II-2. حسب هذا التقريب يكون الكمون متناظر كرويا داخل الكرات التي قطرها  $[U(\vec{r}) = U_0]$  , ويكون ثابت بالخارج  $[U(\vec{r}) = U_0]$ .

ولتبسيطها يمكن اختيار الطاقة المحسوبة بحيث تكون  $U_0$  تساوي الصفر  $[U_0 = 0]$  ومنه يكتب

الكمون على الشكل التالي:

$$U(r) = \begin{cases} u(r) & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (1-II)$$

حيث:  $r = |\vec{r}|$

قبل البدء في طريقة LPAW التي هي أساسا تحسين لطريقة APW التي وضعها سلاتر [1-3].

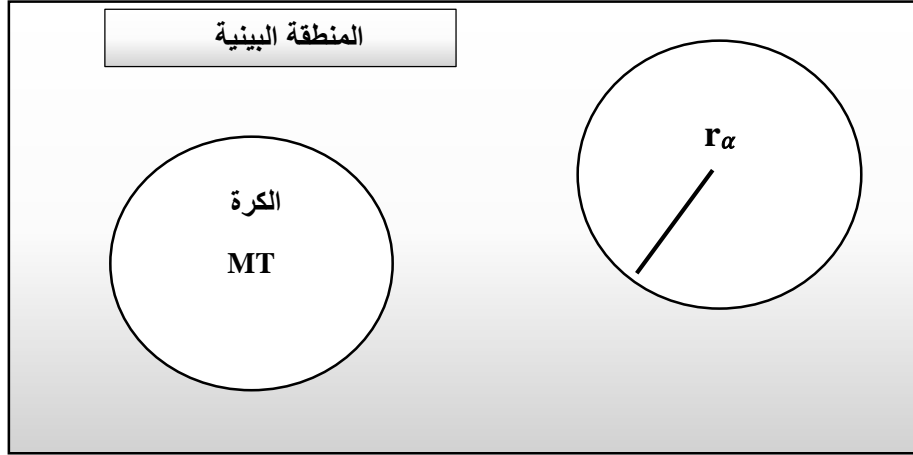
نتطرق أولا الى طريقة APW.

## II. 2. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (PAW) :

نشر سلاتر في 1937م [1] طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، وذلك لإيجاد حلول لمعادلة الإلكترونات التي تكافئ الان معادلة كوهن\_شام في مخطط APW، ولكتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ سلاتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون M.T أو ما يسمى كمون (خلية النحل)، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات الى منطقتين الشكل (1-II) :

المنطقة الأولى داخل M.T، تشمل كل من الأنوية والإلكترونات شديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية المنطقة الإقحامية تحيط بالكرات، وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.



الشكل (1-II): شكل كمون M.T

حيث  $r_\alpha$  يمثل نصف قطر M.T.

والذي يعطى بالعلاقة:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (2-II)$$

أين

$\Omega$  تمثل حجم الخلية الموحدة.

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

$C_G$  معاملات النشر.

وحلول معادلة شرودينغر تكون:

-أولا حلول شعاعية داخل الكرة M.T.

-ثانيا موجة مستوية في المنطقة الإقحامية.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (3-II)$$

$V(r)$  يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي و  $E_l$  تمثل الطاقة الخطية, في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة (3-II) تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية تنتهي شروط التعامد عند حدود الكرة M.T من

أجل الدوال الشعاعية  $U_1$  و  $U_2$  الموافقة للقيم الذاتية  $E_1$  و  $E_2$  وتصبح معادلة شرودينغر كالتالي :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1 \frac{d^2rU_2}{d^2r} \quad (4-II)$$

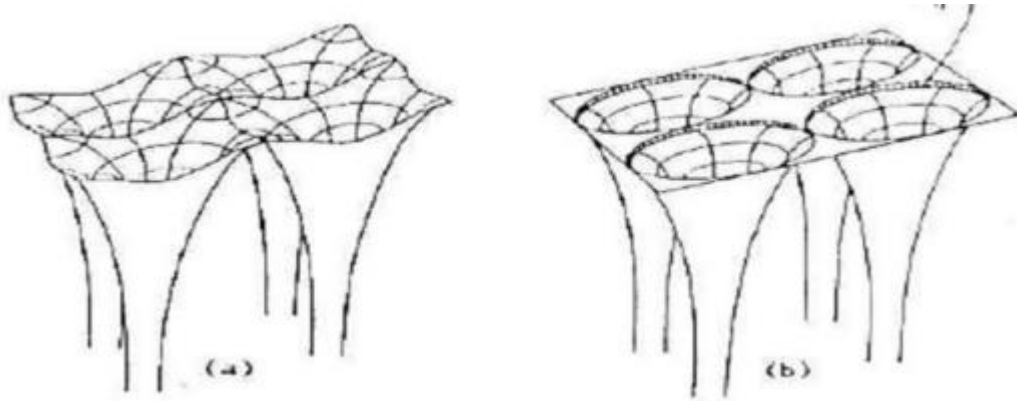
ولضمان استمرارية الدالة  $\phi(r)$  على سطح الكرة تنتشر المعاملات  $A_{lm}$  بدلالة المعاملات  $C_G$  الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية المعاملات الطاقوية  $E_l$  تسمى معاملات التباير في الطريقة APW بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}}U_l(R_l)} \sum_G C_G j_l(|K + g| R_\alpha) Y_l^*(K + G) \quad (5-II)$$

الدوال الذاتية المعرفة ب: G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة M.T وبالتالي نتحصل على دالة أساسية APW<sub>S</sub>. الدوال APW<sub>S</sub> هي حلول لمعادلة شرودينغر داخل كرة T.M الموافقة للطاقة  $E_l$  أي نتحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G.

في الطريقة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال  $U_l(r)$  وذلك لأن في هذه الحالة نقصان المعاملات  $A_{lm}$  قيم  $U_\alpha(r_\alpha)$  تكون معدومة على سطح كرة M.T وبالتالي الدوال الشعاعية

تكون منفصلة عن الدوال الموجة المستوية في المنطقة البينية، ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ [4] وأندرسون [5] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية  $\phi(r)$  خارج كرة M.T بترتيبات خطية  $U_l(r)$  مع امتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة  $\dot{U}_l(r)$ ، سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW.



الشكل (2-II): كمون بلوي لشبكة مربعة ثنائية الأبعاد:

(a) كمون كلي، (b) كمون muffin-tin

### II 3. مبدأ طريقة FP-LAPW :

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW الدالة الأساسية داخل كرة M.T تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  وتمتاز باشتقاق  $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$  بالنسبة للطاقة، الدالة  $U_l$  تعرف مثل دالة الطريقة APW (3-II)، والدالة  $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$  تخضع لشرط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (6-II)$$

في حالة اللانسيبية الدوال  $\dot{U}_l$  و  $U_l$  مضمونة الاستمرارية على سطح كرة M.T أي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T)، إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة

(LAPW<sub>S</sub>) تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, & r < 0 \\ \sum_{lm} \{A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)\} Y_{lm}(r), & r \geq 0 \end{cases} \quad (7 - II)$$

أين المعاملات  $B_{lm}$  الموافقة للدالة  $\dot{U}_l$  لها نفس طبيعة المعاملات  $A_{lm}$ .

الدوال LAPW<sub>S</sub> تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية مثل حالة الطريقة APW، داخل كرة M.T الدوال LAPW<sub>S</sub> أفضل من الدوال APW<sub>S</sub> باختلاف  $E_l$  قليلا عن عصابة الطاقة الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APWS والدالة  $U_l$  يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة والطاقة  $E_l$  بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + 0((E - E_l)^2)$$

أين  $0(E - E_l)^2$  يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تضمن استمرارية دالة الموجة على سطح كرة M.T.

## II 4. دور الطاقات الخطية $E_l$ :

الدوال الشعاعية  $U_l$  و  $\dot{U}_l$  متعامدان مع الحالات القلبية بدقة متناهية على سطح كرة M.T ولكن هذه الشروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة  $l$ ، ومن جهة أخرى نأخذ خطر الخلط بين الحالات نصف القلبية مع حالة التكافؤ فهو غير معالج في الطريقة APW إذن الدوال الغير معامدة لأي حالة من الحالات القلبية في طريقة FP-LAPW يلزم اختيار دقيق للطاقة  $E_l$ ، في هذه الحالة من غير الممكن إجراء الحسابات دون تغيير  $E_l$ ، أحسن حل يكون باستخدام النشر على مدارات الموضع

فقط ويختار أكبر نصف قطر ممكن لكرة M.T مع العلم أن هذه الخاصية غير واردة في كل البرامج. مع أنه يجب الملاحظة أن مختلف الطاقات الخطية  $E_l$  يجب أن تعرف على أنها مستقلة عن بعضها البعض. لإجراء حساب دقيق جدا للبنية الإلكترونية،  $E_l$  يمكن أن تختار عصابة الطاقة الموافقة لنفس العصابة I.

## II. 5 برنامج Wien2K :

في حساباتنا استخدمنا طريقة الموجة المستوية خطيا المدمجة في برنامج Wien2K [6]، البرنامج يشمل مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة الشكل (II-3) :

**NN** : يحدد هذا البرنامج المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطار الذرات.

**LSTART** : يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويحسب الفرق في طاقة المدارات وبالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

**SYMMETRY** : يولد عمليات التناظر في الجملة ويحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

**KGEN** : يولد المكعبات K في منطقة بريلوين.

**DSTART** : يولد الكثافة الأولية لبدائية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من LSTART.

في حين أن دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية:

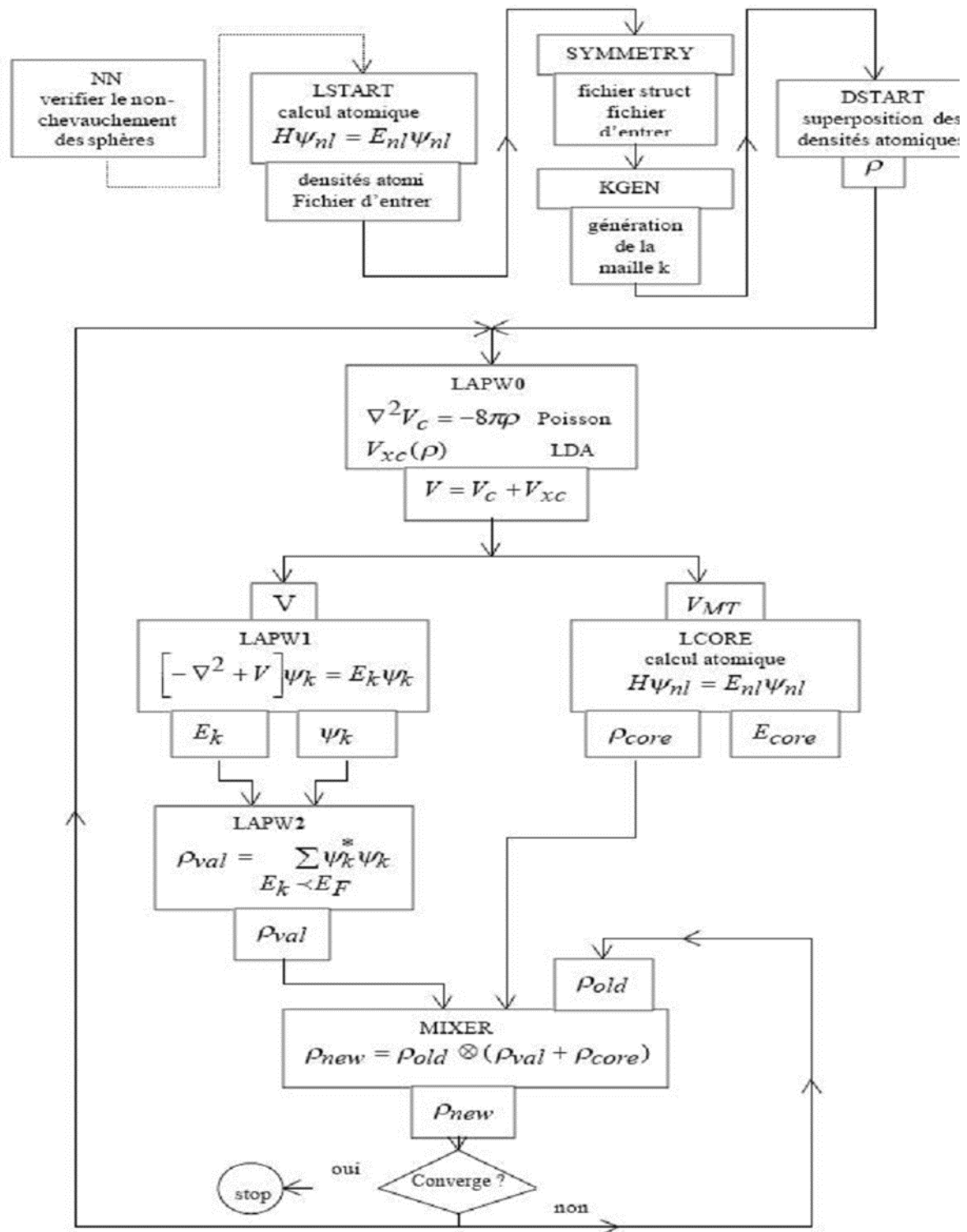
**LAPW0** : يولد الكمون انطلاقا من الكثافة.

**LAPW1** : حساب عصابات التكافؤ القيم الذاتية والأشعة الذاتية.

**LAPW2** : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

**LCORE** : حساب الحالات القلبية والكثافة.

**MIXER** : يخطط الكثافة الداخلة والخارجة.



الشكل (3-II): بنية برنامج Wien2K.

### المراجع

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [2] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
- [4] S.M. Azar, A. Hamad, J.M. Khalifeh, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 1776.
- [5] G. Ökhan, G. Ökoğlu, Physica B 405 (2010) 2162.
- [6] Y. Kurtulus, R. Dronskowski, Phys. Rev. B 71 (2005) 014425.

# الفصل الثالث

## النتائج والمناقشة

### III. 1 مقدمة

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية، باستخدام طريقة FP-LAPW في تقريب GGA وEV-GGA المدمجة في Wien2K وتم اختيار النقاط الخاصة كالتالي:

$$, R_{MT}(Ag) = 2.5(a. u.), R_{MT}(K) = 2.5(a. u.), l_{max} = 10 K_{point} = 1000$$

$$. K_{MT} K_{max} = 8, R_{MT}(S) = 2(a. u.), R_{MT}(Sb) = 2.1(a. u.)$$

يعطى التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية بالشكل:

بالنسبة لذرات البوتاسيوم k التوزيع الإلكتروني هو:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

ولذرات الفضة Ag التوزيع الإلكتروني هو:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$

وذرات إثممد Sb التوزيع الإلكتروني هو:  $K_r 4d^{10} 5s^2 5p^3$

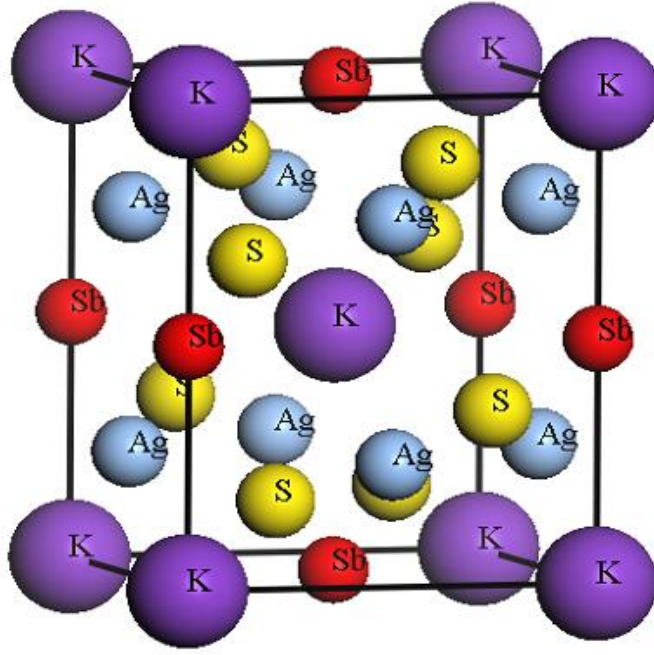
أما ذرات الكبريت S فالتوزيع الإلكتروني هو:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

ولإدخال مواقع الذرات تم الاستعانة بالنموذج البلوري التجريبي لـ Schimek ومساعدوه [1]، حيث

يتميز هذا المركب بالمجموعة الفضائية (space groupe) I-42m (N<sup>0</sup>.121) أين تأخذ الذرات البوتاسيوم

(K)، الفضة (Ag)، الإثممد (Sb) والكبريت (S) المواقع: (S) (0, 0,0), 2a (0,0.5, 0.25), 4d

(0,0,0.5) و 2b (0.301,0.699, 0.158) و 8i على التوالي.



الشكل (1-III): البنية البلورية للمركب  $KAg_2SbS_4$ .

### III. 2 الخصائص البنيوية :

لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية لمركب  $KAg_2SbS_4$  في تقريب التدرج المعمم (GGA) والمبينة في الشكل (2-III) ولحساب ثوابت الشبكة البلورية،  $a(\text{Å})$   $c(\text{Å})$  معامل الانضغاطية  $B$  والمشتقة الأولى لهذا المعامل  $B'$  استخدمنا معادلة لمرنفهان التالية [2] :

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(\frac{V_0}{V})^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] \quad (1-III)$$

النتائج المحصل عليها لثوابت الشبكة معامل الانضغاطية  $B$  والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط  $B'$  مرفقة بالقيم التجريبية لهذا المركب. بالنسبة لقيم المتحصل عليها لثوابت الشبكة  $a(\text{Å})$ ،  $c(\text{Å})$  في تقريب GGA جيدة مقارنة مع القيم التجريبية، أما بالنسبة لمعامل الانضغاطية ومشتقة الأولى لم يثبت أي دراسة تجريبية أو نظرية في الأعمال السابقة.

ومن أجل ذلك قمنا بمقارنة دقة نتائجنا بالقيم النظرية والتجريبية للمركبات:  $[3] Cu_2FeGeS_4$ ،

$Ag_2CdSnS_4$  [7] بالنسبة لمعامل الانضغاطية للمركبات  $[6-4]Cu_2FeSnS_4$ ,  $[3] Cu_2FeSnS_4$

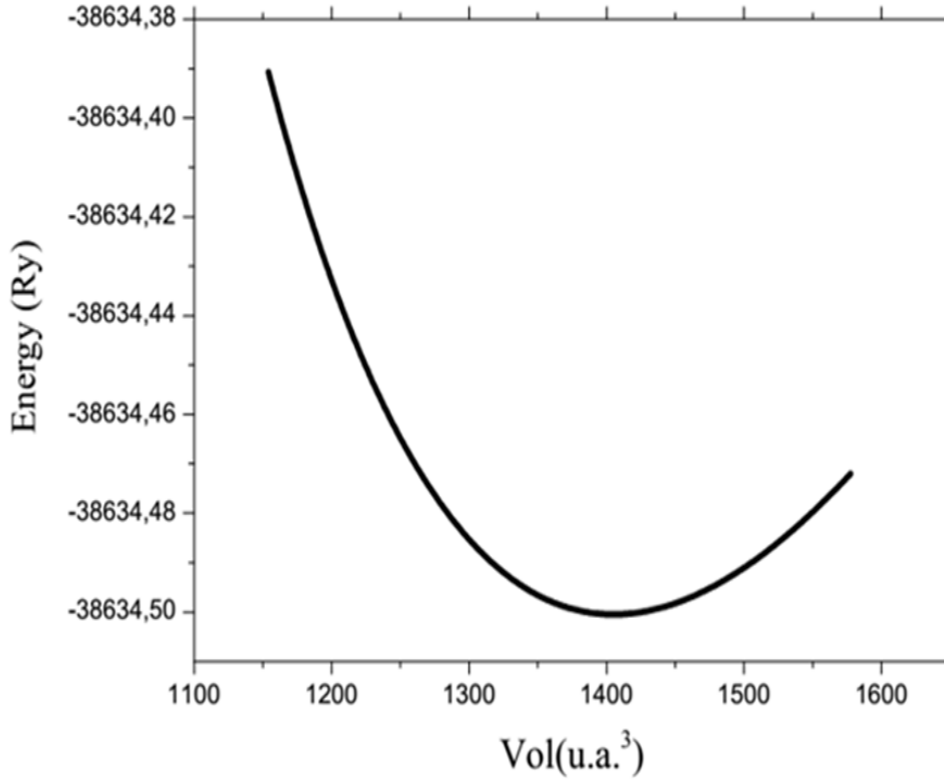
أكثر من المركب  $KA_{g_2}SbS_4$   $Ag_2CdSnS_4$ ,  $Cu_2FeSnS_4$ ,  $Cu_2FeSnS_4$ ,  $Cu_2FeGeS_4$  معناه

أن المركب  $KA_{g_2}SbS_4$  أكثر انضغاطا من المركبات السابقة.

### الجدول 1

ثوابت الشبكة  $a(A^\circ)$ ،  $c(A^\circ)$ ، معامل الانضغاطية  $B$ ، ومشتقته  $B'$  للمركب  $KA_{g_2}SbS_4$ .

compounds		$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	$B(GPa)$	$B'$
$KA_{g_2}SbS_4$	GGA	6.912	8.490	48.8965	4.6229
	EXP [01]	6.8694	8.427		
	EXP [08]	6.886	8.438		
$Cu_2FeGeS_4$	GGA [03]	5.4634	10.7831	77.5714	4.4575
$Cu_2FeSnS_4$	GGA [03]	5.5845	10.9696	72.3078	4.6588
$Cu_2FeSnS_4$	GGA [04]	5.43	10.671	73.9692	
	EXP [05]	5.46	10.725	72.98	
	GGA [06]	5.420	10.8183	87.94	
$Ag_2CdSnS_4$	GGA [07]	5.918	11.5519	51.8946	6.2608



الشكل (III-2): تغيرات الطاقة الكلية للمركب  $KAg_2SbS_4$  بدلالة الحجم.

### III. 3 الخصائص الإلكترونية :

إن دراسة الخصائص الإلكترونية (عصابة الطاقة، كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب نصف ناقل  $KAg_2SbS_4$ )، تم في المجال الطاقى المحصور بين  $15eV$  إلى  $15eV$ . باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW (حالة التقريب النسبي لدالة الموجة) تحصلنا على عصابات الطاقة في نقاط عالية التناظر في منطقة بريلوين الأولى، هذه النقاط في فضاء الشبكة المعكوسة

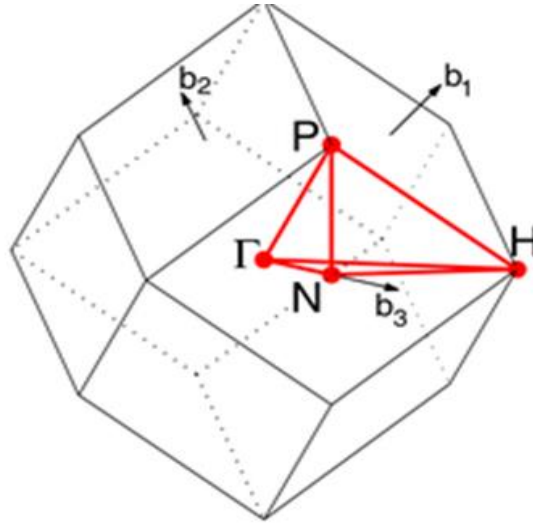
كالتالي:

$\Gamma(000)$

$N(001)$

$P(111)$

H(101)



الشكل (3-III): منطقة بريلوين الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر.

### III. 1.3 بنية عصابات الطاقة :

#### عصابة الضغط في الضغط المنخفض P=0 GPa

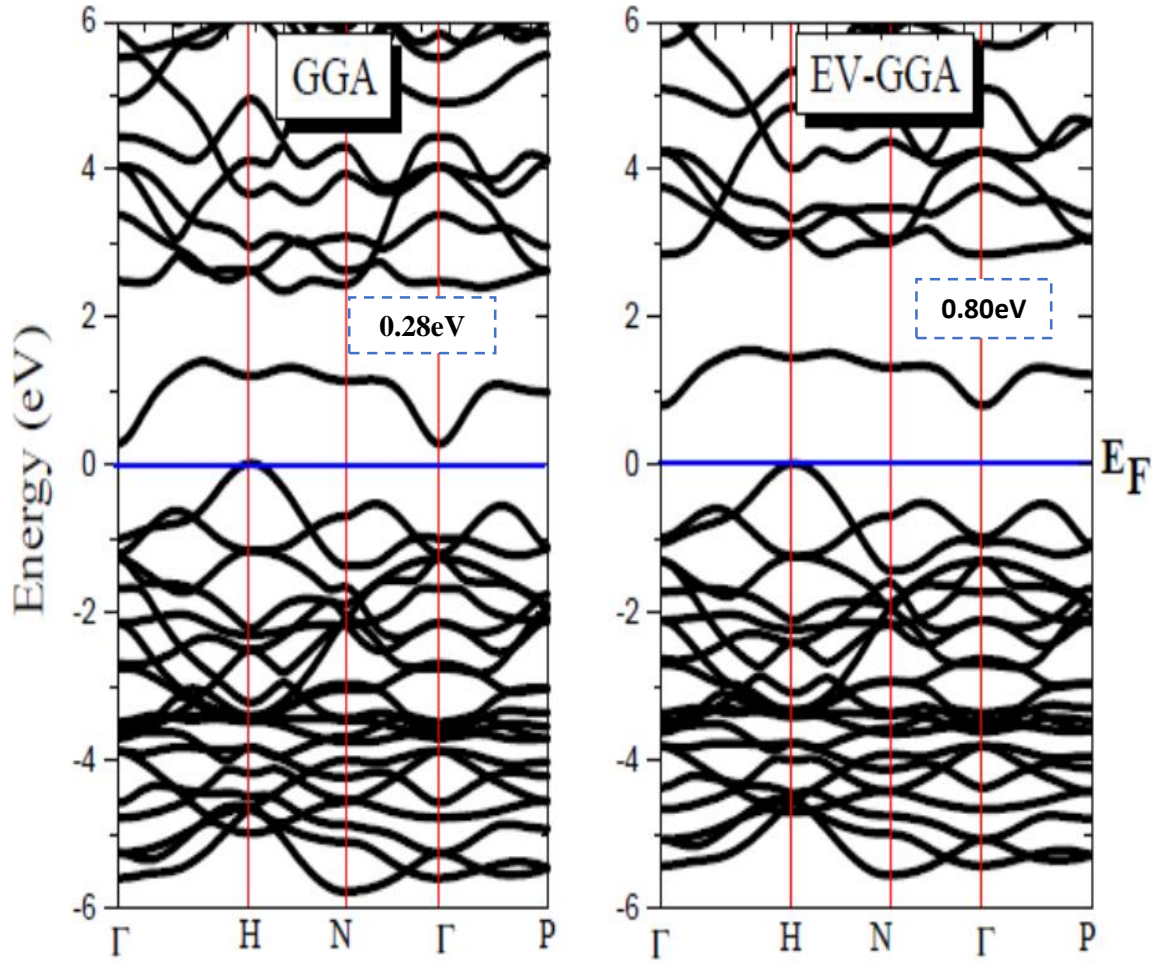
عند كلا من تقريب GGA أو EV-GGA وباستخدام الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW وجدنا أن المركب هو مركب نصف ناقل، حيث تقع أعلى نقطة في عصابة التكافؤ في H ، في حين أدنى نقطة لعصابة النقل عند  $\Gamma$ ، إذن فالمركب له انتقال إلكتروني غير مباشر  $H \leftarrow \Gamma$ .

الشكل (4-III) في تقريب GA-EV كانت قيمة الحاجز الطاقي (0.8eV) أحسن من تقريب GGA

(0.28eV) مقارنة مع القيمة التجريبية (1.71eV)[8]، كما يجدر الذكر أن هناك بعض حسابات للقيم

النظرية (2.184eV) [9] باستخدام الكمون الكاذب (PP-PW) المدمجة في برنامج CASTEP والقيمة

النظرية (2.97eV) [10] المحسوبة ببرنامج (VASP).



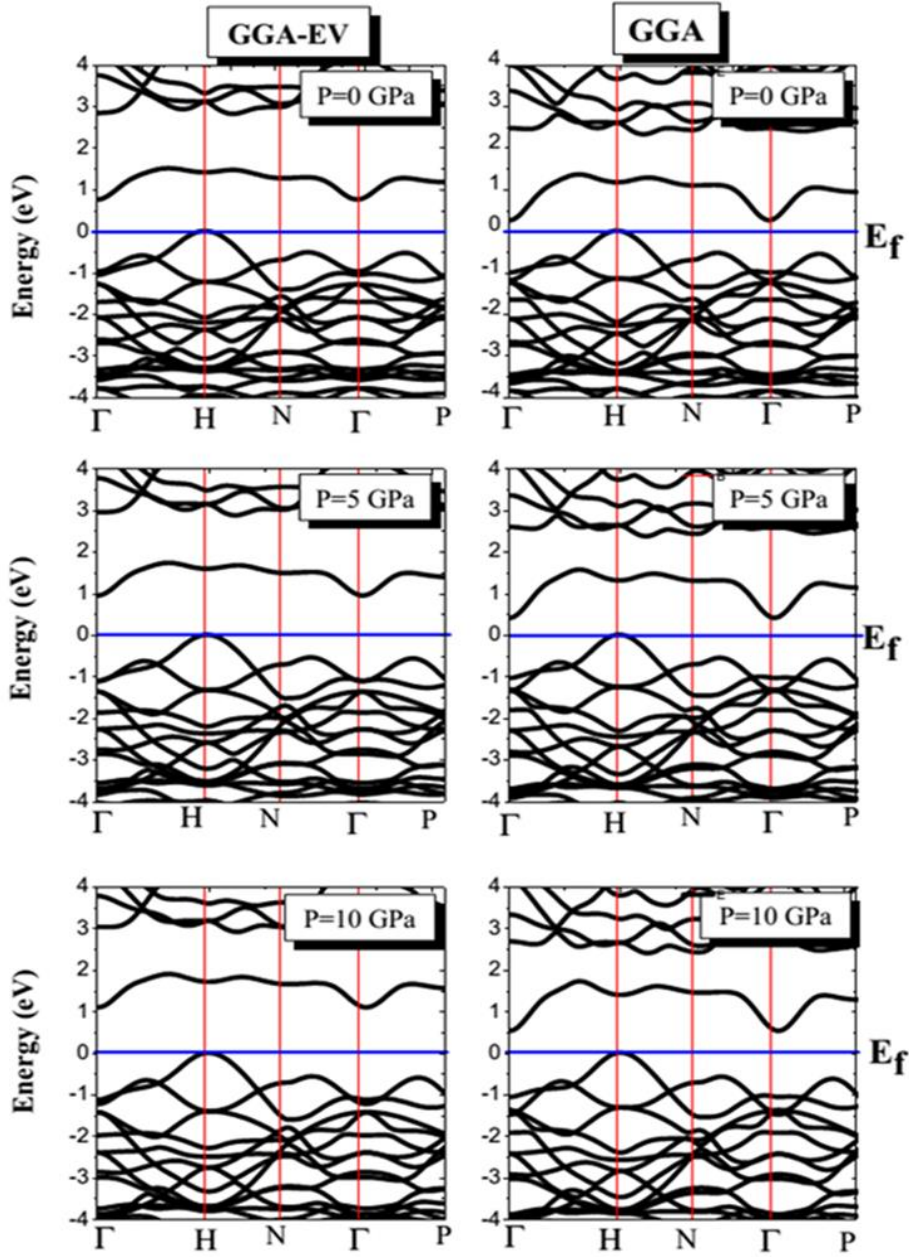
الشكل (III-4): بنية عصابات الطاقة في الضغط المنخفض للمركب  $KAg_2SbS_4$ .

### III 2.3 تأثير الضغط على الحاجز الطاقى $E_g$ :

بإدخال عامل الضغط وجدنا أن الحاجز الطاقى يزداد بزيادة الضغط. الشكل (III-5) يوضح ذلك.

الجدول 02 قيم الحاجز الطاقى للمركب  $KAg_2SbS_4$  باستخدام كل من تقريبي PBE-GGA و EV-GGA.

	0 GPa	5 GPa	10 GPa
PBE-GGA	0.28	0.40	0.56
EV-GGA	0.80	0.98	1.13

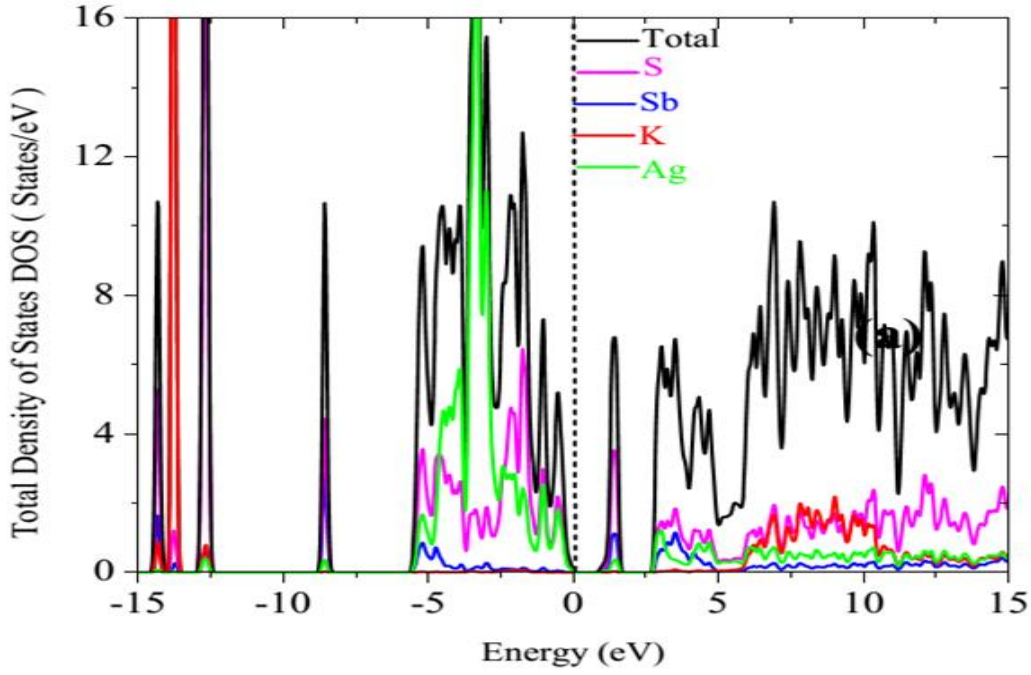


الشكل (III-5): بنية عصابات الطاقة لنقاط عالية التناظر في منطقة بريلوين الأولى في كل من

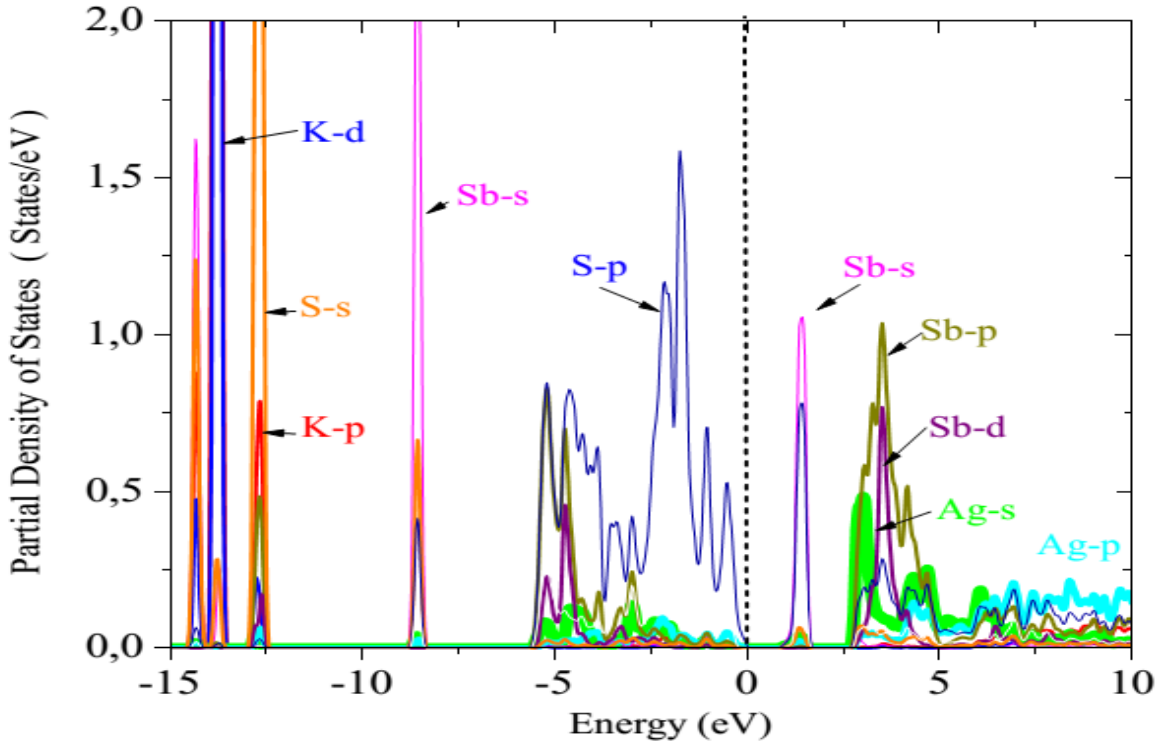
تقريبي GGA و EV-GGA.

### III 3.3 كثافة الحالات الكلية والجزئية :

لتحديد طبيعة بنية عصابات الطاقة للمركب  $KAg_2SbS_4$  قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية بطريقة (Tetrahedron)، حيث استخدمنا لحسابها 72 من نقاط الخاصة kmesh، يبين الشكل (6-III) كثافة الحالات الكلية للمركب وللذرات، أما الشكل (7-III) فيوضح مساهمة المدارات الذرية. في منطقة الحالات القلبية في المجال الطاقى  $15eV$  - إلى  $12eV$  -، وجدنا مساهمة p و d للبووتاسيوم و s للكبريت، وفي المنطقة نصف القلبية في المجال الطاقى  $10eV$  - إلى  $7eV$  - تكون المساهمة الغالبة للمدار s لذرات Sb في الجهة السالبة لمستوى فارمي (عصابة النقل) أي المجال الطاقى المحصور بين  $5eV$  - إلى  $0eV$  وجدنا المدار p لذرات الكبريت S وفوق مستوى فارمي  $E_f$  أول عصابة نقل تتمثل بالمدار s لذرات الإثمد Sb، فأصل الانتقال الإلكتروني في منطقة بريلوين الأولى  $H \leftarrow \Gamma$  يكافئ Sb-p  $\leftarrow$  s-p وبعيدا عن المستوى فارمي في المجال المحصور بين  $2.5eV$  إلى  $15eV$  هناك تطابق للمدارات p و d لذرات Sb مع الحالات الكوانتية s و p لذرات الفضة Ag .



الشكل (6-III): كثافة الحالات الكلية للمركب  $KAg_2SbS_4$  في تقريب EV-GGA.



الشكل (7-III): كثافة الحالات الجزئية للمركب  $KAg_2SbS_4$  في تقريب EV-GGA.

III 4. الخصائص الترموديناميكية :

III 1.4. مقدمة

لتحديد الخصائص الترموديناميكية للمركب  $KAg_2SbS_4$  استخدمنا نموذج الشبه الهرموني لديباي

[11] ودالة جيبس  $G^*(V, P, T)$  والتي تكتب على الشكل التالي

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{Vib} [\theta(V); T] \quad (2-III)$$

حيث  $E(V)$  هي الطاقة الكلية كدالة لحجم الخلية الأولية.

$PV$  تكافئ ثابت الضغط الهيدروستاتيكي.

$\theta(V)$  درجة حرارة ديباي. و

$A_{Vib}$  حد الاهتزاز والذي يمكن كتابته باستخدام نموذج كثافة الحالات الفونونية لديباي [12-13].

$$A_{Vib}(\theta; T) = nkT \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (3-III)$$

أين  $n$  تمثل عدد ذرات الخلية الأولية،  $D(\theta/T)$  يمثل تكامل ديباي.

$$(4-III)$$

$$\theta_D = \hbar [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\rho) \sqrt{\frac{B_S}{MK_B^2}}$$

حيث  $M$  الكتلة المولية لذرات الخلية الأولية  $B_S$ ، معامل الانضغاطية الأديباتيكي والذي يقرب احصائيا

[11].

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (5-III)$$

$f(\rho)$  معرفة في المرجعين [14-15]، ومعامل بواسون  $\nu \approx 0.3$  [16]، ودالة جيبس

$G^*(V, P, T)$  بدلالة  $(V, P, T)$  يمكن أن تقرب بدلالة الحجم  $V$  ب :

$$\left[ \frac{\partial D^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (6-III)$$

حلول المعادلة (5-III) يمكن من خلالها حساب دالة الحالة الأساسية بدلالة الضغط ودرجة الحرارة

$(DOS) V(P, T)$ , السعة الحرارية  $C_V$ , ومعامل التمدد الحراري  $\alpha$  المعطى بالعلاقة [16].

$$C_V = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (7-III)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (8-III)$$

أين  $\gamma$  معامل قرينزن والذي يعرف ب:

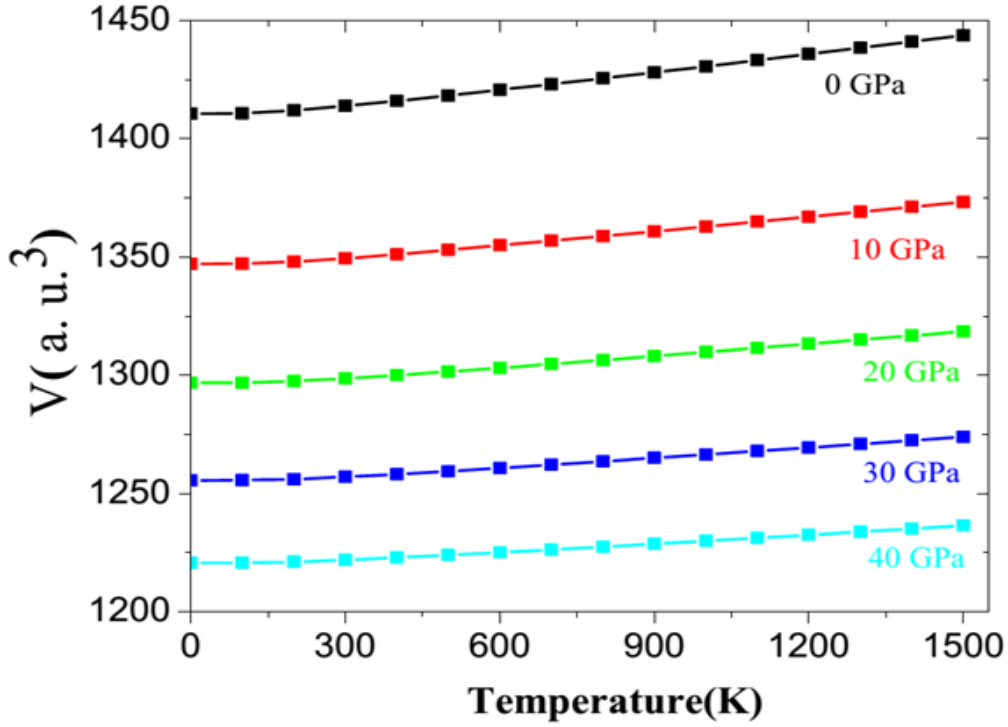
$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (9-III)$$

### III 2.4. تحليل النتائج :

لأجل التحقق من الخصائص الترموديناميكية لمركب  $KAg_2SbS_4$ , قمنا بتطبيق نموذج شبه الهرموني لديباي. أولاً حساب الطاقة الكلية بدلالة حجم الخلية الأولية خارج نموذج ديباي. نتحصل على نتائج الخصائص البلورية في  $P=0$  و  $T=0$ ، ثم نستخدم معادلة الحالة الأساسية EOS لحساب الخصائص العيانية بدلالة الضغط  $P$  ودرجة الحرارة  $T$  من العلاقات الأساسية للخصائص الترموديناميكية.

في الشكل (8-III) قمنا بعرض البيان  $V(P, T)$  حجم الخلية الأولية بدلالة درجة الحرارة والضغط للمركب  $KAg_2SbS_4$ . عند درجة حرارة ثابتة حجم الخلية ينقص بزيادة الضغط وعند الضغط الثابت يزيد الحجم بزيادة طفيفة بزيادة درجة الحرارة، قيمة الحجم عند درجة حرارة الغرفة  $300K$  والضغط المنخفض

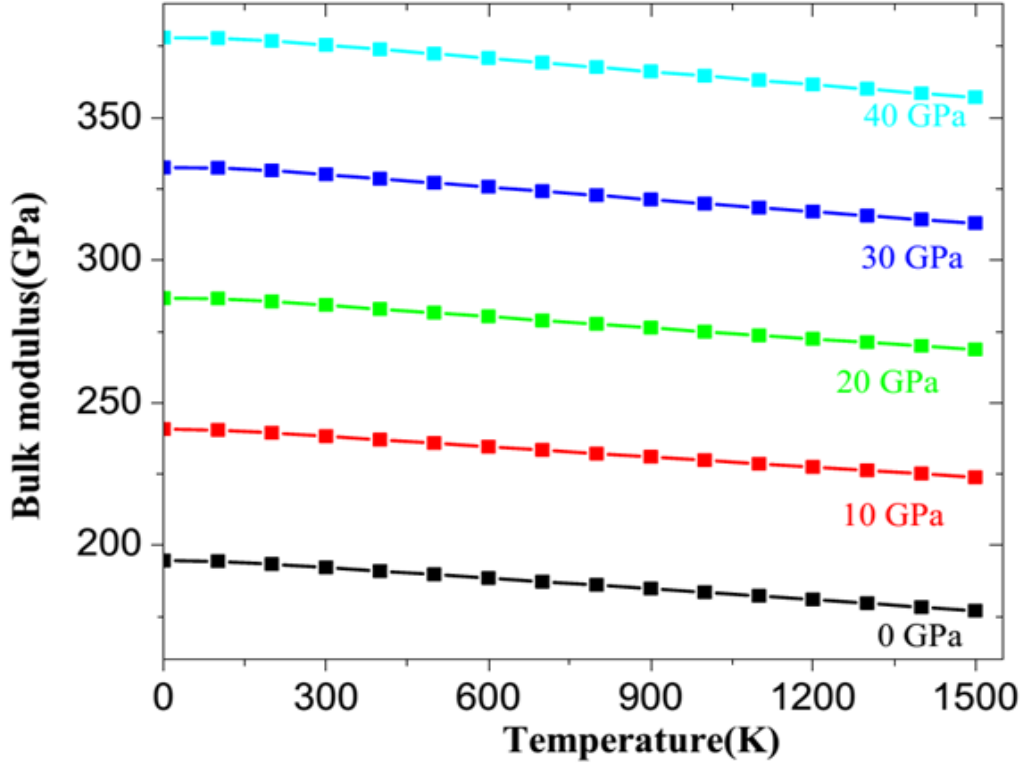
هي  $1413.70(u. a.)^3$  مقارنة مع القيمة التجريبية  $(2683.5378)(u. a.)^3$ .



الشكل (III-8): تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة والضغط.

• معامل الانضغاطية:

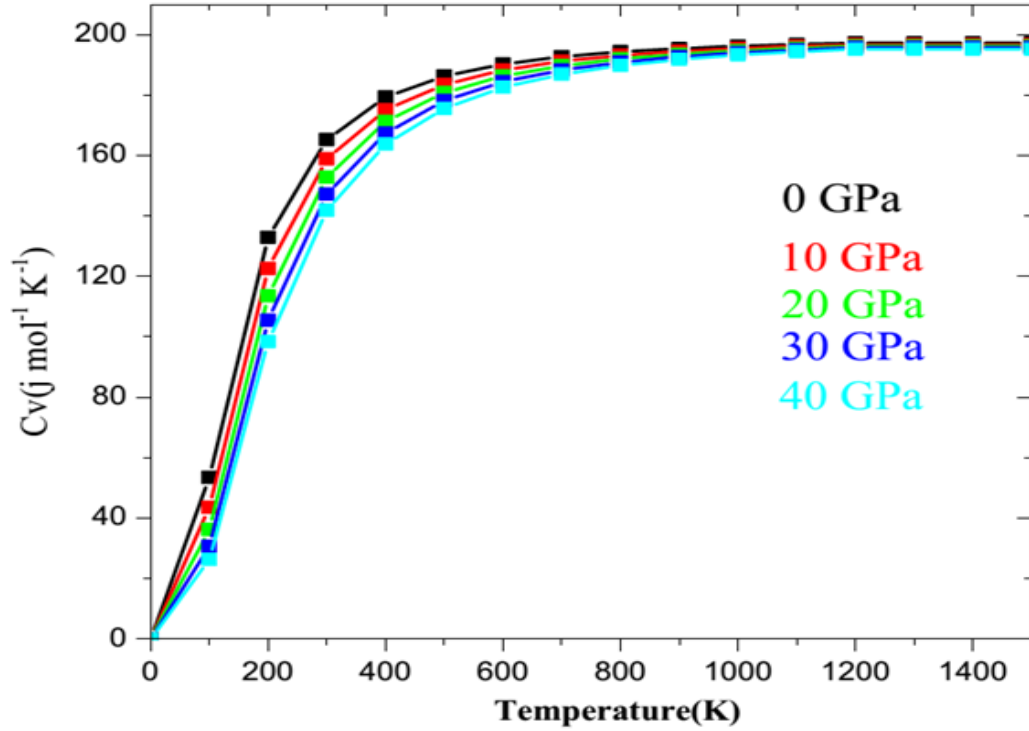
معامل الانضغاطية يمثل أساسا تغيرات حجم الخلية بدلالة الحرارة والضغط، حيث يكون عكسيا مع تغيرات الحجم، بحيث يزيد بزيادة معتبرة بازدياد الضغط، وينقص ببطء بزيادة درجة الحرارة، قيم معامل الانضغاطية عند الضغط المنخفض ( $P=0\text{GPa}$ ) ودرجة حرارة الغرفة ( $300\text{K}$ )  $192.16\text{GPa}$ .



الشكل (III-9): تغيرات معامل الانضغاطية بدلالة درجة الحرارة والضغط.

• السعة الحرارية  $C_V$  بثبوت الحجم:

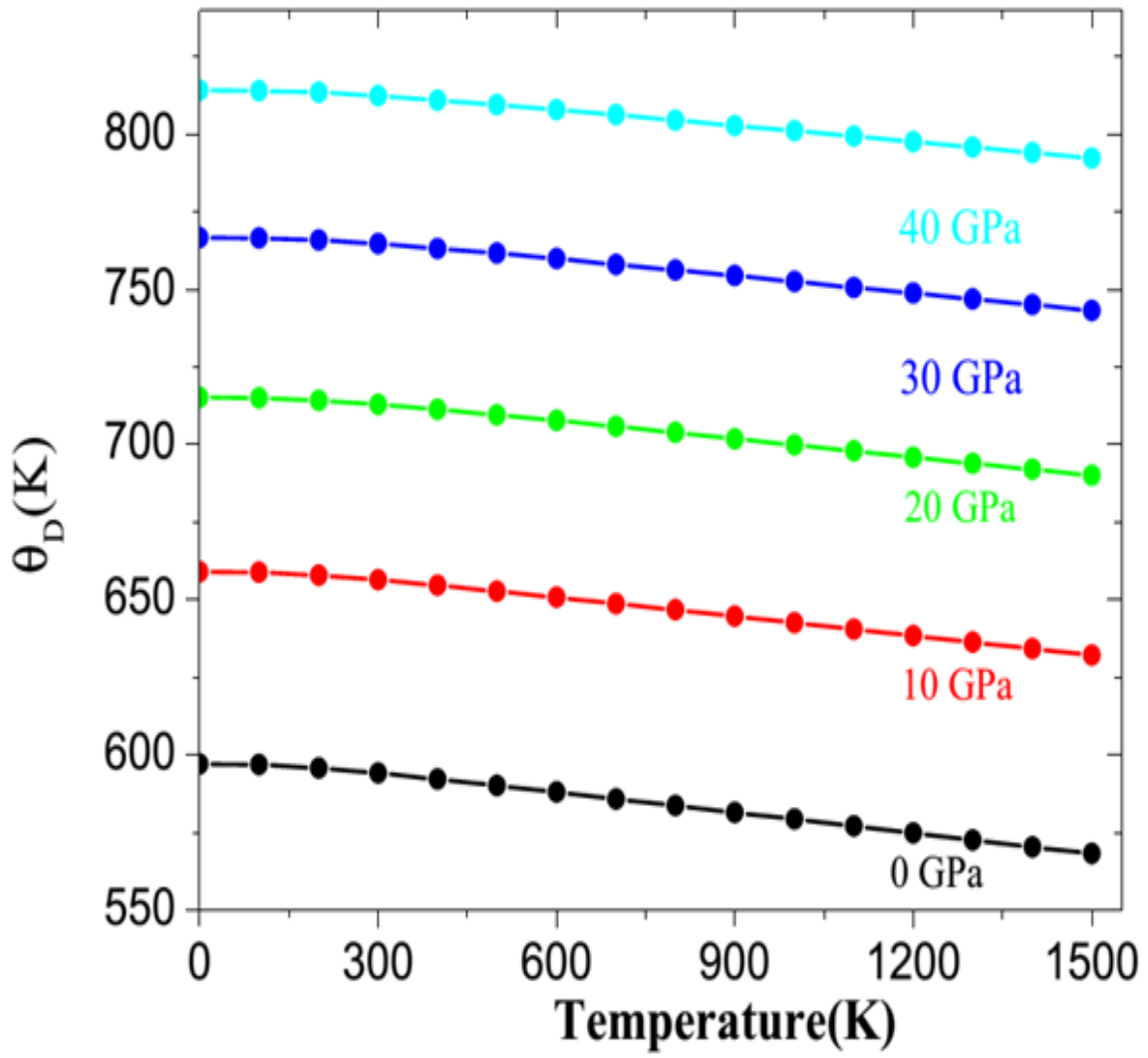
تتعلق السعة الحرارية بثبوت الحجم بدرجة الحرارة أكثر من تعلقها بالضغط حيث تزداد من 0K حتى 600K على شكل  $T^3$ ، بحيث تزداد من قيمة معدومة حتى  $170\text{J/mol.k}$ . في درجة حرارة عالية تقرب السعة الحرارية بثبوت الحجم من قيمة حدية في حدود  $196\text{J/mol.k}$ . وعند الضغط الصفري ودرجة حرارة الغرفة قيمة  $C_V$  تكون  $165.80\text{J/mol.k}$ .



الشكل (10-III): تغيرات السعة الحرارية بدلالة درجة الحرارة والضغط.

• درجة حرارة ديبي  $\theta_D$ :

يمثل الشكل (11-III) تغيرات درجة حرارة ديبي بدلالة الضغط من 0 إلى 40 GPa ودرجة الحرارة من 0 إلى 1500 كالفن، عند ثبوت الضغط تنقص درجة حرارة ديبي ببطيء بزيادة درجة الحرارة كما تزيد درجة حرارة ديبي  $\theta_D$  بزيادة الضغط، والقيمة المحسوبة لدرجة حرارة ديبي  $\theta_D$  ودرجة حرارة الغرفة والضغط  $P=0$  GPa هي 594.28k هذه القيمة متوافقة مع القيمة النظرية للمركبات  $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$  و  $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$  [17].



الشكل (III-11): تغيرات درجة حرارة ديبياي بدلالة درجة الحرارة والضغط

## المراجع

- [1] G.L. Schimek, W.T. Pennington, P.T. Wood, Joseph W. Kolis, Supercritical ammonia synthesis and characterization of four new alkali metal silver antimony sulfides :  $MAg_2SbS_4$  and  $M_2AgSbS_4$  ( $M=K, Rb$ ), J. Solid State Chem.
- [2] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [3] S. Berri, Search for new half-metallic ferromagnets in quaternary diamond-like compounds  $IeII_2eIIIeVI_4$  and  $I_2eIIeIVeVI_4$  ( $I=Cu, Mn, Fe, Co$  ;  $II=Zn, Ni, Sn, Pb$  ;  $III=In, Ga, Bi$  ;  $IV=Ge, Sn$  ;  $VI=S, Se, Te$ ), J. Supercond. Nov. Magnetism 31 (2018) 1941-1947.
- [4] F. Nainaa, H. Ez-Zahraouy, First-principle study of structural, electronic and Optical properties of  $Cu_2FeSnS_4$  semiconductor, Comput. Condens. Matter. 16 (2018), e00321.
- [5] P. Bonazzi, L. Bindi, G.P. Bernardini, S. Menchetti, A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite - Kesterite series,  $Cu_2FeSnS_4$ - $Cu_2ZnSnS_4$ , Can. Mineral. 41 (2003) 639-647.
- [6] A. Ghosh, R. Thangavel, M. Rajagopalan, First-principles study of structural stability and optical properties of  $Cu_2XS_nY_4$  ( $X=Fe, Co, Ni$  ;  $Y=S, Se$ ) for photovoltaic applications, Energy Environ. Focus 3 (2014) 142-151.
- [7] S. Saidi, S. Zriouel, L.B. Drissi, M. Maarouf, A DFT study of electro-optical properties of kesterite  $Ag_2CdSnX_4$  for photovoltaic applications, Physica E 103 (2018) 171-179.
- [8] Hariharan Nhalil, Dan Han Mao-Hua Du, Shiyu Chen, Daniel Antonio, Krzysztof Gofryk, Bayrammurad Saparov, Optoelectronic properties of Candidate photovoltaic  $Cu_2PbSiS_4$ ,  $Ag_2PbGeS_4$  and  $KA_2SbS_4$  semiconductors, J. Alloy. Comp. 746 (2018) 405-412.
- [9] Junben Huang, Xin Su, Dianwei Hou, Binghua Lei, Zhihua Yang, Shilie Pan, First principles study lone-pair effects of Sb (III)-S chromophore influence on SHG response in quaternary potassium containing silver antimony sulfides, J. Solid State Chem. 249 (2017) 215-220.

- [10] M. Rasukkannu, D. Velauthapillai, P. Vajeeston, Computational modeling of novel bulk materials for the intermediate-band solar cells, ACS Omega 2 (2017) 1454-1462.
- [11] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 7.
- [12] M.A. Blanco, A. Martín Pendàs, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996) 45.
- [13] M. Flãrez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendàs, Phys. Rev. B 66 (2002) 44112.
- [14] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendàs, J. Phys. Chem. 102 (1998) 595.
- [15] E. Francisco, M.A. Blanco, G.Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 94107.
- [16] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Cambridge University Press, Oxford, (2000), 39.
- [17] Y. Li, W. Fan, H. Sun, X. Cheng, P. Li, X. Zhao, Electronic, optical and lattice dynamic properties of the novel diamond-like semiconductors  $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$  and  $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ , J. Phys. Condens. Matter 23 (2011) 225401.

# خلاصة عامة

## خلاصة عامة

تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والترموديناميكية للمركب  $KAg_2SbS_4$ ، معتمدين على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW، المدمجة في برنامج Wien2K، في الإطار العام لنظرية الكثافة الدالية ومع اعتماد تقريب التدرج المعمم GGA كما تم أيضا دراسة ومناقشة الخصائص الترموديناميكية لهذا المركب، باستخدام النموذج شبه الهرموني لديباي المدمج في برنامج جيبس.

يمكن تلخيص هذه النتائج كما يلي:

\* بالنسبة للمركب  $KAg_2SbS_4$  هو مركب نصف ناقل. معظم النتائج المتحصل عليها لثوابت الشبكة  $a(A^\circ)$  و  $c(A^\circ)$  في تقريب GGA جيدة مقارنة مع القيم التجريبية، أما بالنسبة لمعامل الانضغاطية ومشتقته الأولى لم يثبت أي دراسة تجريبية أو نظرية في الأعمال السابقة.

\* أما الخصائص الإلكترونية فوجدنا أن طبيعة المركب  $KAg_2SbS_4$  نصف ناقل، ذو فجوة طاقة غير مباشرة مساوية إلى  $0.8eV$ ، ومصدر الحالات لعصابة التكافؤ والنقل تم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية.

\* باستخدام نموذج شبه الهرموني لديباي قمنا بدراسة الخصائص الترموديناميكية (حجم الخلية الأولية، معامل الانضغاطية  $B$  والسعة الحرارية بثبوت الحجم  $C_V$ ) كدالية لدرجة الحرارة والضغط مع ذكر أنه رغم استخدام كل التقريبات السابقة في حساباتنا إلا أن برنامج جيبس لم يعطي أي نتائج الخاصة للمركب.

\* أظهرت هذه النتائج تماثلا مع القيم التجريبية والنظرية السابقة والمتاحة في حدود أخطاء الحساب.

## Résumé:

Nous avons présentés Dans ce travail, une étude théorique par modélisation des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé  $KAg_2SbS_4$  ont utilisons la méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées avec Potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et Engel-Vosko (EV) intégrer dans le code WIEN2K pour le potentiel d'échange-corrélation. Le résultat obtenu est raisonnable et se compare bien avec les données expérimentales et d'autres calculs. Nous avons étudié les propriétés structurales telles que le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité et la capacité calorifique le coefficient.

**Mots-clefs :**  $KAg_2SbS_4$  ; DFT ; propriétés thermodynamiques ; Wien2K.

## Abstract :

The structural, electronic and thermodynamic properties of  $KAg_2SbS_4$  compound have been investigated. The calculations have been performed using the full-potential linearized augmented plane wave plus local orbitals method. The exchange-correlation potential has been treated using the generalized gradient approximation (GGA) as parameterized by both Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) and Engel-Vosko (EV). The lattice parameters ( $a$ ,  $c$ ) are optimized and found in good agreements with the available experimental data. Results are given for bulk modulus  $B$  and the pressure derivative of the bulk modulus  $B'$ . Based on the quasi-harmonic Debye model, the thermodynamic properties of the material in question have been predicted taking into account of the lattice vibrations. The variations of the volume unit cell, bulk modulus, heat capacity and Debye temperature as a function of pressure and temperature are computed. Our findings show that external effects such as temperature and pressure are highly effective in tuning some of the macroscopic properties of the compound under load.

**Keywords :**  $KAg_2SbS_4$  ; DFT ; thermodynamic properties ; Wien2K.

## المخلص:

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الالكترونية والترموديناميكية، للمركب الرباعي ذي البنية الماسية  $KAg_2SbS_4$  باستخدام الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) في تقريب التدرج المعمم GGA لحساب كمون التبادل والارتباط المدمجة في برنامج Wien2K الدراسة تهدف لتحديد الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، ومشتقة الأول). حساب الخصائص الالكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات) في قيم مختلفة للضغط. بإضافة الى ذلك الخصائص الترموديناميكية لهذا المركب تمت بتطبيق نموذج الشبه الهرموني لديباي المدمج في برنامج Gibbs وتم التحقق من تأثير درجة الحرارة والضغط على الخصائص الفيزيائية مثل (الحجم، معامل الانضغاط، السعة الحرارية بثبوت الحجم، درجة حرارة ديباي).

**الكلمات المفتاحية:**  $KAg_2SbS_4$ ; نظرية دالية الكثافة ; الخصائص الترموديناميكية ; Wien2K.