

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: الفيزياء الطاقوية و
الطاقات المتجددة

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: Ph/ENR/05/2021/

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): مساعد بوضياف

تحت عنوان

دراسة البنية الالكترونية لانصاف النواقل من النوع: II-IV-V2

**Etude de la structure électronique des
semiconducteurs II-IV-V2**

تمت المناقشة يوم 25 / 06 / 2021 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف المسيلة	اسم ولقب الاستاذ(ة): غلاب تركية
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف المسيلة	اسم ولقب الاستاذ(ة): بعزیز حكيم
مناقشا	جامعة محمد بوضياف المسيلة	اسم ولقب الاستاذ (ة): سالمى محمد

السنة الجامعية: 2021/2020

إهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف المرسلين سيدنا محمد وعلى آله

وصحبه أجمعين

أهدي هذا العمل

إلى الوالدين الكريمين أمدهم الله بموفور الصحة والعافية

إلى إخوتي وأخواتي

إلى اساتذتي الكرام

إلى جميع أصدقائي

شكر وتقدير

الحمد لله الذي يسر لي سبيل العلم والمعرفة ووفقتني لإتمام هذه المذكرة
أما بعد فإنني أتوجه بالشكر الجزيل لكل من ساهم وساندني في هذا العمل
واخص بالذكر الأستاذ المشرف **بعزيز حكيم** الذي لم يبخل علي بتوجيهاته ونصائحه
التي كانت خير سند لي في إتمام هذا البحث.
كما أتقدم بجزيل الشكر للجنة المناقشة, الأستاذ الكريم :سالمي محمد والأستاذة
غلاب تركية لقبولهما مناقشة عملي وتصويبه, وفقهما الله وأدام تألقهما...
كما أحمل الشكر والعرفان إلى كل من أمدني بالعلم والمعرفة، وأسدى لي النصح
والتوجيه في جميع مراحل تعليمي
كما أتقدم بالشكر للقائمين على مخبر فيزياء وكيمياء المواد بجامعة المسيلة وجميع
الباحثين حيث شكلوا أسرة واحدة طيلة السنة .

فهرس

شكر وتقدير

إهداء

مقدمة عامة

1.....

الفصل الأول : عموميات حول الفعل الكهروضوئي

4.....1.I مقدمة

4.....2.I الطاقة الشمسية

4.....1.2.I الشمس

6.....2.2.I خصائص الطاقة الشمسية

6.....3.2. I الطاقة الشمسية الكهروضوئية

6.....3. I مبدأ عمل الخلية

10.....1.3.I الخصائص الكهربائية للخلية

12.....4.I المسارات التكنولوجية المختلفة

12.....1.4.I الجيل الأول (القطاع القائم على السيليسيوم)

13.....2.4.I الجيل الثاني (صناعة الأغشية الرقيقة)

14.....3.4.I الجيل الثالث

16.....5.I مزايا وعيوب الطاقة الكهروضوئية

17.....6.I البصمة البيئية للخلايا الكهروضوئية:

17.....7.I وحدات كهروضوئية:

19.....8.I الطرق المختلفة لترسب الأغشية الرقيقة

21.....1.8.I الرش الكاثودي

22.....الخاتمة

23.....قائمة المراجع

الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة و طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل "FP-LAPW"

25.....	1.II نظرية دالية الكثافة
25.....	1.1.II مقدمة
25.....	2.1.II نظرية توماس - فيرمي
26.....	3.1.II نظريتي Hohenberg-Kohn
27.....	4.1.II معادلة: Kohn-Sham
29.....	5.1.II تقريب كثافة الموضع LDA
30.....	6.1.II تقريب التدرج المعمم GGA
30.....	7.1.II التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ
32.....	2.II طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW "
32.....	1.2.II مقدمة
33.....	2.2.II طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW
35.....	3.2.II مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW :
36.....	4.2.II برنامج Wien2K
38.....	قائمة المراجع

الفصل الثالث : تحليل النتائج ومناقشتها

40.....	1.III مقدمة
40.....	2.III البنية البلورية للمركب $MgGeAs_2$
42.....	3.III الخصائص البنيوية
42.....	1.3.III إيجاد ثوابت البنية
44.....	2.3.III دراسة استقرار المركب $MgGeAs_2$
44.....	4.III الخصائص الالكترونية
45.....	1.4.III عصابة الطاقة
47.....	5.III كثافة الحالات الالكترونية
50.....	قائمة المراجع

فهرس الأشكال

الفصل الاول : عموميات حول الفعل الكهروضوئي

- الشكل 1.I : عرض امتصاص الإشعاع الشمسي من انبعاثه حتى يصل إلى سطح الأرض.....5
- الشكل 1.I : عرض امتصاص الإشعاع الشمسي من انبعاثه حتى يصل إلى سطح الأرض.....5
- الشكل 2.I : أطيف الإشعاع الشمسي AM0 و AM1.5.....5
- الشكل 3.I : مخطط نطاق الطاقة لأشباه الموصلات.....7
- الشكل 4.I: مختلف التفاعلات بين الفوتون واشباه الموصلات.....8
- الشكل 5.I مخطط التقاطع p-n.....8
- الشكل 6.I البنية القاعدية للخلايا الشمسية الكهروضوئية.....9
- الشكل 7.I خصائص التيار-توتر لخلية كهروضوئية.....10
- الشكل 8.I: تسجيل المرودية الكهروضوئية (المصدر NREL، www.nrel.gov).....15
- الشكل 9.I: تكوين وحدة فلطائية ضوئية بلورية من السيليسيوم.....17
- الشكل 10.I: أنواع مختلفة من الوحدات الكهروضوئية.....17
- الشكل 11.I : تقنيات مختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.....19

الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة و طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل "FP-LAPW"

- الشكل (1.II): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT.....32

33..... الشكل (2.II): كمون (MT) « Muffin-Tin »

37..... الشكل (3.II): بنية برنامج Wien2K

الفصل الثالث : تحليل النتائج ومناقشتها

41..... الشكل (1.III): البنية البلورية للمركب $MgGeAs_2$

45..... الشكل (3.III) : يمثل منطقة بريليون الاولى رباعي

46..... الشكل (4.III): عصابة الطاقة للمركب $MgGeAs_2$ المحسوبة في التقريب LDA

46..... الشكل (5.III): عصابة الطاقة للمركب $MgGeAs_2$ المحسوبة في التقريب LDA-mbj

فهرس الجداول

الفصل الثالث : تحليل النتائج ومناقشتها

42..... الجدول (1.III): قيم كل من $R_{mt} \times K_{max}$ ، K_{Point} للمركب $MgGeAs_2$ حسب تقريب LDA

الجدول (2.III): قيم كل من ثوابت الشبكة $a(A^\circ)$ و $c(A^\circ)$, معامل الانضغاطية β و المشتقة الأولى لمعامل

43 الجدول (3.III): قيم كل من ثوابت الشبكة $a(A^\circ)$ و $c(A^\circ)$, معامل الانضغاطية β و المشتقة الأولى لمعامل

الجدول (III.3): قيمة المانع الطاقى من أجل المركب $MgGeAs_2$ في التقريب المستعمل LDA و LD A

47.....mbj

مقدمة عامة

اكتسبت الدراسات الكوانتية والحسابية للمركبات الكيميائية أهمية كبيرة في البحث العلمي، وذلك لما تقدمه من معلومات قيمة ودقيقة عن هذه المركبات من خلال دراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية. تقدم تطبيقات الحسابات النظرية دعما كبيرا للفيزياء الطاقوية، حيث تمكننا هذه الأخيرة من المعرفة الدقيقة للجسم المدروس، بعيدا عن استخدام الوسائل التجريبية أو الخوض في التجارب المعقدة. تستند هذه الحسابات على ميكانيك الكم، وذلك بالنظر في الطبيعة الكمية للإلكترون، فهو أمر ضروري لوصف ديناميكية ومستويات الطاقة لديها. قديما، ساعدت الفيزياء الكلاسيكية العلماء في فهم الكثير من الظواهر اليومية ولكنها كانت غير مفيدة عند السرعات العالية جدا كسرعة الضوء أو في الأجسام فائقة الكتلة (ثقوب سوداء) أو حتى في الجسيمات الدقيقة (ذرات، جزيئات، إلكترونات)، ولقد تطورت نظرية ميكانيك الكم انطلاقا من الميكانيك الكلاسيكي، واهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودينجر وحلولها لعدد محدد من الذرات و الجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة ومن بينها نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT و التي تهدف إلى إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية. لقد اعتمد عملنا على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) وهي نظرية ازدهرت منذ عدة عقود، و منح صاحبها Walter Kohn جائزة نوبل عام 1998. هذه الطريقة تشبه طرق Ab Initio والطرق الشبه تجريبية من حيث اعتمادها على معادلة شرودينجر ولكن الإختلاف يكمن في الدالة الموجية، أي بدلا من استخدام الدالة الموجية يتم الاستعاضة عنها بالتوزيع الإلكتروني مباشرة (دالة الكثافة الإلكترونية)، والدالة الوظيفية هي عبارة عن دالة ينتج عن حلها دالة أخرى أي دالة الدالة، وبالتالي يتم اعتبار الطاقة تابع لدالة الكثافة.

في السنوات الاخيرة اصبح الفيزيائيون مهتمين بشكل متزايد بالمحاكاة الرقمية التي أصبحت قضيه استراتيجية من حيث البحث العلمي والممارسة العملية. تتطلب عمليات المحاكاة التعريف الدقيق للنظام والنموذج المادي الصحيح للحسابات أو لتفسير أو التنبؤ بالنتائج التجريبية وبالتالي أصبح من الشائع التحدث عن تجارب العددية التي تحدد مجال الفيزياء المرتبط بكل من المناهج التجريبية والنظرية. تستند تقنيات الحساب الجديدة عموما إلى المحاكاة الكمومية للمبادئ الأولى التي أصبحت اليوم أداة أساسية لحساب الخصائص البنيوية، الإلكترونية والبصرية للأنظمة الأكثر تعقيدا من خلال تطبيق طرق تستند إلى القوانين الأساسية لميكانيك الكم والإلكتروستاتيك التي تعتمد على نظرية دالية الكثافة (DFT) ،

وأساسها أن الطاقة الكلية لنظام ما تكون دالة للكثافة الإلكترونية ويرجع معظم التقدم المحرز في هذا المجال إلى نجاح التقريبات GGA و LDA في طريقتي الحساب : الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW).

في عملنا هذا, نريد دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية للمركب $MgGeAs_2$ حيث تناولنا ذلك في ثلاثة فصول :

الفصل الاول : قمنا بدراسة حول الطاقة الشمسية وانهينا ذلك بدراسة الفعل الكهروضوئي

الفصل الثاني : تطرقنا الى دراسة نظرية دالية الكثافة و طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW " و المدمجة في برنامج Wien2k.

الفصل الثالث : قمنا بتحليل النتائج ومناقشتها ومقارنتها مع نتائج موجودة مسبقا وذلك من اجل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية استخدمنا التقريبيين التاليين :

- تقريب كثافة الموضع (LDA).
- تقريب المعدل لبريك جونسون (LDA-mBJ), من اجل حصول على نتائج جيدة حول الخصائص الالكترونية وتحسين المانع الطاقى.

و في الاخير قمنا بتقديم خلاصة عامة لمختلف هذه النتائج.

الفصل الاول

عموميات حول الفعل الكهروضوئي

1.I مقدمة

الطاقة الشمسية هي مصدر جذاب للطاقة، وأنها لا تنتج انبعاثات ضارة. ويمثل الإشعاع الشمسي الذي تتلقاه الأرض أكثر من 10 000 ضعف الاستهلاك العالمي. ولذلك فهي طاقة متجددة وفيرة، يمكن أن تغطي تماما كل احتياجاتنا من الطاقة في المستقبل أو جزءا كبيرا منها. من بين العديد من المواد المستخدمة لتحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء .

2.I الطاقة الشمسية

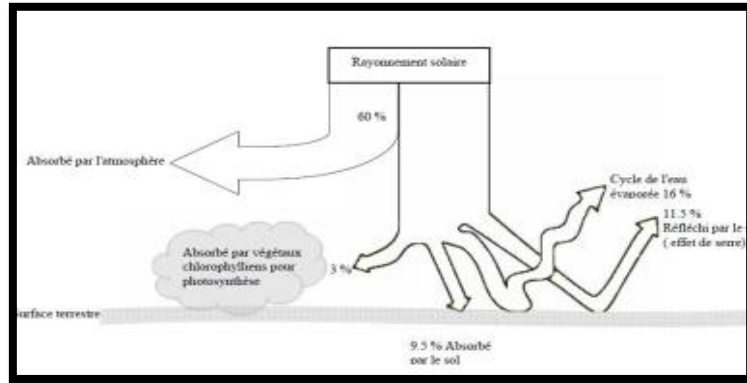
1.2.I الشمس

الشمس هي أقرب نجم إلى الأرض، وتتألف أساسا من الهيدروجين 75% و 25% الهيليوم. درجة حرارة سطح الشمس هي 5800K ، ويمكن أن تزيد إلى 15 مليون درجة في المركز، حيث تحدث تفاعلات الانصهار الحراري النووي وتولد الفوتونات. في كل ثانية، يتم تحويل 564 مليون طن من الهيدروجين إلى 560 مليون طن من الهيليوم، وهذا الفرق البالغ 4 ملايين طن في الثانية يقابل الفرق في الطاقة الملزمة بين الهيدروجين وبروتونات الهيليوم التي تعطي طاقة في شكل إشعاع، تقدر بـ $3.7 \cdot 10^{26}$ ج/ثا. وفي هذه الدرجة ذاتها، تبلغ استطاعة هذا الإشعاع الذي يصل إلى الغلاف الجوي للأرض (الإشعاع الشمسي الكلي) 1366 واط/م². عندما يمر عبر الغلاف الجوي، يتم امتصاص جزء من الطيف بواسطة غازات مختلفة مثل O₃ و CO₂ (امتصاص الأشعة فوق البنفسجية) أو أبخرة الماء (امتصاص الأشعة تحت الحمراء) [1]. ويبين الشكل (1-I) توزيع الإشعاع الشمسي

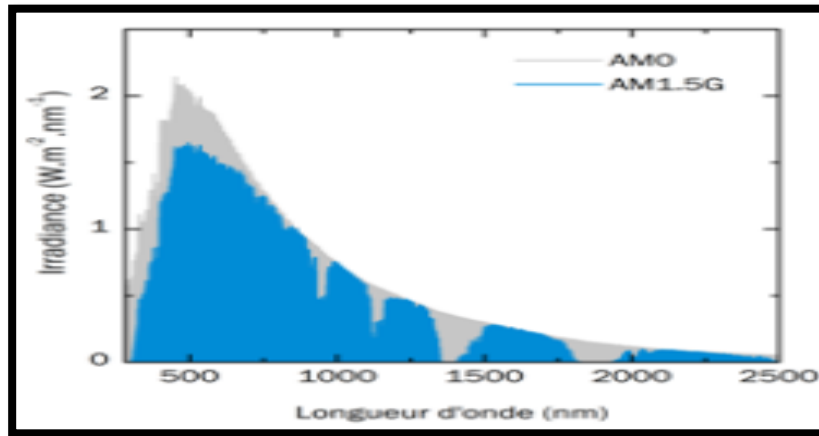
إذاً الطيف الشمسي يختلف بين الفضاء و سطح الكرة الأرضية. وهكذا، يتم تقليل الطاقة الشمسية المتاحة على سطح الأرض، اعتمادا على المسافة التي تعبرها في الغلاف الجوي من الإشعاع يسمى هذا كتلة الهواء ووفقا للزاوية بين الإشعاع العمودي والشمسي.

$$AM = 1/\cos\theta$$

كتلة الهواء تصبح :



الشكل 1.I : عرض امتصاص الإشعاع الشمسي من انبعائه حتى يصل إلى سطح الأرض



الشكل 2.I : أطياف الإشعاع الشمسي AM0 و AM1.5

ويعني تعريفه أن AM0 يتوافق مع الطيف خارج الأرض، وقد تم تعريف AM1.5 (Global) كمرجع دولي، وهذا الطيف المقابل للكتلة الهوائية 1.5 وزاوية 48.2 درجة [2]، ويأخذ في الاعتبار الإشعاع المباشر وكذلك الإشعاع المنتشر. ويقارن المنظران في الشكل I-2.

2.2.I خصائص الطاقة الشمسية

الطاقة الشمسية هي مصدر الطاقة الخارجي الوحيد للأرض، لديها الخصائص التالية :

- ✓ كثافة الطاقة القصوى هي 1kW/m^2 ظهرا في سماء زرقاء في جميع أنحاء الكوكب.
- ✓ طاقة نظيفة
- ✓ كثافة الطاقة القصوى التي يتم تلقيها على مستوى الأرض (1kW/m^2) منخفضة، لذلك فإننا ندعوها الطاقة المنتشرة. وهي متقطعة ومتغيرة بسبب بالتناوب ليلا ونهارا، والاختلافات الموسمية واليومية في ضوء الشمس. تتميز بالوفرة، وكوكبنا يتلقى أكثر من 104 أضعاف الطاقة التي تستهلكها البشرية.
- ✓ الطاقة التي يتلقاها سطح معين غير قابلة للاسترداد في مجملها، ويرجع فقدان الطاقة في أشكال موصلة، الحمل الحراري أو الإشعاع.
- ✓ هناك تقنيات مختلفة لالتقاط بعض من هذه الطاقة: الطاقة الشمسية الحرارية، والطاقة الشمسية الديناميكا الحرارية والطاقة الشمسية الكهروضوئية.

3.2. I الطاقة الشمسية الكهروضوئية

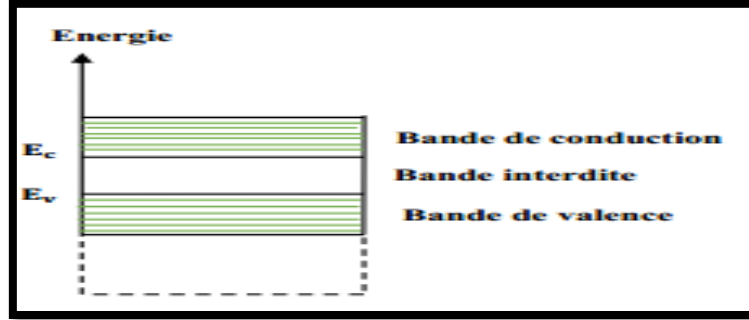
يتكون مصطلح " الكهروضوئية " PHOTOVOLTAIQUE من كلمتين: "Photo" تعني الضوء و Volta للفيزيائي أليساندرو فولتا مخترع البطارية الكهربائية في عام 1800 [3]. وهو يشير إلى تحويل الإشعاع الشمسي إلى كهرباء بواسطة الخلايا الشمسية والوحدات الضوئية على أساس مواد أشباه الموصلات، وهذا التحويل يسمى التأثير الكهروضوئي.

3. I مبدأ عمل الخلية

الخلايا الضوئية هي محولات الطاقة، وتتألف من مادة أشباه الموصلات التي تمتص الطاقة الخفيفة وتحول مباشرة إلى التيار الكهربائي وعناصر أخرى. في الواقع، يعتمد إنتاج الطاقة الكهروضوئية على خصائص مواد أشباه الموصلات. هذه الأخيرة قادرة على استيعاب فوتونات الطاقة $E_{\text{photon}} = h\nu$ أكبر من عرض الفرقة المحظورة: على سبيل المثال $E_g = E_c - E_v$

مع E_c ، E_v هي على التوالي الطاقة القصوى من الفرقة التكافؤ والحد الأدنى من الفرقة ، على سبيل المثال هو قيمة عتبة مناسبة لكل مادة من أشباه الموصلات وتتراوح من 1 إلى 1.8 إلكترون فولت للتطبيقات الكهروضوئية.

يظهر مخطط نطاق الطاقة لأشباه الموصلات في الشكل I.3.

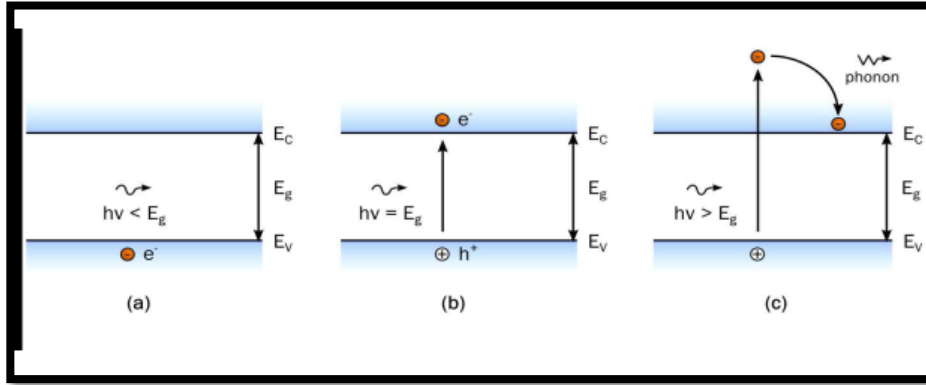


الشكل I.3 : مخطط نطاق الطاقة لأشباه الموصلات

في أشباه الموصلات ، تكون المقاومة متوسطة بين تلك الخاصة بالموصلات و العوازل. هناك نوعان من أشباه الموصلات: النوع n والنوع p وهذا حسب نوع الحاملات الغالبة (الإلكترونات أو الثقوب).

عندما يدخل الضوء إلى أشباه الموصلات ، توفر فوتوناته الطاقة اللازمة التي تسمح للإلكترونات في نطاق التكافؤ بالتحرك والتحرر نحو النطاق التوصيل في مادة أشباه الموصلات وبالتالي يخلق زوجًا من الثقوب الإلكترونية.

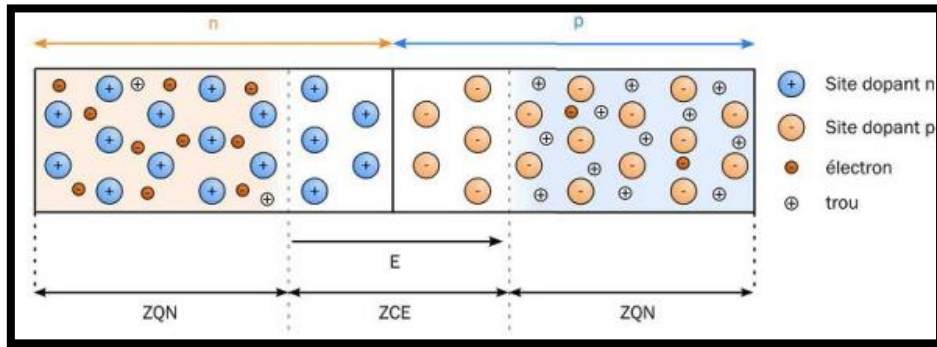
يتم تمثيل التفاعلات المختلفة بين الفوتون وأشباه الموصلات في الشكل I.4



الشكل 4.I: مختلف التفاعلات بين الفوتون واشباه الموصلات

ومع ذلك ، فإن المواد أشباه الموصلات وحدها لا تولد الحالة الكهربائية. إذًا، فإن التأثير الضوئي يظهر نفسه عندما يتم امتصاص الفوتون في أشباه الموصلات p (موجب) و n (سلبى) ، ويشار إليه باسم تقاطع p-n (أو n-p)، لذلك يتم استخدام تقاطع p-n بدلا من أشباه الموصلات البسيطة لإنشاء تيار. الحقل الكهربائي الذي شكله هذا التقاطع والحاضر في

شحنة الفضاء (ZCE) حيث تفصل الإلكترونات والثقوب. كل نوع من الناقل إلى المنطقة حيث هو حامل الأغلبية (الإلكترونات إلى المنطقة n والثقوب إلى المنطقة p) ويبين الشكل 5.I رسماً بيانياً للتقاطع p-n.

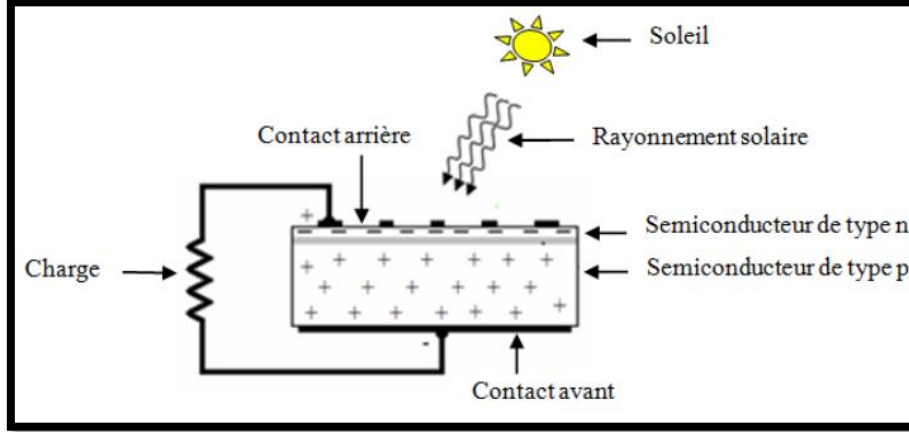


الشكل 5.I مخطط التقاطع p-n

في الخلية شمسية يكون واحدا فقط من اثنين من مكونات تقاطع (n أو p) تستخدم كمادة

تمتص الضوء، يتم إجراء الاتصال الأمامي بشبكة والتلامس الخلفي يحتل الجانب الخلفي بأكمله من الخلية.

يوضح الشكل 6.I البنية القاعدية للخلايا الشمسية الكهروضوئية



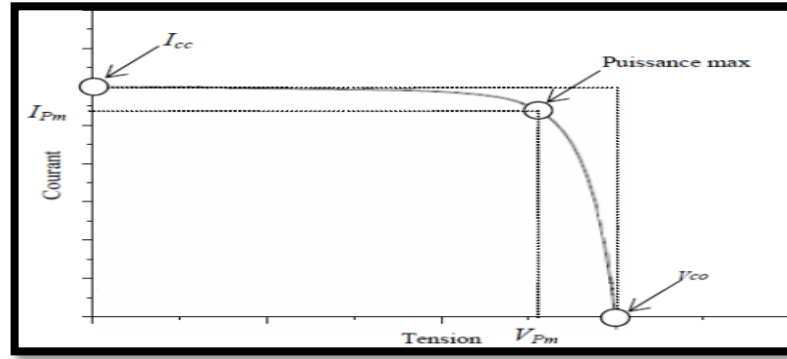
الشكل 6.I البنية القاعدية للخلايا الشمسية الكهروضوئية

من أجل إنتاج المزيد من الطاقة، يتم الجمع بين الخلايا على التسلسل أو التفرع مع تشكيل وحدة نمطية أو لوحة.

1.3.I الخصائص الكهربائية للخلية

ويستند تعريف معاملات الخلية على العلاقة $I(V)$ لإضاءة معينة. مثل ما يقدمه المنحنى الموضح في الشكل 7.I يتم إجراء هذا القياس تحت جهاز محاكاة الشمسية حيث الطيف أقرب ما يمكن إلى الطيف AM1.5 وتحت ظروف التشغيل البيئية درجة الحرارة المحيطة وسرعة الهواء. يمكن أن تكون المدخلات مختلفة التي تميز الخلية الضوئية

استنادا إلى مسار المنحنى $I(V)$ وهي:



الشكل 7.I خصائص التيار-توتر لخلية كهروضوئية

جهد الدارة المفتوح (V_{co}) هو الجهد الذي يتوافق مع انعدام التيار. يتم الحصول عليه بربط فولتمتر مباشرة بأطراف الخلية.

التيار القصير الدائرة (I_{cc}) هو التيار الذي يتوافق مع انعدام الجهد. يتم الحصول على قيمته عن طريق توصيل أمبيرمتر في محطات الخلية.

الطاقة الأعظمية المثالية هي النقطة التي توافق القيمة الاعظمية لنتاج جداء الجهد والتيار. يتم قياس هذه النقطة في اطراف الخلية

الكهروضوئية بالواط.

$$P_{max\ idéale} = V_{co} \times I_{cc} \quad (2.I)$$

يتم تعريف عامل الشكل (ff) بالعبارة :

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{co}I_{cc}} = \frac{V_{pm}I_{pm}}{V_{co}I_{cc}} \quad (3.I)$$

يظهر الشكل (7.I) V_{pm} و I_{pm} .

يشير المعامل (η) إلى كفاءة التحويل في الطاقة ويتم حسابها من العلاقة التالية :

$$\eta = \frac{ffV_{co}I_{co}}{P_{in}} \quad (4.I)$$

مع P_{in} إستطاعة الضوء الساقط. تعتمد كفاءة الألواح الشمسية على الموقع الجغرافي ، والغطاء السحابي ، والوقت من العام ، وما إلى ذلك.

كفاءة الكم الخارجية ($E(QE)$) هي نسبة عدد الإلكترونات في الدائرة الخارجية وعدد الفوتونات الساقطة ويتم تعريفها من خلال:

$$E(QE) = \frac{J_{cc}}{eP_{in}} \frac{hc}{\lambda}$$

e: شحنة الإلكترون

h: ثابت بلانك

c: سرعة الضوء

λ : الطول الموجي

4.I المسارات التكنولوجية المختلفة

نلخص هنا الأنواع المختلفة من المولدات الضوئية. الجيل الأول ، من السيليسيوم البلوري ، موجود منذ عدة عقود ، ويمثل القطاع الرئيسي في السوق حاليًا. يحقق السيليسيوم البلوري عوائد تصل إلى 23% ويمثل 80% من السوق العالمية. يشكل 17% من السوق الجيل الثاني الذي يجمع قطاعات الأغشية الرقيقة معًا ، والتي هي حاليًا قيد التطوير الكامل. مبدأ هذه العملية هو ترسب طبقة رقيقة من السيليسيوم غير المتبلور أو أشباه موصلات أخرى مثل (تيلوريد الكاديوم CdTe ، أو سبيكة نحاسية من الإنديوم ، الغاليوم والسيلينيوم CIGS) على ركيزة من الزجاج أو المعدن أو البلاستيك. يتم تطوير أحدث جيل على أساس المواد العضوية.

1.4I الجيل الأول (القطاع القائم على السيليسيوم)

يعد السيليسيوم حاليًا المادة الأكثر استخدامًا لتصنيع الخلايا الكهروضوئية ، ويستخدم نوعان من السيليسيوم في هذا القطاع

(أ) السيليسيوم أحادي البلورية

يمثل السيليسيوم أحادي البلورية 80% من سوق السيليسيوم بإنتاجية جيدة تبلغ 7.26% [4]. تتكون الخلية الكهروضوئية أحادية البلورة من بلورة واحدة مقسمة إلى طبقتين.

ب) سيليسيوم متعدد البلورات (متعدد البلورات):

هذه المادة مصنوعة في المقام الأول من مصادر المواد الأقل تكريرًا عن طريق عمليات التصلب. يكون المنتج النهائي على شكل سبيكة متعددة البلورات يتم قطعها باستخدام منشار سلكي. 21.9% [5] كفاءة الخلية، تعد الخلايا الكهروضوئية متعددة البلورات أقل قليلاً من الخلايا أحادية البلورية، مما يبرر انخفاض تكلفتها.

يعد إنتاج الخلايا من السيليسيوم مكلفًا لأنه يتطلب جودة مواد ممتازة وكميات كبيرة، باستخدام أساليب تكنولوجية جديدة من أجل تقليل تكلفة الإنتاج مع زيادة كفاءة التحويل. في السنوات الأخيرة، جذبت صناعة الأغشية الرقيقة اهتمامًا كبيرًا.

2.4.I الجيل الثاني (صناعة الأغشية الرقيقة)

في مجال الأغشية الرقيقة، هناك أربع قنوات رئيسية:

أ) السيليسيوم غير المتبلور:

لا تحتوي الخلايا غير المتبلورة القائمة على السيليسيوم على بنية بلورية. يتمثل العيب الرئيسي لأغشية السيليسيوم الرقيقة غير المتبلورة في التدهور الكبير في كفاءة التحويل عند تعرضها لأشعة الشمس (بحوالي 15-35%)، ويمكن تحسين الثبات باستخدام أغشية أرق. ومع ذلك، من خلال القيام بذلك، سيتم تقليل امتصاص الضوء وكذلك كفاءة تحويل الخلايا. تكلفة التصنيع والإنتاجية أقل قليلاً مقارنة بالأنواع الأخرى المذكورة أعلاه 10.2% [6]. يتم استخدامها بشكل عام في الأجهزة المحمولة والآلات الحاسبة وما إلى ذلك.

ب) قطاع الكاديوم:

تستخدم مركبات أشباه الموصلات القائمة على الكاديوم مثل: CdTe و CdS و CdSe للحصول على الخلايا الشمسية. تُظهر خلايا تيلورايد الكاديوم كفاءة تحويل عالية إلى حد ما تبلغ

حوالي 21% [7] ، وهو ما يفسر على الأرجح نجاحها الحالي. يستخدم الكادميوم تيلورايد كأشباه موصلات مخدرة P ، ويوفر استخدام الأخير العديد من المزايا للخلايا ؛ يكفي فقط 1 إلى 8 ميكرومتر من CdTe لامتصاص كمية كبيرة من الضوء. وقد واجه هذا القطاع صعوبات أهمها: وجود مادة الكادميوم وهي مادة سامة للإنسان والبيئة.

ج) العملية القائمة على زرنيخ الغاليوم:

GaAs هي واحدة من ما يسمى بمواد أشباه الموصلات (III-V) ، ولها فجوة نطاق مثالية تبلغ 1.42 فولت مما يجعل GaAs من بين المواد الأكثر شيوعًا المستخدمة في التطبيقات الكهروضوئية. اليوم كفاءة خلايا GaAs تصل نسبة الوصلة الواحدة إلى 28.8% [8]. هذه القيمة تمنحها خصوصية كونها محفوظة تطبيقات الفضاء.

د) قطاع الكالكوپيرايت:

تعتبر صناعة الكالكوپيرايت هي السوق المستقبلية والأكثر واعدة لتصنيع الوحدات الكهروضوئية. المواد الرئيسية لهذا القطاع كمتصات هي: $CuInSe_2$ ، $CuInS_2$ ، $CuGaSe_2$ مع طاقات فجوات ذات صلة 1.04 ، 1.5 ، 1.7 eV. يبدو أن $CuInSe_2$ هي أكثر المواد الواعدة بكفاءة تبلغ 19.5% [9]. ومع ذلك ، فإن فجوة النطاق الضعيفة التي تكون بعيدة قليلاً عن الجزء الأكثر كثافة من الطيف الشمسي تحد من كفاءة الخلية الشمسية ولزيادة هذه القيمة ، يتم استبدال الغاليوم بالإنديوم عن طريق تكوين مركب $Cu(In, Ga)Se_2$ الذي أصبحت المادة الأكثر استخدامًا في هذا القطاع بعائد 21.7% [10] .

3.4.I الجيل الثالث

يتضمن هذا الجيل الثالث أنواعًا جديدة من الخلايا الشمسية ، وهي خلايا شمسية تعتمد على ما يسمى بالمركبات الجزيئية العضوية الهجينة. إن وفرة هذه المواد وتكلفتها المنخفضة وتقنية التصميم البسيطة جعلت هذه التكنولوجيا جذابة للغاية.

هناك ثلاث فئات:

أ) خلايا صبغة Gratzel:

تم تطوير ما يسمى بخلايا الصبغ في عام 1991 بواسطة الكيميائي السويسري مايكل جراتزل [11] ، الذي كان لديه فكرة صنع جهاز مستوحى من عملية التمثيل الضوئي للنباتات. مبدأ تشغيل هذه الخلايا هو التقاط الفوتونات باستخدام محسّسات متصلة بجسيمات نانوية شبيهة موصلة بقطب كهربائي واحد ، وكلها مغمورة في إلكتروليت ومغلفة بواسطة قطب كهربائي ثان.

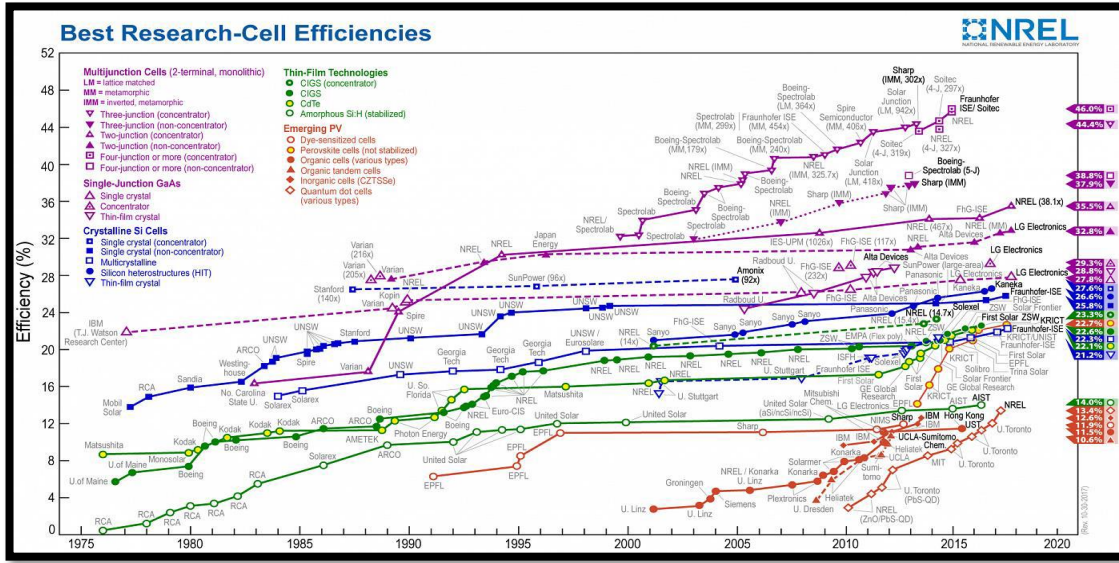
(ب) الخلايا العضوية:

الخلايا العضوية ، أي الخلايا البلاستيكية ، هي خلايا ضوئية ظهرت في التسعينيات. تهدف إلى خفض تكلفة إنتاج الكهرباء [12]. يوجد نوعان رئيسيان من الخلايا الكهروضوئية ؛ الجزيئات العضوية والبوليمرات. الحماس الاستثنائي الذي تولده هذه الخلايا تتبع من التطبيقات المحتملة للتعبئة والتغليف والطلاءات الذكية الأخرى.

(ج) خلايا البيروفسكايت:

البيروفسكايت الهجين عبارة عن مواد جديدة تتكون من جزء عضوي وآخر غير عضوي. لقد دخلنا رسميًا عالم الخلايا الكهروضوئية في عام 2012 بعائد 12٪ ، ثم نما العائد بسرعة ليصل إلى 20٪ في عام 2015 [13]. تعد هذه المواد الجديدة بمستقبل مشرق في العديد من التطبيقات المتعلقة بحياتنا اليومية.

يوضح الشكل I.8 تطور المردودية القياسية للقطاعات الكهروضوئية الرئيسية الحالية. توجد خلايا سيليسيوم أحادية البلورية ومتعددة الكريستالات وخلايا سيليسيوم غير متبلورة وخلايا رقيقة مثل النحاس والإنديوم وثنائي سيلينيد الجاليوم (CIGS) وخلايا تعتمد على تيلورايد الكادميوم (CdTe) ، وكذلك خلايا تعتمد على مركبات تسمى III-V من GaAs النوع الذي ينتمي إلى فئة الخلايا أحادية الوصلة. إلى جانب السيليسيوم والأغشية الرقيقة ، هناك قطاعات أخرى أقل تطورًا وأكثر ظهورًا ، مثل خلايا البيروفسكايت والخلايا الكهروضوئية العضوية وغير العضوية (CZTS). تعد قطاعات Si و CIGS و CdTe هي الأكثر استخدامًا حاليًا.



الشكل 8.I: تسجيل المرادوية الكهروضوئية (المصدر NREL، www.nrel.gov)

5.I مزايا وعيوب الطاقة الكهروضوئية

تتمتع التكنولوجيا الكهروضوئية بعدد من المزايا [1]

(أ) المزايا

- ✓ موثوقية عالية ؛ الوحدات مضمونة لمدة 25 عامًا من قبل معظم الشركات المصنعة.
- ✓ لا تحتوي على أجزاء متحركة ، مما يجعلها مناسبة بشكل خاص للمناطق النائية. هذا هو سبب استخدامه على المركبات الفضائية.
- ✓ تسمح الطبيعة المعيارية للألواح الكهروضوئية بالتجميع البسيط والقابل للتنظيف مع احتياجات الطاقة المختلفة.
- ✓ تكاليف تشغيلها منخفضة للغاية بسبب انخفاض الصيانة ولا تتطلب وقودًا أو نقلًا أو موظفين متخصصين للغاية.

(ب) العيوب

- ومع ذلك ، فإن النظام الكهروضوئي له عيوب [1].
- ✓ يتضمن تصنيع الوحدة الكهروضوئية تقنية عالية ويتطلب استثمارات عالية التكلفة.
- ✓ احتلال مساحة للمنشآت الكبيرة.

- ✓ كفاءة التحويل الفعلية للوحدة منخفضة (الحد النظري لخلية السيليسيوم البلورية هو 28٪).
- ✓ أخيرًا ، عندما يكون تخزين الطاقة الكهربائية في شكل كيميائي (بطارية) ضروريًا ، تزداد تكلفة المولد الكهروضوئي.

6.I البصمة البيئية للخلايا الكهروضوئية:

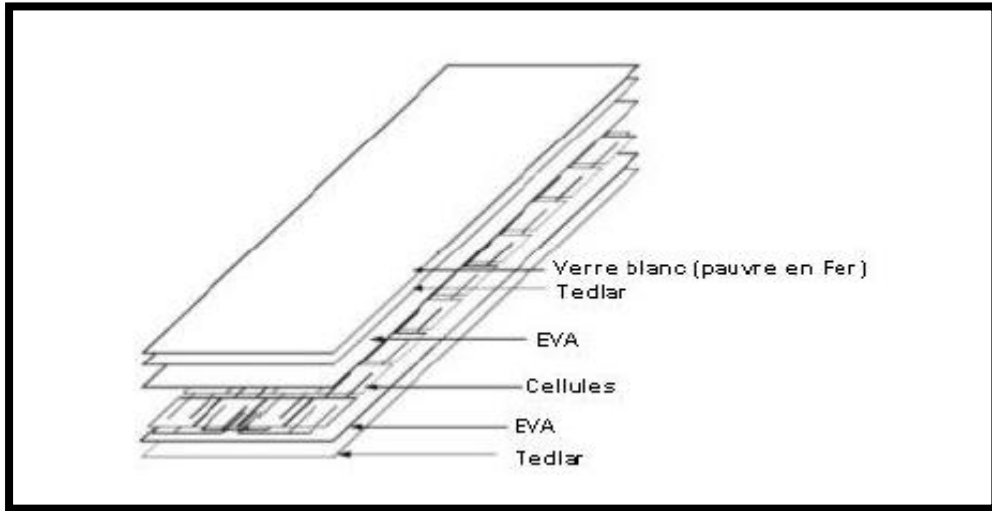
إن إنتاج الكهرباء الكهروضوئية خالٍ من التلوث على المستوى المحلي وكذلك على المستوى العالمي، فهو لا ينبعث منه غازات الاحتباس الحراري ، ولا يمكن أن يكون في الموارد المعدنية بكميات كبيرة ويمكن دمجه بسهولة في البيئة. هذه الخصائص تجعل الخلايا الكهروضوئية واحدة من أكثر الخلايا الواعدة والأكثر ملائمة على المدى المتوسط والطويل لإنتاج الكهرباء العالمي، في كل من البلدان الغنية (منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي) والبلدان النامية [14] ومع ذلك ، قبل إنتاج الكهرباء ، يتطلب تصنيع وتركيب ثم تفكيك وإعادة تدوير المعدات الهالكة قدرًا معيّنًا من الطاقة ، والتي يجب أولاً "سددها" مقابل استخدام المعدات. يمكن أن تكون الكهرباء الكهروضوئية متجددة ونظيفة.

من المثير للاهتمام تذكر مؤشرين لتقييم البصمة البيئية لنظام الضوئية:

1. عدد سنوات استرداد الطاقة التي يستغرقها النظام للتعويض محتوى الطاقة اللازم لتصنيعها وتركيبها.
2. معامل الأداء: عدد مرات النظام الكهروضوئي سوف تسدد محتواها من الطاقة على مدى عمرها.

7.I وحدات كهروضوئية:

تطور خلايا طاقة منخفضة نسبيًا (حوالي 3 وات) وهي هشة للغاية وحساسة للعناصر الخارجية. لاستخدام الطاقة الكهروضوئية على نطاق واسع ، يتم توصيل الخلايا معًا في سلسلة لزيادة الجهد وبالتوازي لزيادة التيار. ثم يتم تغليفها بين لوح زجاجي وصفحة Tedlar باستخدام بوليمر [15].



الشكل 9.I: تكوين وحدة فلتانية ضوئية بلورية من السيليسيوم

يبلغ حجم الوحدات النمطية الأكثر شيوعًا 1580×808 مم 2 وتحتوي على 72 خلية بقوة 200 واط. توجد وحدات بأحجام مختلفة تتراوح من خلية واحدة (100×100 مم) حتى الطرز ذات التكامل الأمامي 1645×2631 (117 كجم لـ 580 Wp). حاليًا ، يتم تطوير وحدات 300 Wp وأكثر في السوق.



الشكل 10.I: أنواع مختلفة من الوحدات الكهروضوئية

إن المظهر الجانبي لخاصية الجهد الحالي للوحدة الكهروضوئية هو نفسه الموجود في الخلية الكهروضوئية. نظرًا لأن الخلايا متصلة في سلسلة ، يتم إضافة الفولتية لكل خلية. وبالتالي ، فإن خاصية الجهد الحالي للوحدة الكهروضوئية تزداد.

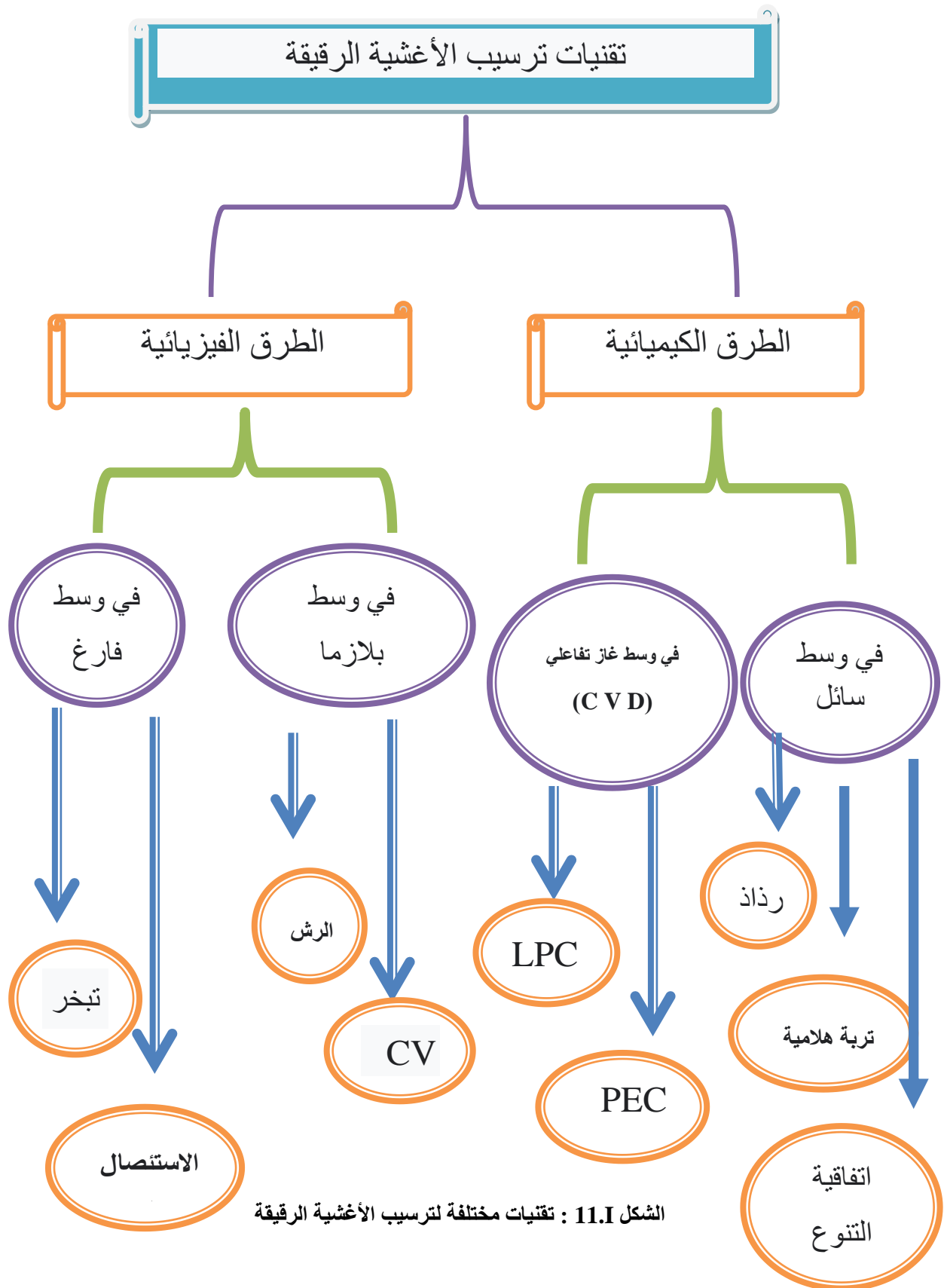
❖ إعادة تدوير الألواح:

الوحدات قابلة لإعادة التدوير في نهاية عمرها الافتراضي (بعد 25 إلى 30 عامًا). يمكن استعادة الزجاج والألمنيوم من الإطارات والسيليسيوم من الخلايا والنحاس من الموصلات. تعمل عملية إعادة التدوير هذه على تقليل تكلفة الطاقة للوحدات التالية ، حيث لم يعد جزء من عمليات الاستخراج والتكرير ضروريًا [12].

بحلول عام 2020 ، تقدر الكمية السنوية للنفايات المراد معالجتها بـ 35000 طن ، في مواجهة هذه المشكلة ، يهتم منتجو اللوحات بإدراج إعادة تدوير الألواح في تفكيرهم.

8.I الطرق المختلفة لترسب الأغشية الرقيقة

هناك طريقتان رئيسيتان لترسيب الأغشية الرقيقة: الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية. يتم الإيداع على ثلاث مراحل ؛ الأول هو إنتاج أنواع أيونية أو جزيئية أو ذرية. الخطوة الثانية هي نقل هذه الأنواع إلى الركيزة والخطوة الثالثة هي تكثيف هذه الأنواع على نفس الركيزة من أجل تشكل وديعة صلبة. يتم عرض تصنيف الطرق في الرسم التخطيطي للشكل 11.I [16]



الشكل 11.I : تقنيات مختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة

1.8.I الرش الكاثودي

تم تسليط الضوء على هذه الطريقة من قبل Grove في عام 1852 ، وتتألف من قصف سطح الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيبها (الكاثود) بالأيونات غير التفاعلية (عمومًا أيونات Ar + الأرجون). يرجع تأثير الرش بشكل أساسي إلى انتقال الطاقة من الأيونات الساقطة إلى الذرات الموجودة على سطح المادة المقذوفة. سيحدث تجريد ذرات السطح عندما تتجاوز الطاقة المنقولة فعليًا طاقة ترابط الذرات. تتكثف الذرات الممزقة على ركيزة (أنود) يتم تسخينها إلى درجة حرارة عالية لتشكيل الطبقة. يتم إنتاج هذه الأيونات في البلازما عن طريق تطبيق تفريغ كهربائي (مستمر أو تردد لاسلكي (r.f)) تحت ضغط منخفض (0.02-0.2 torr). تتيح هذه التقنية إمكانية ترسيب جميع المواد تقريبًا (أشباه الموصلات والعوازل) ، للحصول على طبقات رفيعة من التركيب مماثلة لتلك الموجودة في الهدف وتوفر إمكانية تحضير الرواسب ذات الأسطح الكبيرة. كان Ito et Kanazawa [17] أول الباحثين الذين أعدوا أغشية رقيقة من CZTS بهذه الطريقة. لقد حصلوا على طاقة فجوة من CZTS تساوي 1.45 فولت. في وقت لاحق ، ذكر Katagiri وآخرون [18] أيضًا أن نقع أغشية رقيقة من CZTS في ماء منزوع الأيونات قبل ترسيب CdS يحسن كفاءة الخلايا الشمسية إلى 6.77% في عام 2016 ، أعد [19] Yu-Pin Lin et al [19] خلية شمسية من بنية SLG / Mo / CZTS / CdS / i-ZnO / IZO / Al بإنتاجية 5.2% تحت إضاءة AM1.5. قام K. Sun وآخرون [20] بتصنيع خلية قائمة على KS-CZTS بطبقة عازلة ثلاثية Zn_{1-x}Cd_xS. لقد حصلوا على كفاءة 9.2% وخصائص التيار - الجهد (Voc: I (V)، Jsc، ff، 747.8 mV، 19.5 mA، 63.2% على التوالي.

الخاتمة

في هذا الفصل قمنا بتعريف الطاقة الشمسية الكهروضوئية كطاقة نظيفة ومتجددة للمستقبل. بعد ذلك ، قدمنا لمحة عامة عن مبدأ التشغيل الأساسي للخلية الكهروضوئية وخصائصها الحالية والجهد ، وكذلك أنواع الخلايا المختلفة للطاقة الشمسية. نهي هذا الجزء بتعريف موجز للوحدة الكهروضوئية وعرض الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.

قائمة المراجع

- [1] A. Labouret, J. P. Braun, P. Cumunel, B. Faraggi. Cellules solaires: les bases de l'énergie photovoltaïque. 5e édition, (2010).
- [2] American Society for Testing and Materials (ASTM), G173-03, ISO 9845-1 (1992).
- [3] A. E. Becquerel, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 9, 145-149 (1839).
- [4] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Nature Energy, 2, 17032 (2017).
- [5] J. Benick, A. Richter, R. Muller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F. Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett, S. W. Glunz. IEEE Journal of photovoltaics, 7, 1171-1175 (2017).
- [6] T. Matsui, H. Sai, T. Suezaki, M. Matsumoto, K. Saito, I. Yoshida, M. Kondo, Proc, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2213-2217 (2013).
- [7] First Solar Press Release, First solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record, (2014).
- [8] M. A Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 41), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21, 1–11 (2013).
- [9] D. Lincot, Decouverte N° 344-345, (2007).
- [10] T. Kato, A. Handa, T. Yagioka, T. Matsuura, K. Yamamoto, S. Higashi, J-L. Wu, K. F. Tai, H. Hiroi, T. Yoshiyama, T. Sakai, H. Sugimoto, 44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC, 25-30 (2017).
- [11] B. O'regan, M.Grätzel, Nature, 353, 737(1991).

- [12] www. Grenoble-isere.com, (2010).
- [13] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, C. K. Young, R. Seungchan, S. Jangwon, S. Sang,
Science, 348 (6240), 1234-1237, (2015).
- [14] www.nrel.gov le 1/2/2018.
- [15] Le photovoltaïque-Module 3- Fonctionnement et technologies, (2010).
- [16] A. R. Elshabini-Riad and F. D. Barlow, Thin Film Technology Handbook, III
series
McGraw-Hill, 640 (1998).
- [17] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota. Solar
Energy
Materials and Solar Cells, 49, 407–414 (1997).
- [18] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito,
and T.
Motohiro, Applied Physics Express, 1, 041201 (2008).
- [19] Y-P. Lin, Y-F. Chi, T-E. Hsieh, Y-C. Chen, K-P. Huang, Journal of Alloys and
Compounds, 654, 498-508 (2016).
- [20] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J. A. Stride, M. Green, and X. Hao,
Advanced
Energy Materials, 6, 1600046 (2016)

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة و طرق الحساب " طريقة الأمواج
المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

"FP-LAPW"

1.II نظرية دالية الكثافة

1.1.II مقدمة

تعد نظرية دالية الكثافة (DFT) (Density Functional Theory) حاليا واحده من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع في الحسابات الكمية للبنية الإلكترونية للمادة الذرات الجزيئات والمواد الصلبة في فيزياء المواد المكثفة وكذلك في كيمياء الكم وتعود أصولها إلى النموذج الذي طوره العالمان توماس و فيرمي [1,2] في أواخر العشرينات .
تم استخدام الكثافة الإلكترونية كم متغير أساسي لوصف خصائص البنية الإلكترونية لنظام المادة لكنه لم يبرهن إلا من خلال نظرية هون هنبارغ و كوهن Hohenberg et Kohn والتي استعملت في كتابة كل المؤثرات (شكل الكمون دالة الموجة لتحديد الطاقة الكلية E وعنصر الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$.
تعد الدراسة على المستوى الذري للخصائص البنيوية المرنة الإلكترونية والمغناطيسية لبلورة دوريه واحده من الموضوعات التقليدية لفيزياء الحالة الصلبة [3].
في نظرية دالية الكثافة , يتم التعبير عن الخصائص الحالة الأساسية (دالة الموجة) لنظاما بلوريا دوريا يتكون من N نواة ذرية في تفاعل متبادل مع الإلكترونات كدالة لكثافة الإلكترون, أي تقليل إحداثيات المتغيرات غير المعروف وإعادة صياغة مشكله الكم N جسيم الى مشكلة أحادية الجسيم أو ثنائية , وتم اقتراح العديد من النماذج النظرية لتفسير القياسات التجريبية أو التنبؤ بآثار أو تشكيل مواد جديدة.

2.1.II نظرية توماس - فيرمي

في 1927 صاغ توماس- فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز المتجانس [1]، وذلك بتقسيم منطقة بريليون نجد في آخر تقسيم تعتبر كثافة الإلكترونات ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة، ومنه تكتب طاقة النظام الكلية E على الشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad (1. II)$$

تعطى كثافة غاز المتجانس على الشكل :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (2. II)$$

حيث E_f طاقة فارمي.

ومنه تكتب طاقة فارمي على الشكل التالي:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (3. II)$$

والطاقة الحركية لغاز المتجانس هي :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (4. II)$$

بتعويض المعادلة (3. II) في (4. II) نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{5/3} \quad (5. II)$$

الطاقة الحركية لتوماس- فارمي هي :

$$T_{TF}(\rho) = \int T dr = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} \quad (6. II)$$

نظرية توماس- فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات، ومنه فإن الطاقة الكلية لنظام لإلكترونات في تقريب توماس- فارمي تكتب علي الشكل :

$$E_{TF}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (7. II)$$

في هذا النموذج أجريت بعض التحسينات:

1-فعل التبادل المقترح من طرف ديراك :

$$E_{TFD}(\rho) = E_{TF}(\rho) - C_X \int [\rho(\vec{r})^{4/3}] d\vec{r} \quad (8. II)$$

2-فعل الارتباط المقترح من طرف فينغنز :

$$E_C(\rho) = - \frac{0.056[\rho(\vec{r})]^{4/3}}{0.079 + [\rho(\vec{r})]^{1/3}} \quad (9. II)$$

هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية،و بإهمال الارتباط بين الإلكترونات تحصل على نتائج ضعيفة.

3.1.II نظريتي Hohenberg-Kohn

في سنة 1964 تم إعادة صياغة نظرية الكثافة الدالة (DFT) المقترحة من قبل فارمي و وضع نظرية دقيقة لنظام متعدد الجسيمات وذلك بفضل تقريبي هوهنبارغ- كوهن الذي يقوم على النظريتان الأساسيتان:

النظرية الأولى :

تعتمد على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي $V_{ext}(r)$ (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$:

$$E = E(\rho) \quad (10. II)$$

حيث أن دالية الطاقة

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (11. II)$$

حيث أن T و U كمون تفاعل و الطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب

بتطبيق تقريب هار تري فوك نجد:

$$E_{H.K}(\rho) = F_{H.K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (12. II)$$

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + G(\rho) \quad (13. II)$$

حيث أن $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة التفاعل لهار تري، دوال الكثافة الإلكترونية تبقى صحيحة مهما كان شكل قوة الكمون الخارجي و عدد الإلكترونات.

النظرية الثانية :

برهنا بأن كثافة الحالة الأساسية تعطي كثافة الحد الأدنى ، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية الكثافة للإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = MinE(\rho) \quad (14. II)$$

هوهنبارغ- كوهن برهنا على أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية تعطي أقل طاقة، وكل الخصائص الأخرى تكون بدلالة كثافة الطاقة الحالة الأساسية في نظام الإلكترونني ، الكمون الخارجي يتم تحديده باستخدام مبدأ التغيرات.

4.1.II معادلة:Kohn-Sham

تكتب كثافة الإلكترونات على شكل مجموع كثافة الجسيمات ومن أجل الحصول على طاقة الحالة الأساسية نستعمل مبدأ التغيرات [2]، تعطي كثافة بـ:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (15. II)$$

ϕ_i الحالة المشغولة للإلكترون i

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$:

$$E_e = T + V \quad (16. II)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل

و V كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

طاقة هرتري- فوك $E_{H.K}(\rho)$:

$$E_{H.F} = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \quad (17. II)$$

حيث الطاقة T_0 الحركية للإلكترونات الحرة.

V_H كمون إرتباط الإلكترونات و V_X كمون تبادل الإلكترونات

دالية $F_{H.F}$ هي:

$$F_{H.F} = T - T_0 + T_0 + V \quad (18. II)$$

$V_C = T - T_0$ كمون إرتباط الإلكترونات.

$$F_{H.F} = (V_C + V_X) + T_0 + V_H \quad (19. II)$$

$V_{XC} = V_C + V_X$ هو كمون تبادل-إرتباط.

ومنه دالية الطاقة الكلية

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (20. II)$$

معادلة كوهن-شام :

$$(T + V_{ext} + V_H + V_{XC})\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (21. II)$$

حلول معادلة Kohn-Sham:

تتركز مختلف الطرق لحساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على DFT و ترتب حسب استخدامها للكثافة،

الكمون و مدارات كهون-شام [3]، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (22. II)$$

بحيث أن $\phi_\alpha(r)$ المعادلة الأساسية و $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

إذا يجب حل المعادلات الأساسية $\phi_\alpha(r)$ لحساب معاملات $C_{i\alpha}$ وذلك بطريقة الدورات التكرارية بحيث تكون الطاقة الكلية في القيمة الدنيا :

حلول معادلة كوهن - شام تعطي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (23. II)$$

حيث : O مصفوفة التغطية و H هملتونيان كوهن

و لتبسيط الحساب نحل معادلة كوهن-شام من أجل نقاط تناظر في المنطقة بريلون الأولى و لذلك نستخدم حلقة تكرارية كما في الشكل (I-1) بحيث ندخل الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in}^i في التكرار الأول لحساب كثافة جديدة ρ_{out} . إذا تغيرت كثافة أو الطاقة (معيار التقارب) ، نرجع إلى الخطوى الأولى ونقوم بالمزج بين الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (24. II)$$

i : درجة التكرار

α : معامل المزج

ونواصل الحلقة التكرارية على هذا النحو حتى نتحصل على التقارب المطلوب.

5.1.II تقريب كثافة الموضع LDA

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة باعتباره موضيعيا متجانس [4]، بحيث تعطى طاقة تبادل-إرتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 \quad (25. II)$$

تقريب LDA يعتبر ε_{XC} طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (26. II)$$

مساهمة طاقة تبادل الإلكترون في هذا التقريب تعطى بالعلاقة لدرالك [5]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}, \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (27. II)$$

r_s نصف قطر فيغنر-سيترز [6] (نصف قطر كرة يحتوي الإلكترون).

مساهمة الارتباط من أجل كثافة عالية يعطى بالعلاقة بردي و زنغر [7]:

$$\varepsilon_c(\rho) = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s^3 \quad (28. II)$$

مع

$$C_0 = 0.0031091, C_1 = 0.046644, C_2 = 0.00664, C_3 = 0.01043.$$

مساهمة الارتباط من أجل كثافة منخفضة يعطى بالعلاقة فوسكو، ويلك و نصير [9]:

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (29. II)$$

6.1.II تقريب التدرج المعمم GGA

تقريب تدرج المعمم [8] GGA، تصحيحات LDA المستخدم حاليا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\Delta\rho(r)$ تأخذ طاقة التبادل-ارتباط الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \nabla\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (30. II)$$

$\nabla\rho(\vec{r})$: تدرج الكثافة الإلكترونية.

7.1.II التقريب المعدل لبريك جونسون mBJ

حيث قدم [9] Tran-Blaha سنة 2009 أطروحة حول نسخة معدلة لدالية بريك جونسون، هذه الأخيرة برهنة بسرعة نجاعتها بالنسبة لطرق الحساب الأكثر إستعمال [4] LDA و [10] GGA. وذلك من أجل حساب فجوة الطاقة بتغير في الكمون لبريك جونسون علي الشكل:

$$u_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cu_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (31. II)$$

حيث

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{كثافة الإلكترونية.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{كثافة الطاقة الحركية.}$$

Becke-Roussel الكمون لـ $v_{x,\sigma}^{BR}$

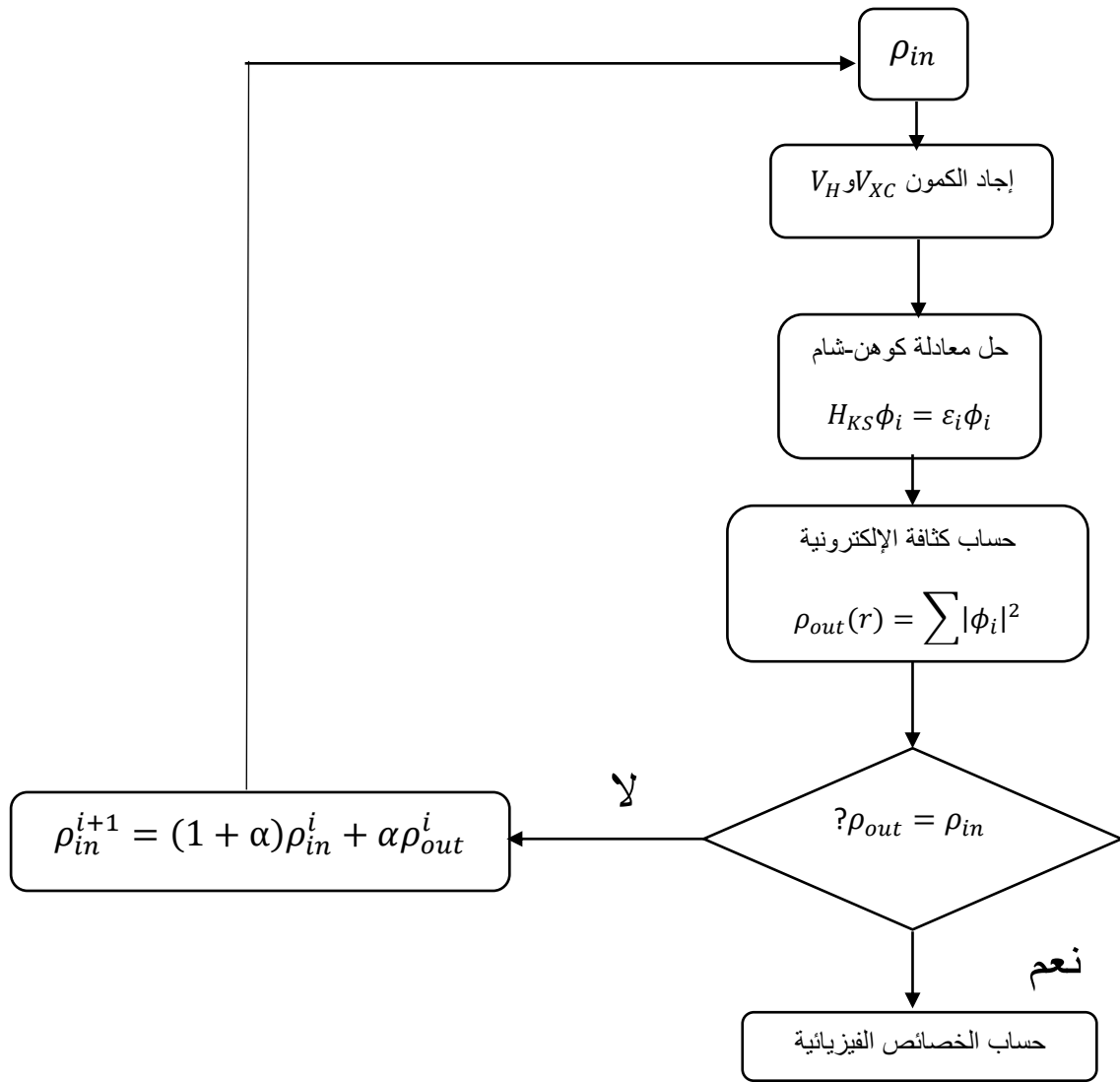
نشير إلي أن إذا أخترنا $c = 1$ لدالية بريك جونسن [11] هذا الثابت المختار يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي

$$\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \quad \text{المتوسط لـ}$$

الشكل المقترح لـ c كالتالي :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{1/2} \quad (32. II)$$

α و β ثوابت ، V_{cell} حجم الخلية العنصرية للنظام.



الشكل (1.II): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

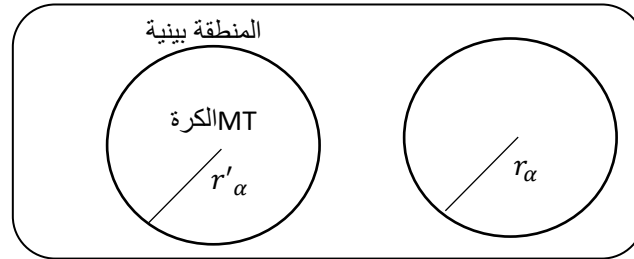
2.II طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW "

1.2.II مقدمة

هناك عدة طرق تقريبية لحساب خصائص الحالة الأساسية ابتداء من تحديد بنيه العصابات وهذه الأخيرة تختلف من حيث القاعدة وشكل الاحتمال وطرق الرياضيات المستخدمة في حل معادله إلكترون نحن نستخدم أساسا برنامج لدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية يعتمد على نهج الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW .

2.2.II طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW

تم تطوير طريقة الموجة المستوية المتزايدة (Augmented Plane Wave) بواسطة سلاتر Slater الذي اعتبر انه في محيط النواة الذرية ' تكون كمونات ودوال الموجه على شكل الكمون الذي يوجد به تناسق كروي داخل المجال من دائرة نصف قطرها الذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل التالي :



الشكل (2.II): كمون « Muffin-Tin » (MT)

المنطقة الأولى (الكرة MT): يتغير فيها الكمون بشدة كبيرة تشمل الأنوية و الإلكترونات شديدة الارتباط.

المنطقة الثانية (المنطقة البينية) : تشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث تختلف حلول معادلة شرودينغر حسب المنطقة المعتمدة :

حلول شعاعية لمعادلة شرودينغر داخل كرة MT :

$$\phi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) < r_\alpha \quad (33. II)$$

أمواج مستوية في المنطقة الإقحامية :

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} \quad r > r_\alpha \quad (34. II)$$

Ω يمثل حجم خلية الوحدة.

Y_{lm} الدالة التوافقية الكروية

C_G, A_{lm} معاملات النشر

\vec{G} شعاع الانتقال في الشبكة المعكوسة

$U_1(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الكروي (M.T) تكتب كالتالي :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} rU_1(r) = 0 \quad (35. II)$$

E_1 الطاقة الخطية.

$V(r)$ يمثل الكمون داخل الكرة

تكون الدالة الشعاعية (القطرية) المعرفة في العلاقة السابقة (3.3) متعامدة لكل الحالات الذاتية القلبية داخل الكرة وتنتهي شروط التعامد عند حدودها [12] وتصبح معادلة شرودينغر كالتالي :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (36. II)$$

ولضمان إستمرارية الدالة $\phi(\vec{r})$ علي سطح الكرة MT تنتشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية وبعد الحسابات الجبرية نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_L(r)} \sum_G C_G J_l(|k + g|r_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (37. II)$$

الدوال الذاتية G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT بالتالي نتحصل علي دالة أساسية APWs وهي حلول معادلة شرودينغر داخل الكرة MT الموافقة للطاقة E_1 أي نتحصل علي عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G .

لكن وجدت صعوبة في الدوال $U_1(r_\alpha)$ وذلك لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} تصبح قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ معدومة على سطح الكرة وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة على الدوال الموجية في المنطقة الإقحامية، ولحل هذه المشكلة أدخل كولينغ [13] وأندرسن [14] مجموعة من التغيرات على طريقة APW منها تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة MT بترتيبات خطية $U_1(r)$ مع إمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $U_1(r)$ ، سمية بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP – LAPW .

3.2.II مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

قدم أندرسون [14] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW حيث أن الدالة الأساسية في الكرة MT هي عبارة عن مزيج خطي لدالة الشعاعية $U_l Y_{lm}(r)$ وأشتقاقها $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ بدلالة الطاقة U_l تعرف مثل دالة APW (3.3)، والدالة $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ تخضع لشروط التالية [15]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (38. II)$$

في الحالة اللان سبية ، الدالة الشعاعية $U_l(r)$ و $\dot{U}_l(r)$ على سطح الكرة (MT) تكون مستمرة مع الموجة المستوية في المنطقة الإقحامية ، إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (39. II)$$

A_{lm} : هي معاملات الموافقة للدالة $U_l(r)$

B_{lm} : هي معاملات الموافقة للدالة $\dot{U}_l(r)$

الدوال LAPWs هي عبارة عن موجة مستوية وحيدة في منطقة الإقحامية مثل طريقة APW ، و الدالة الشعاعية يمكن نشرها بالقرب من E_l كالتالي [16]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O(E - E_l)^2 \quad (40. II)$$

حيث أن $O(E - E_l)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

طريقة LAPW تضمن الإستمرار دالة الموجة علي سطح كرة MT .

الطريقة FP-LAPW تدخل خطأ على الدالة الموجية من رتبة $(E - E_l)^2$ وأخرى على عصابات الطاقوية من رتبة $(E - E_l)^4$ بالرغم من رتبة هذا الخطأ الدوال LAPWs تشكل قاعدة جيدا، التي تسمح لنا بالطاقة E_l واحد نتحصل على كل عصابات تكافؤ في أكبر منطقة طاقوية.

4.2.II برنامج Wien2K

في عملنا استخدمنا طريقة FP-LAPW، المدمجة في برنامج [17] Wien2K حيث يشمل برامج فرعية منفصلة الشكل (3. II) :

NN: هذا البرنامج يحدد المسافة بين جوار الأقرب لذرات كما يساعد في إيجاد نصف القطر الذري للكرة.
LSTART: برنامج يولد الكثافة الذرية ويحدد كيفية التعامل مع المدرات المختلفة في حساب عصابات الطاقة
SYMMETRY: فهو يولد عملية التناظر في الجملة ، يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لتوافقية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

KGEN : يولد الشبكة k في منطقة بريلون

DSTART : يولد كثافة إنطلاق لدورة SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من LSTART.

يقوم بتهئة الحساب و التكراره إلى غاية الوصول لتقريب المطلوب. وهي منسقة في الخطوات التالية :

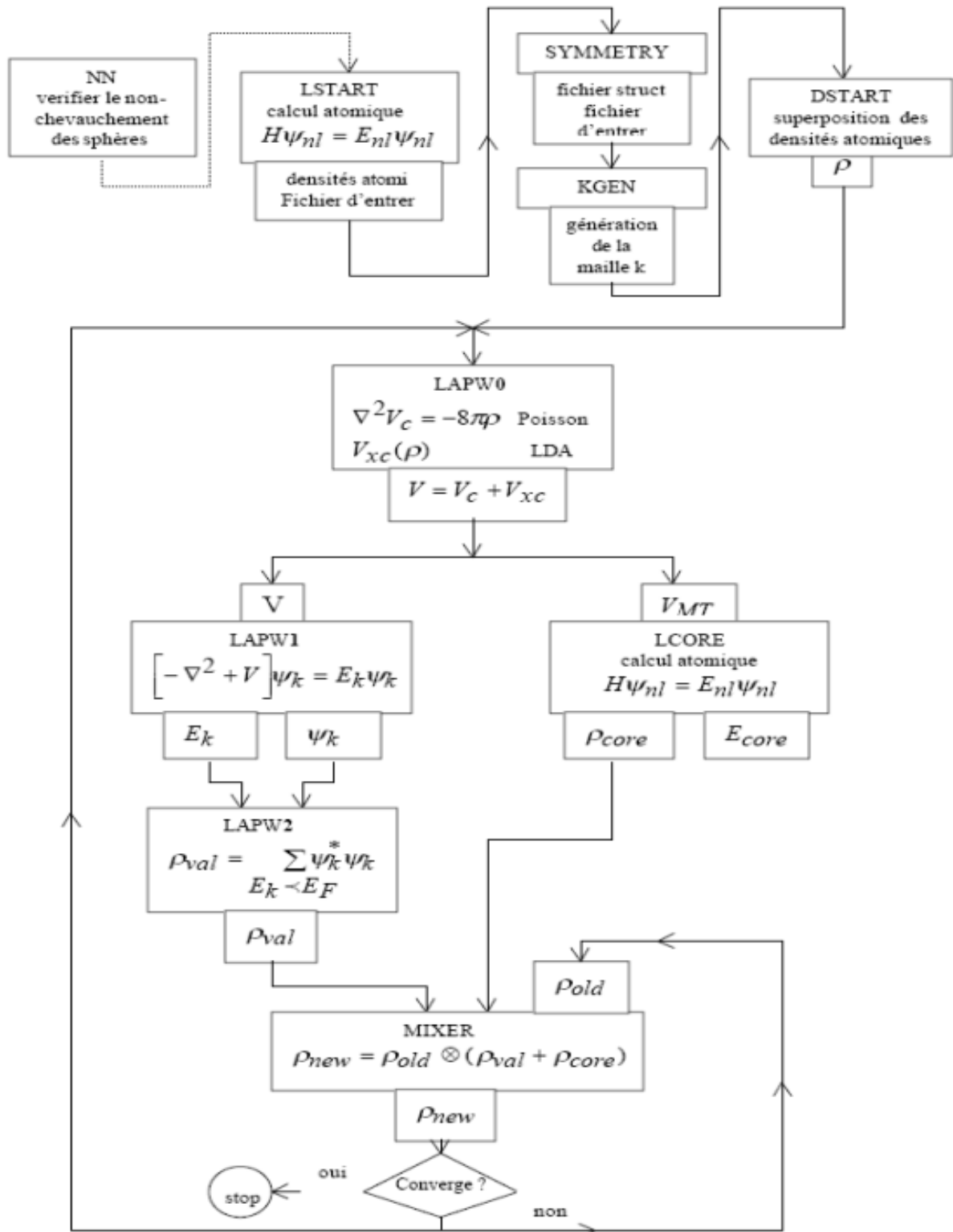
LAPW0 : يولد كمون إنطلاقا من الكثافة.

LAPW1 : حساب عصابة التكافؤ ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.

LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : حساب الحالات القلبية والكثافة.

MIXER : يخطط الكثافة الداخلة و الخارجة.



الشكل (3.II): بنية برنامج Wien2K

- [1] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [2] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [3] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, R. A. Ballinger, Oxford by Pergamon press. Vol 8 (1975).
- [4] 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.
- [5] p.a.m. dirac, proc. Cambridgephilos.soc. 26,376(1930).
- [6] e. wingner, phys.rev.46,1002(1934).
- [7] j.p. perdew, a. zunger, phys.rev. b23,5048(1981).
- [8] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 (1980) 5469.
- [9] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [11] A.D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [12] T. L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [13] D. D. Koelling and G. O. Arbman, j. phys. F5, 661 (1979).
- [14] O. K. Andersen, phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [15] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [16] S. Cottenier, ISBN 807215 (2002) 90.
- [17] 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.Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

الفصل الثالث النتائج ومناقشتها

1.III مقدمة

نريد في هذا الفصل دراسة الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة $a(A^\circ)$ ، معامل الانضغاطية β والمشتقة الاولى لهذا المعامل β')، الخصائص الالكترونية (بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية والجزئية)، لمركب $MgGeAs_2$.

تم الحصول على النتائج في سياق نظرية دالية الكثافة DFT وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل [1](FP-LAPW) والمدمجة في برنامج Wien2k [2].

من اجل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية استخدمنا التقريبين التاليين:

تقريب كثافة الموضع (LDA) [3]،

تقريب المعدل لبليك جونسون (LDA-mBJ) [4]، من اجل حصول على نتائج جيدة حول الخصائص الالكترونية وتحسين المانع الطاقي.

2.III البنية البلورية للمركب $MgGeAs_2$

لدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية للمركب $MgGeAs_2$ حيث يعتبر من المركبات التي تستعمل في تطبيقات الفعل الكهروضوئي وكذا الخلايا الشمسية والصمامات الثنائية

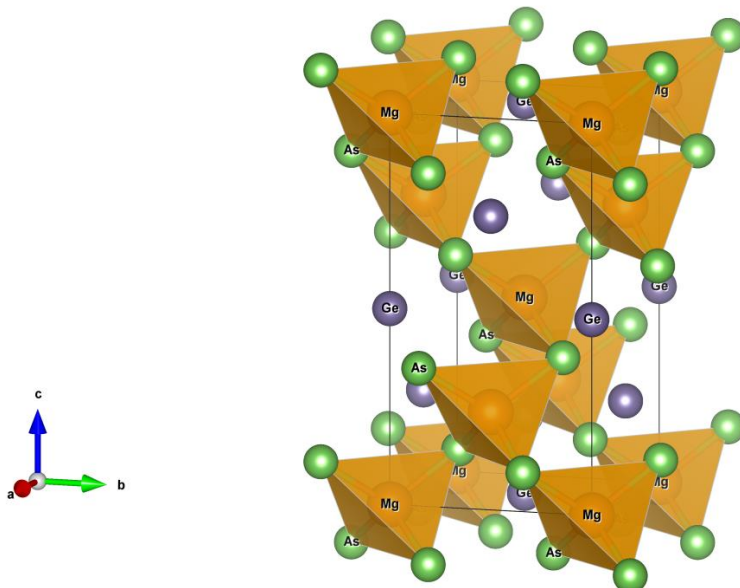
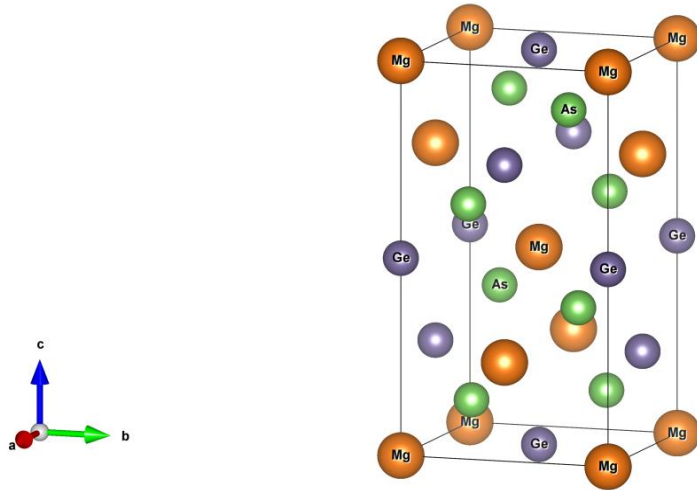
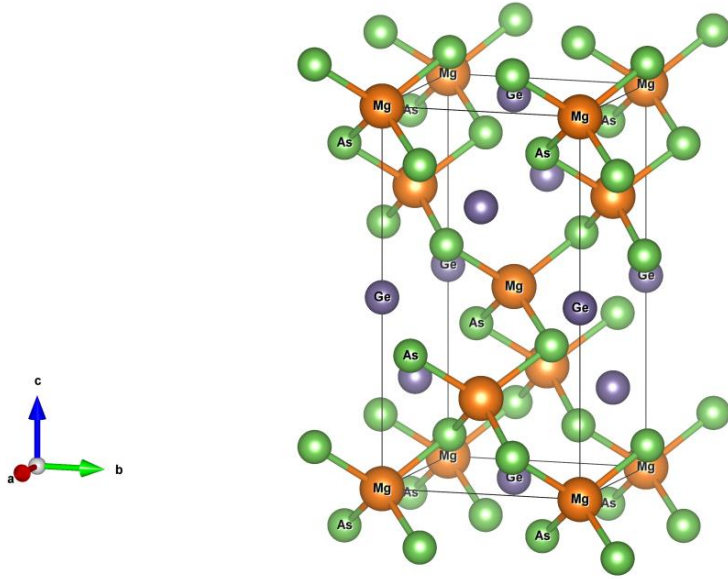
حيث يتبلور في بنية رباعي مع تناظر I-42d (زمرة فراغية 122) كما هو موضح في الشكل (1.III)

و تحتوي على 3 ذرات تحتل المواقع التالية:

(Mg);(0,0,0) \ (0,0.5,0.25).

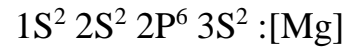
(Ge);(0,0,0.5) / (0,0.5,0.75).

(As);(0.726,0.25,0.125) / (0.25,0.27,0.87) / (0.27,0.75,0.125) / (0.75,0.726,0.87).



الشكل (1.III): البنية البلورية للمركب $MgGeAs_2$ ⁴¹

التوزيع الإلكتروني لكل عنصر كيميائي



اول خطوة في الحساب هي إيجاد القيم التالية:

1. اختيار قيمة R_{mt} (نصف قطر الكرة MT) لذرات Mg، Ge، As يعتمد على شرطين أساسيان:

- تجنب تداخل كرة (MT).
- يجب ان تكون اغلبية الالكترونات القلبية داخل الكرة (MT).

2. معامل RK_{max} يعطى بالعلاقة:

$$RK_{max} = R_{MT}^{min} \times K_{max} \quad (1. III)$$

R_{MT}^{min} : اصغر قطر للكرة MT

K_{max} : الشعاع الناظمي للموجة المستوية

3. K_{Point} تعرف على أنها عدد النقاط K في منطقة بريليون الاولى.

الجدول (1.III) تم اختيار انصاف الاقطار كرة (MT) وانتقاء اختياري للنقاط الخاصة ($R_{mt} \times K_{max}$) (K_{Point}) حسب تقريب LDA وذلك باستخدام الحساب الذاتي SCF للمركب $MgGeAs_2$.

المركب	الوسائط	LDA
MgGeAs ₂	$R_{MT} * K_{max}$	8
	K_{points}	800
	$R_{MT}(Mg)$	2.24
	$R_{MT}(Ge)$	2.21
	$R_{MT}(As)$	2.21

الجدول (1.III): قيم كل من $R_{mt} \times K_{max}$ ، K_{Point} للمركب $MgGeAs_2$ حسب تقريب LDA.

3.III الخصائص البنيوية

1.3.III إيجاد ثوابت البنية

لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركب $MgGeAs_2$ في حالة بدون سبين والمبينة في الجدول (2.III).

لحساب ثابت الشبكة البلورية $a(A^\circ)$ استخدمنا معادلة الحالة لمرنغهان [5] تعطى بالعلاقة التالية:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' + 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (2. III)$$

V_0 : حجم الحالة الأساسية
 E_0 : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم
 B : معامل الانضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3. III)$$

B' : المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (4. III)$$

في حالة الاتزان نجد ثابت الشبكة يوافق القيمة الحدية الدنيا للطاقة.

الجدول (2.III) يوضح النتائج المتحصل عليها لثوابت الشبكة البلورية $a(A^\circ)$ و $c(A^\circ)$ معامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' .

حسابات اخرى [7]	LDA	الثوابت	المركب
5.99	5.9131	$a (A^\circ)$	MgGeAs ₂
11.03	10.989	$c(A^\circ)$	
0.543064	0.538092	a/c	
58.253	62.3321	B (GPa)	
4.4	4.8086	B'	
	-27247.526712	$(Ry)E_{min}$	

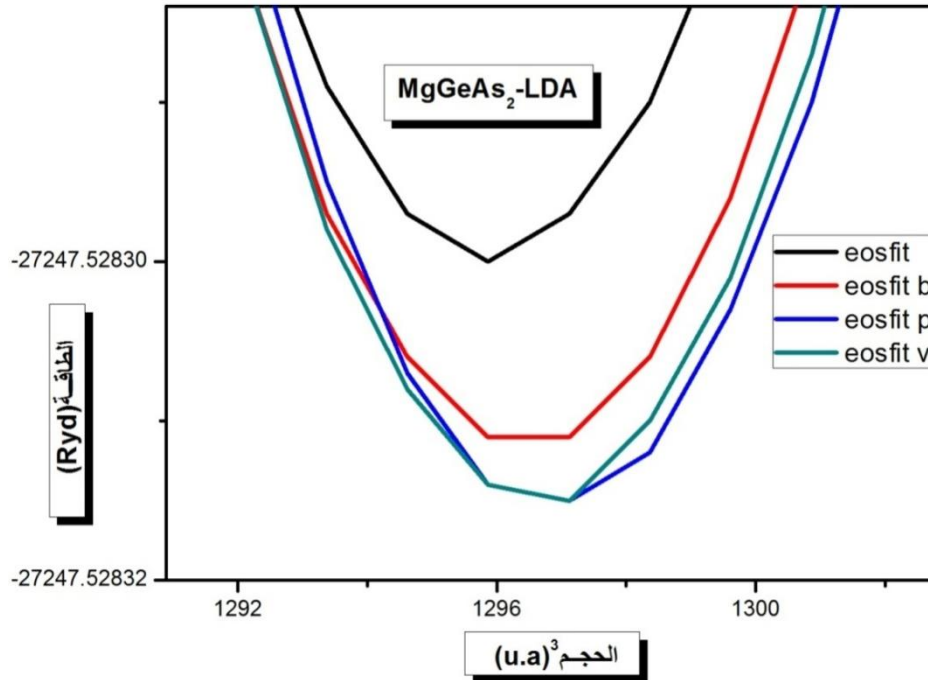
الجدول (2.III): قيم كل من ثوابت الشبكة $a(A^\circ)$ و $c(A^\circ)$, معامل الانضغاطية β و المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية β' للمركب MgGeAs₂

وكانت النتائج المتحصل عليها كالتالي :

- نتائج الشبكة البلورية $a(A^\circ)$ جيدة بالمقارنة مع القيم المتوصل إليها سابقا.

2.3.III دراسة استقرار المركب $MgGeAs_2$

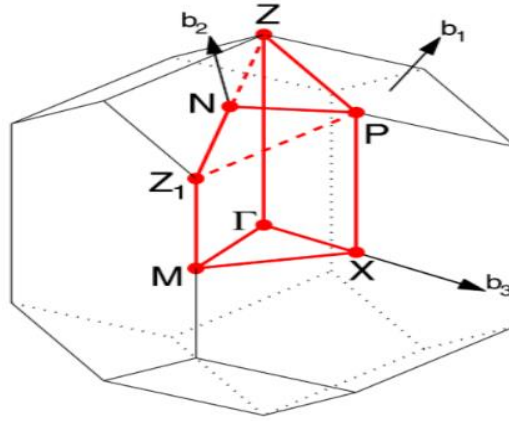
تحليل المنحنى : نلاحظ من خلال منحنى الطاقة بدلالة الحجم أن الطور الأكثر استقرارا هو التقريب المحسوب في تقريب Poirier-Tarantola يليه تقريب Vinet-Rose ثم تقريب Brich Murnaghan والاقبل استقرارا هو تقريب Murnaghan .



الشكل (2.III): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $MgGeAs_2$ باستعمال تقريب LDA.

4.III الخصائص الالكترونية

أهمية الخصائص الالكترونية في المادة تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة للمادة ، وتشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة، كثافة الشحنة وكثافة الحالة). هذه العصابة تمثل في المنطقة بريليون الأولى للبنية الرباعي (I-42d) بالشبكة المعكوسة وفق خطوط واصلة بين النقاط عالية التناظر موضحة في الشكل (3.III)

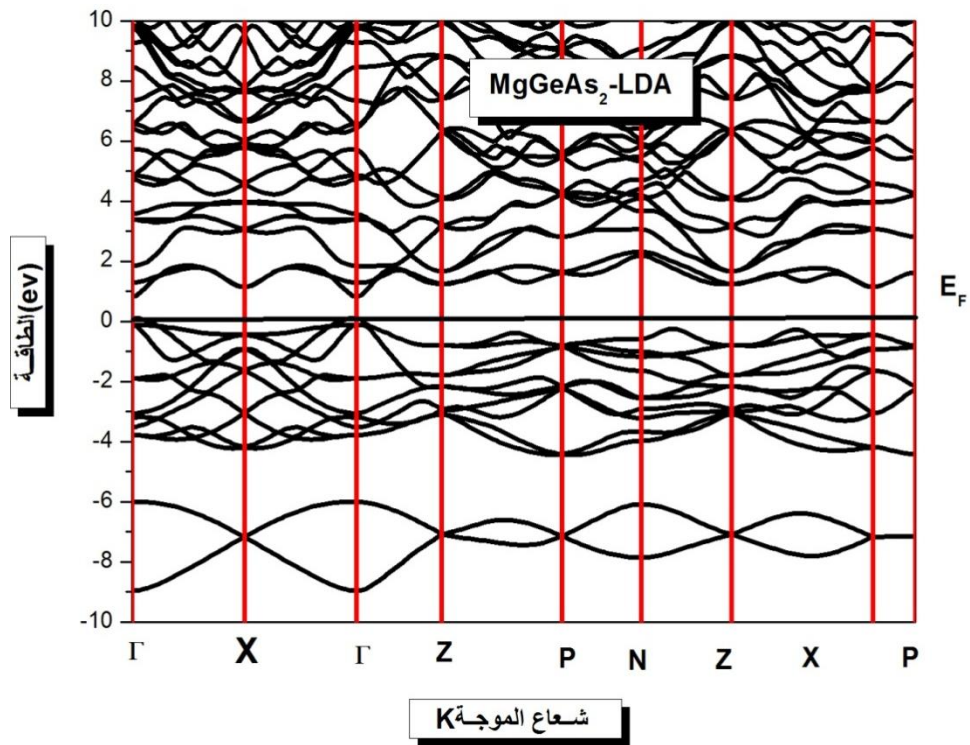


الشكل (3.III) : يمثل منطقة بريليون الاولى رباعي

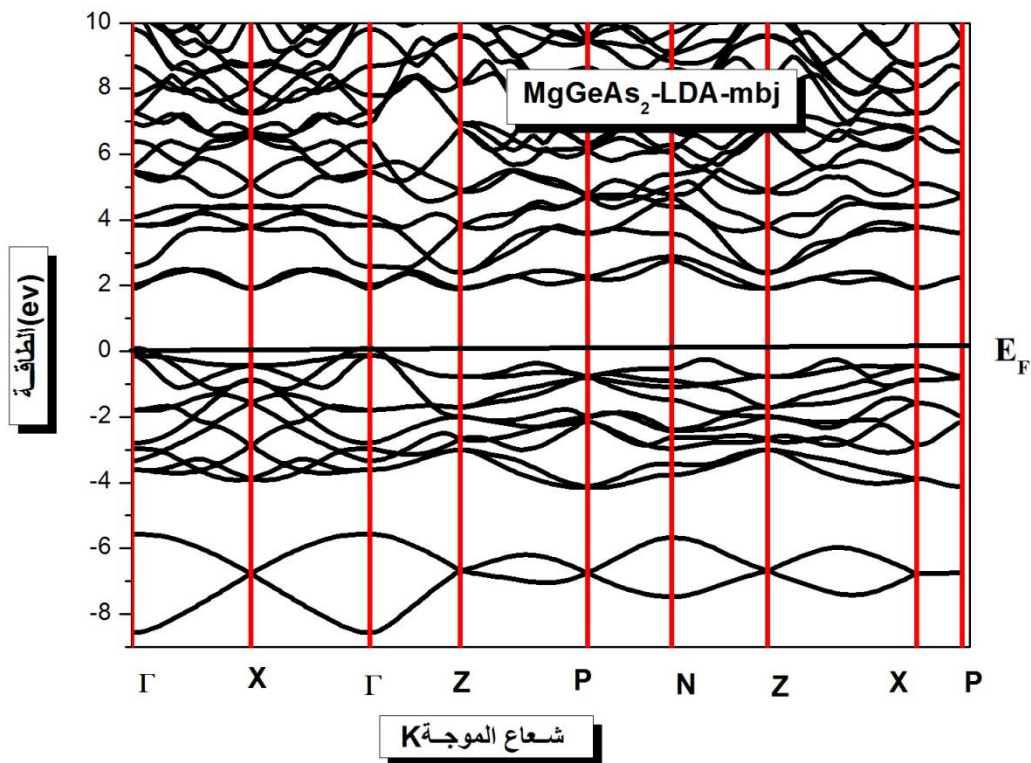
1.4.III عصابة الطاقة

نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة K في الفضاء المعكوس، لإيجاد المانع الطاقي الذي يمثل الفرق بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ والقيمة الحدية الصغرى لعصابة النقل في نفس النقطة أو نقطتين مختلفتين للمركب $MgGeAs_2$.

الشكل (4.III) و (5.III) يبين عصابة الطاقة للمركب $MgGeAs_2$ المحسوبة في التقريب LDA وفق خطوط عالية التناظر في منطقة بريليون للمركب $MgGeAs_2$ وذلك في تقريبات LDA ، mBJ-LDA ،



الشكل (4.III): عصابة الطاقة للمركب $MgGeAs_2$ المحسوبة في التقريب LDA



الشكل (5.III): عصابة الطاقة للمركب $MgGeAs_2$ المحسوبة في التقريب LDA-mBJ

حسب التمثيل البياني لعصابات الطاقة المبينة في الأشكال (4.III)، (5.III) نجد النتائج التالية:

وجدنا أن المركب $MgGeAs_2$ لديه خاصية نصف ناقل مهما كان التقريب المستعمل LDA و LDA-mBJ وبانتقال غير مباشر (مانع طاقي غير مباشر $(Z-\Gamma)$)

قيمة المانع الطاقي الموجودة في المركب $MgGeAs_2$ موضحة في الجدول أدناه:

حسابات أخرى [7]	E_g (eV)		المركب
1.620	LDA- mBJ	LDA	MgGeAs ₂
	1.83845	1.13421	

الجدول (3.III): قيمة المانع الطاقي من أجل المركب $MgGeAs_2$ في التقريب المستعمل LDA و LDA-mBJ

5.III كثافة الحالات الإلكترونية

من أجل معرفة أصل بنية عصابات الطاقة الإلكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمركب $MgGeAs_2$ حيث استخدمنا لحسابها تقريب LDA .

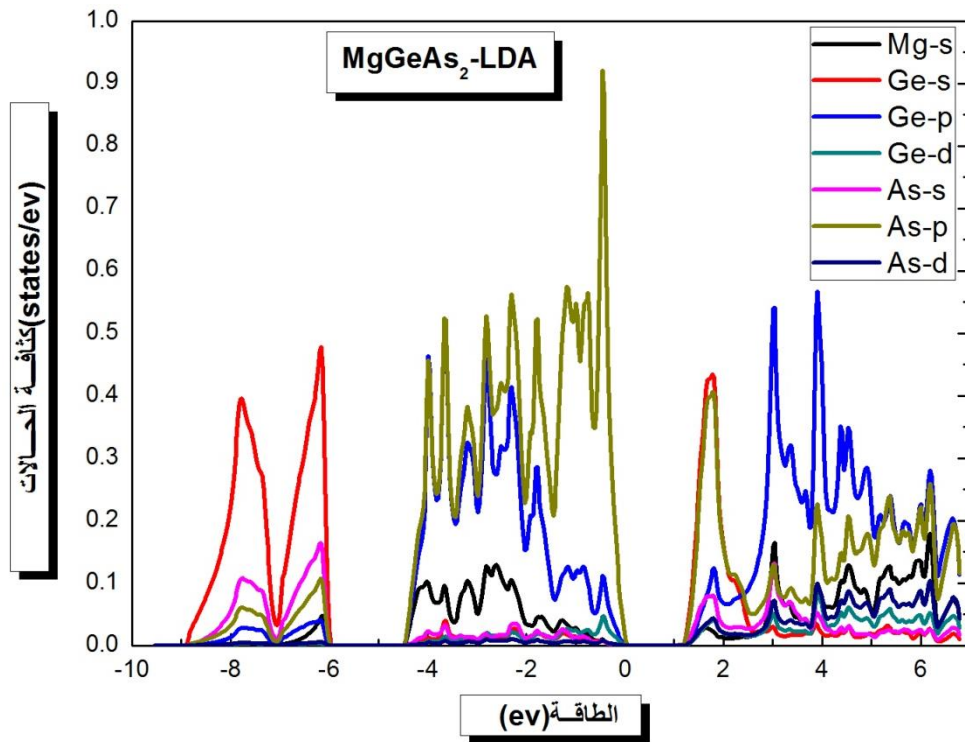
حسب التمثيل البياني لكثافة الحالات الكلية و الجزئية للمركب $MgGeAs_2$ المبين في الشكل (6-III) نجد النتائج التالية:

نلاحظ وجود ثلاث مناطق لعصابة التكافؤ يفصل بينها فجوة طاقة

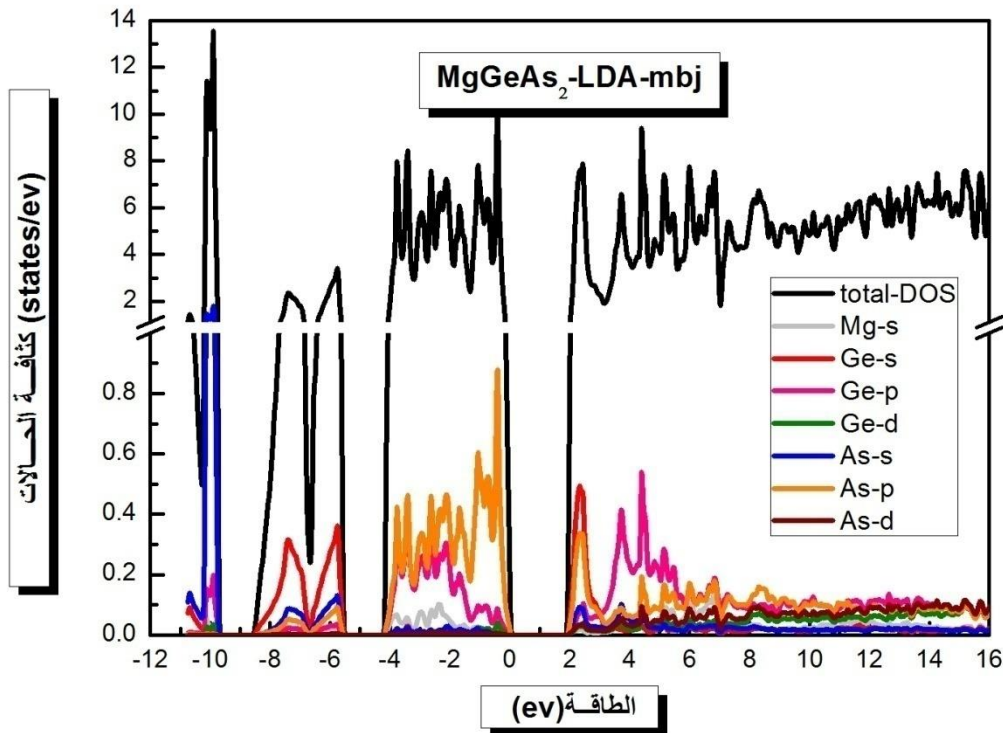
المنطقة الأولى بين ($-6eV$ و $-9eV$) نلاحظ أن مساهمة السوي الطاقى S لذرات Ge والسوي الطاقى S لذرات As كبيرة جدا مقارنة مع السوي الطاقى S لذرات Mg والسوي d لذرات Ge

المنطقة الثانية بين (0 و $-4eV$) نلاحظ أن مساهمة السوي الطاقى P لذرات Ge و من المدار P لذرات As كبيرة جدا مقارنة مع المدار S لذرات As والمدار d لذرات Ge .

المنطقة الثالثة بين ($1eV$ و $7eV$) نلاحظ أن مساهمة السوي الطاقى P لذرات Ge و As و من المدار S لذرات Ge و Mg كبيرة جدا مقارنة مع المدار d لذرات Ge والمدار S لذرات As .



الشكل (6.III): كثافة الحالة للمركب MgGeAs₂ في التقريب LDA



الشكل (7.III): كثافة الحالة للمركب $MgGeAs_2$ في التقريب LDA-mBJ

الشكل (7.III) يوضح كثافة الحالة للمركب $MgGeAs_2$ في التقريب LDA-mBJ حيث نلاحظ وجود اربع مناطق لعصابات الطاقة

المنطقة الاولى (من -11 الى -10 eV) نلاحظ أن هناك مساهمة كبيرة من السوي الطاقى s لذرات As والسوي الطاقى s لذرات Ge وهناك مساهمة ضئيلة من السوي الطاقى d لذرات Ge و p لذرات Ge .

المنطقة الثانية (من -9 الى -5.5 eV) ترجع هذه المنطقة الى تجمع السوي الطاقى p لذرات Ge بنسبة كبيرة و s لذرات As وبمساهمة أقل لـ p لذرات As و s لذرات Ge.

المنطقة الثالثة (من -4 الى 0 eV) تعود هذه المنطقة الى تجمع السوي الطاقى p لذرات As و p لذرات Ge وهناك مشاركة أقل لسويات الطاقية s لذرات As و Mg .

المنطقة الرابعة والاخيرة (من 2 الى 16 eV) نلاحظ تجمع السويات الطاقية p لذرات Ge و p لذرات As بمساهمة واضحة يليه جميع السويات الطاقية بمساهمات ضئيلة.

قائمة المراجع

- [1] L. Hedin and B. I. Lundqvist, j. phys. C 4, 2064 (1971).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. sorantin, and S. B. TRICKEY? Comput. Phys. Commun. 59,399 (1990)
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.lett 102.226401 (2009).
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [6] Sadao adachi. properties of semi-conductor aloy (2009) john. wieley& sons .ltd. isbn.
- [7] First-principle calculations of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of MgXAs₂ (X = Si, Ge) compounds
S CHEDDADI et autres Pramana – J. Phys. (2017) 89:89

خاتمة عامة

تطرقنا في مذكرتنا هذه إلى دراسة بنية المركب الكيميائي $MgGeAs_2$, خصائصه البنيوية وخصائصه الإلكترونية .

ولبلوغ ذلك وضعنا دراسة نظرية شاملة فيما يخص الفعل الكهروضوئي وتطبيقاته ثم ارفقنا ذلك بدراسة نظرية دالية الكثافة و طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW "

اعتمدنا في الحسابات على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً، المدمجة في برنامج wien2k في الإطار العام لنظرية الكثافة الدالية و ذلك في كل من تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب المعدل لبيك جونسن (mBJ) من أجل تحسين الخصائص الإلكترونية.

النتائج المتحصل عليها كانت كالآتي :

- بالنسبة للخصائص البنيوية :
 - ❖ فيما يخص ثوابت البنية كانت نتائج الشبكة البلورية $a(A^\circ)$ جيدة بالمقارنة مع القيم المتوصل إليها سابقاً.
 - ❖ الطور الأكثر استقراراً هو التقريب المحسوب في تقريب Poirier-Tarantola يليه تقريب Vinet-Rose ثم تقريب Brich Murnaghan والاقبل استقراراً هو تقريب Murnaghan .
- أما في الخصائص الإلكترونية :
 - ❖ الخصائص الإلكترونية المحسوبة (المانع الطاقى , عصابة الطاقة , كثافة الحالات) بالتقريب mBJ-LDA تكون أحسن من النتائج المحسوبة بالتقريب LDA
 - ❖ وجدنا أن المركب $MgGeAs_2$ لديه خاصية نصف ناقل مهما كان التقريب المستعمل LDA و LDA-mbj و بانتقال غير مباشر (مانع طاقي غير مباشر X- Γ).
 - ❖ وفي كثافة الحالة وجدنا أن خاصية المركبات متعلقة بالمدار d ل Ge، و s ل As المسؤولة على الانتقال بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ.

من كل هذه النتائج ، يتضح أن مركبات أشباه الموصلات الثلاثية من النوع chalcopyrite المدروسة هي مرشحة جيدة جداً للتطبيقات المستقبلية في التطبيقات الكهروضوئية.

ملخص

تهدف هذه المذكرة إلى دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية للمركب $MgGeAs_2$ الذي يتبلور في بيئة رباعي , بواسطة نظرية دالية الكثافة DFT و طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW. في تقريب كثافة الموضع (LDA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC) للمركب $MgGeAs_2$ وقد استعملنا تقريب المعدل لبريك-جونسون (mBJ) بغية حساب عصابات الطاقة وكثافة الحالات فوجدنا تحسن نتائج مقارنة بتقريب (LDA). هذه المواد لديها أهمية تكنولوجية وتقنية وذلك بامتلاكها مانع طاقي مباشر ولذا تستعمل في تطبيقات الخلايا الكهروضوئية.

Abstract

This work relates to the theoretical study of the structural and electronic properties of the compound $MgGeAs_2$ that crystallizes in a quaternary structure, by means of the density function theory (DFT) and the methods of calculation "Full-latency and linearly increasing plane-wave method FP-LAPW" in the position density approximation (LDA) in order to calculate the exchange-correlation potential (XC)) for the compound $MgGeAs_2$ and we used the average approximation of Brick-Johnson (mBJ) in order to calculate the energy bands and density of states, and we found improved results compared to the approximation (LDA).

These materials are of technological and technical importance as they have a direct energy barrier and are therefore used in photovoltaic applications.

Résumé

Le présent travail concerne l'étude des propriétés structurales et électroniques du composé $MgGeAs_2$ qui cristallise dans une structure quaternaire, au moyen de la théorie de la fonction de densité (DFT) et des méthodes de calcul « Full-latency and linearly croissante plane-wave method FP-LAPW " dans l'approximation de densité de position (LDA) afin de calculer le potentiel d'échange-corrélation (XC)) pour le composé $MgGeAs_2$ et nous avons utilisé l'approximation moyenne de Brick-Johnson (mBJ) afin de calculer les bandes d'énergie et la densité d'états , et nous avons trouvé des résultats améliorés par rapport à l'approximation (LDA).

Ces matériaux sont d'une importance technologique et technique car ils ont une barrière énergétique directe et sont donc utilisés dans des applications photovoltaïques.