

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



كلية: العلوم.  
قسم: الفيزياء

رقم: Ph/ENR/03/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبتين :

عطالله راضية

سعيدي فريال

تحت عنوان

الخواص الكهروضوئية لبيروفسكايت أشباه الموصلات غير العضوية الجديدة:  
التطبيقات الكهروضوئية

تمت المناقشة يوم ../06/2023 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف المسيلة	شريف زليخة
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف المسيلة	بعزيز حكيم
ممتحن	جامعة محمد بوضياف المسيلة	غلاب تركية

السنة الجامعية: 2023/2022

## شكر وتقدير

(كن عالماً..... فان لم تستطع فكن متعلماً، فان لم تستطع فأحب العلماء، فان لم تستطع فلا تبغضهم)

الاهي لا يطيب الليل الا بشكرك ولا يطيب النهار الا بطاعتك ولا تطيب اللحظات الا بذكرك  
ولا تطيب الاخرة الا بعفوك ولا تطيب الجنة الا برويتك.

الى من بلغ الرسالة ادى الأمانة ونصح الامة الى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا محمد  
صلى الله عليه وسلم

أولا وقبل كل شيء نتقدم بأسمى عبارات الشكر والامتنان والتقدير الى الأستاذة شريفي  
زوليخة لتقبلها ترأس لجنة المناقشة والأستاذ المشرف بعزيم حكيم الذي لم يبخل علينا  
بتوجيهاته ونصائحه التي كانت خير سند لنا في إتمام هذا البحث فقد كان عوناً لنا في بحثنا هذا  
ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحياناً في طريقنا والاستاذة تركية غلاب لقبولها مناقشة  
المذكرة.

كما أتوجه بشكري أيضاً الى من زرعو الفناءل في دربنا وقدموا لنا المساعدة والتسهيلات  
فلهم منا كل الشكر و اخص منهم الطالب الدكتوراه طيب سعدي.

كما نتقدم بشكر الخالص الى جميع افراد المخبر على ما قدمه لنا من نصائح ومساعداه دون  
ان ننسأ الذي اعتبرتهم بمثابة اخوتي واخواتي الأجزاء وافراد دفعتي و اتمنا لهم كل التوفيق  
والنجاح.

# اهداء

إلى من ينبض القلب مع أنفاسها، من تجعل لحياتي معنى أسمى، وأعمق، وأجمل.. إلى جنة  
الله على الأرض، إلى من لا أسعى في هذه الدنيا إلا لنيل رضاها وتقبيل يداها..... إلى من  
أحاكت جروح قلبي بدموع عيونها.. من كانت بلسمي الشافي من كل أوجاع الحياة... إلى  
أمي العزيزة علجية

إلى الجبل الذي يحميني من كل عواصف الحياة.. السند الذي لا ينكسر، والقلب الذي لا  
يتهاون مع أحزاني.. أبي العزيز موسى

إلى من تسعد عيني برؤية وجوههم، ويفرح فؤادي بسماع رنات ضحكاتهم.. إلى من انتظروا  
قطاف ثمرة جهدي طويلاً، فكانوا شركاء كل بسملة ودمعة وحسرة.. إلى من يسري حبهم في  
عروقي، من أتشارك معهم الدم والصدق والحنان.. أحباب قلبي.. إلى اخوتي إلياس زينة إيمان  
إكرام مهدي ويعقوب

إلى من لم يبخل عني يوماً بدعمه من أجل أن أصل إلى غايتي واحقق طموحي فكان نعم  
الزوج إلى زوجي عطالله مراد

إلى من سكننا روحي فكاننا بهجتها وفرحتها ونور عيني وقرتها ولداي هداية واسيد

إلى من فتحو أفئدتهم لي عندما ضاقت بي دروب الحياة رغم اتساعها... أهلي لأبي وامي

إلى من يهدأ ضجيج قلبي عند لقياهم.. وتستكين روحي بقرب طيب أرواحهم.. صديقاتي الغاليات

إلى من تقف كلمات التعبير عاجزة أمام إخلاصهم في العطاء.. أساتذتي الفضلاء

إلى كل من قدّم لي دعماً ولو كان مجرد كلمة..

اليكم جميعاً انا ممتنة

# اهداء

إلى من ينبض القلب مع أنفاسها ، من تجعل لحياتي معنى أسمى ، وأعمق ، وأجمل .. إلى جنة الله على الأرض، إلى الحزن الدافئ الذي يتسع كوناً بأكمله .. إلى الصدر الرحب.. إلى من تجعل الحياة أجمل بوجودها .

إلى من تعلمت منها حب الحياة ... إلى من سهرت ليالٍ طويلة من أجل راحتي ، ومن استيقظت فجراً من أجل الدعاء لي.

اليك أمي الحبيبة بن عثمان زينب

إلى الجبل الذي يحميني من كل عواصف الحياة.. الى الذي نزلت دوحه فحنا علي بوابل عطفه وغزير وده من صار لي سراجا في دجى الحياة الى شقيق روحي وطيف انفاسي من وهبته القلب طواعية الى زوجي شويحة نوح

الى من سكننا روحي فكانا بهجتها وفرحتها ونور عيني وقرتها ولداي بخاري ومسلم

إلى من يهدأ ضجيج قلبي عند لقياهم.. وتستكين روحي بقرب طيب أرواحهم.. صديقاتي الغاليات

إلى من تقف كلمات التعبير عاجزة أمام إخلاصهم في العطاء.. أساتذتي الفضلاء

إلى كل من قدّم لي دعماً ولو كان مجرد كلمة..

اليكم جميعا انا ممتنة

## فهرس

شكر وتقدير

إهداء

2-1..... مقدمة عامة

3..... المراجع

### الفصل الأول : عموميات حول الفعل الكهروضوئي

04..... 1.I مقدمة

04..... 2.I الطاقة الشمسية

04..... I 3. أنواع الإشعاع الشمسي

04..... 1.3.I الإشعاع المباشر

04..... 2.3.I الإشعاع المنتشر

05..... 3.3.I الإشعاع المنعكس

05..... 4.I الاستخدام المباشر للطاقة الشمسية

06..... 5.I الطاقة الكهروضوئية

06..... 1.5.I التاريخ

08..... 2.5.I الخلايا الكهروضوئية في الجزائر

08..... 3.5.I التعريف

09..... 4.5.I التأثير الكهروضوئي

09..... 1.4.5.I تعريف الخلية الكهروضوئية

10..... 2.4.5.I تعريف اللوحة

10..... 3.4.5.I تعريف المجال الكهروضوئي

10..... 5.5.I مبدأ تشغيل الخلية الكهروضوئية

11..... 6.5.I الخصائص الكهربائية للخلية الشمسية

15..... 7.5.I التقنيات الكهروضوئية المختلفة

16.....	8.5.I مزايا و عيوب الطاقة الكهروضوئية.
17.....	6.I مادة البيروفسكايت
17.....	1.6.I التركيب البلوري للبيروفسكايت
18.....	2.6.I أكاسيد ABO <sub>3</sub> بيروفسكايت.
18.....	3.6.I البيروفسكايت الهجين.
19.....	4.6.I عامل تحمل Goldshmid.
20.....	5.6.I خلية ضوئية بيروفسكايت.
21.....	6.6.I كيف تعمل خلية البيروفسكايت.
22.....	7.6.I عرض الهياكل المختلفة لخلايا بيروفسكايت الشمسية.
23.....	8.6.I هيكل الميزوسفور والبنية المستوية.
24.....	9.6.I رسم تخطيطي مكافئ لخلية بيروفسكايت.
25.26.27.....	قائمة المراجع

## الفصل الثاني : طرق الحساب

.....	1.II نظرية دالية الكثافة.....
28.....	1.1.II مقدمة
28.....	2.1.II نظرية توماس - فيرمي
30.....	3.1.II نظريتي Hohenberg-Kohn
32.....	4.1.II معادلة Kohn-Sham:
33.....	5.1.II حلول معادلة Kohn-Sham
34.....	6.1.II تقريب كثافة الموضع LDA
34.....	7.1.II تقريب التدرج المعمم GGA
35.....	8.1.II التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ.

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

36.....	1.2.II مقدمة
37.....	2.2.II طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW

39.....	3.2.II مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW :
40.....	4.2.II برنامج Wien2K
43-42.....	قائمة المراجع

### الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

44.....	1.III مقدمة
44.....	2.III البنية البلورية للمركب $Cs_2SnI_6$
46.....	3.III التركيب البلوري للمركب
47.....	4.III الخصائص الهيكلية $Cs_2SnI_6$
48.....	5.III الخصائص الإلكترونية
49.....	1. 5.III عصابة الطاقة
49.....	2.5.III المركب $Cs_2SnI_6$
51.....	6.III كثافة الحالات الإلكترونية (DOS Density Of States)
53.....	7.III الخواص الضوئية للمركب $Cs_2SnI_6$
53.....	1.7.III تذكير نظري
53.....	2.7.III انعكاس الموجات المستوية
54.....	3.7.III خصائص دالة العزل الضوئية
56.....	4.7.III تحديد دالة العزل بواسطة كود Wien2k
57.....	8.III النتائج والمناقشة
57.....	1.8.III الجزء التخلي لدالة العزل الضوئي
58.....	2.8.III معامل الانطفاء
59.....	3.8.III الجزء الحقيقي من دالة العزل ومعامل الانكسار

61.....	4.8.III طيف الانعكاسية.....
61.....	5.8.III معامل الامتصاص.....
63.....	6.8.III الناقلية الضوئية.....
64.....	7.8.III دالة الضياع في الطاقة.....
66-65.....	قائمة المراجع.....

## فهرس الأشكال

### الفصل الاول : عموميات حول الفعل الكهروضوئي .

05.....	الشكل 1.I : أنواع الإشعاع الشمسي: مباشر ، منتشر ، منعكس.....
06.....	الشكل 2.I : قطاعات استغلال الطاقة الشمسية: الطاقة الشمسية الحرارية ، والديناميكا الحرارية الشمسية والطاقة الشمسية الكهروضوئية.....
08.....	الشكل 3.I : تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء.....
09.....	الشكل 4.I: رسم توضيحي للتأثير الكهروضوئي.....
10.....	الشكل 5.I (أ) خلية , (ب) لوحة , (ج) المجالات الكهروضوئية.....
11.....	الشكل 6.I. مبدأ تشغيل الخلية الكهروضوئية.....
12.....	الشكل 7.I. 7. خصائص كثافة التيار (J) مقابل الجهد (V) تحت الظلام والإضاءة.....
14.....	الشكل 8.I: الطيف الشمسي تحت ظروف الاختبار القياسية AM 1.5 للخلايا الكهروضوئية [10].....
16.....	الشكل 9.I: أمثلة على التقنيات الكهروضوئية [12].....
17.....	الشكل 10.I: التراص ثلاثي الأبعاد ثلاثي الأبعاد [16].....

- الشكل I.11 : عرض تخطيطي لهيكل البيروفسكايت الكلاسيكي مع الصيغة العامة [16] ABX3 ..... 18
- الشكل I.12 : الهياكل البلورية الممكنة للبيروفسكايت (أ) مكعب (ب) رباعي الزوايا و (ج) معين ..... 20
- الشكل I.13 : كفاءات التحويل المعتمدة لأفضل الخلايا الشمسية لمختبر الأبحاث في العالم منذ عام 1976 لمختلف التقنيات الكهروضوئية. الغلة التي نشرها المختبر الوطني للطاقة المتجددة (NREL) ..... 21
- الشكل I.14 : تمثيل تخطيطي لتشغيل خلية شمسية مع جهات اتصال انتقائية للإلكترونات والثقوب [23]. ..... 22
- الشكل I.15 : هيكل البنى المختلفة لخلايا بيروفسكايت الشمسية ..... 23
- الشكل I.16 : رسم تخطيطي مكافئ لخلية كهروضوئية يعتمد على مواد البيروفسكايت [16]. ..... 24

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

- الشكل (I.II.1): أول تقدير تقريبي هو هنبرج وكوهن..... 30
- الشكل (I.II.2): التقريب الثاني هو هنبرج وكوهن ..... 31
- الشكل (I.II.3) : مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT ..... 36
- الشكل (I.II.4) : كمون « MT » Muffin-Tin ..... 37
- الشكل (I.II.5) : بنية برنامج Wien2K ..... 41

## الفصل الثالث : تحليل النتائج ومناقشتها

- الشكل (I.III.1): التركيب البلوري للمركب Cs2SnI6 ..... 44
- الشكل (I.III.2) : تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبات Cs2SnI6 باستعمال التقريبين GGA,LDA ..... 48
- الشكل (I.III.3): يمثل منطقة بريليون الأولى لبنية FCC ..... 49
- الشكل (I.III.4): عصابة الطاقة للمركب Cs2SnI6 المحسوبة في التقريب LDA و GGA ..... 50

- الشكل (5.III): كثافة الحالة للمركب  $Cs_2SnI_6$  في التقريب GGA و LDA.....51
- الشكل (6.III): كثافة الحالة للمركب  $Cs_2SnI_6$  في التقريب mBJ-GGA و mBJ-LDA.....52
- الشكل (7.III): رسم تخطيطي لمراحل مختلفة لحساب دالة العزل.....57
- الشكل (8.III): تغيرات الجزء التخيلي من دالة العزل  $\epsilon_2(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.....58
- الشكل (9.III): تغيرات معامل الانطفاء بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  باستعمال القريبات GGA و LDA.....59
- الشكل (10.III): تغير الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  باستعمال التقريب GGA و LDA.....60
- المركب  $Cs_2SnI_6$  باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.....61
- الشكل (11.III): تغير معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.....62
- الشكل (12.III): تغير أطياف الانعكاسية  $R(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  في تقريبات GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA و LDA.....62
- الشكل (13.III): تغير معامل الامتصاص  $I(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  في تقريبات GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA و LDA.....62
- الشكل (14.III): تغير الناقلية الضوئية  $\sigma(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  في التقريبات LDA و GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.....63
- الشكل (15.III): التغير في أطياف فقدان الطاقة بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  بتقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA.....64
- قائمة المراجع.....66-65

## فهرس الجداول

### الفصل الثالث : تحليل النتائج ومناقشتها

- الجدول (1.III) يوضح التوزيع والعدد الالكتروني للذرات I,Sn,Cs ..... 44
- الجدول (2.III): قيم كل من  $R_{mt} * K_{max}$  ,  $K_{point}$  ,  $R_{mt}$  للمركب  $Cs_2SnI_6$  ..... 45
- الجدول (3.III): قيم كل من ثابت الشبكة  $a(A)^\circ$  و معامل الانضغاطية  $\beta$  و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية  $\beta'$  ، للمركب-  $Cs_2SnI_6$  ..... 47
- الجدول (4-III): قيمة المانع الطاقني من أجل المركب  $Cs_2SnI_6$  في التقريب المستعمل  $GGA$  ,  $LDA$   $mBJ-GGA$  و  $mBJ-LDA$  ..... 50
- الجدول (5.III): يمثل كل من قيم  $n(0)$  و  $\epsilon_1(0)$  المحسوبة للمركب  $Cs_2SnI_6$  باستعمال التقريبات  $LDA$  و  $GGA$  و  $mBJ-LDA$  و  $mBJ-GGA$  ..... 60

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة:

الشمس هي مصدر الطاقة الأكثر وفرة وموثوقية ، وتحظى محولات الطاقة الشمسية الكهروضوئية باهتمام خاص حاليًا. بالنسبة للخلايا الشمسية ، يجب أن تحتوي المادة على معامل امتصاص مرتفع ، وبالتالي يفضل أن يكون لها فجوة مباشرة واسعة (قريبة من 1.4 فولت) لامتصاص الضوء من الطيف المرئي. حتى وقت قريب ، أدت التكلفة العالية والفعالية المنخفضة للخلايا الشمسية إلى تقييد استخدامها على نطاق واسع في الحياة اليومية. ومع ذلك ، أصبحت المواد الجديدة المناسبة للتكنولوجيا الكهروضوئية موضوعًا للبحث جنبًا إلى جنب مع التكنولوجيا الجديدة لتصنيع الخلايا الشمسية [1]. في الآونة الأخيرة ، اكتسب معدن الهاليد البيروفسكايت اهتمامًا لا يُصدق لشبكة الباحثين نظرًا لإدخالهم البارز في تطبيقات الخلايا الشمسية [2]. في الواقع ، تتمتع هذه المواد بخصائص إلكترونية ضوئية مثيرة للاهتمام ، مثل فجوة النطاق القابلة للضبط ، وطيف الامتصاص الواسع ، والامتصاص البصري العالي. بالإضافة إلى ذلك ، تم تحديد خصائص أخرى مثيرة للاهتمام لهذه المواد ، بما في ذلك كتل الناقل الصغيرة الفعالة ، وأطوال انتشار الشحنة الطويلة ، تنقل حامل الشحنة العالية [2،3] وكفاءة تحويل الطاقة عالية [4-5]. علاوة على ذلك ، تم تسليط الضوء تدريجيًا على البيروفسكايت غير العضوية القائمة على هاليد السيزيوم كموضوع بحث رئيسي. تعتبر مادة البيروفسكايت غير العضوية CsPbI<sub>3</sub> مادة مثالية لتكوين الخلايا الشمسية جنبًا إلى جنب مع الخلايا الشمسية الأخرى ذات فجوة الحزمة المنخفضة [6] منذ تقريره الأول في عام 2015 حتى اليوم ، زادت كفاءة الجهاز لخلية بيروفسكايت الشمسية القائمة على CsPbI<sub>3</sub> من 2.9% [7] إلى 19.03% [8] جنبًا إلى جنب مع تحسين الاستقرار ، مما يشير إلى إمكاناتها الكبيرة لتحقيق كفاءة عالية للخلايا الشمسية غير العضوية البيروفسكايت

. يوفر البحث الحسابي فرصًا واعدة في فيزياء المادة المكثفة ويعطي إمكانية نمذجة أي نوع من المواد ، ويتنبأ هذا النهج بخصائص مختلفة من خلال معرفة هيكلها فقط بطرق تسمى *ab-initio* أو حسابات المبدأ الأول التي أصبحت الآن أداة أساسية للحساب الخصائص الفيزيائية لأكثر الأنظمة تعقيدًا [9]. إنها أيضًا أداة مفضلة للتنبؤ بالمواد الجديدة ، وقد تمكنت في بعض الأحيان من استبدال التجارب باهظة الثمن أو حتى غير القابلة للتحقيق في المختبر. بالإضافة إلى ذلك ، تتمتع هذه الحسابات بالتأكد بميزة كبيرة على التجارب الحقيقية لأننا نسيطر على تقريبًا جميع المتغيرات في نمذجة المواد والمحاكاة

من بين طرق *ab-initio* هذه ، استخدمنا طريقة الموجة الخطية المعززة (FPLAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وتقريبها من طاقة التبادل والارتباط: تقريب الكثافة المحلية (LDA) ، وتقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب Tran-Blaha المعدل لتقريب Becke-Johnson (TB-mBJ). تم

تنفيذه في كود [10] WIEN2k يعتبر من أكثر الطرق دقة والأكثر استخدامًا في هذا النوع من التحقيق. لقد أثبتت نفسها من خلال إعطاء نتائج موثوقة أقرب إلى القياسات التجريبية

الهدف من هذه الذاكرة هو الدراسة النظرية للخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للبيروفسكايت CsPbI<sub>3</sub> في هيكل متعامد التباين ومكعب باستخدام رمز الكمبيوتر wien2k تمت معالجته باستخدام التقريبات LDA و GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA. ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول

الفصل الأول: يقدم لمحة عامة عن الطاقة الشمسية ومواد البيروفسكايت

الفصل الثاني : تطرقنا الى دراسة نظرية دالية الكثافة و طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية

المتزايدة خطيا والكمون الكامل وبرنامج WIEN2k FP-LAPW

الفصل الثالث : قمنا بتحليل النتائج ومناقشتها ومقارنتها مع نتائج موجودة مسبقا وذلك من اجل دراسة

الخصائص البنيوية والإلكترونية استخدمنا التقريبين التاليين :

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

و في الاخير قمنا بتقديم خلاصة عامة لمختلف هذه النتائج.

- [1] Samir Cheddadi, Thèse de Doctorat, Physique, Matière et rayonnement, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2018.
- [2] W. Zhang, G.E. Eperon, H.J. Snaith, Nat. Energy 1, 16048, 2016.
- [3] W.J. Yin, T. Shi, Y. Yan, Adv. Mater. 26, 4653–4658, 2014.
- [4] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, et al., Science 342, 341–344, 2013.
- [5] Z. Fang, S. Wang, S., YangCsAg2Sb2I9, Chemistry, Frontiers 5, 1690–1693, 2018.
- [6] R.E. Beal, D.J. Slotcavage, T. Leijtens, A.R. Bowring, R.A. Belisle, W.H. Nguyen, G. F. Burkhard, E.T. Hoke, M.D. McGehee, J. Phys. Chem. Lett. 7, 746–751, 2016.
- [7] G.E. Eperon, G.M. Patern`o, R.J. Sutton, A. Zampetti, A.A. Haghighirad, F. Cacialli, H.J. Snaith, J. Mater. Chem. A. 3, 19688–19695, 2015.
- [8] Y. Zhao, Y. Wang, X. Liu, T. Zhang, X. Wang, M. Kan, J. Shi, Y. Zhao, Chem. 131, 16844–16849, 2019.
- [9] Schwarz K, Blaha P, Computational Materials Science, 28, 259-273, 2003.
- [10] C. Liu, C. K. A. Mewes, M. Chshiev, T. Mewes, and W. H. Butler, Appl. Phys. Lett. 95, 022509, 2009.

## الفصل الأول

# عموميات حول الفعل الكهروضوئي

**I. 1 المقدمة**

اليوم ، تتناغم الطاقة الشمسية مع البيئة. تطورت تقنيات تسخير أشعة الشمس لتوليد الطاقة بشكل هائل في السنوات الأخيرة. الشمس هي مصدر لا حصر له للطاقة والتي يمكننا الاستفادة منها بوفرة. ولفترة طويلة جدا. يتم التقاط هذه الطاقة السلبية ببساطة عن طريق الألواح الشمسية أو الكهروضوئية. الآن دعونا نرى بالتفصيل ماهية الطاقة الشمسية وأنواعها المختلفة؟

**I. 2 الطاقة الشمسية**

الطاقة الشمسية هي مصدر للطاقة يعتمد على الشمس. هذا يعني أن المادة الخام هي الشمس. يتم تصنيفها في فئة الطاقات المتجددة لأنها تعتبر لا تنضب. يقال أيضًا أنه يمثل طاقة خضراء بنسبة 100 % لأن إنتاجه لا ينبعث منه ثاني أكسيد الكربون بشكل مباشر.

تقع الشمس على مسافة 149.598 كيلومترًا من الأرض في المتوسط ، وهي عبارة عن نجم كروي زائف يبلغ قطره 1,391,000 كيلومتر ، وهي مصدر هائل للطاقة المتاحة بشكل دائم والتي تحرق الهيدروجين منذ 4.6 مليار سنة. عندما تندمج ذرات الهيدروجين ، تتشكل الذرات الأثقل وتطلق الكثير من الطاقة على شكل حرارة مشعة [1].

**I. 3 أنواع الإشعاع الشمسي:**

يحتوي ضوء الشمس أو ما يسمى بالإشعاع الشمسي على عدد من الموجات الكهرومغناطيسية التي ترسلها الشمس على شكل أشعة ضوئية ، حيث تحتوي الأخيرة على بعض الموجات التي يمكن رؤيتها والبعض الآخر لا يمكن رؤيته ، والطيف المرئي له لون تتراوح من الأحمر إلى البنفسجي [2]. تنقسم الأشعة الشمسية التي تمر عبر الغلاف الجوي للأرض إلى:

**I. 1.3 الإشعاع المباشر:** تصل أشعة الشمس إلى الأرض دون تعديل (دون انتشار بفعل الغلاف الجوي).

تظل الأشعة موازية لبعضها البعض.

**I. 2.3 إشعاع منتشر:** عند المرور عبر الغلاف الجوي ، يواجه الإشعاع الشمسي عوائق مثل السحب

والغبار وما إلى ذلك. هذه العوائق لها تأثير تقسيم الحزمة المتوازية إلى العديد من الحزم في جميع الاتجاهات.

**I. 3.3 الإشعاع المنعكس:** هذا ناتج عن انعكاس أشعة الضوء على سطح عاكس ، على سبيل المثال: ثلج يعتمد هذا الانعكاس على البياض (القدرة العاكسة) للسطح المعني. الإشعاع العالمي هو ببساطة مجموع هذه المساهمات المختلفة كما هو موضح في الشكل التالي [3]:

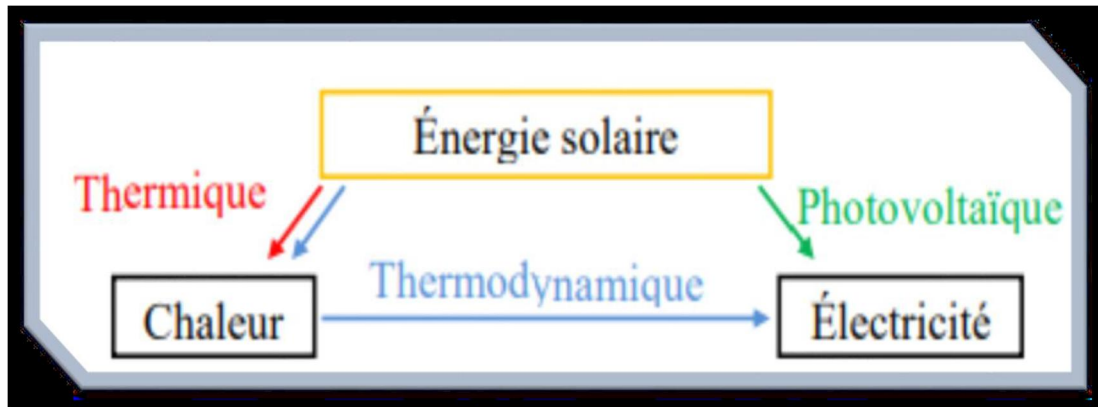


الشكل I . 1 أنواع الإشعاع الشمسي: مباشر ، منتشر ، منعكس.

#### I.4 الاستخدام المباشر للطاقة الشمسية:

الاستخدام المباشر للطاقة الشمسية. ينتقل هذا الأخير إلى الأرض عبر الفضاء في شكل جسيمات طاقة ، فوتونات الإشعاع. تُستغل الطاقة الشمسية حاليًا باستخدام تقنيتين: تحويل الإشعاع الشمسي إلى حرارة بواسطة المجمعات الحرارية (التحويل الحراري الشمسي) ، وتحويله إلى كهرباء باستخدام الألواح الكهروضوئية (التحويل الكهربائي). مكنت هذه التحولات من تطوير 3 قطاعات تشغيلية:

- للحرارة: شمسي حراري
- للكهرباء: الطاقة الشمسية الحرارية
- للكهرباء: الطاقة الشمسية الكهروضوئية [4].



الشكل I. 2. قطاعات استغلال الطاقة الشمسية: الطاقة الشمسية الحرارية ، والديناميكا الحرارية الشمسية والطاقة الشمسية الكهروضوئية [4].

### I. 5 الطاقة الكهروضوئية:

#### I. 5.1 تاريخ

مصطلح "الكهروضوئية" يأتي من كلمة "صورة" (من اليونانية "فوس" التي تعني "الضوء") وكلمة "فولت" (لقب الفيزيائي أليساندرو فولتا الذي قدم مساهمة مهمة للغاية في البحث في الكهرباء) ، فهي تسمح بالتحويل المباشر لأشعة الشمس إلى كهرباء من PV تسمى أيضاً الوحدة الكهروضوئية أو خلال عملية تسمى "التأثير الكهروضوئي" عن طريق الخلايا التي تعتمد بشكل عام على السيليكون. بدأ تطوير الخلايا الكهروضوئية في عام 1839 عندما لاحظ هنري بيكريل السلوك الكهربائي للأقطاب الكهربائية المغمورة في سائل موصل معرض للضوء. في عام 1883 ، طور تشارلز فريتس أول خلية وظيفية. يعتمد على السيلينيوم والذهب ، ويبلغ عائدته حوالي 1 ٪. في عام 1905 شرح ألبرت أينشتاين التأثير الكهروضوئي. لم يحدث التطبيق المباشر لهذا الاكتشاف الكبير في الفيزياء حتى منتصف القرن العشرين مع تطوير أول خلية شمسية تعتمد على السيليكون البلوري بكفاءة طاقة بنسبة 6٪ في مختبر بيل (الولايات المتحدة). ( في عام 1954. ومع ذلك ، فشل تسويق الخلايا الكهروضوئية بسبب تكاليفها الباهظة. بعد بضع سنوات بدأ غزو الفضاء ، والذي يسمح للخلايا الشمسية القائمة على أشباه الموصلات مثل: السيليكون برؤية ضوء النهار كتطبيقات تجارية. في عام 1958 تم تطوير خلية ذات كفاءة تحويل 9٪ وتم إرسال الأقمار الصناعية الأولى التي تعمل بالخلايا الشمسية إلى الفضاء. ومع ذلك ، حتى منتصف السبعينيات ، كانت الخلايا الشمسية باهظة الثمن حقاً لاستخدامها اقتصادياً على الأرض ، مما

آخر مصدر الطاقة الجديد هذا من تأسيس نفسه خارج المجال الفضائي. في بداية الثمانينيات فقط شهدت التكنولوجيا الكهروضوئية فترة ازدهار في جميع أنحاء العالم ، ثم تمت دراسة العديد من إمكانيات الاستغلال على الرغم من الصعوبات ، ثم تم تحسين طرق التصنيع ، مما أدى إلى خفض تكاليف الإنتاج وبالتالي السماح

زيادة الإنتاج أحجام. اليوم ، تهيمن تقنية السيليكون على سوق التحويل الكهروضوئي بحوالي 90% من إنتاج الألواح الشمسية. تتمتع معظم الوحدات التجارية اليوم بإنتاجية قصوى تتراوح بين 13 و 16% ، في حين أن الغلة القياسية في المختبرات تتراوح بين 20 و 25% لأنواع مختلفة من المواد البلورية. ومع ذلك ، فإن تنقية السيليكون واستخدام المنتجات عالية السمية اليوم يشكلان عقبة رئيسية أمام تطوير الطاقة الكهروضوئية. في هذا السياق ، ظهرت قطاعات واعدة جديدة قيد التطوير مثل الخلايا الكهروضوئية المركزة ، والبيروفسكايت ، لكنها لم تثبت وجودها بعد في المجال الصناعي [5].

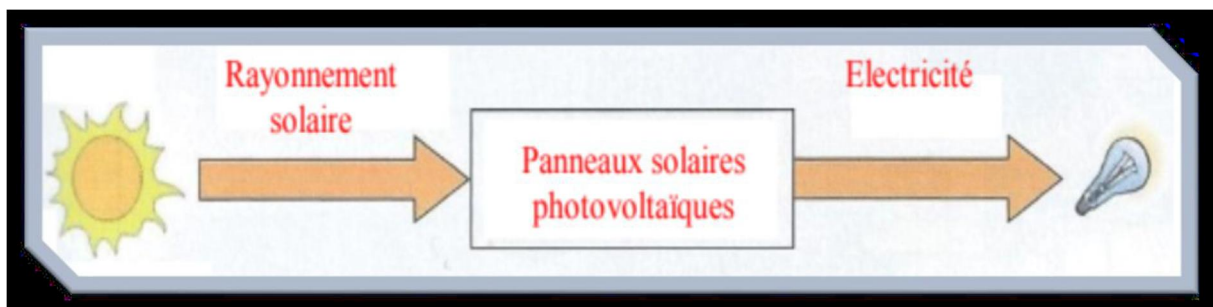
## I. 2. 5. الكهروضوئية في الجزائر:

ستشارك الجزائر في الجهود التي تفرضها التنمية المستدامة ، وتضع الوسائل التي من شأنها أن تضمن للأجيال القادمة أن تطالب بمستوى معيشي لائق يمكن أن يتعرض للخطر بسبب الاختفاء التدريجي للوقود الأحفوري. التحدي الرئيسي هو الحفاظ على مرتبة الجزائر في الترتيب العالمي للدول المنتجة للطاقة.

على الرغم من التقدم الذي أحرزته الجزائر من حيث البحث في هذا المجال وتوجه الوكالات الدولية التي تشارك فيها ، إلا أن المتخصصين فقط هم على دراية بالمساهمة الكبيرة لإدخال الطاقات المتجددة في الحياة اليومية. يتضح من المشروع الوحيد الذي كان كهربية 18 قرية شمسية نفذته سونيلغاز بين عامي 1992 و 2005. تهدف الجزائر إلى تشغيل ما يقرب من 22000 ميغاوات من الطاقة الخضراء بحلول 2035-2040 وقريباً إطلاق دعوة لتقديم عطاءات للمستثمرين من أجل تحقيق مشروع ضخم لمحطات الطاقة الشمسية الكهروضوئية 4050 ميغاوات. سيتم تقسيم المشروع إلى ثلاث قطع كل منها 1350 ميغاواط ودعمها ببناء واحد أو أكثر من المصانع لتصنيع المعدات والمكونات لمحطات الطاقة الشمسية الكهروضوئية [6].

## I. 3.5. تعريف:

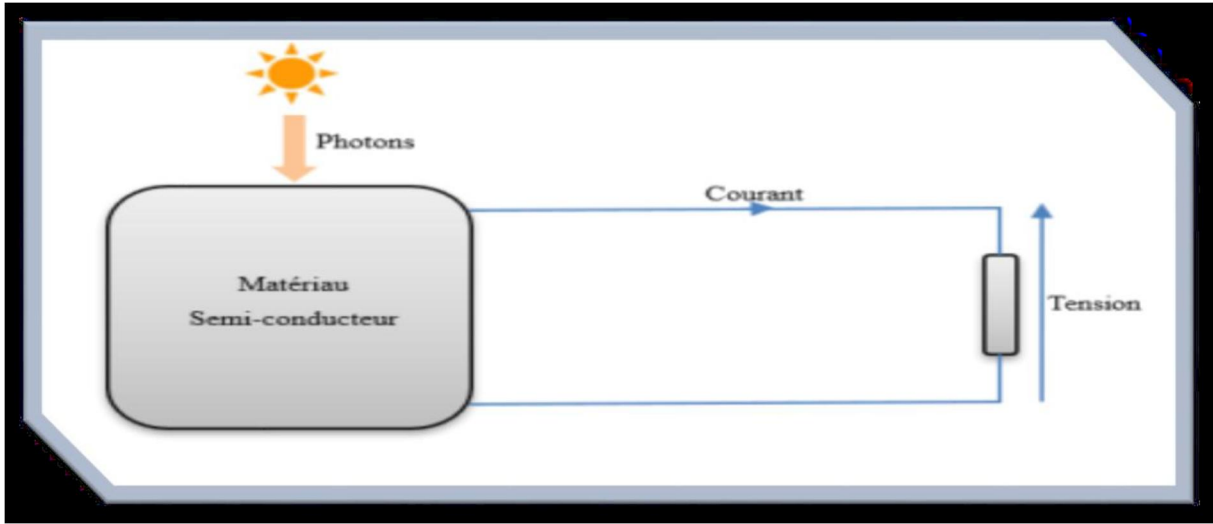
تعد الطاقة الشمسية الكهروضوئية واحدة من أكثر الطاقات المتجددة استخدامًا. ينتقل إلى الأرض عبر الفضاء على شكل فوتونات وإشعاع كهرومغناطيسي. يتكون من التحويل المباشر للإشعاع الشمسي إلى كهرباء. يستخدمون المحولات الكهروضوئية أو الخلايا الكهروضوئية التي تمثل العنصر الأساسي في التحويل الكهروضوئي [7]. مبدأ الطاقة الشمسية الكهروضوئية وتحويل الإشعاع الشمسي إلى كهرباء باستخدام الخلايا الكهروضوئية.



الشكل I. 3. تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء.

## I 4.5. التآثير الكهروضوئي:

التآثير الكهروضوئي هو ظاهرة فيزيائية خاصة بمواد معينة تسمى "أشباه الموصلات" والتي تنتج الكهرباء عند تعرضها للضوء. أشهرها هو السيليكون البلوري الذي يستخدم اليوم في 90% من الألواح الشمسية المنتجة في العالم [8].



## الشكل I 4. رسم توضيحي للتآثير الكهروضوئي

يتم الحصول على هذا التآثير عن طريق امتصاص الفوتونات في مادة شبه موصلة والتي تولد بعد ذلك أزواج ثقب الإلكترون (إثارة إلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل) مما ينتج عنه جهد أو تيار كهربائي. يمكن إنشاء عدة أنواع من المكونات من هذا المبدأ. يطلق عليهم الثنائيات الضوئية أو الترانزستورات الضوئية أو الخلايا الشمسية. يستخدم هذا التآثير الكهروضوئي بشكل خاص في الألواح الشمسية الكهروضوئية.

## I 1.4.5. تعريف الخلية الكهروضوئية:

تشكل الخلية الكهروضوئية (الخلية الكهروضوئية) العنصر الأساسي للمولد الكهروضوئي ، وهي طريقة إلكترونية ضوئية لتحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية. وهي مصنوعة من مواد شبه موصلة ، وعادة ما تكون من السيليكون.

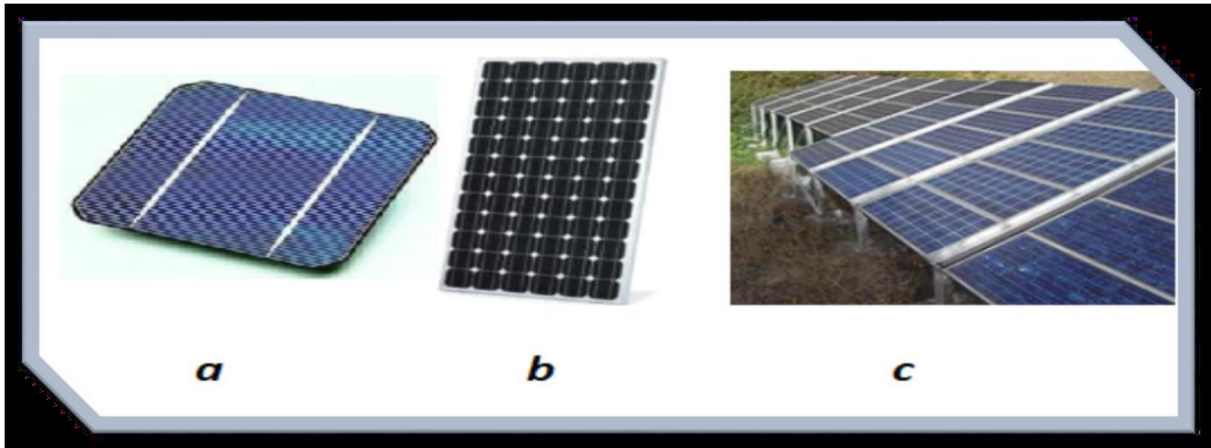
## I. 4. 5. 2 تعريف اللوحة:

تتكون اللوحة الكهروضوئية من مجموعة من الخلايا الكهروضوئية. في بعض الأحيان تسمى الألواح أيضاً الوحدات الكهروضوئية. عندما يتم تجميع عدة لوحات معاً في نفس الموقع ، يتم الحصول على حقل ضوئي [9].

## I. 4.5. 3 تعريف المجال الكهروضوئي:

يمثل المجال الكهروضوئي وحدة إنتاج التيار المستمر للنظام. وهي مكونة من :

- ✓ جميع الوحدات الكهروضوئية.
- ✓ الدعائم الميكانيكية لهذه الوحدات.
- ✓ جميع التوصيلات الكهربائية بين الوحدات .
- ✓ تساوي الجهد بين الوحدات.

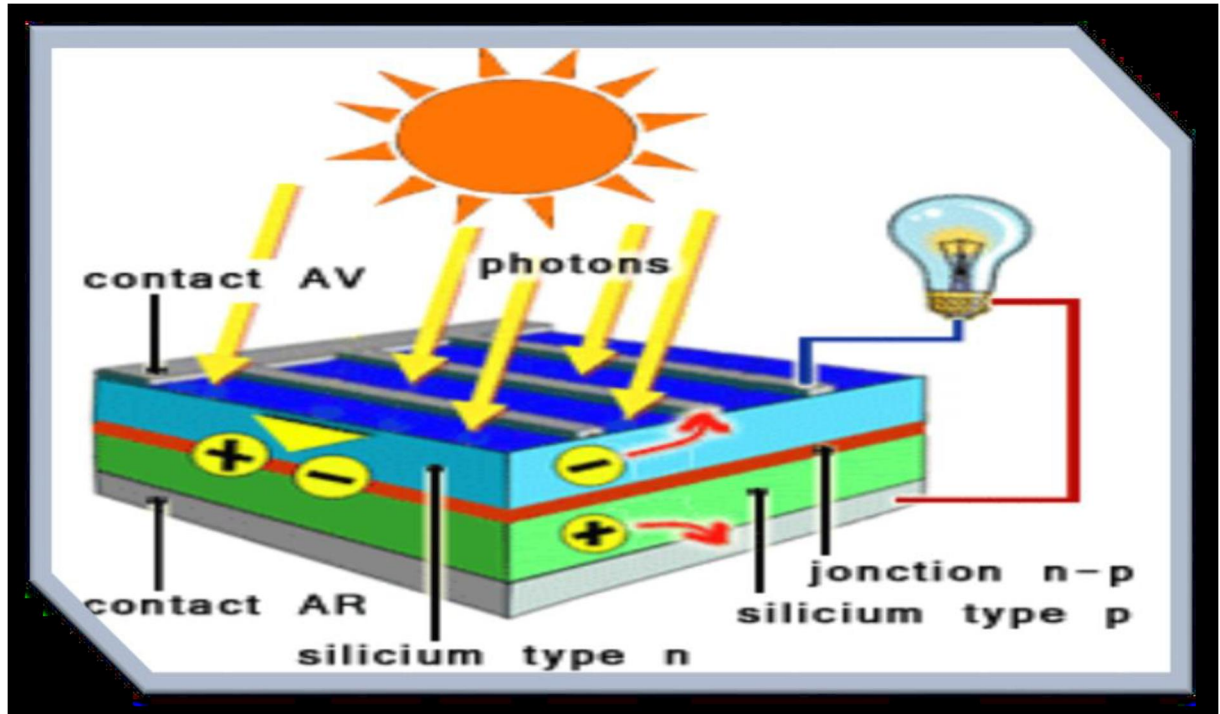


الشكل I. 5. 1 (a) خلية , (b) لوحة , (c) المجالات الكهروضوئية

## I. 5. 5. 5 مبدأ تشغيل الخلية الكهروضوئية:

الخلية الكهروضوئية عبارة عن جهاز أشباه موصلات يعتمد بشكل عام على السيليكون. إنه مصنوع مع حاجز محتمل. عندما PN مما يخلق تقاطع P-doped والآخر P-doped من صفيحتين، أحدهما

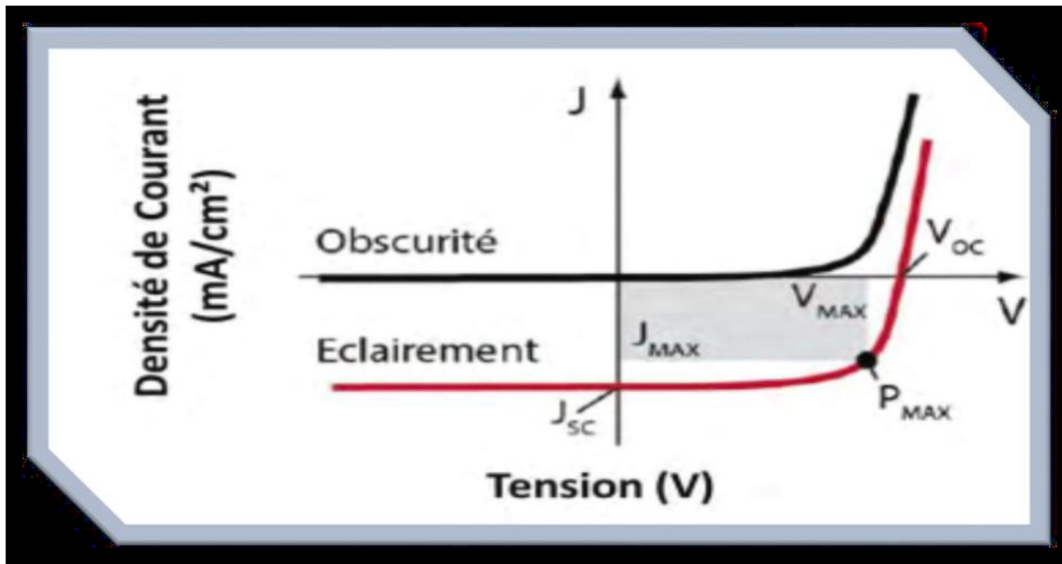
يتم تنشيط الفوتونات بواسطة أشباه الموصلات ، فإنها تنقل طاقتها إلى ذرات تقاطع PN بطريقة يتم فيها إطلاق إلكترونات هذه الذرات وإنشاء الإلكترونات (الشحنات N) والثقوب (الشحنات P). هذا يخلق فرقا محتملا بين الطبقتين. يمكن قياس هذا الاختلاف في الجهد بين وصلات المحطات الموجبة والسالبة للخلية



الشكل I.6. مبدأ تشغيل الخلية الكهروضوئية

### I 6.5 الخصائص الكهربائية للخلية الشمسية:

لتحديد المعلمات المميزة للخلية الشمسية ، يتم قياس تطور كثافة التيار (J) كدالة للجهد (V) المطبق على أطراف الخلية في الظلام ثم تحت الإضاءة. يتم تمثيل خصائص JV النموذجية للخلية الكهروضوئية في الشكل 1.7



الشكل I 7. خصائص كثافة التيار (J) مقابل الجهد (V) تحت الظلام والإضاءة.

- Voc: جهد الدائرة المفتوحة

- Jsc: تيار دائرة قصر ،

- Pmax: أقصى طاقة توفرها الخلية وإحداثياتها Jmax و Vmax.

خاصية JV في الظلام هي خاصية الصمام الثنائي بتيار منخفض جدًا (qq fA) لجهد أقل من جهد العتبة. فوق عتبة الجهد ، يزيد التيار بسرعة. تحت الإضاءة ، يتم إنشاء تيار تلقائيًا في حالة عدم وجود مجال كهربائي مطبق ، إنه التيار الضوئي. لتوصيف عمل الخلية ، يتم تحديد ودراسة خمس معلمات.

- تيار الدائرة القصيرة (Jsc) الذي يتوافق مع التيار الذي توفره الخلية تحت الإضاءة عندما يكون الجهد المطبق صفرًا. لذلك تتأثر هذه المعلمة بشدة بامتصاص المادة ، وتنقل حاملات الشحنة وتشكل الطبقات النشطة (سطح واجهة D-A ومسارات الترشيح).
- جهد الدائرة المفتوحة (Voc) الذي يتوافق مع الجهد المقاس عندما لا يتدفق تيار في الخلية تحت الإضاءة. تكون قيمة الجهد هذه مساوية على الأكثر لفرق الطاقة بين مستويات الطاقة للمناح HOMO والمستقبل LUMO عند ثابت تجريبي بالقرب من 0.3 فولت تقريبًا.
- عامل الشكل (FF) وهو النسبة بين الطاقة الكهربائية القصوى المزودة (Pmaxsupplied) إلى الطاقة القصوى النظرية (Pmaxtheoretical). تتوافق الطاقة القصوى النظرية مع ناتج جهد الدائرة المفتوحة

وتيار الدائرة القصيرة. يتوافق الحد الأقصى من الطاقة الكهربائية التي توفرها الخلية مع المنطقة الواقعة أسفل المنحنى. إلى هذا الحد الأقصى من الطاقة يتم تعيين نقطة على منحنى القدرة القصوى ( $P_{max}$ ) التي ترتبط بها الإحداثيات  $V_{max}$  و  $J_{max}$

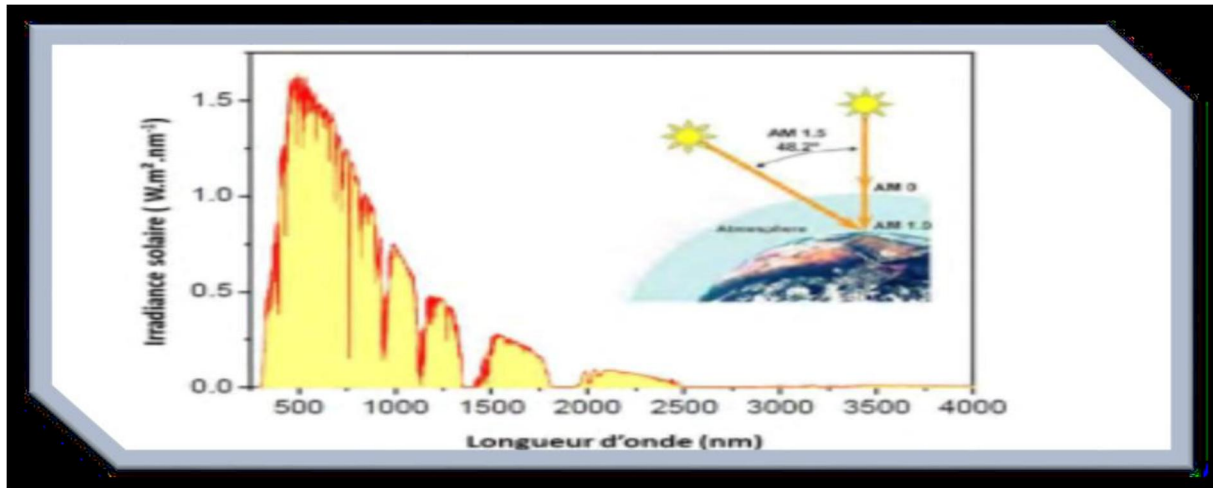
$$FF = \frac{P_{maxfourni}}{P_{maxthéorique}} = \frac{J_{max} \times V_{max}}{V_c \times J_{sc}} \quad (1.I)$$

يعتمد FF على تنقل الناقل وجودة واجهات D-A والمواد / القطب. كلما اقتربت هذه المعلمة من 100٪ ، كلما اتجهنا نحو "خلية مثالية". الحد النظري لعوامل الشكل التي تنبأ بها دبليو شوكلي و إتش جي كيبسر هو في حدود 75-85٪. مع الأخذ في الاعتبار الخسائر الكهربائية ، يمكن توقع عوامل الشكل من 70-80 ٪ كما ورد بالفعل في الأدبيات.

يتم تحديد كفاءة تحويل الطاقة (PCE) من خلال النسبة بين الطاقة القصوى التي توفرها الخلية ( $P_{maxprovided}$ ) وطاقة الضوء الساقط ( $P_{in}$ ). يتم التعبير عن هذه الكفاءة وفقاً للعلاقة التالية:

$$PCE = \frac{P_{max\text{fourni}}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (2.1)$$

تعد كفاءة الكم الخارجية أو EQE (كفاءة الكم الخارجية) ، والتي تسمى أيضاً IPCE (كفاءة الفوتون الحادثة إلى الكفاءة الحالية) ، معلمة يتم دراستها بانتظام. يتوافق مع عدد الإلكترونات التي تم جمعها لكل فوتون حادث. يتم استنتاجها من الاستجابة الطيفية للخلية الشمسية كدالة لكل طول موجي (النسبة بين كثافة تيار الدائرة القصيرة لطول موجة معين على شدة الضوء لكل وحدة مساحة). يجب تحديد كل هذه الكميات في ظل ظروف إضاءة محددة ، والتي كانت مرجعاً في المجتمع الكهروضوئي منذ عام 2008. وهي تتوافق مع درجة حرارة 25 درجة مئوية وكثافة طاقة ساقطة تبلغ 100 ميغاواط. سم -2 ، مع رقم كتلة هوائية من 1.5 (AM1.5). يميز معامل AM تأثير سماكة الغلاف الجوي على الإشعاع الشمسي. عندما تصنع الشمس زاوية مقدارها 48 درجة بالنسبة إلى السميت ، يكون للضوء الساقط معامل اسمه AM1.5. يوضح الشكل [10] I.8 التوزيع الطيفي للطيف الشمسي AM1.5.



الشكل I. 8. الطيف الشمسي تحت ظروف الاختبار القياسية AM 1.5 للخلايا الكهروضوئية [10]

## 7.5.I التقنيات الكهروضوئية المختلفة:

يوجد اليوم ثلاثة أجيال رئيسية من التقنيات الكهروضوئية. يمكن أن تكون المواد الماصة لهذه الخلايا الشمسية من أشباه الموصلات غير العضوية أو العضوية أو الهجينة.

- يجمع القطاع الأول بين تقنيات الجيل الأول من الخلايا الكهروضوئية ويتضمن خلايا تعتمد على السيليكون أحادي البلورية أو الجرمانيوم ، مخدر بشكل عام بالفوسفور أو البورون. الحد الأقصى من كفاءة هذه الخلايا التي يتم تسويقها على نطاق واسع محدود بكفاءة الحد النظري. في الواقع ، يمثل متوسط كمية الإشعاع الشمسي الذي يصل إلى الأرض 51٪ من إجمالي الطاقة الواردة ، محسوبًا نظريًا بواسطة Shockley و Queisser (SQ). ومع ذلك ، لا يمكن استخدام كل الضوء الذي يصل إلى الخلية الشمسية لتوليد الكهرباء. يمكن للخلية الشمسية القائمة على السيليكون تحويل 33٪ من 51٪ من الإشعاع إلى كهرباء. بشكل عام ، القدرة للحث على تيار كهربائي في خلية شمسية يعتمد على الطول الموجي لضوء الشمس وفجوة النطاق لمادة أشباه الموصلات.
- القطاع الثاني ، المسمى بالجيل الثاني ، ويشمل الأنظمة الكهروضوئية ذات الأغشية الرقيقة. في هذا القطاع ، نجد السيليكون غير المتبلور المهدرج ، وخلايا تيلورايد الكادميوم (CdTe) ، وخلايا النحاس الإنديوم الغاليوم (ثنائي) سيلينيد (CIGS) وخلايا كبريتيد الزنك والقصدير
- تشمل تقنيات الجيل الثالث الكهروضوئية الخلايا الشمسية الصبغية (DSSC) ، والخلايا الكهروضوئية العضوية (OPV) ، والنقاط الكمومية ، والبيروفسكايت. يجب أن تجمع هذه التقنيات الجديدة بين العديد من الخصائص بما في ذلك الإنتاجية العالية والاستقرار الجيد وتكلفة التصنيع المنخفضة حتى تتمكن من التنافس مع تقنية السيليكون. لهذه الأسباب ، ركز البحث في السنوات الأخيرة على الخلايا الشمسية المبنية على مواد هجينة من البيروفسكايت ، وذلك بفضل الزيادة المذهلة في الكفاءات المقاسة [11].



الشكل I. 9 أمثلة على التقنيات الكهروضوئية [12].

### I. 8.5 مزايا وعيوب الطاقة الكهروضوئية:

#### ✓ سلبيات:

- يعد تصنيع الألواح الكهروضوئية تقنية عالية تتطلب الكثير من البحث والتطوير وبالتالي استثمارات مكلفة.
- لا تزال غلة الألواح الكهروضوئية منخفضة.
- يتطلب نظام احتياطي (بطاريات) للتركيبات المنزلية.
- تكلفة الاستثمار في تركيب الخلايا الكهروضوئية باهظة الثمن [13].

#### ✓ إيجابيات

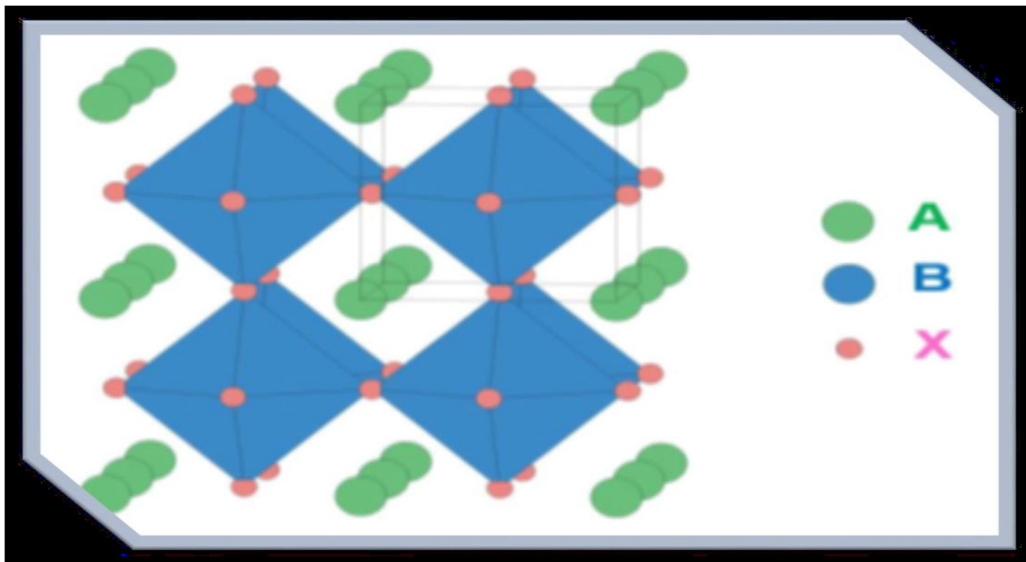
- موثوقية عالية لأن غالبية الشركات المصنعة للوحدات الكهروضوئية تضمن منتجاتها لمدة تصل إلى 25 عامًا
- الخيار المعياري الذي تسهل الألواح الكهروضوئية تكيف التجميع مع تطبيقات الطاقة التي تتراوح من ملي واط إلى ميغاواط
- انخفاض تكاليف التشغيل والصيانة.
- هذه التكنولوجيا لها تأثير بيئي إيجابي [14].

## I. 6 مادة البيروفسكايت:

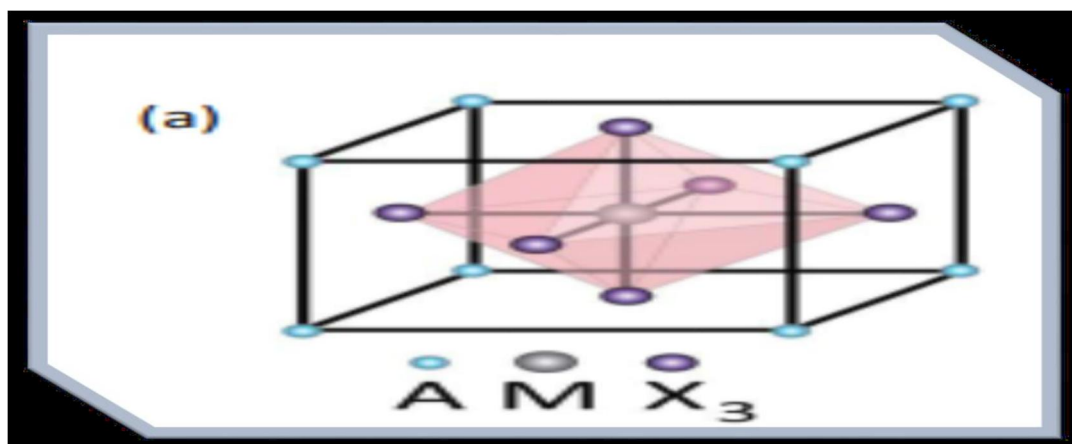
تم اكتشاف مادة البيروفسكايت في عام 1839 في شكل  $\text{CaTiO}_3$  ، ولكن الأمر استغرق حتى عام 2000 لأول عرض لخلية بيروفسكايت الكهروضوئية [15]. يعد البيروفسكايت أحد المواد الواعدة في الوقت الحالي ويمكن أن يحل محل السيليكون في الألواح الشمسية. يمكن ترسيب البيروفسكايت في محلول ، وهذا يسمح بتحقيق الخلايا الكهروضوئية للأسطح الكبيرة. يعتمد تسويق خلايا البيروفسكايت على تحسين تكلفة التركيب مقارنةً بالسيليكون والتقنيات العضوية باستخدام مواد ماصة للضوء ومواد إلكترونية ترسب بتقنيات درجات الحرارة المنخفضة ، مثل الرش والطباعة [16].

## I. 1.6 التركيب البلوري للبيروفسكايت:

اجتذبت البيروفسكايت مؤخرًا الكثير من الاهتمام نظرًا لمعامل الامتصاص العالي ، وحركة حامل الشحنة العالية ، وطول انتشار الناقل العالي والكفاءة العالية. الصيغة العامة للبيروفسكايت هي  $\text{ABX}_3$  مثل: B هو معدن كاتيوني ( $\text{Ti}^{4+}$  ،  $\text{Cd}^{4+}$  ،  $\text{Nb}^{4+}$  ، إلخ.) ، X هو أنيون ( $\text{O}^{2-}$  ،  $\text{I}^-$  ،  $\text{Br}^-$  ،  $\text{Cl}^-$  ، إلخ) و  $\text{A}$  ( $\text{Ca}^{2+}$  ،  $\text{Ba}^{2+}$  ،  $\text{Pb}^{2+}$  ، إلخ.) [16].



الشكل 10.I التراص ثلاثي الأبعاد ثلاثي الأبعاد [16].



الشكل I . 11 عرض تخطيطي لهيكل البيروفسكايت الكلاسيكي مع الصيغة العامة  $ABX_3$  [16].

يتم تقسيمها إلى مجموعتين: البيروفسكايت غير العضوي ، والتي تكون على شكل أكاسيد ، والبيروفسكايت الهجينة التي يمكن أن تكون غير عضوية (عضوية - غير عضوية) [17].

### I . 6. 2 أكاسيد $ABO_3$ بيروفسكايت:

أثارت أكاسيد البيروفسكايت المعقدة اهتمامًا كبيرًا وكانت موضوع دراسة مكثفة لأكثر من 50 عامًا . الصيغة الكيميائية للبيروفسكايت هي نوع  $ABO_3$  المكون من الكاتيون ثنائي التكافؤ  $A$  والكاتيون المعدني  $B$  والأكسجين كأيون [18].

### I . 6. 3 البيروفسكايت الهجين:

تمت دراسة البيروفسكايت المهلجن بشكل مكثف منذ عام 2012.  $X$  عبارة عن هاليد ( $Cl^-$  أو  $Br^-$ ) أو  $I^-$  ، ويمثل  $B$  معدنًا أيونيًا ثنائي التكافؤ مثل  $Pb^{2+}$  أو  $Sn^{2+}$  ولكن أيضًا  $Cu^{2+}$  أو  $Co^{2+}$  أو  $Fe^{2+}$  أو  $Mn^{2+}$  أو  $Cr^{2+}$  أو  $Ge^{2+}$  أو  $Eu^{2+}$  أو  $Cd^{2+}$  أو  $Yb^{2+}$  . يمكن أيضًا أن تكون هذه البيروفسكايت المهلجنة غير عضوية تمامًا عندما يكون الكاتيون  $A$  قلويًا ، مثل السيزيوم [19].  $Cs$  في مجال الخلايا الكهروضوئية ، أثارت البيروفسكايت الهجين المهلجن حماسًا كبيرًا نظرًا لأنها قدمت أفضل أداء تحويل. تم أيضًا تصنيع الخلايا الأولى المعتمدة من البيروفسكايت باستخدام الصيغة الكيميائية  $(CH_3NH_3)PbI_3$  أو  $(MAPI)$  . الصيغ الأكثر شيوعًا هي  $FAPbI_3$  أو  $MAPbBr_3$  أو  $MASnCl_3$  أو  $CsPbX_3$  بشكل عام ، غالبًا ما يرتبط الكلور باليود ( $MAPbCl_3$ ).

من السهل تصنيع مواد البيروفسكايت هذه ، بدءًا من الحلول بتقنيات بسيطة ومنخفضة التكلفة مثل: لفة إلى لفة ، والرش ، إلخ.

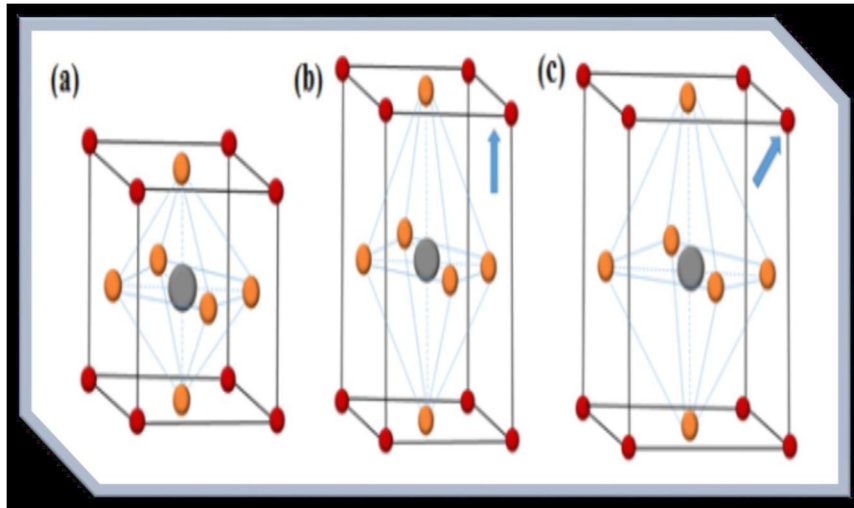
يعرض التركيب البلوري للبيروفسكايت انتقالات طورية ، والتي قد تكون بسبب تأثير حجم المكون ، أو بسبب الظروف الخارجية مثل درجة الحرارة والضغط ، البيئة المؤكسدة / المختزلة. إحداث تشوهات في الرابطة BX ، مما يتسبب في حدوث تحول في مجسم ثماني السطوح BX6 ، مما يؤثر على التناظر البلوري [17].

#### 4.6. I عامل تحمل Goldshmid:

يقدم عامل التسامح الكمي الذي يجعل من الممكن تصنيف البيروفسكايت المختلفة وفقًا لهياكلها ، بناءً على نصف القطر الأيوني للأيونات المختلفة A و B و X المشار إليها على التوالي rA و rB و rX. خلال النظر إلى كل مكون على أنه كرة صلبة ، حيث يكون كل أيون على اتصال عندما يتم التحقق من بنية نوع أرسطو ، نحصل بعد ذلك على العلاقة:

$$t=rA + rx / \sqrt{2} (rB + rx) \quad (3.I)$$

هو إرشادي فقط وليس مكتفيًا ذاتيًا في تحديد الهيكل ، ولكن غالبًا ما يسمح إطار t ومع ذلك ، فإن العامل قيمته للجميع بالحصول على فكرة عن البنية المعتمدة



الشكل I. 12 الهياكل البلورية الممكنة للبيروفسكايت (a) مكعب (b) رباعي الزوايا و (c) معين

A = أحمر

B = رمادي

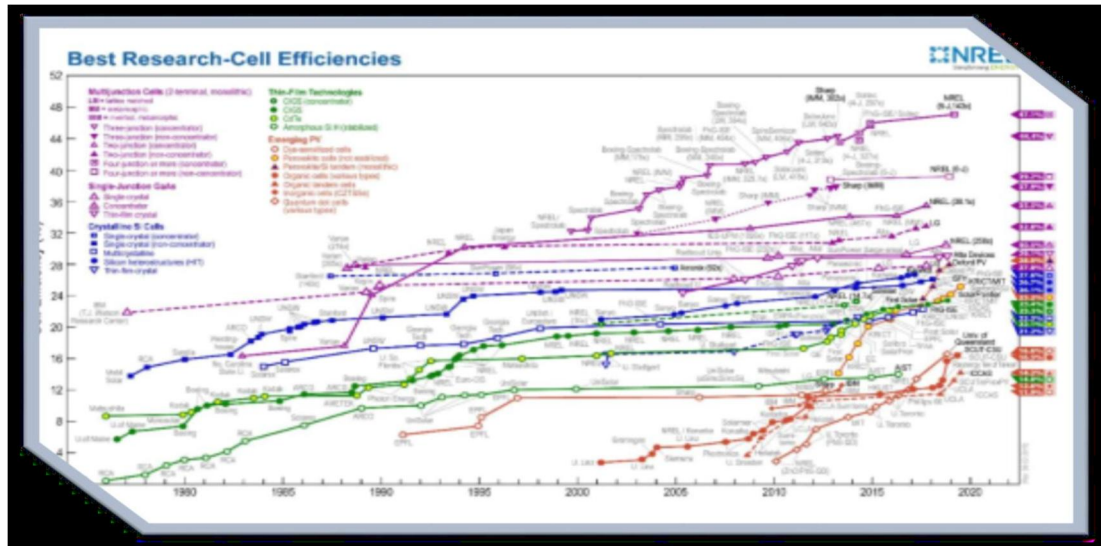
X = برتقالي

### I 5.6.1 الخلية الكهروضوئية البيروفسكايت:

لقد خضع تصميم الخلايا الشمسية على أساس البيروفسكايت لتطور هائل ، حيث تم استخدام طرق تصنيع جديدة. ومع ذلك ، فإن تقنية الطباعة ستحدث ثورة في مجال الخلايا الكهروضوئية لما تتمتع به من مزايا عديدة مثل سهولة التكيف مع الظروف المحيطة ومرورها في اختيار المواد.

يمثل الهيكل متعدد الطبقات التكوين القياسي للخلايا الكهروضوئية على أساس البيروفسكايت. يحدد كومة من عدة طبقات رقيقة. يوفر هذا التكوين إمكانية اختيار أوسع للسمك مقارنةً بتكوين الطبقة الثنائية ، والتي تتميز بسمك أرق للطبقة النشطة (30-50 نانومتر) والتي يمكن أن تتجنب الدوائر القصيرة ( Drechsel )

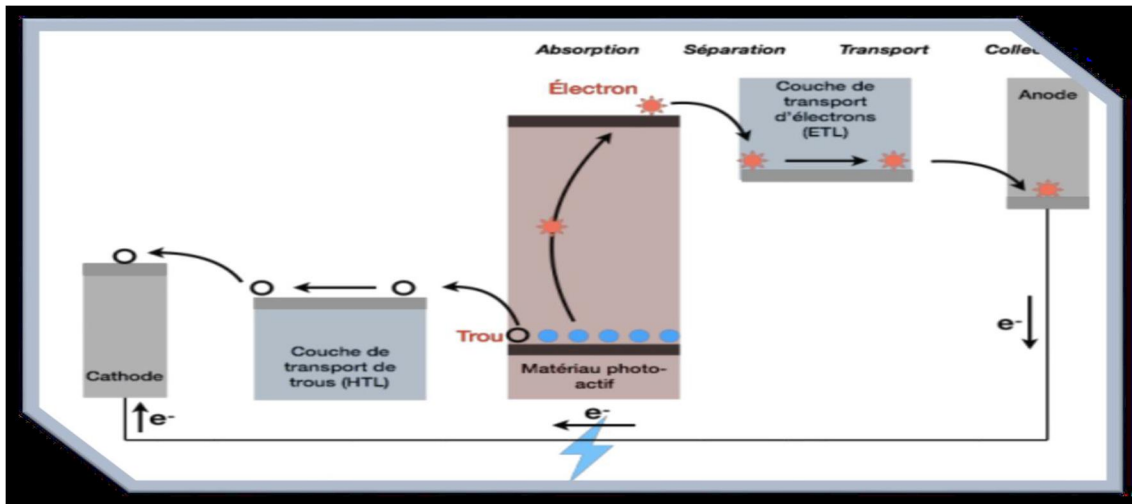
et al ، 2004 % . [22]



الشكل I. 13 كفاءات التحويل المعتمدة لأفضل الخلايا الشمسية لمختبر الأبحاث في العالم منذ عام 1976 لمختلف التقنيات الكهروضوئية. الغلة التي نشرها المختبر الوطني للطاقة المتجددة (NREL).

#### I. 6.6 كيف تعمل خلية البيروفسكايت:

تقوم الخلية الشمسية بتحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء. من أجل تحقيق هذا الهدف ، يتم استخدام أشباه الموصلات التي تمتلك جوهرياً نطاقاً ممنوعاً (فجوة) لامتصاص الضوء. بشكل عام ، يمكننا تلخيص آلية التشغيل في عدة خطوات: امتصاص الفوتون ، وفصل الشحنات ، ونقل الشحنة ، وجمع الشحنة (الشكل (I.13). في حالة خلايا البيروفسكايت ، فإن هذه الخطوات الأخيرة ممكنة بفضل وجود جهات اتصال انتقائية [23].



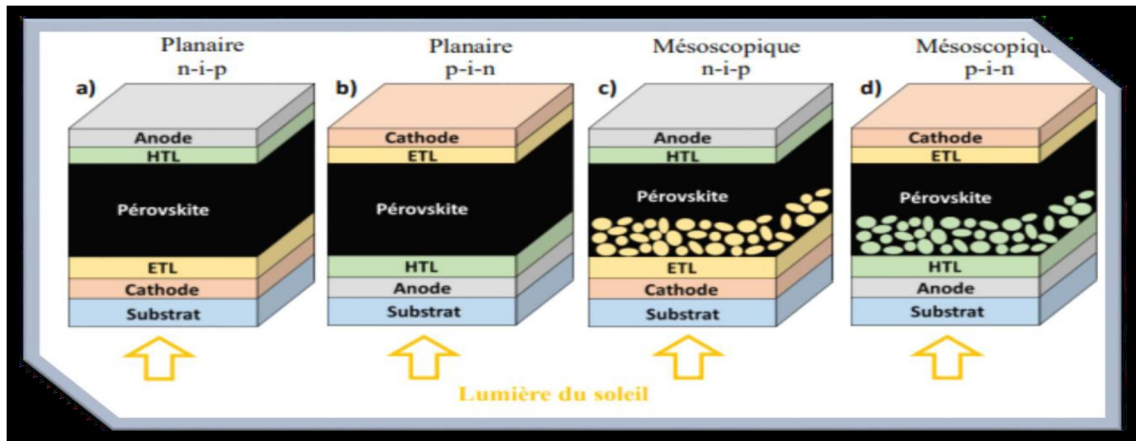
الشكل I. 14 تمثيل تخطيطي لتشغيل خلية شمسية مع جهات اتصال انتقائية للإلكترونات والثقوب  
[23].

### I.6.7 عرض الهياكل المختلفة لخلايا بيروفسكايت الشمسية:

هناك بنى مختلفة للخلايا الشمسية القائمة على البيروفسكايت. حتى الآن ، تمت دراسة معمارتين

رئيسيتين: المسامية والمستوية. يمكن أن يكون هذان الهيكلان من النوع N-I-P أو P-I-N.

يصف الشكل I.15 البنى الموجودة وتطورها ، بالإضافة إلى المواد الرئيسية المستخدمة لكل نوع من أنواع الهياكل [11].



الشكل I. 15 هيكل البنى المختلفة لخلايا بيروفسكايت الشمسية:

النوع (a) مستو N-I-P

النوع (b) مستو P-I-N

النوع (ج) مستو P-I-N d) مésoscopique type N-I-P .[24].

تتوافق الاختصارات ETL و HTL مع حاملات الإلكترونات والثقوب ، على التوالي (باللغة الإنجليزية: ETL = طبقة نقل الإلكترون ، HTL = طبقة نقل الثقوب). مكونات ETL و HTL هذه لها دور في الاستخراج الانتقائي للإلكترونات والثقوب الناتجة عن مادة البيروفسكايت ونقل هذه الشحنات إلى أقطاب التلامس [24].

### I. 8.6 هيكل الميزوسفور والبنية المستوية:

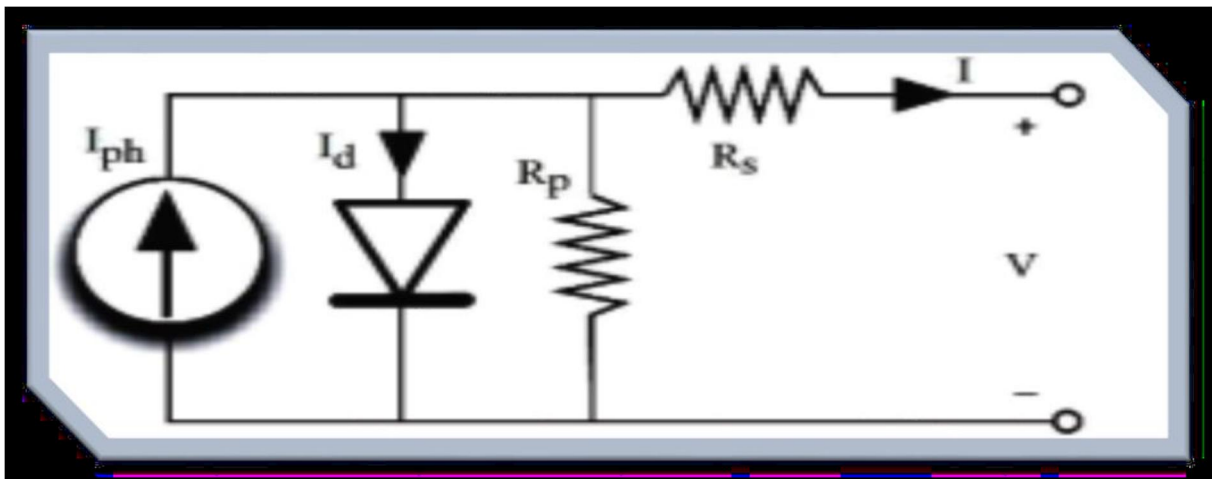
اعتمدت أول خلية شمسية قائمة على البيروفسكايت ، والتي أبلغت عنها مجموعة مياساكا ، نفس بنية خلايا الصبغة ، واستخدمت سائلاً بالكهرباء. منذ ذلك الحين ، تم استبدال هذا السائل المنحل بالكهرباء باستخدام طبقة أكسيد معدني مسامية ( $TiO_2$  و  $Al_2O_3$  كدعم لترسب البيروفسكايت. هذا التكوين ميسوبوروس جعل من الممكن الحصول على الخلايا الأولى ذات الغلة العالية. يتم التحكم في مورفولوجيا البيروفسكايت في هذه الحالة بشكل أساسي بواسطة سقالة مسامية أساسية ، مما يجعل ترسب البيروفسكايت سهلاً وقابلاً للتكرار. تتمثل العيوب الرئيسية لهذه البنية في انخفاض  $V$  وامتصاص الضوء المنخفض لأطوال موجية تزيد عن 700 نانومتر.

علاوة على ذلك ، عادة ما يتطلب ترسب الطبقة المتوسطة المسامية عملية التلدين بدرجة حرارة عالية ، وهو أمر غير عملي لتصنيع أجهزة ذات مساحة كبيرة على ركائز مرنة. لذلك ، من خلال تحسين الواجهات والتحكم في نمو البيروفسكايت ، كان من الممكن التخلص من الطبقة المسامية مع الحصول على عوائد عالية.

وهكذا تم تطوير الهياكل المستوية ، المستوحاة من الخلايا الكهروضوئية العضوية ، حيث يتم ترسيب البيروفسكايت بين طبقتين من أشباه الموصلات ، واحدة من النوع N تسمى طبقة نقل الإلكترون ( ETL ) ، والأخرى من النوع N تسمى طبقة نقل الثقوب ( HTL ). يمكن تصنيف هذه الهياكل المستوية إلى فئتين: مباشرة N-I-P أو معكوس P-I-N ، اعتمادًا على طبقة النقل التي تواجه الضوء أولاً. نظرًا لاختلافات المعالجة ، تحدد بنية الجهاز اختيار نقل الشحنة ( ETL ) و ( HTL ) ومواد التجميع (الكاثود والأنود) ، وطرق تحضير المواد المقابلة [11].

### I 9.6. رسم تخطيطي مكافئ لخلية بيروفسكايت:

يمكن نمذجة خلية بيروفسكايت الشمسية من خلال رسم تخطيطي مكافئ كما هو موضح في الشكل I 16. وهو يتألف من مولد التيار  $I_{ph}$  بالتوازي مع الصمام الثنائي  $I_d$ . تمثل المقاومة المتسلسلة  $R_s$  الواجهات بين الأقطاب الكهربائية وطبقة البيروفسكايت. تمثل المقاومة الموازية  $R_{sh}$  ظاهرة إعادة التركيب لمواد البيروفسكايت [16].



الشكل I 16. رسم تخطيطي مكافئ لخلية كهروضوئية يعتمد على مواد البيروفسكايت [16].

## قائمة المراجع

- [1] Christian Matulu, Sciences Appliquées, Université de Lubumbashi, République démocratique du Congo, 2010.
- [2] MERIEM, B. A. R. A., et al, Thèse de Doctorat, Université Abdelhafid boussouf, Mila.
- [3] Zerrouki zoulukha et Bereksi Reguig Rym, Thèse de Master, Génie Electrique et Electronique, Instrumentation Electronique, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2017.
- [4] KALLA Fayçal, Thèse de Doctorat, Mécanique, Energétique, Université de Batna 2, 2014.
- [5] Halouane Assia, Thèse de Master, Génie Mécanique, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2017.
- [6] DOUMANE RADHIA, Thèse de Doctorat, Génie Mécanique, Système Energétiques Avancés, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2018.
- [7] Salaheddine Bensalem, Thèse de Magistère, physique, Energétique et Mécanique des Fluides, Université Farhat Abbas, Sétif, 2011.
- [8] Ayache Khedidja, Thèse de Magistère, Electronique, Commande des Machines Electriques, Université Mohamed Chérif Messaâdia, Souk-Ahras, 2014.
- [9] « L'électricité solaire, une énergie inépuisable », [docplayer.fr/2006672-L-electricité-solaire-une-energie-inepuisable.html](http://docplayer.fr/2006672-L-electricité-solaire-une-energie-inepuisable.html), dernier accès 20-01- 2018.
- [10] LE BORGNE Damien, Thèse de Doctorat, Chimie Moléculaire, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), France, 2016.

- [11] Pia Dally, Thèse de Doctorat, Matériaux, Génie Civil, Electrochimie, Université Grenoble Alpes, France, 2019.
- [12] Raphaëlle Belchi, Thèse de Doctorat, Chimie, Matériaux, Université Paris Saclay (COMUE), France, 2019.
- [13] Sofia, B.L, Cours Energie Solaire Photovoltaïque, Université A. Mira, Bejaia, 2014.
- [14] Kanoun Ahmed-Ali, Thèse de Doctorat, Physique, Science des Matériaux, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2019.
- [15] B. O'Regan and M. Grätzel, vol. 353, no. 24, pp. 737–740, 1991.
- [16] O. Ourahmoun, Laboratoire des Technologies Avancée, LATAGE, Génie Electrique et d'Informatique, Université Mouloud Mammeri, UMMTO, B.P. N°17 15000, Tizi-Ouzou, 2018.
- [17]AIT ADI Samira, Thèse de Doctorat, Physique, Nanoscience, Nanotechnologie, Nanométrie, Université d'Oran 1.
- [18] F. Galasso, « Perovskites and High Tc Superconductors ».
- [19] Maroua Ben Haj Salah, Thèse de Doctorat, Chimie, Matériaux. Université d'Angers, France, Université de Sfax, Tunisie, 2019.
- [20] Florian BERRY, Thèse de Doctorat, Electronique, Micro et Nano-électrique, Optique et Laser, Université de Lyon, France, 2020.
- [21] Christophe Celindano, Thèse de Doctorat, Physique, Milieux denses et Matériaux, Université de Lorraine, France, 2020.
- [22] Moulay Ahmed, Mémoire présenté à l'école de technologie supérieure comme exigence partielle à l'obtention de la maitrise avec Mémoire en génie,

des énergies renouvelables et efficacité énergétique, Ecole de technologie supérieure Université du Québec, Canada, 2019.

[23] Xiaoyang CHE, Thèse de Doctorat, Science des matériaux, Université DE RENNES 1, 2018.

[24] Antonin Leblanc, Thèse de Doctorat, Chimie Inorganique, Université d'Angers, France, 2019.

## الفصل الثاني

### نظرية دالية الكثافة

DFT

وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة  
خطيا

والكمون الكامل

FP-LAPW

**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 الالكترونية 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 الالكترونية كم متغير أساسي لوصف خصائص البنية الالكترونية 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 الالكترونية  $\rho(r)$  .  
تعد الدراسة على المستوى الذري للخصائص البنيوية المرنة الالكترونية 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 الالكترونات كدالة لكثافة الإلكترون, أي تقليل إحداثيات المتغيرات غير المعروف وإعادة صياغة مشكله الكم N جسيم الى مشكله 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 الإلكترونية 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 تقرييب هو هنبارج- 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

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

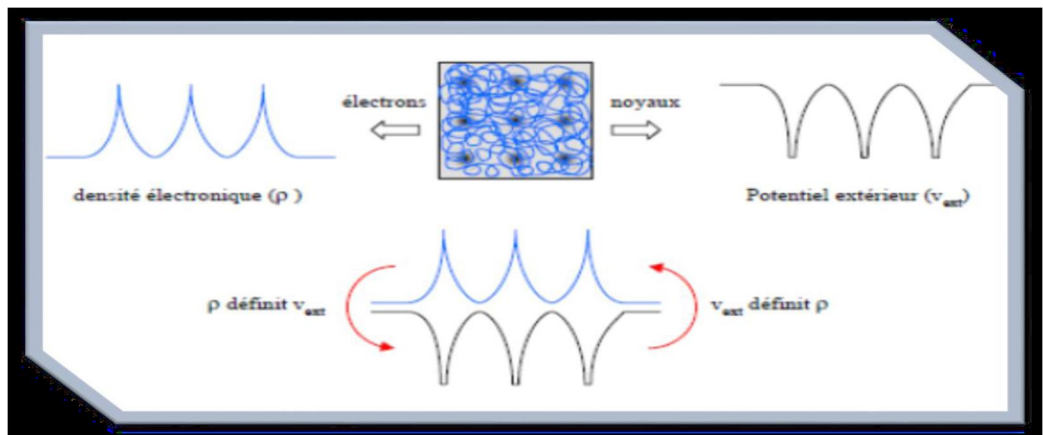
حيث أن  $T$  و  $U$  كمون تفاعل و الطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب

بتطبيق تقرييب هارترى فوق 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 لهارترى، دوال الكثافة الإلكترونية تبقى صحيحة مهما كان شكل قوة الكمون الخارجي وعدد الإلكترونات.



الشكل II 1. أول تقدير تقريبي هو هنبارج وكوهن

### النظرية الثانية :

تنص النظرية التأسيسية الثانية لـ DFT على ما يلي: "تصل الطاقة إلى أدنى حد لها بالنسبة للكثافة الحقيقية. لذلك ، يمكن الحصول على كثافة الحالة الأرضية من مبدأ التباين.

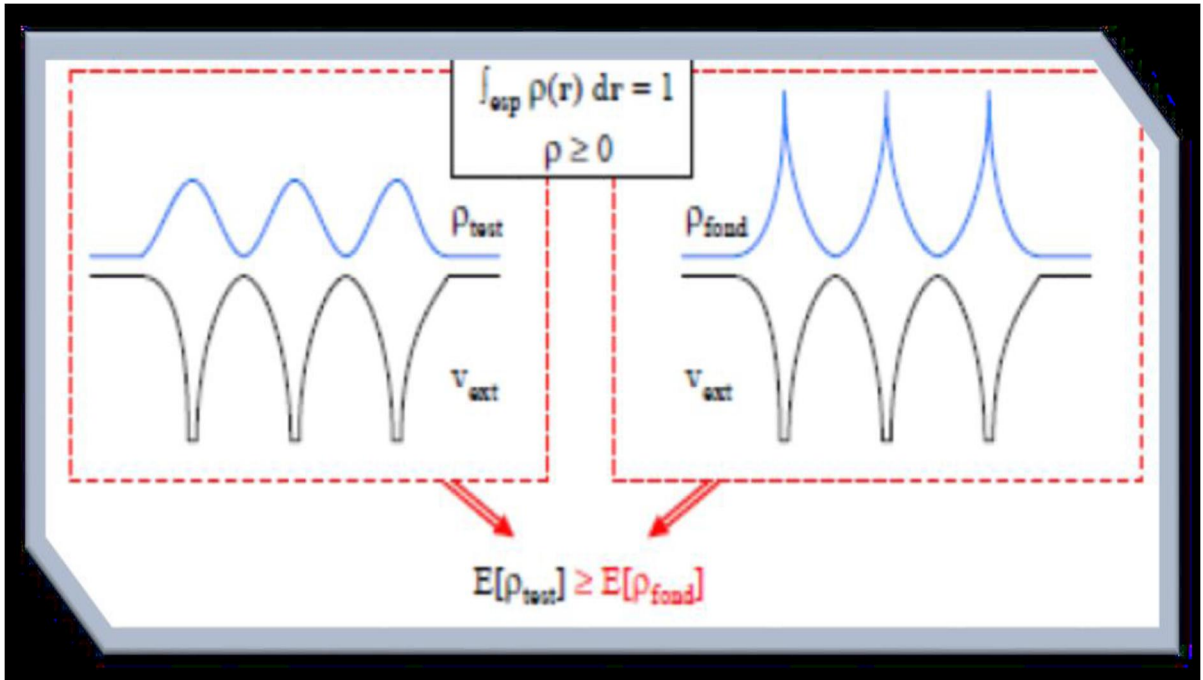
برهنا بأن كثافة الحالة الأساسية تعطي كثافة الحد الأدنى ، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية الكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (14. II)$$

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

$\rho_0$ : يمثل كثافة الحالة الاساسية

أظهر Kohn و Hohenberg أن الكثافة الحقيقية لحالة الأرض هي التي تقلل من الطاقة  $E[\rho]$  ، وجميع الخصائص الأخرى هي أيضاً وظيفية لهذه الكثافة. يتم تحديد طاقة الحالة الاساسية لنظام إلكترونوني في جهد خارجي بواسطة طريقة التباين [12].



الشكل II 2. التقريب الثاني هوهنبرج وكوهن

### 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]، تعطى كثافة بـ:

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

$\phi_i$  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:

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

### 5.1.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 بريلووان الأولى و لذلك نستخدم حلقة تكرارية كما في الشكل(1-I) بحيث ندخل الكثافة الأولية للشحنة  $\rho_{in}^i$  في التكرار الأول لحساب كثافة جديدة  $\rho_{out}$ . إذا تغيرت كثافة أو الطاقة (معيار التقارب) ، نرجع إلى الخطوى الأولى ونقوم بالمزج بين الكثافتين  $\rho_{in}$  و  $\rho_{out}$  بالطريقة التالية:

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

$i$ : درجة التكرار

$\alpha$ : معامل المزج

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

### 6.1.II تقريب كثافة الموضع LDA

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعيا 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  $\varepsilon_{XC}$  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]:

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

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

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

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

### 7.1.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-إرتباط 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.

### 8.1.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 بتغيير في الكمون لبريك جونسون علي الشكل:

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

حيث

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

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

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

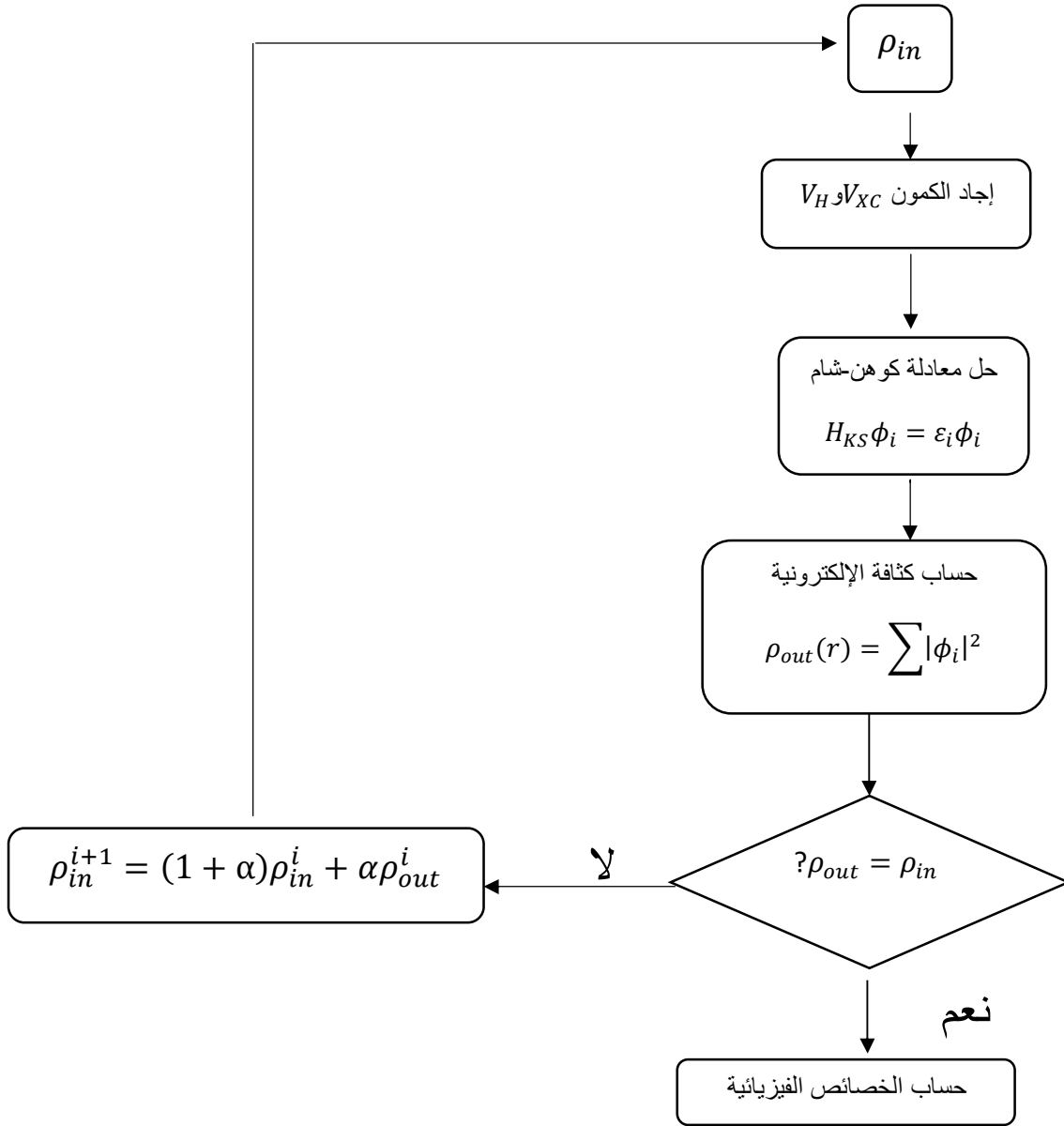
نشير إلي أن إذا أختارنا  $c = 1$  لدالية بريك جونسون [11] هذا الثابت المختار يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي

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

الشكل المقترح لـ  $c$  كالتالي :

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

$\alpha$  و  $\beta$  ثوابت ،  $V_{cell}$  حجم الخلية العنصرية للنظام.



الشكل (3.II): مخطط نظرية دالية الكثافة DFT

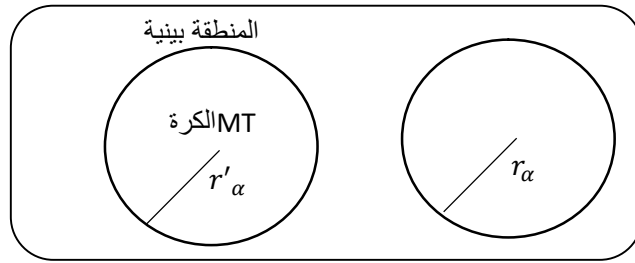
## 2.II طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW "

### 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 الرياضية 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 (4.II): كمون (MT) « Muffin-Tin »

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 :

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

$\Omega$  يمثل حجم خلية الوحدة.

الدالة التوافقية الكروية  $Y_{lm}$

معاملات النشر  $C_G, A_{lm}$

$\vec{G}$  شعاع الانتقال في الشبكة المعكوسة

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

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

$E_l$  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  $E_l$  أي نتحصل علي عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G .

لكن وجدت صعوبة في الدوال  $U_l(r_\alpha)$  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  $U_l(r)$  مع إمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة  $\dot{U}_l(r)$ ، 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]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0(E - E_l)^2 \quad (40. II)$$

حيث أن  $0(E - E_1)^2$  يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

طريقة LAPW تضمن الإستمرار دالة الموجة علي سطح كرة MT .

الطريقة FP-LAPW تدخل خطأ على الدالة الموجية من رتبة  $(E - E_1)^2$  وأخرى على عصابات الطاقوية من رتبة  $(E - E_1)^4$  بالرغم من رتبة هذا الخطأ الدوال LAPWs تشكل قاعدة جيداً، التي تسمح لنا بالطاقة  $E_1$  واحد نتحصل على كل عصابات تكافؤ في أكبر منطقة طاقوية.

## 4.2.II برنامج Wien2K

في عملنا استخدمنا طريقة FP-LAPW، المدمجة في برنامج Wien2K [17] 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 LASTART.

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

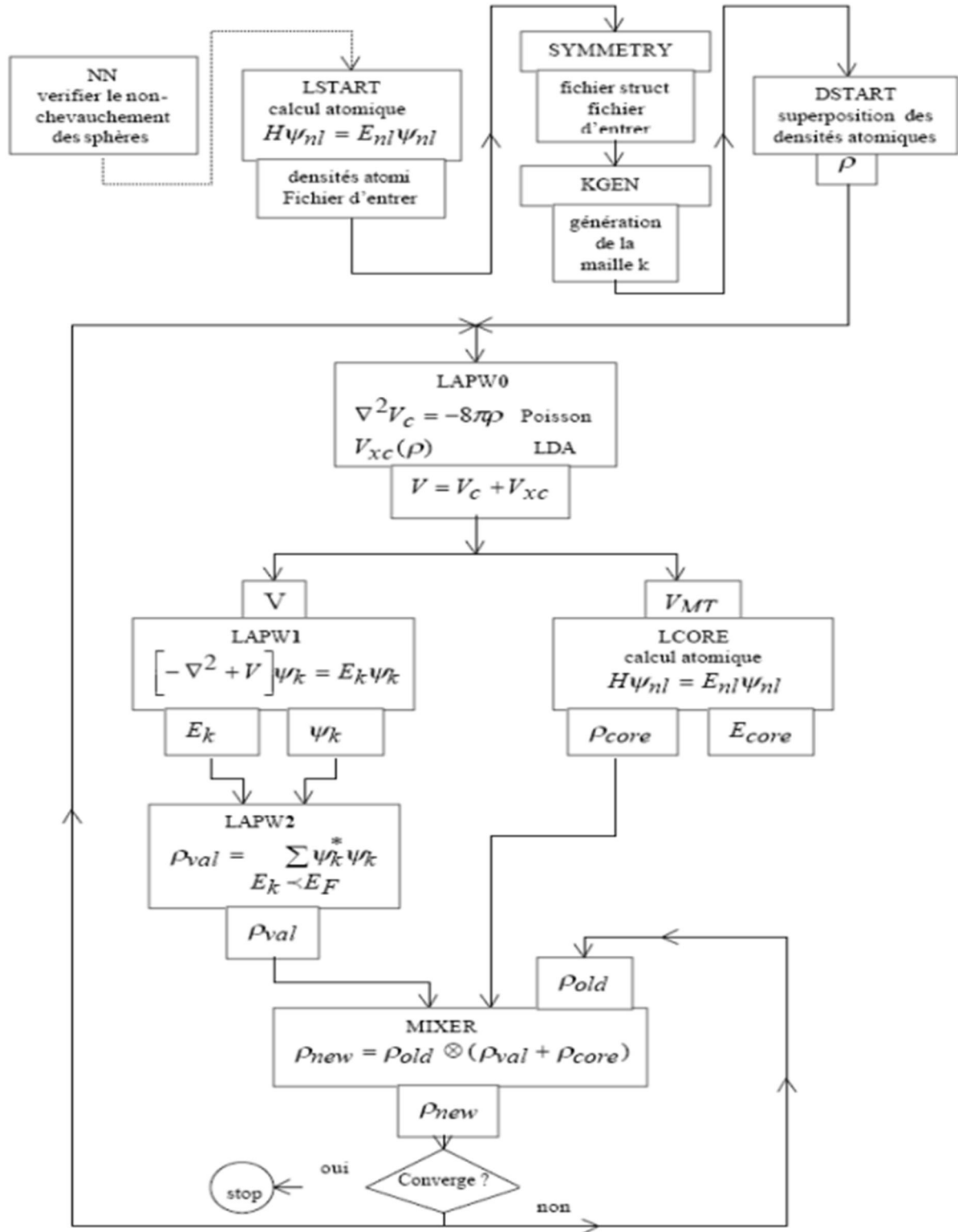
LAPW0 : يولد كمون إنطلاقاً من الكثافة.

LAPW1 : حساب عصابة التكافؤ ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.

LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : حساب الحالات القلبية والكثافة.

MIXER : يخط الكثافة الداخلة و الخارجة.



الشكل (5.II): بنية برنامج Wien2K

## قائمة المراجع

- [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).
- [12] Gherici Fouad Yacine, Thèse de Magistère, Physique, Traitement de Surfaces et Sciences des matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran
- [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 والمناقشة

**1.III مقدمة :**

نقدم في هذا الفصل تطبيقاً لطريقة الموجة المستوية المعززة الخطية (FP-LAPW) المضمنة في كود WIEN2K [1] من أجل استكشاف الخصائص الهيكلية مثل ثوابت الشبكة، ومعامل الانضغاط للمركب  $Cs_2SnI_6$  ثم دراسة خصائصها الإلكترونية وهي هياكل النطاق والكثافة الكلية والجزئية للحالات وخصائص الضوئية. تستند كل هذه الدراسات إلى التقريبات LDA و GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA المرتبطة بالطريقة الوظيفية للكثافة (DFT) [2-3].

**2.III البنية البلورية للمركب  $Cs_2SnI_6$** 

لدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية للمركب  $Cs_2SnI_6$  حيث يعتبر من المركبات التي تستعمل في مجال الخلايا الكهروضوئية.

حيث يتبلور في بنية ممرزة الأوجه (225\_Fm-3m) كما هو موضح في الشكل (1.III) وتحتوي على 3 ذرات تحتل المواقع التالية:

Cs :	(0.75000	0.25000	0.25000)
Sn :	(0.0000	0.0000	0.0000)
I :	(0.7550	0.00000	0.000000)

التوزيع الإلكتروني وعدد الإلكترونات لكل عنصر كيميائي:

العناصر	عدد الإلكترونات	التوزيع الإلكتروني
Cs	Z= 55.000	[Cs] : [Xe] 6S <sup>1</sup>
Sn	Z= 50.000	[Sn] : [kr] 5S <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5P <sup>2</sup>
I <sub>6</sub>	Z= 53.000	[I] : [Kr] 5S <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5P <sup>5</sup>

الجدول (1.III): يوضح التوزيع والعدد الإلكتروني للذرات I,Sn,Cs

أول خطوة في الحساب هي إيجاد القيم التالية:

✓ إختيار قيمة  $R_{mt}$  (نصف قطر الكرة MT) لذرات Cs، Sn، I يعتمد على شرطين

أساسيان:

1- تجنب تداخل كرة (MT).

2- يجب أن تكون أغلبية الإلكترونات القلبية داخل الكرة (MT)

✓ معامل  $R.K_{max}$  يعطى بالعلاقة :

$$R.K_{max} = R_{MT}^{min} * K_{max} \quad (1 - III)$$

$R_{MT}^{min}$ : أصغر قطر للكرة MT

$K_{max}$ : الشعاع النظامي للموجة المستوية.

-  $K_{point}$  تعرف على أنها عدد النقاط  $K$  في منطقة بريليون الأولى.

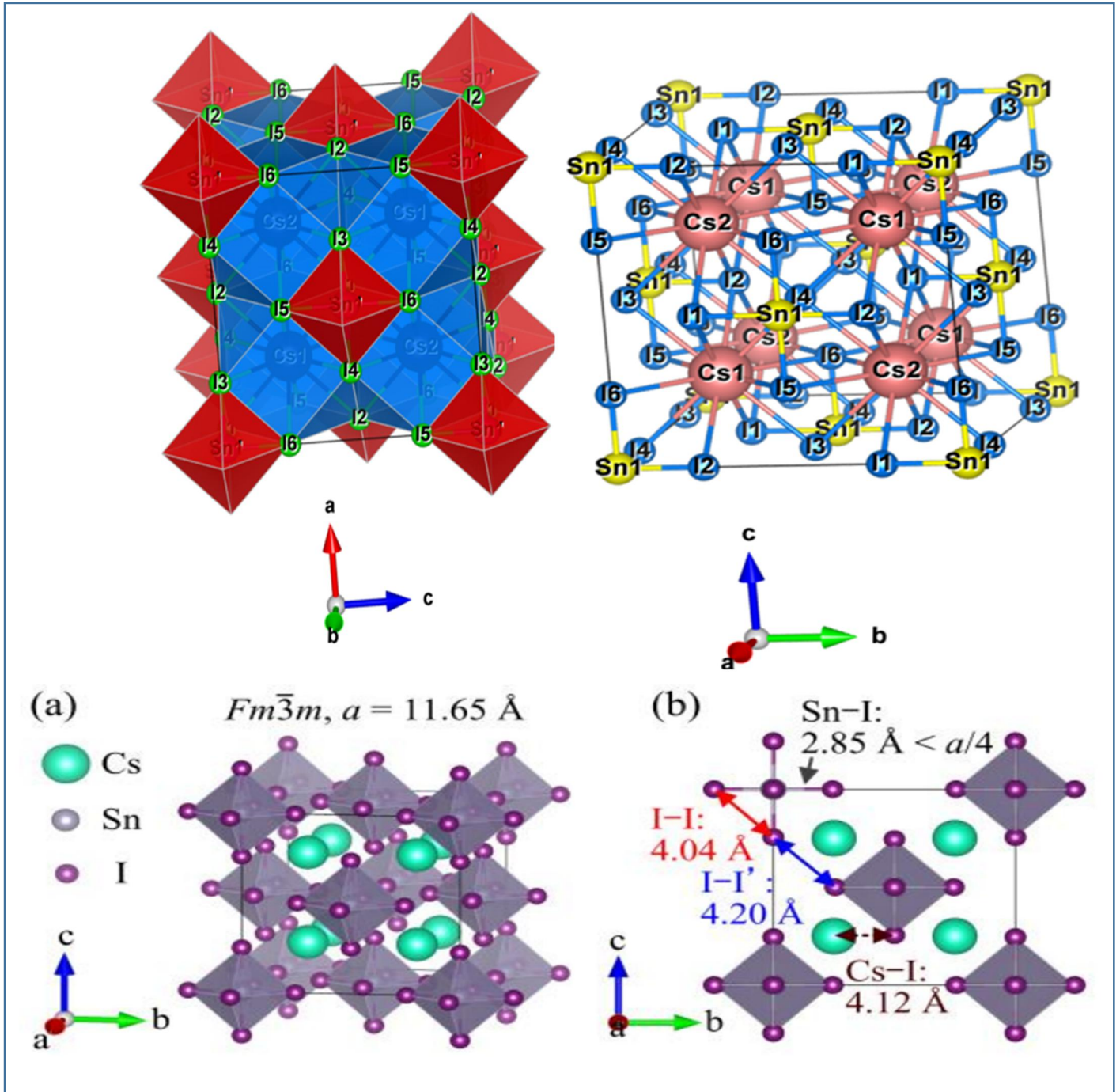
في الجدول (1.III) تم اختيار أنصاف الأقطار كرة (MT) وانتقاء اختياري للنقاط الخاصة  $(R_{MT} * K_{max})$ ،  $(K_{point})$  حسب تقريب GGA و LDA وذلك باستخدام الحساب الذاتي SCF للمركب  $Cs_2SnI_6$  في الأنماط الثلاثة.

$R_{mt}(I_6)$	$R_{mt}(Sn)$	$R_{mt}(Cs)$	$K_{points}$	$R_{mt} * K_{max}$	التقريب	المركب
1.9100	2.0700	2.5000	800	9	GGA	$Cs_2SnI_6$
2.5000	2.5000	2.5000	800	9	LDA	

الجدول (2.III): قيم كل من  $R_{mt}$ ,  $K_{point}$ ,  $R_{mt} * K_{max}$  للمركب  $Cs_2SnI_6$

3.III التركيب البلوري لمركب :

يتبلور مركب  $Cs_2SnI_6$  في هيكل رباعي الزوايا وتقويم العظام، مع مجموعة الفضاء (225\_Fm-3m) كالتالي .



الشكل (1.III): (a) التركيب البلوري للمركب  $Cs_2SnI_6$  و (b) المنظر العلوي لـ (a).  
 اطوال الترابط مبينة في (b).

4.III . الخصائص الهيكلية  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  :

لتحسين الخصائص الهيكلية لمركب السابق (على سبيل المثال ، ثابت الشبكة ، معامل الانضغاط B ومشتقها B' فيما يتعلق بالضغط ) ثم اجراء حساب متنسق ذاتيا لا جمالي الطاقة وثابت الشبكة البلورية  $a(A^\circ)$  استخدمنا معادلة الحالة لمرفهان [4] تعطى ب:

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

$V_0$  : حجم الحالة الأساسية

$E_0$  : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم  $V_0$ .

$\beta$  : معامل الإنضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية :

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

$B'$  : المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية :

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

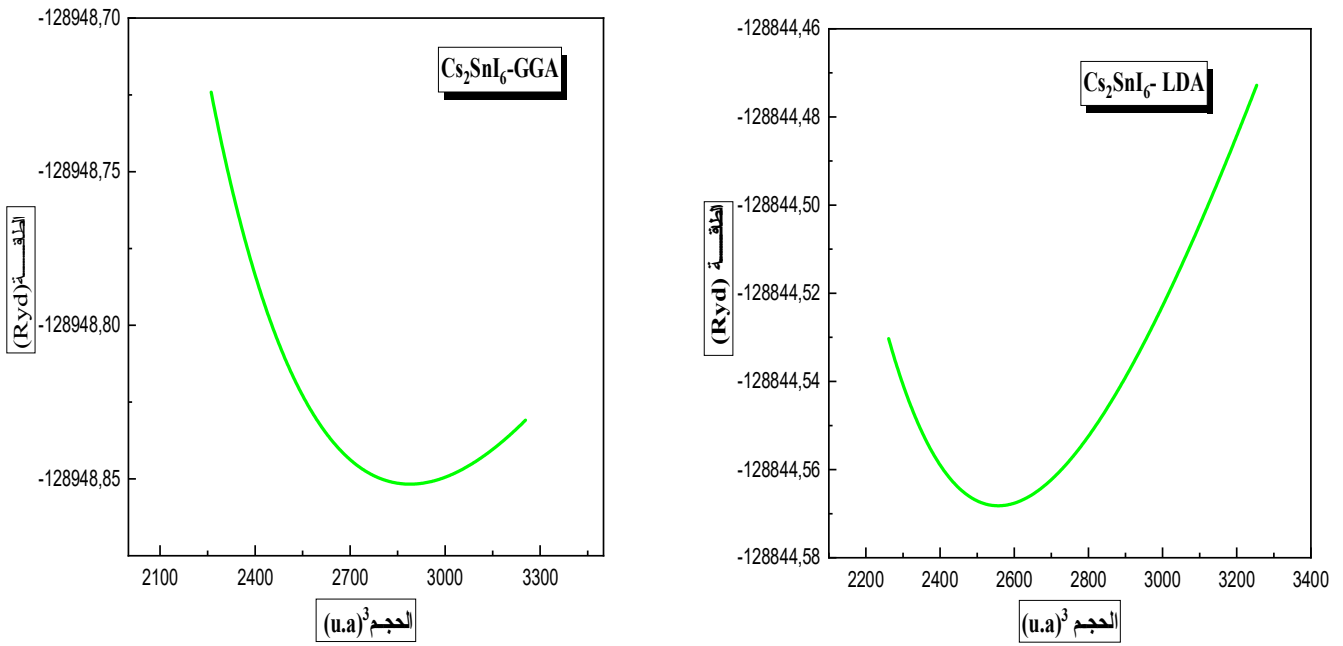
في حالة الإتزان نجد ثابت الشبكة يوافق القيمة الحدية الدنيا للطاقة.

النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية  $a(A^\circ)$  ، معامل الإنضغاطية  $\beta$  والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية  $\beta'$  مسجلة في الجدول رقم (2.III).

المركب	ثوابت الشبكة	GGA	LDA	EXP
$\text{Cs}_2\text{SnI}_6$	$a(\text{Å})$	11.9608	11.4864	<sup>[5]</sup> 11.62
	$V_0$	2886.9465	2558.9450	/
	B(GPa)	16.6634	24.4849	<sup>[6]</sup> 20
	$B'$	5.3052	5.1584	/
	$E_{\min}(\text{Ry})$	-128948.51689	-128844.568194	/

**الجدول (3.III) :** قيم كل من ثابت الشبكة  $a(A^\circ)$  و معامل الانضغاطية  $\beta$  و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية  $\beta'$  ، للمركب  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$

- حساب تغيرات الطاقة بدلالة الحجم بواسطة التقريبات LDA وGGA والممثلة في الشكل (2.III)

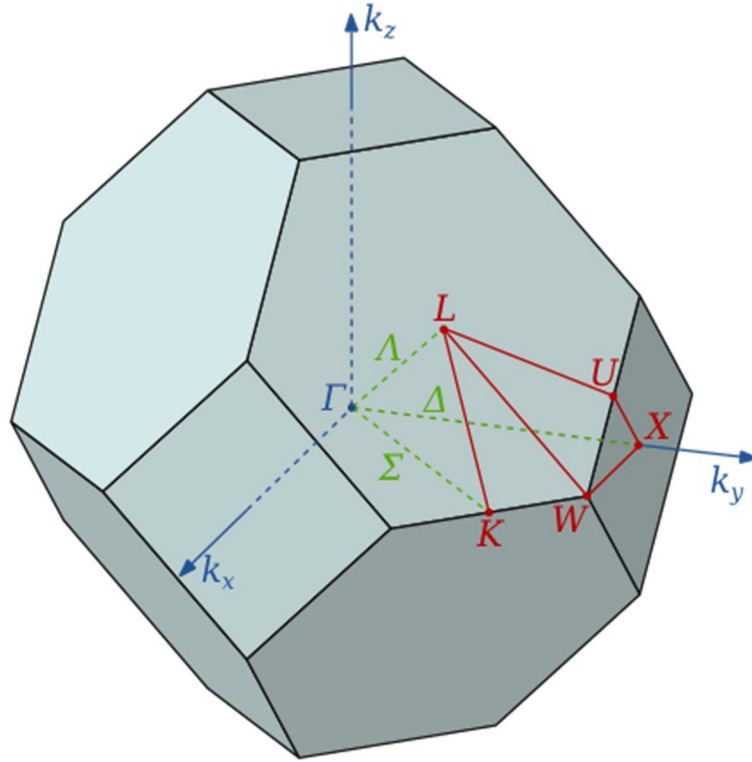


الشكل (2.III): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبات Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> باستعمال التقريبين GGA,LDA

### 5.III. الخصائص الإلكترونية:

أهمية الخصائص الإلكترونية 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 225\_Fm-3m CFC بالشبكة المعكوسة وفق خطوط واصله بين النقاط عالية التناظر موضحة في الشكل(3.III):



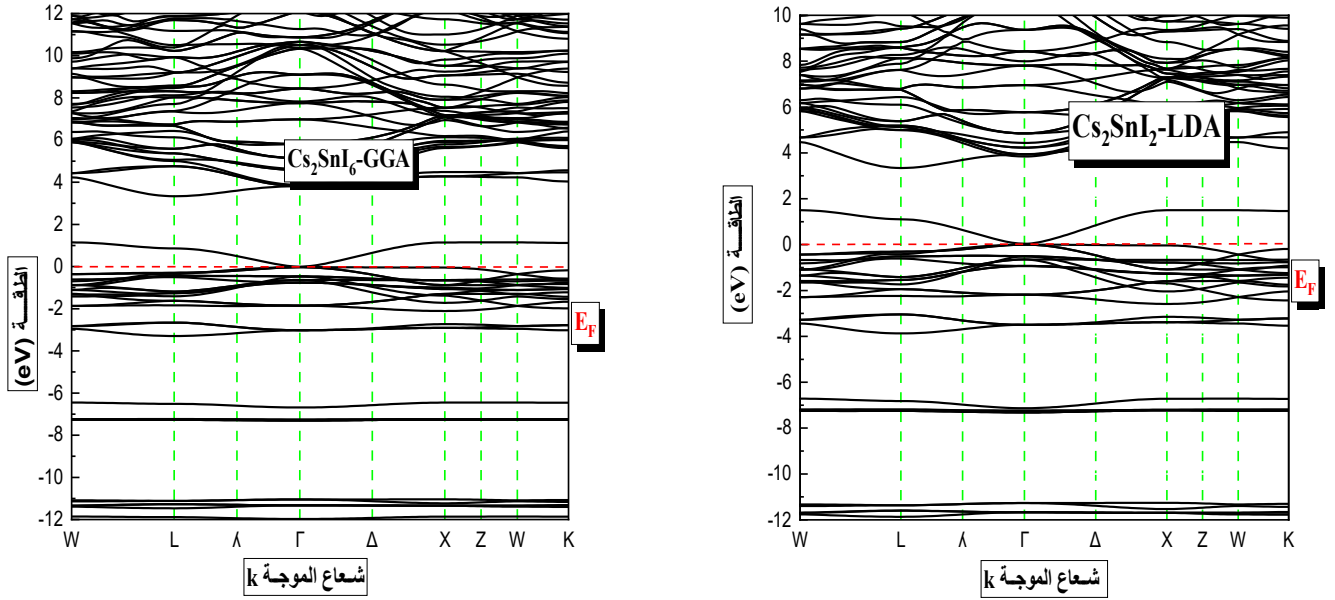
الشكل (3.III) : يمثل منطقة بريليون الأولى لبنية FCC

### 1.5.III. عصابة الطاقة :

نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للإلكترون بدلالة الشعاع الموجي  $K$  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.

### 2.5.III. المركب $Cs_2SnI_6$ :

تحصلنا على عصابة الطاقة وفق خطوط عالية التناظر في منطقة بريليون للمركب  $Cs_2SnI_6$  وذلك في التقريبات LDA و GGA كما في الشكل (4.III).



الشكل (4.III): عصابة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  المحسوبة في التقريب LDA و GGA

- من خلال منحنيات عصابات الطاقة وجدنا ان المانع الطاقي معدوم و بالتالي فان المركب هو ناقل في البنية المقترحة المحسوبة بالتقريبات GGA و LDA اللذان يستعملان في تحسين المانع الطاقي .

قيمة المانع الطاقي الموجودة في المركب  $Cs_2SnI_6$  موضحة في الجدول أدناه:

Eg(eV)					المركب	البنية
EXP	mBJ-LDA	mBJ-GGA	LDA	GGA		
[7] 1.48	2.292	2.32	0.045	0	التقريب	مكعب ممرکز الأوجه

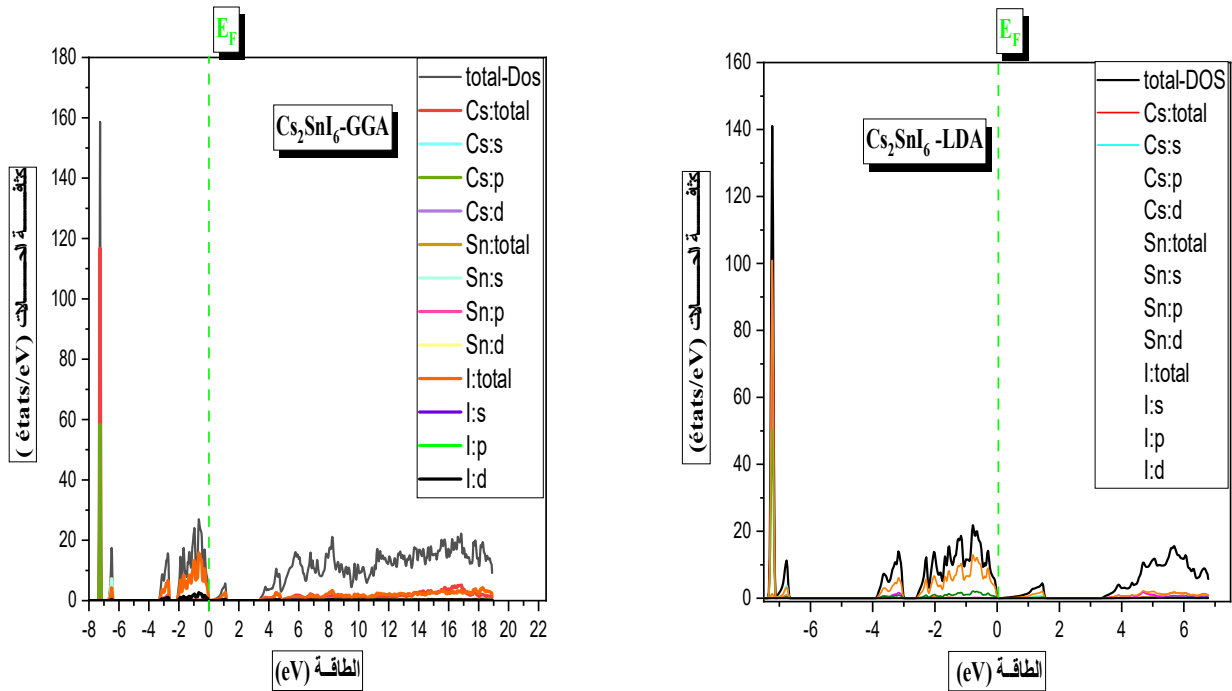
الجدول (4.III): قيمة المانع الطاقي من أجل المركب  $Cs_2SnI_6$  في التقريب المستعمل GGA , mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA

### 6.III كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) Density Of States

كثافة الحالات (DOS) هي كمية مادية مهمة لفهم الخصائص الفيزيائية للمادة، ويتم تحديد معظم خصائص النقل على أساس معرفة كثافة الحالات. كما جعل من الممكن معرفة طبيعة الروابط الكيميائية في مادة ما (عن طريق حساب معدلات احتلال كل حالة ذرية) وبالتالي، نقل الشحنة بين الذرات.

في فيزياء الحالة الصلبة، تحدد الكثافة الإلكترونية للحالات عدد الحالات الإلكترونية التي تمتلك طاقة معينة في المادة المدروسة.

للحصول على فكرة عامة عن أصل البنية الإلكترونية للنطاقات، قمنا بحساب الكثافة الكلية والجزئية للحالات للمركب  $Cs_2SnI_6$  باستخدام تقريب GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA.



الشكل (5.III): كثافة الحالة للمركب  $Cs_2SnI_6$  في التقريب GGA و LDA

من أجل معرفة أصل بنية عصابات الطاقة الإلكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب  $Cs_2SnI_6$  حيث استخدمنا لحسابها تقريب mBJ-GGA ، GGA ، LDA ، و mBJ-LDA حسب التمثيل البياني لكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب  $Cs_2SnI_6$  المبين في الشكل (5-III)

- نجد النتائج التالية:

نلاحظ وجود أربع مناطق لعصابة التكافؤ ومنطقتين لعصابة النقل يفصل بينها فجوة طاقة في التقريب LDA و GGA

- المنطقة الأولى في عصابة التكافؤ بين (0 eV و -2 eV) نلاحظ مساهمة قوية لسوي الطاقى للمدار P لذرة I والسوي الطاقى للمدار P لذرات Sn و مساهمة ضعيفة لسوي الطاقى p لذرات Cs

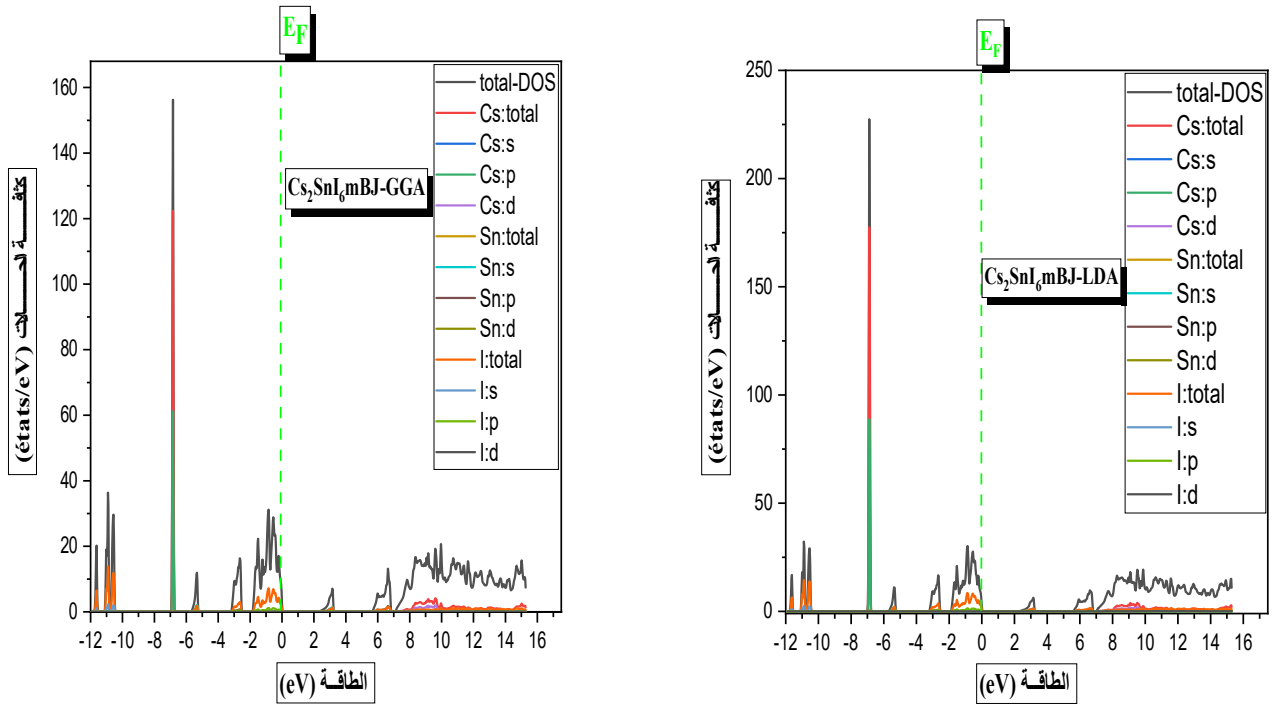
- المنطقة الثانية في عصابة التكافؤ بين (  $-2.8 \text{ eV}$  و  $-3.3 \text{ eV}$  ) نلاحظ وجود مساهمة قوية لسوي الطاقى للمدار P لذرات Sn و السوي الطاقى للمدار P لذرات I ومساهمة ضعيفة لسوي الطاقى للمدار d لذرات Cs

- المنطقة الثالثة في عصابة التكافؤ بين (  $-6.2 \text{ eV}$  و  $-6.7 \text{ eV}$  ) حيث هناك مساهمة قوية لسوي الطاقى للمدار S لذرات Sn و السوي الطاقى للمدار P لذرات I ومساهمة ضعيفة للمدار S لذرات Cs

- المنطقة الرابعة لعصابة التكافؤ بين (  $-7 \text{ eV}$  و  $-7.41 \text{ eV}$  ) وجود مساهمة قوية للمدار P لذرة Cs وللمدار S لذرة Sn ومساهمة ضعيفة للمدار P لذرة I

وفي عصابة النقل المنطقة الأولى الموجودة بين (  $0.5 \text{ eV}$  و  $1.41 \text{ eV}$  ) نلاحظ مساهمة قوية للمدار S لذرات Sn و للمدار P لذرات I ومساهمة ضعيفة للمدار d لذرات Cs

المنطقة الثانية لعصابة النقل بين (  $3.43 \text{ eV}$  و  $18.89 \text{ eV}$  ) وجود مساهمة قوية للمدار d لذرات Cs وللمدار P لذرات I ومساهمة ضعيفة للمدار P لذرة Sn.



الشكل (6.III): كثافة الحالة للمركب  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  في التقريب mBJ-GGA و mBJ-LDA

- نلاحظ أيضا وجود ستة مناطق لعصابة التكافؤ ومنطقتين لعصابة النقل يفصل بينها فجوة طاقية في التقريب mBJ-GGA و mBJ-LDA

- المنطقة الأولى في عصابة التكافؤ بين ( 0eV و -2eV ) نلاحظ مساهمة قوية لسوي الطاقى للمدار P لذرة I والسوي الطاقى للمدار d لذرة Sn و مساهمة ضعيفة للمدار p لذرة Cs
- المنطقة الثانية في عصابة التكافؤ بين ( -2.3eV و -3.2eV ) حيث توجد مساهمة قوية لسوي الطاقى للمدار p لذرة Sn والسوي الطاقى للمدار p لذرة I ومساهمة ضعيفة للمدار P لذرة Cs
- المنطقة الثالثة في عصابة التكافؤ بين ( -5eV و -5.68eV ) هناك مساهمة قوية لسوي الطاقى للمدار S لذرة Sn و السوي الطاقى للمدار d لذرة I ومساهمة ضعيفة للمدار P لذرة Cs
- المنطقة الرابعة في عصابة التكافؤ بين ( -6.7eV و -6.9eV ) نلاحظ مساهمة قوية لسوي الطاقى للمدار P لذرة Cs و السوي الطاقى للمدار p لذرة I ومساهمة ضعيفة للمدار d لذرة Sn
- المنطقة الخامسة في عصابة التكافؤ بين ( -10.4eV و -11eV ) نلاحظ مساهمة قوية لسوي الطاقى للمدار S لذرة I والسوي الطاقى للمدار P لذرة Sn ومساهمة ضعيفة للمدار S لذرة Cs
- المنطقة السادسة في عصابة التكافؤ بين ( -11.5eV و -11.8 eV ) وجود مساهمة قوية لسوي الطاقى للمدار S لذرة I والسوي الطاقى للمدار P لذرة Cs ومساهمة ضعيفة للمدار S لذرة Sn
- اما بالنسبة للمنطقة الأولى في عصابة النقل التي توجد بين ( 2.52eV و 3.34eV ) نلاحظ مساهمة قوية للمدار d لذرة Cs وأيضا مساهمة قوية للمدار S لذرة Sn ومساهمة ضعيفة للمدار p لذرة I
- المنطقة الثانية لعصابة النقل بين ( 5.71eV و 15.26eV ) وجود مساهمة قوية للمدار d لذرة Cs وللمدار S لذرة Sn ومساهمة ضعيفة للمدار p لذرة I.

### 7.III الخواص الضوئية للمركب Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> :

تتميز أهمية الفيزياء الحالة الصلبة للمواد على الخواص الضوئية مثل الامتصاصية الانعكاس الانتشار والانبعاث..... الخ [5].

### 1.7.III . تذكر نظري :

تفاعلات المادة الإشعاعية وخاصة عندما يكون هناك تبادل للطاقة، كما هو الحال في المكونات الإلكترونية الضوئية، يكون تمثيل الإشعاع الجسيمي أكثر ملاءمة. اقترح أينشتاين أن طاقة الإشعاع لم تنتشر في جميع أنحاء الفضاء ولكنها تركزت في مناطق معينة تنتشر مثل الجسيمات، والفوتونات. حيث يتم إعطاء طاقة الفوتون بواسطة [6]:

$$E = hv = \hbar\omega \quad (5 - III)$$

### 2.7.III . انعكاس الموجات المستوية :

انتشارت موجة مستوية بين وسيطين لهما ثوابت عازلة مختلفة، وتقسيم إلى اثنتين، موجة منعكسة وموجة منكسرة. يُعطى معامل الانكسار المعقد N من خلال:

$$N(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) \quad (6 - III)$$

$n(\omega)$  : معامل الانكسار الحقيقي

$k(\omega)$  : معامل الانطفاء

بالنسبة للوقوع الطبيعي للإشعاع على سطح مادة صلبة، يُكتب معامل الانعكاس:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (7.III)$$

من أجل  $K=0$  حيث يكون  $n$  حقيقيا ويصبح معامل الانعكاس

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (8.III)$$

يوفر قياس انعكاس الضوء المعلومات الأكثر اكتمالا عن الأنظمة الإلكترونية [7].

### 3.7.III . خصائص دالة العزل الضوئية :

يمكن وصف استجابة الإلكترون للمادة الصلبة بشكل مجهرى، من خلال ثابت العزل المعقد  $\epsilon(\vec{k}, \omega)$  الذي يربط متجه المجال الكهرومغناطيسي  $\vec{E}$  و الحث الكهربائي في المادة الصلبة  $\bar{D}$  . هذه الوظيفة لها عواقب مهمة على الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة.

تسمى العلاقات التي تربط الجزء الحقيقي والتخيلي بثابت العزل الكهربائي بعلاقة كرامر – كروني. يتم الحصول على ثابت العزل بواسطة [8-9]:

$$\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}_1(\omega) + i \mathcal{E}_2(\omega) \quad (9.III)$$

يتم وصف الجزء التخيلي  $\mathcal{E}_2(\omega)$  لوظيفة العزل بالعلاقة التالية [10] :

$$\mathcal{E}_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn')) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (10.III)$$

في هذه المعادلة،  $e$  هو شحنة الإلكترون و  $m$  كتلته،  $\Omega$  هو حجم البلورة و  $f(kn)$  هي دالة توزيع فيرمي.  $|kn\sigma\rangle$  هي الدالة الموجية للبلورة المدروسة ، الموافقة لنفس القيمة الذاتية  $k$  و  $\sigma$  (*spin*) تم حساب عناصر المصفوفة (القيم الذاتية والمتجهات الذاتية) في الجزء غير القابل للاختزال من منطقة Brillouin [11].

الجزء الحقيقي من دالة العزل  $\mathcal{E}_1(\omega)$  يمكن الحصول عليه من الجزء الخيالي  
 الجزئ الحقيقي لمعامل الانكسار المعقد ويعطى بالعلاقة  $\mathcal{E}_2(\omega)$  باستخدام تحويل كرامر- كرونينغ  
 :[12]

$$\mathcal{E}_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \mathcal{E}_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega)} d\omega' \quad (11.III)$$

$$\mathcal{E}_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\mathcal{E}_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega)} d\omega' \quad (12.III)$$

حيث  $\omega$  هو تردد و  $P$  جزء رئيسي من تكامل كوشي، المحدد بواسطة:

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (13.III)$$

في هذه المعادلات يتم اهمال التشتت في الفضاء (الاختلاف مع  $k$ )، لأنه بالنسبة لمعظم الظواهر الضوئية،  
 يكون الطول الموجي للضوء كبيراً مقارنة بأبعاد النظام. هذه النتائج صالحة فقط في حالة عدم وجود مجال  
 مغناطيسي.

- في حالة وجود وسط متناظر أو بلورة مكعبة ينخفض عمودياً قيمة  $\mathcal{E}$ ، ويمكن بعد ذلك وصف استجابة  
 النظام لموجة مستوية كهرومغناطيسية باستخدام معامل انكسار عددي:

$$N(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) \quad (14.III)$$

هاتان الكميتان مرتبطتان بالعلاقة

$$\mathcal{E}(\omega) = N^2$$

$$\mathcal{E}_1(\omega) = n^2 - k^2$$

مع

$$\mathcal{E}_2(\omega) = 2nk$$

المعاملات  $n(\omega)$  و  $k(\omega)$  et  $\mathcal{E}_1(\omega)$  et  $\mathcal{E}_2(\omega)$  تسمى معامل الانكسار ومعامل الانطفاء على التوالي. يتم تعريفهم من خلال  
 العلاقات التالية

$$n(\omega) = \left( \left[ \mathcal{E}_1^2(\omega) + \mathcal{E}_2^2(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} + \mathcal{E}_1(\omega) \right)^{1/2} / \sqrt{2} \quad (15.III)$$

$k(\omega)$ : الجزء التخيلي لمعامل الانكسار وهو معامل وهو معامل الخمود ويعطى بالعلاقة:

$$k(\omega) = \left( \left[ \mathcal{E}_1^2(\omega) + \mathcal{E}_2^2(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} - \mathcal{E}_1(\omega) \right)^{1/2} / \sqrt{2} \quad (16 - III)$$

معامل الامتصاص  $I(\omega)$  الذي تم الحصول عليه مباشرة من العلاقة [10، 11]:

حيث  $I(\omega) = \alpha(\omega)$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (17.III)$$

ويستنتج طيف الانعكاسية  $R(\omega)$  بالنسبة لوقوع الطبيعي على سطح البلورة ، من العلاقة [13] :

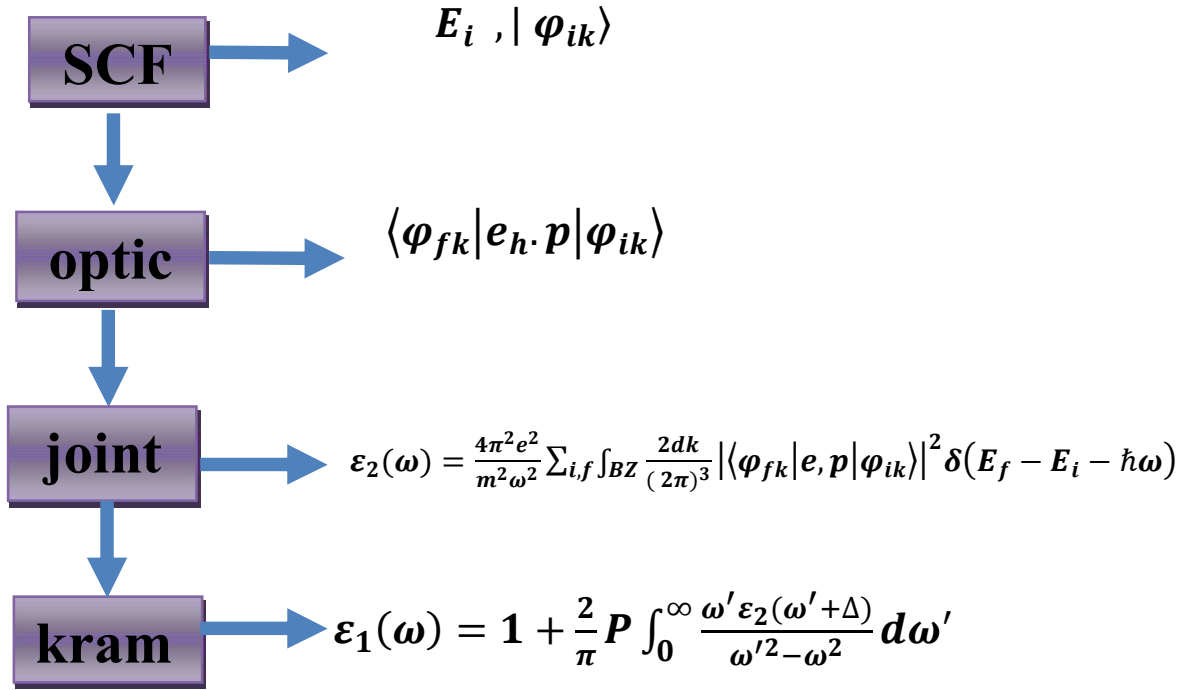
$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (18.III)$$

### 4.7.III تحديد دالة العزل بواسطة كود *Wien2k* :

لتمثيل الخصائص البصرية بشكل صحيح من الضروري استخدام افضل عينة ممكنة من منطقة بريليون. ولهذا الغرض وبعد حساب الهيكل الالكتروني عن طريق الاتساق الذاتي (مجال متسق ذاتيا SCF) يتم حساب القيم الذاتية  $E_i$  و المتجهات الذاتية  $\langle \varphi_{ik} |$  الموافقة لعدد كبير جدا من النقاط  $K$ .

سنقوم الان بتفصيل الطريقة المستخدمة في *Wien2k* لحساب دالة العزل الموضحة في الشكل

- يحسب الروتين "البصري" لكل مقطة  $K$  ولكل مجموعة من النطاق المشغول / النطاق الفارغ. حيث مكونات مصفوفة العزم ثنائي القطب  $\langle \varphi_{fk} | e.p | \varphi_{ik} \rangle$ .
- حساب مكونات  $\varepsilon_2(\omega)$  و التكامل في منطقة بريليون يتم من خلال الروتين "مرافق" ، من اجل طاقة انتقالية 0 الى 30 الكترون فولط . لاحظ أنه من الممكن اختيار النطاقات التي نحسب لها التحولات المحتملة. بعد تحديد الطابع المداري لكل نطاق، من الممكن فصل المكونات المختلفة للطيف. هذا صحيح فقط إذا كانت نطاقات الفرق منفصلة جيداً.
- يتم تطبيق صيغة كرامر-كرونيغ لحساب مكونات روتين «كرام». على هذا المستوى يتم إعطاء قيمة «عامل المقص»  $\Delta c$  يتم تحديد هذه القيمة من خلال الفرق بين الفجوة البصرية المقاسة والفجوة البصرية المحسوبة. الممكن أيضاً إضافة توسيع Lorentzien، والذي يفسر التوسيع التجريبي باستخدام برنامج *Wien2k* تم تأطير إجراءات البرنامج المختلفة وتظهر الصيغة المستخدمة كالتالي.



الشكل (7.III): رسم تخطيطي لمراحل مختلفة لحساب دالة العزل.

### 8.III. النتائج والمناقشة:

يتم تحديد الخصائص البصرية للبلورات بشكل أساسي من خلال دالة العزل الكهربائي

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (19.III)$$

الذي يميز الاستجابة الخطية للمادة للإشعاع الكهرومغناطيسي. الجزء التخيلي  $\varepsilon_2(\omega)$  تمثل الدالة العازلة الامتصاص البصري في البلورة. مساهمة في الجزء التخيلي من  $\varepsilon(\omega)$  يتم حسابها عن طريق إضافة التحولات من الحالات المشغولة إلى غير المشغولة في منطقة Brillouin ، ويمكن استخراج الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي من الجزء التخيلي باستخدام علاقة كرامرز- كرونيج .

لوصف سلوك المركب  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  المعرض للإثارة الخارجية (الضوء) قمنا بحساب دالة العزل. اتوصيف كل هذه الخصائص الضوئية، يكفي حساب الجزء التخيلي من دالة العزل.

باستخدام ثابت الشبكة المحسنة، تم إجراء حسابات باستخدام تقريبات كل من LDA و GGA و mBJ- باستخدام ثابت الشبكة المحسنة، تم إجراء حسابات باستخدام تقريبات كل من LDA و GGA و mBJ- في نطاق الطاقة من 0 إلى 35 إلكترون فولط.

### 1.8.III الجزء التخيلي لدالة العزل الضوئي :

يبين الشكل (8.III) تغيرات الجزء التخيلي من دالة العزل  $\varepsilon_2(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  . من هذا المنحنى، الذي يعكس امتصاص المادة، يمكننا الحصول على الانتقالات المختلفة بين النطاقات.

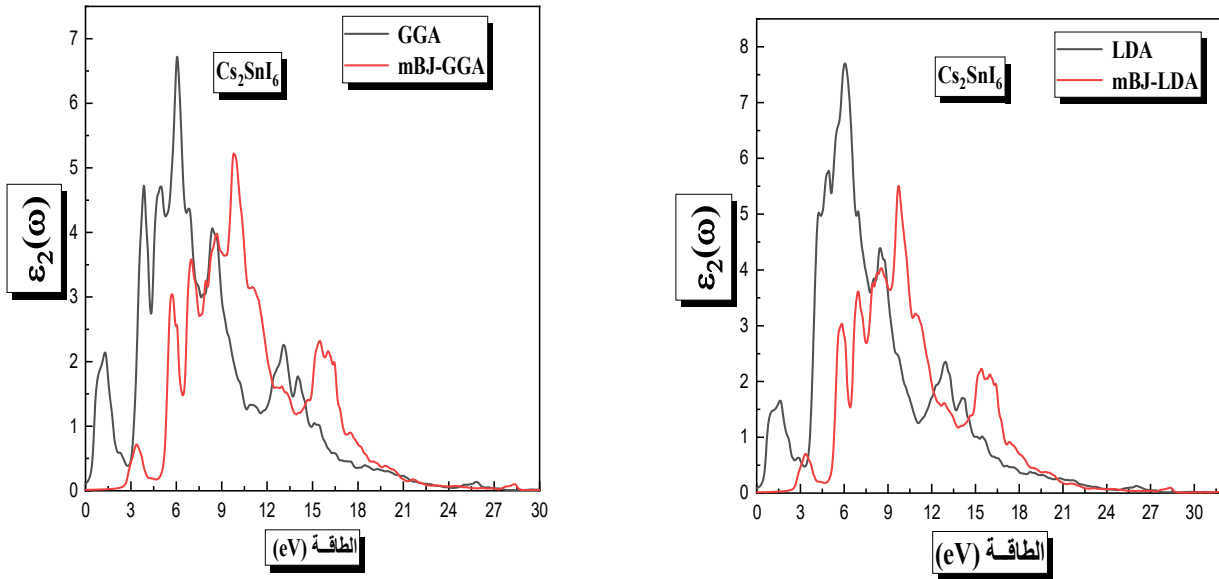
حيث نجد ان الامتصاص يبدأ عند الطاقات من 2.48eV و 2.40eV و 0eV و 0eV للمركب  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  باستخدام التقريبات mBJ-LDA و mBJ-GGA و LDA على التوالي . ومن خلال الشكل (8.III) نتعرف على بنية النطاق حيث تتوافق هذه الطاقات مع فجوة بصرية مباشرة ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) يقع الحد

الأقصى للمركب  $Cs_2SnI_6$  عند  $6.05eV$  و  $6.02eV$  و  $9.75eV$  و  $9.70eV$  بالنسبة لتقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA على التوالي. تحدث الذروة الرئيسية عند  $6.02eV$  للمركب  $Cs_2SnI_6$ .

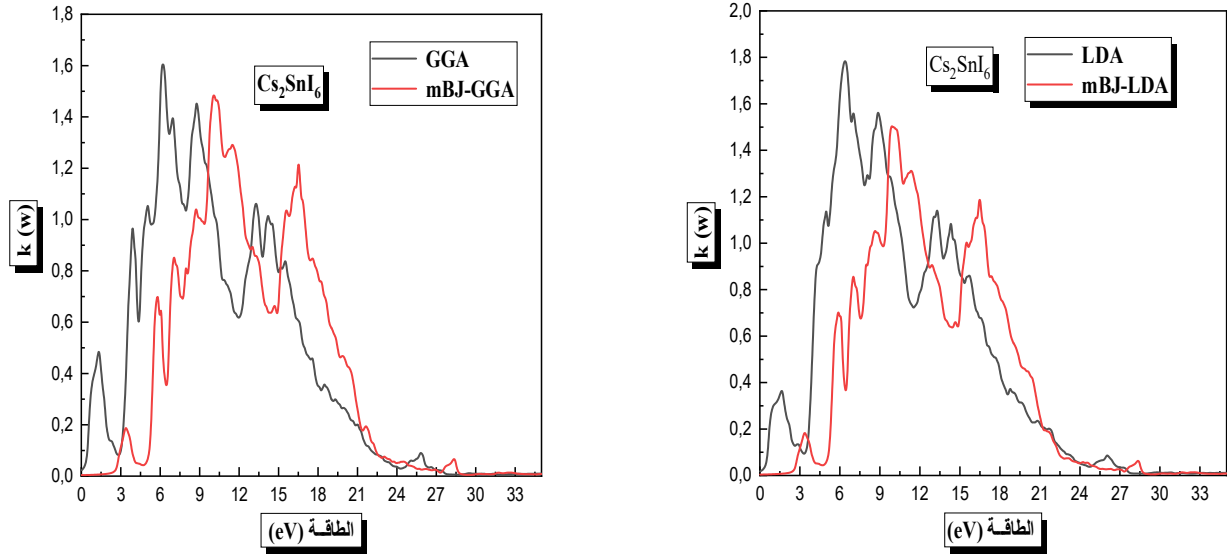
### 2.8.III معامل الانطفاء :

يظهر تطور معامل الانطفاء بدلالة الطاقة المركب المدروس في الشكل (9.III) الأطياف متشابهة مع اختلافات صغيرة في التفاصيل. القيمة العظمة لمعامل الانطفاء الملحوظ على الأطياف والتي تتوافق مع الطاقات  $6.06eV$  لمركب  $Cs_2SnI_6$  بتقريب GGA على طول المحور x، و  $9.78eV$  لمركب  $Cs_2SnI_6$  بتقريب mBJ-GGA على طول المحور x، وتوافق  $\epsilon_1(\omega)$  القيمة صفر.

حيث عدم تكون الطاقة التي يصل فيها معامل الانطفاء إلى قيمته العظمة هي تلك التي يكون فيها الجزء الحقيقي من دالة العزل صفرًا.



الشكل (8.III): تغيرات الجزء التخيلي من دالة العزل  $\epsilon_2(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.



الشكل (9.III): تغيرات معامل الانطفاء بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  باستعمال القريبات GGA وLDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.

### 3.8.III الجزء الحقيقي من دالة العزل ومعامل الانكسار :

يتم الحصول على الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي من الجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$  عن طريق تحويلات كرامرز-كرونيج [14] كما هو موضح في الشكل (10.III) تم حساب ثوابت العزل الكهربائي الثابت  $\epsilon_1(\omega)$  من حد التردد المعدوم وتم سردها في الجدول (5.III). ونلاحظ أن هذه الأطياف البصرية الممثلة في هذا الشكل متشابهة مع اختلافات صغيرة (الموضع وارتفاع القمم). يوضح الشكل (10.III) النتائج المحسوبة للجزء الحقيقي (المشتت)  $\epsilon_1(\omega)$  من دالة العزل للمركب  $Cs_2SnI_6$ .

- انطلاقا من قيم  $\epsilon_1(0)$  يحدث لجزء الحقيقي تناقص مع تزايد في طاقة الفوتونات الى أن ينعدم بعد مرور بقيم سالبة، وينعدم من جديد الجزء المشتت عندما تكون الطاقة تساوي  $17.12\text{eV}$  بالنسبة لتقريب GGA وLDA وعندما تكون الطاقة  $20.63\text{eV}$  بالنسبة لتقريب mBJ-GGA و mBJ-LDA.
- وتشير الذروة الرئيسية الى بنية متذبذبة حول الصفر ثم يصبح الطيف سلبيا، يليه تقدم بطيء نحو الصفر.
- مرور الاطياف بنقاط الصفر يعني عدم وجود انتشار ولاحظنا انه بالنسبة لهذا للمركب تختفي دالة العزل  $\epsilon_1(\omega)$  حيث يكون التشتت عند قيمة هذه الطاقة معدوم وبالتالي يكون الامتصاص في القيمة العظمة.
- من الشكل (10.III) يمكن للمرء ان يرى تغير طفيفا في الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  من دالة العزل للمركب بالقرب من القمة الرئيسية. من نموذج (Penn) [15].

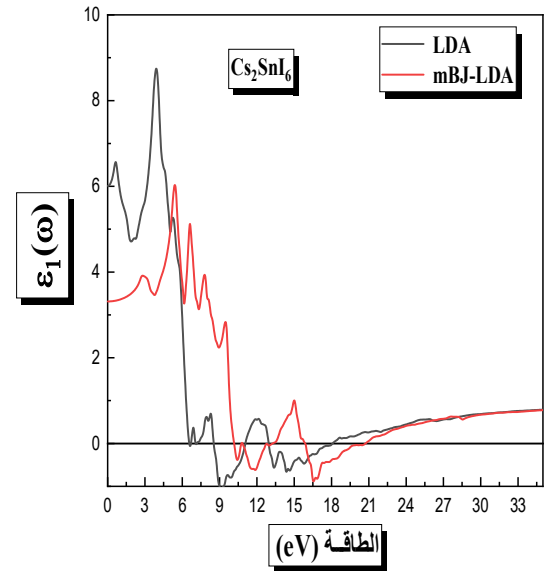
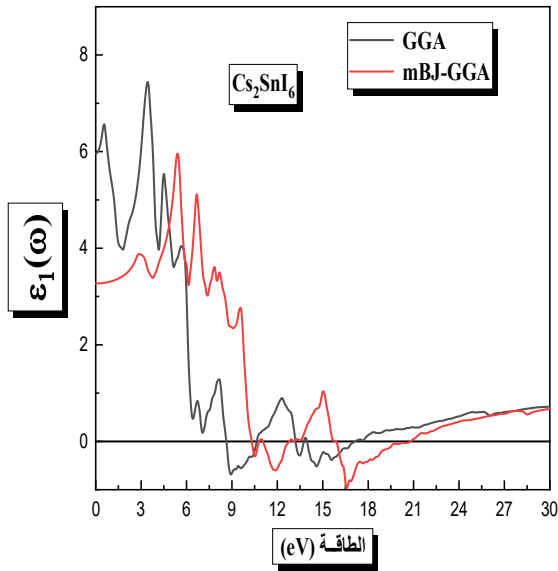
$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$$

- فجوة النطاق في التقريبات GGA وLDA اقل من فجوة النطاق في التقريبات mBJ-GGA و mBJ-LDA للمركب المدروس وهذا يعني اننا نرى ان فجوة الطاقة منخفضة وتعطي كبيرة قدرها  $\epsilon_1(0)$ .
- باستخدام الجزء الحقيقي والتخيلي الذي تم الحصول عليه من دالة العزل المعتمدة على التردد، يمكننا تقدير الخصائص البصرية الأخرى مثل معامل الامتصاص  $I(\omega)$  وأطياف الانعكاسية  $R(\omega)$ .

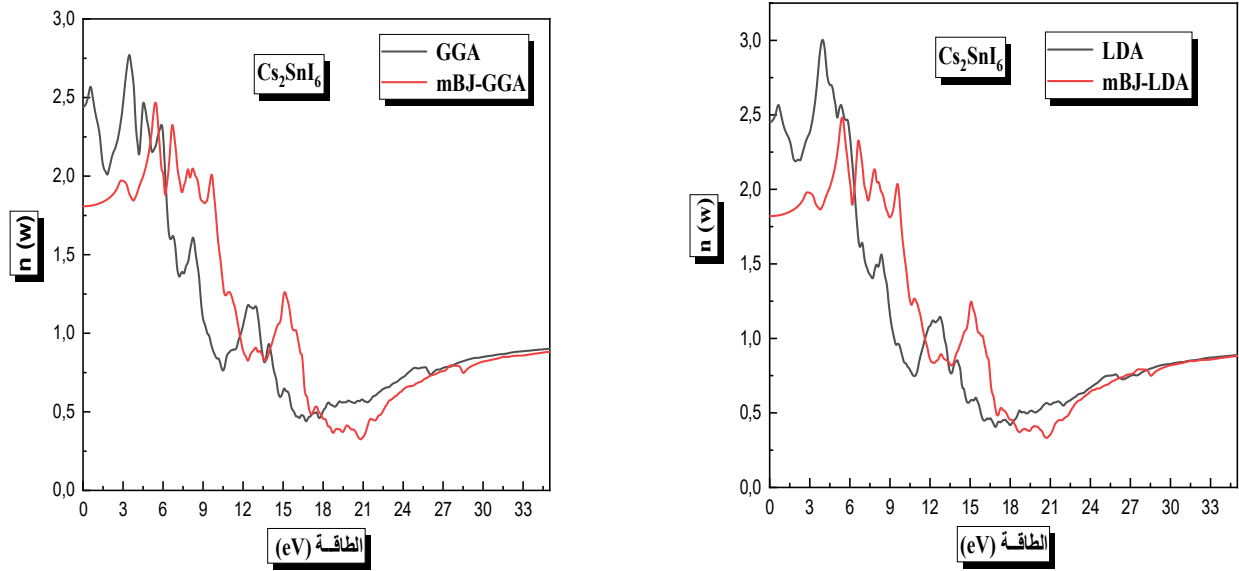
وتم حساب معامل الانكسار الذي يصف سلوك الموجة الكهرو مغناطسية في الوسط ، حيث يتم عرض الاطياف في الشكل (11.III) حيث يمكن ملاحظة ان معامل الانكسار يتبع بشكل عام شكل الجزء الحقيقي الذي ينتمي اليه والعلاقة بينهما هي :  $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$  ويتم تلخيص معامل الانكسار  $n(0)$  و  $\epsilon_1(0)$  في نفس الجدول وعلى حد علمنا لا يوجد قيم تجريبية متاحة للمقارنة.

n(0)				$\epsilon_1(0)$				المركب
mBJ-LDA	mBJ-GGA	LDA	GGA	mBJ-LDA	mBJ-GGA	LDA	GGA	
1.82050	1.80793	2.45143	2.4411	3.31419	5.95850	6.00922	5.9585	Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>
n				$\epsilon_1$				

الجدول (5.III): يمثل كل من قيم  $n(0)$  و  $\epsilon_1(0)$  المحسوبة للمركب Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.



الشكل (10.III): تغير الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> باستعمال التقريب GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.



الشكل (11.III): تغير معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركب  $Cs_2SnI_6$  باستعمال التقريبات GGA وLDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.

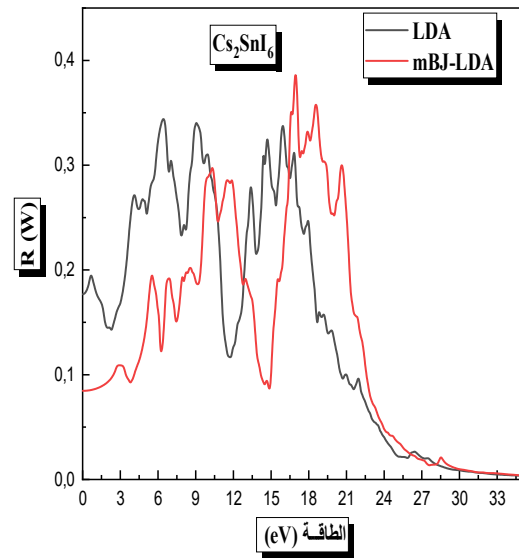
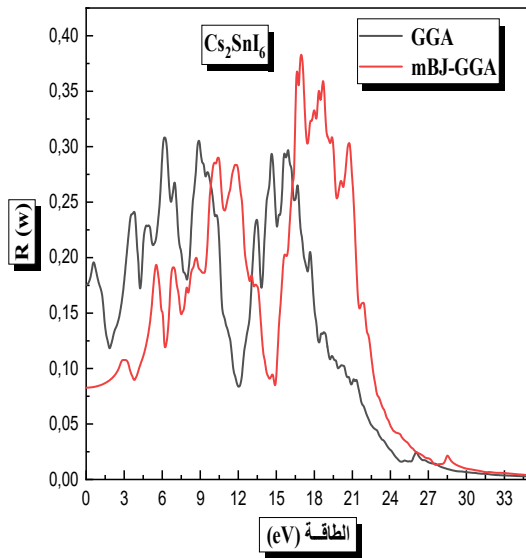
### 4.8.III طيف الانعكاسية :

وفقا الشكل (12.III) نلاحظ انه عند طاقات منخفضة يكون لهذا المركب انعكاسية صغيرة تبدأ عند 17% بالنسبة لتقريب GGA وLDA و 8.28% بالنسبة لتقريب mBJ-GGA و mBJ-LDA، ثم يحدث زيادة في الانعكاس عند الطاقات المتوسطة والعالية. ويحدث اقصى انعكاس عند الطاقة 6.32eV بالنسبة لتقريب

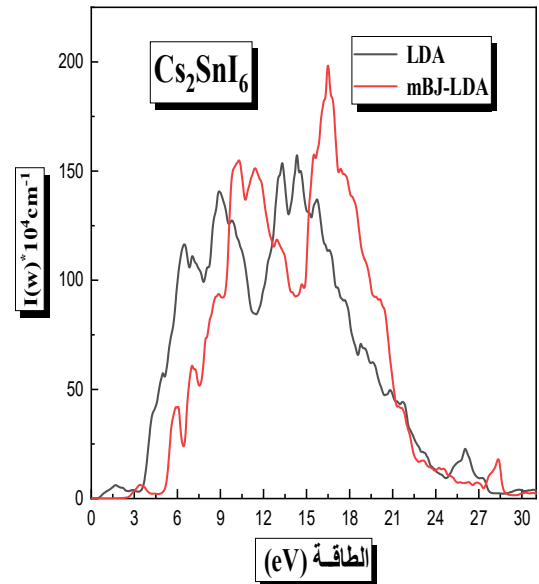
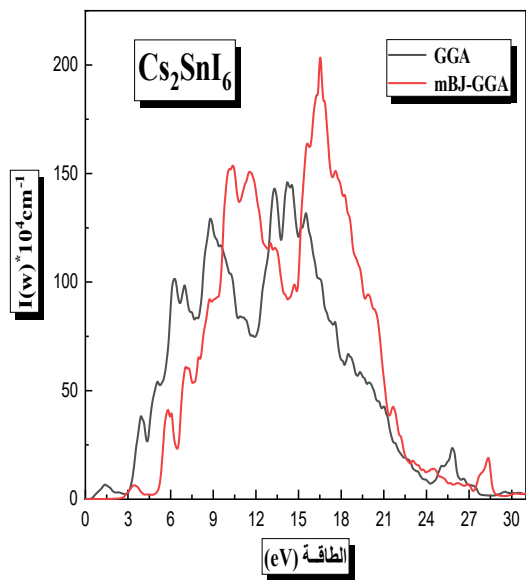
GGA وLDA و 16.91eV بالنسبة لتقريب mBJ-GGA و mBJ-LDA وهذه الانعكاسية القصوة ناتجة عن التحولات بين النطاقات. وفي الأخير لاحظنا ان المركب عندما تكون الطاقات صغيرة يحتوي على انعكاسية ذاتية صغيرة وعند طاقات عالية يحتوي على انعكاسية كبيرة.

### 5.8.III معامل الامتصاص :

تظهر معاملات الامتصاص للمركب  $Cs_2SnI_6$  في الشكل (13.III) انه عند الطاقات المنخفضة يبدأ معامل الامتصاص في تزايد بشكل كبير ليصل الى قيمة قصوة عند الطاقات الأعلى. معامل الامتصاص  $I(w)$  أكبر من  $(10^4 \text{ cm}^{-1})$  ويزيد بسرعة بالنسبة للمركب  $Cs_2SnI_6$ ، حيث نلاحظ الذروة القوية عند 16.91eV وتظهر أطراف الامتصاص الحد الأقصى في نطاق الطاقة 17.12eV - 15.66eV.



الشكل (12.III): تغير أطيف الانعكاسية  $R(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  في تقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA.



الشكل (13.III): تغير معامل الامتصاص  $I(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  في تقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA.

### 6.8.III الناقلية الضوئية :

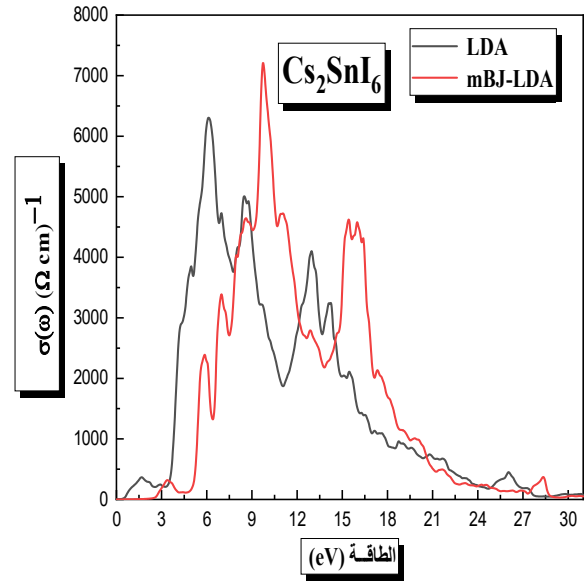
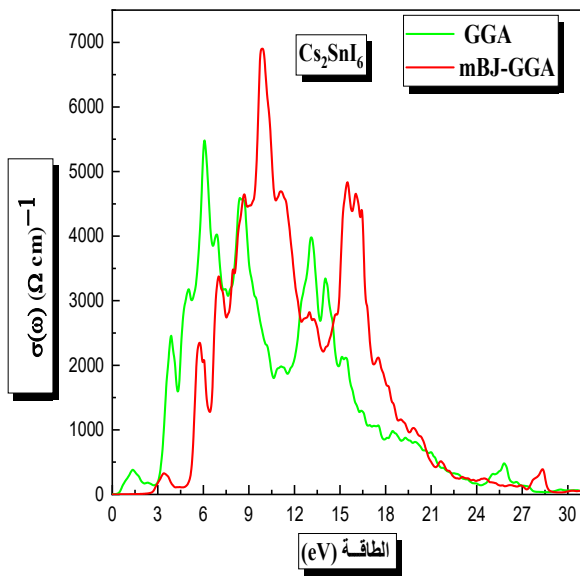
الناقلية الضوئية تربط مجال كهربائي  $E(\omega)$  و كثافة التيار  $j(\omega)$  على النحو التالي [16]:

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (20. III)$$

ولما  $\omega \rightarrow 0$  يتحول الى توصيل كهربائي ولها علاقة مباشرة بالجزء التخيلي لدالة العزل الكهربائي ، ويمكن حساب الجزء الحقيقي منها بالعلاقة التالية [17]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (21. III)$$

توجد عدة قمم تقابل التحولات بين النطاقات في طيف التوصيل الضوئي المعروض في الشكل (13.III) بالنسبة للمركب  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  تظهر الحواف الحادة بين 4eV -14eV في منطقة الأشعة فوق بنفسجية.



الشكل (14.III): تغير الناقلية الضوئية  $\sigma(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  في التقريبات LDA و GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA

### 7.8.III دالة الضياع في الطاقة :

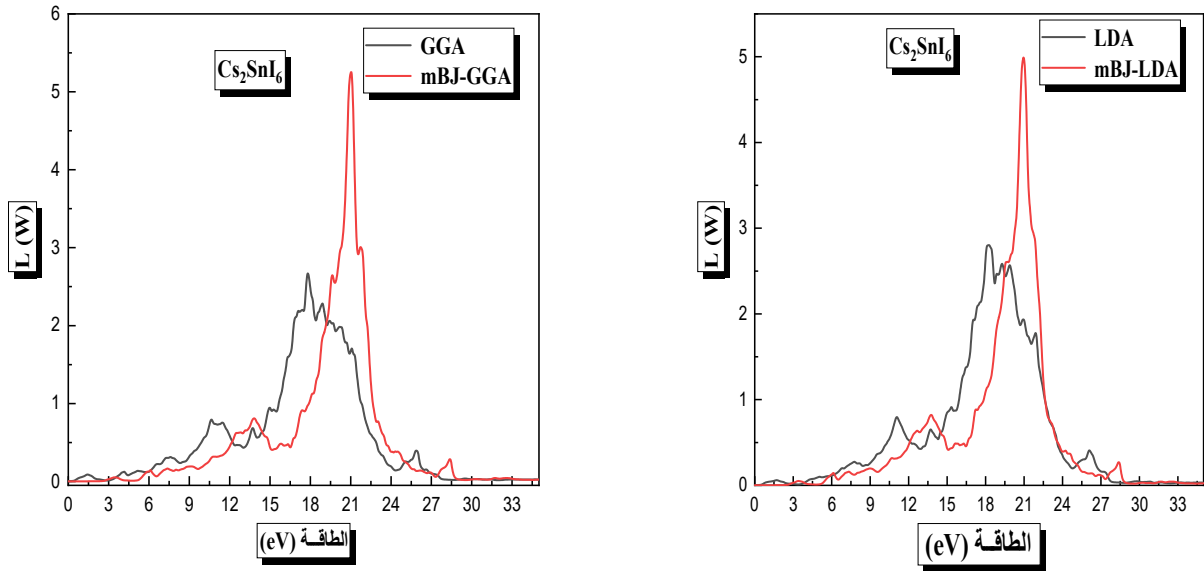
تعد ودالة الضياع في الطاقة عاملاً مهماً يصف ضياع الطاقة للإلكترونات السريعة التي تمر عبر المادة. يمكن تقييم دالة فقدان الطاقة من دالة العزل الكهربائي يمكن وصفه بالتعبير التالي:

$$L(\omega) = \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (22. \text{III})$$

والتي يمكن كتابتها على النحو التالي:

$$L(\omega) = \left( \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (23. \text{III})$$

كما هو مبين في الشكل (14.III) تظهر أطراف فقدان الطاقة قيمًا مهمة في منطقة الطاقة بين 23.78eV و 16.44eV لمركب Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> ولحظة الذروة الشديدة عند طاقة 20.93eV وهنا يتميز المركب المدروس بفقدان طاقة كبيرة .



الشكل (15.III): التغير في أطراف فقدان الطاقة بدلالة الطاقة للمركب Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> بتقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA.

## قائمة المراجع:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat ,Vienna, Austria, (2001).
- [2] J. P. Perdew, and Y. Wang, Phys. Rev, B 45, 13244 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [5] Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. Nano Lett. 2015, 15, 3692–3696
- [6] G. Bounos, M. Karnachoriti, A. G. Kontos, C. C. Stoumpos, L. Tsetseris, A. Kaltzoglou, X. Guo, X. Lü, Y. S. Raptis, M. G. Kanatzidis, P. Falaras, J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 24004
- [7] B. Lee, C. C. Stoumpos, N. Zhou, F. Hao, C. Malliakas, C. Y. Yeh, T. J. Marks, M. G. Kanatzidis, R. P. Chang, Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications: Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> as a hole conductor, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 15379-15385.
- [8] M. Ouled Ali, Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> Appliquée aux cellules photovoltaïques, Mémoire de Magister en physique, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, Algérie, 1022
- [9] N. Bouarissa, Optik 138 (2017) 263
- [10] H. Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants électronique, 4 Ed. Masson (1998) 21, 23, 24, 25, 33, 419, 420.
- [11] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [12] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [13] M. F1\_rez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco and A. Martin Pend\_s, Phys. Rev. B 66.144112. (2002).
- [14] E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63. 094107. (2002).
- [15] J. L. Erskine and E. A. Stern, Phys. Rev. B 12 (1975) 5016.
- [16] D.R. Hartree. Proc. Camb. Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [17] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1221.

- [18] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. Phys. Rev. Lett. 82. 1221. (1999).
- [19] D. R. Penn. Phys. Rev. B 128. 2093. (1962).
- [20] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.

خاتمة عامة

تطرقنا في مذكرتنا هذه إلى دراسة بنية المركب الكيميائي  $Cs_2SnI_6$  , خصائصه البنيوية وخصائصه الالكترونية

تنفيذ هذا العمل ، استخدمنا طريقة الموجات المستوية المعززة والخطية بإجمالي الإمكانات (FP-LAPW) في إطار الوظيفة الوظيفية للكثافة (DFT) المطبقة في الكود (Wien2K) باستخدام تقريب الكثافة المحلية (LDA) ، وتقريب التدرج المعمم (GGA) ، وتقريب Becke-Johnson المعدل من تران-بلاها (TB-mBJ) لإمكانية التبادل والارتباط في حساب الخصائص الهيكلية والإلكترونيات في الهيكل المعيني والمكعب من ناحية أخرى ، لدراسة الخصائص البصرية عند التوازن ، كنا راضين عن استخدام التقريبيين فقط (mBJ ، GGA) وحقيقة أن اختيار التقريب لا يؤثر على النتائج.

تتوافق نتائجنا المتعلقة بالخصائص الهيكلية مثل ثابت الشبكة  $a(\text{Å})$  بشكل جيد مع النتائج التجريبية.

النتائج المتحصل عليها كانت كالآتي :

● بالنسبة للخصائص البنيوية :

- ❖ فيما يخص ثوابت البنية كانت نتائج الشبكة البلورية  $a(\text{Å})$  جيدة بالمقارنة مع القيم المتوصل إليها سابقا.
- ❖ طور الاكثر استقرارا هو التقريب المحسوب في تقريب Poirier-Tarantola يليه تقريب Vinet-Rose ثم تقريب Brich Murnaghan والاقبل استقرارا هو تقريب Murnaghan
- أما في الخصائص الالكترونية :
- ❖ الخصائص الالكترونية المحسوبة ( المانع الطاقى , عصابة الطاقة , كثافة الحالات ) بالتقريب mBJ-LDA تكون أحسن من النتائج المحسوبة بالتقريب LDA
- ❖ وجدنا ان المركب الكيميائي  $Cs_2SnI_6$  لديه خاصية شبه ناقل مهما كان التقريب المستعمل المستعمل LDA و LDA-mbj

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

## ملخص

تهدف هذه المذكرة إلى دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والضوئية للمركب  $Cs_2SnI_6$  الذي يتبلور في بيئة ممرزة الأوجه، بواسطة نظرية دالية الكثافة DFT وطرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل-FP-LAPW. في تقريب كثافة الموضع (LDA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC) للمركب  $Cs_2SnI_6$  وقد استعملنا تقريب المعدل لبيك-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  $Cs_2SnI_6$  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  $Cs_2SnI_6$  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  $Cs_2SnI_6$  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  $Cs_2SnI_6$  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.