

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

ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: الفيزياء الطاقوية
والطاقات المتجددة



كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.

رقم: Ph/ENR/05/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبتين:

سايجي عائشة

بن رية سمية

تحت عنوان

دراسة الخصائص الالكترونية لأنصاف النواقل الأيونية:
التطبيقات الكهروضوئية

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

رئيسا	جامعة محمد بوضياف المسيلة	اسم ولقب الاستاذ(ة):	نحوي عز الدين
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف المسيلة	اسم ولقب الاستاذ(ة):	شريف زوليخة
مناقشا	جامعة محمد بوضياف المسيلة	اسم ولقب الاستاذ (ة):	سالمي محمد

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 بشرك 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 الأمة 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 التي لم تبخل علينا بتوجيهاتها ونصائحها القيمة والثمينة طوال مراحل انجازنا لهذا العمل فقد كانت عوناً لنا في بحثنا هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقنا.

كما أتوجه بشكري أيضا للأستاذ نحوي عزدين لتقبله ترأس لجنة المناقشة والأستاذ سالمى محمد على موافقته على المشاركة كأستاذ مناقشا، الى من زرعوا الفئاتل في دربنا وقدموا لنا المساعدة والتسهيلات فلهم منا كل الشكر وخص منهم طلبة الدكتوراه.

كما نتقدم بشكر الخالص الى جميع افراد المخبر على ما قدمه لنا من نصائح ومساعدات دون ان ننسى الذي اعتبرناهم بمثابة الإخوة والأخوات الأعزاء وافراد دفعتنا ونتمنا لهم كل التوفيق والنجاح.

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

«قل اعملوا فسيرى الله اعمالكم ورسوله والمؤمنون»

الى من علمنا العطاء بدون انتظار الى من نحمل أسمائهم بكل افتخار ارجو من الله ان يمد في عمريهما ليروا ثمارا قد حال قطافها بعد طول انتظار والدينا الأعزاء.

الى ملائكتنا في الحياة الى معنى الحب والحنان الى بسمتا الحياة وسر وجودنا الى كل من كانا دعائيهما سر نجاحنا وحنانتيهما بلسم جراحنا الى اغلي الناس امهاتنا الأحباء.

الى من رافقونا منذ ان حملنا حقائب الصغيرة ومعهم سرنا الدرب خطوة بخطوة وما زالوا يرافقونا حتى الان اخواتنا واخوتنا الاعزاء.

كما لا ننسى صديقاتنا المقيمات معنا اللاتي رافقنا في هذه الحياة وساندننا في مشوارنا الدراسي .

الى جميع عائلته سايحي وعائلة بن رية من كبيرهم الى صغيرهم الى من تحلو الاخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء الى ينابيع الصدق الوافي الى من معهم سعدنا وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة سرنا الى كل من كانوا معنا على طريق النجاح والخير.

فهرس

i.....	شكر وتقدير.....
ii.....	إهداء.....
1.....	مقدمة عامة.....
الفصل الأول: عموميات حول الأنظمة الكهروضوئية	
3.....	1.1 مقدمة.....
3.....	2.1 الطاقة الشمسية.....
3.....	1.2.1 الشمس.....
3.....	2.2.1 الإشعاع الشمسي.....
4.....	3.2. I أنواع الإشعاع الشمسي.....
4.....	أ) الإشعاع الشمسي المباشر.....
4.....	ب) الإشعاع الشمسي المنتشر.....
4.....	ج) الإشعاع المنعكس(الالبيدو).....
5.....	4. I الطاقات المتجددة.....
5.....	1.4.I الطاقة الشمسية.....
6.....	2.4.I الطاقة الشمسية الكهروضوئية.....
6.....	5.I التأثير الكهروضوئي.....
7.....	6.I الخلية الكهروضوئية.....
8.....	7.I نبذة تاريخية على الخلايا الكهروضوئية.....
8.....	8.I مبدأ عمل الخلية الكهروضوئية.....

- 9.I تقنيات الخلايا الكهروضوئية 9
- 1.9.I الجيل الأول (القطاع القائم على السيليسيوم) 9
- أ) السيليسيوم أحادي البلورية 9
- ب) سيليسيوم متعدد البلورات (متعدد البلورات) 10
- 2.9.I الجيل الثاني (صناعة الأغشية الرقيقة) 10
- أ) السيليسيوم غير المتبلور 10
- ب) العملية القائمة على الكاديوم 10
- ج) العملية القائمة على زرنيخ الغاليوم 11
- د) العملية القائمة على الكالكوبيرايت 11
- 3.9.I الجيل الثالث 11
- أ) خلايا صبغة Gratzel 11
- ب) الخلايا العضوية 12
- ج) خلايا البيروفسكايت 12
- 10.I مزايا وعيوب الطاقة الكهروضوئية 13
- 11.I أشباه الموصلات 14
- أ) البسيطة 14
- ب) المركبة 14
- 11.I الطرق المختلفة لترسب الأغشية الرقيقة 14
- 12.I الرش الكاثودي 16
- 13.I مركبات البيروفسكايت 16

- 16.....المركب CaZrS_3 (أ)
- 17.....المركب SrZrS_3 (ب)
- 17.....الخاتمة
- 18.....قائمة المراجع

الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة DFT

- 22.....1.II مقدمة
- 22.....2.II معادلة شرود ينغر للبلورة
- 23.....3. II تقريب بورن-أوبنهايمر
- 24.....4. II تقريب هارثري
- 25.....5. II تقريب هاملتونيان-فوك
- 25.....6. II نظرية دالية الكثافة (DFT)
- 26.....1.6. II نظرية توماس-فارمي
- 27.....2.6. II نظريتي هونبارغ_كوهن
- 28.....3.6. II معادلة كوهن-شام
- 29.....4.6. II حلول معادلة كوهن - شام
- 30.....7. II تقريب كثافة الموضع LDA
- 31.....8. II تقريب التدرج المعمم GGA
- 31.....9. II التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ
- 33.....قائمة المراجع

الفصل الثالث : طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

35.....	1. مقدمة.....	III
35.....	2. طريقة APW.....	III
37.....	3. مبدأ طريقة FP-LAPW.....	III
38.....	4. دور الطاقة الخطية E_L	III
38.....	5. بنية الدوال الشعاعية.....	III
38.....	6. الدوال الشعاعية اللانسيبية.....	III
40.....	7. بنية الدوال الشعاعية.....	III
41.....	8. حل معادلة Poisson.....	III
43.....	9. تحسين طريقة (FP – LAPW).....	III
43.....	1.9. نوافذ الطاقة المضاعفة.....	III
44.....	2.9. النشر على المدارات الموضوعية.....	III
44.....	10. برنامج Wien2K:.....	III
46.....	قائمة المراجع.....	

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

47.....	1. مقدمة.....	IV
47.....	2. البنية البلورية للمركبات CaZrS_3 و SrZrS_3	IV
51.....	3. الخصائص البنيوية.....	IV

51.....	1.3.IV إيجاد ثوابت البنية.....
54.....	2.3. IV دراسة استقرار المركبات SrZrS_3 و CaZrS_3
55.....	4.IV الخصائص الالكترونية.....
56.....	1.4. IV عصابة الطاقة.....
59.....	5.IV كثافة الحالات الالكترونية.....
63.....	قائمة المراجع.....
64.....	خاتمة عامة.....

الصفحة	العنوان	الجدول
47	تحديد مواقع الذرات وتكافئ العناصر SrZrS_3 و CaZrS_3	الجدول (1.IV)
51	قيم كل من $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ ، K_{Point} للمركبات SrZrS_3 و CaZrS_3	الجدول (2.IV)
	قيم كل من ثوابت الشبكة $a(\text{Å})$ و $c(\text{Å})$, معامل الانضغاطية β و	الجدول (3.IV)
53	المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β للمركبات SrZrS_3 و CaZrS_3 .	
	قيمة المانع الطاقي من أجل المركبات SrZrS_3 و CaZrS_3 في التقريبات	الجدول (4.IV)
59	المستعملة LDA و mBJ-LDA و GGA و mBJ-GGA مقارنة بنتائج اخرى نظرية و تطبيقية [8] [9]	

الصفحة	العنوان	الشكل
4	توزيع الطيف الشمسي.....	الشكل (1.I)
5	أنواع لإشعاع الشمسي الساقط على سطح الأرض.....	الشكل (2.I)
7	إثارة إلكترونات التكافؤ بالفوتونات وتقاطع (PN).....	الشكل (3.I)
9	مبدأ عمل الخلية الكهروضوئية.....	الشكل (4.I)
13	تسجيل المرودية الكهروضوئية(المصدر NREL ، www.nrel.gov)	الشكل (5.I)
15	تقنيات ترسب الطبقات الرقيقة.....	الشكل (6.I)
32	مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT.....	الشكل (1.II)
35	كمون (MT) « Muffin-Tin ».....	الشكل (1.III)
43	النوافذ الطاقية.....	الشكل (2.III)
45	بنية برنامج Wien2K.....	الشكل (3.III)
48	البنية البلورية للمركب $CaZrS_3$	الشكل (1.IV)
49	البنية البلورية للمركب $SrZrS_3$	الشكل (2.IV)
54	تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $CaZrS_3$ باستعمال التقريبين LDA وGGA.....	الشكل (3.IV)
55	تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $SrZrS_3$ باستعمال التقريبين LDA وGGA.....	الشكل (4.IV)
56	يمثل منطقة بريليون الاولى للمركب المعيني القائم.....	الشكل (5.IV)
57	عصابة الطاقة للمركب $CaZrS_3$ المحسوبة في التقريب GGA , mBJ-GGA	الشكل (6.IV)
57	عصابة الطاقة للمركب $CaZrS_3$ المحسوبة في التقريب LDA , mBJ-LDA	الشكل (7.IV)
58	عصابة الطاقة للمركب $SrZrS_3$ المحسوبة في التقريب GGA , mBJ-GGA ..	الشكل (8.IV)
58	عصابة الطاقة للمركب $SrZrS_3$ المحسوبة في التقريب LDA , mBJ-LDA	الشكل (9.IV)
60	كثافة الحالة للمركب $CaZrS_3$ في التقريب GGA , mBJ-GGA	الشكل (10.IV)
60	كثافة الحالة للمركب $CaZrS_3$ في التقريب LDA , mBJ-LDA	الشكل (11.IV)

- 61 GGA،mBJ-GGA في التقريب $SrZrS_3$ للمركب كثافة الحالة للشكل (12.IV)
- 61 LDA، mBJ-LDA في التقريب $SrZrS_3$ للمركب كثافة الحالة للشكل (13.IV)

مقدمة عامة

مقدمة عامة

اكتسبت الدراسات الكونتية والحسابية للمركبات الكيميائية أهمية كبيرة في البحث العلمي، وذلك لما تقدمه من معلومات قيمة ودقيقة عن هذه المركبات من خلال دراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية.

تقدم تطبيقات الحسابات النظرية دعما كبيرا للفيزياء الطاقوية، حيث تمكنا هذه الأخيرة من المعرفة الدقيقة للجسم المدروس، بعيدا عن استخدام الوسائل التجريبية أو الخوض في التجارب المعقدة . تستند هذه الحسابات على ميكانيك الكم، وذلك بالنظر في الطبيعة الكمية للإلكترون، فهو أمر ضروري لوصف ديناميكية ومستويات الطاقة لديها.

قديمًا، ساعدت الفيزياء الكلاسيكية العلماء في فهم الكثير من الظواهر اليومية ولكنها كانت غير مفيدة عند السرعات العالية جدا كسرعة الضوء أو في الأجسام فائقة الكتلة (ثقوب سوداء) أو حتى في الجسيمات الدقيقة (ذرات، جزيئات، الكترونات)، ولقد تطورت نظرية ميكانيك الكم انطلاقا من الميكانيك الكلاسيكي، واهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودينجر وحلها لعدد محدد من الذرات و الجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة ومن بينها نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT و التي تهدف إلى إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية.

لقد اعتمد عملنا على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) وهي نظرية ازدهرت منذ عدة عقود، و منح صاحبهاWalter Kohn جائزة نوبل عام 1998.

هذه الطريقة تشبه طرق Ab-Inito والطرق الشبه تجريبية من حيث اعتمادها على معادلة شرودينجر ولكن الإختلاف يكمن في الدالة الموجية، أي بدلا من استخدام الدالة الموجية يتم الاستعاضة عنها بالتوزيع الإلكتروني مباشرة (دالة الكثافة الإلكترونية)، والدالة الوظيفية هي عبارة عن دالة ينتج عن حلها دالة أخرى أي دالة الدالة، وبالتالي يتم اعتبار الطاقة تابع لدالة الكثافة.

في السنوات الاخيرة أصبح الفيزيائيون مهتمين بشكل متزايد بالمحاكاة الرقمية التي أصبحت قضية استراتيجية من حيث البحث العلمي والممارسة العملية. تتطلب عمليات المحاكاة التعريف الدقيق للنظام والنموذج المادي الصحيح للحسابات أو لتفسير أو التنبؤ بالنتائج التجريبية وبالتالي أصبح من الشائع التحدث عن تجارب العددية التي تحدد مجال الفيزياء المرتبط بكل من المناهج التجريبية والنظرية. تستند تقنيات الحساب الجديدة عموما إلى المحاكاة الكمومية للمبادئ الأولى التي أصبحت اليوم أداة أساسية

مقدمة عامة

لحساب الخصائص البنيوية، الإلكترونية والبصرية للأنظمة الأكثر تعقيدا من خلال تطبيق طرق تستند إلى القوانين الأساسية لميكانيك الكم والإلكتروستاتيكية التي تعتمد على نظرية دالية الكثافة (DFT) ، وأساسها أن الطاقة الكلية لنظام ما تكون دالة للكثافة الإلكترونية ويرجع معظم التقدم المحرز في هذا المجال إلى نجاح التقريبات GGA و LDA في طريقتي الحساب : الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW).

في عملنا هذا، نريد دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركبات CaZrS_3 و SrZrS_3 حيث تناولنا ذلك في ثلاثة فصول:

الفصل الأول: قمنا بدراسة حول عموميات الأنظمة الكهروضوئية.

الفصل الثاني: تطرقنا الى دراسة نظرية دالية الكثافة DFT.

الفصل الثالث: طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل-FP-LAPW" والمدمجة في برنامج Wien2k.

الفصل الرابع: قمنا بتحليل النتائج ومناقشتها ومقارنتها مع نتائج موجودة مسبقا وذلك من أجل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية استخدمنا التقريبين التاليين:

- تقريبات كثافة الموضع (GGA , LDA).
- تقريبات المعدل لبريك جونسون (GGA-mBJ, LDA-mBJ)، من أجل حصول على نتائج جيدة حول الخصائص الإلكترونية وتحسين المانع الطاقي وفي الاخير قمنا بتقديم خلاصة عامة لمختلف هذه النتائج.

الفصل الأول

عموميات على الأنظمة

الكهروضوئية

1.1 مقدمة:

تعد الطاقة الشمسية مصدر رئيسي للطاقة فهي غير محدودة تقريباً يمكن أن تغطي عدة آلاف من مرات استهلاكنا الإجمالي للطاقة، حيث يمثل الإشعاع الشمسي الذي تتلقاه الأرض أكثر من 0.01 ضعف الاستهلاك العالمي. ولذلك فهي طاقة متجددة ووفيرة، يمكن أن تغطي تماماً كل احتياجاتنا من الطاقة في المستقبل أو جزءاً كبيراً منه.

2.1 الطاقة الشمسية:**1.2.1 الشمس:**

الشمس هي النجم المركزي للنظام الشمسي حيث تتكون بالكامل تقريباً من الهيدروجين. قطرها 1391000 كم (100 مرة من الأرض)، كتلتها حوالي 2.1027 طن [1]. تأتي كل طاقة الشمس من التفاعلات الحرارية النووية التي تحدث هناك.

من تحويل 564.106 طن من الهيدروجين إلى 560.106 طن من الهيليوم كل ثانية الفرق (4 مليون طن) يتبدد في شكل طاقة ($E = mc^2$)، وهو ما يمثل إجمالي الطاقة 36.1022 كيلو وات. ان الارض على مسافة

150.106 كيلومترا من الشمس يستقبل طاقة تقارب 1.8.1014 كيلو واط [2].

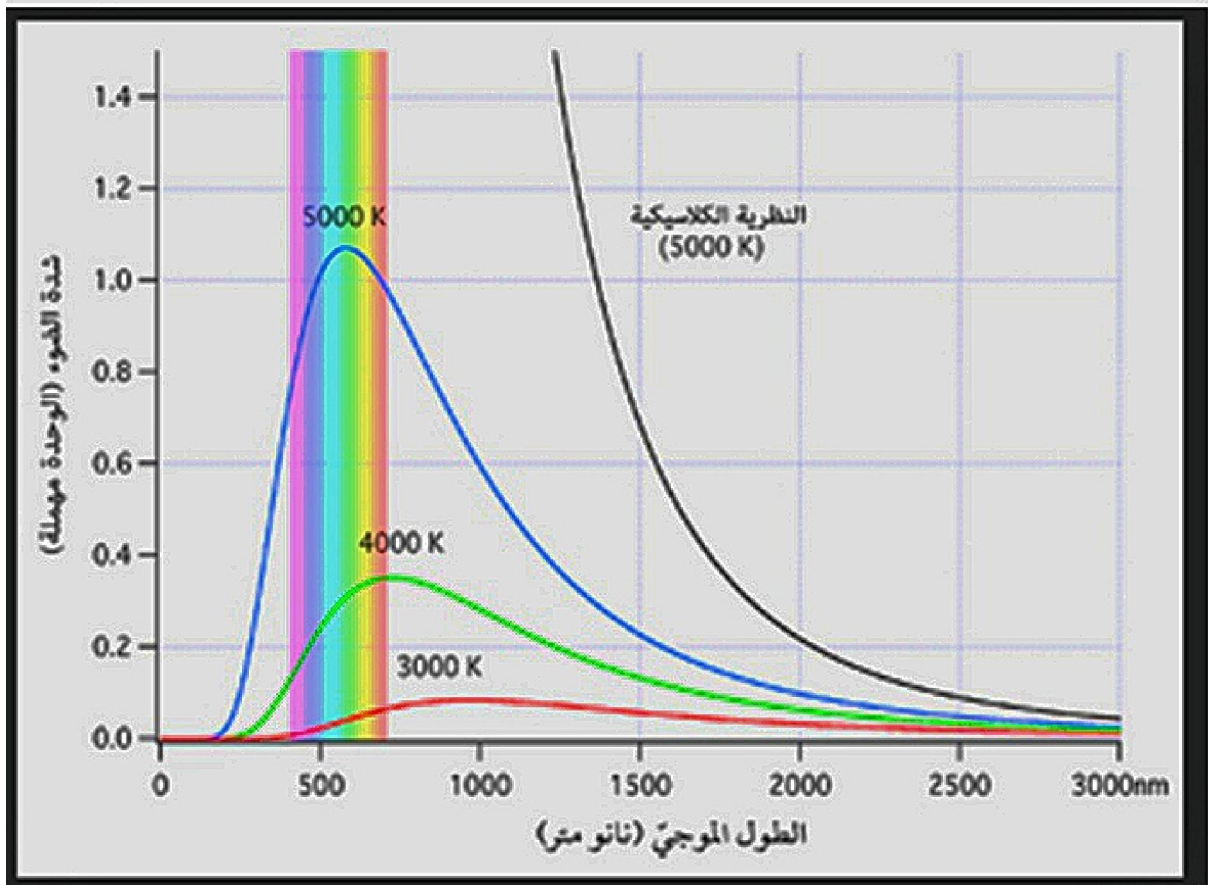
2.2.1 الإشعاع الشمسي:

الإشعاع الشمسي هو الإشعاع الكهرومغناطيسي المنبعث من الشمس، حيث يتوزع ضمن أطوال الموجات $\lambda \in [0.28\mu\text{m}, 4\mu\text{m}]$

حيث يتكون الطيف من ثلاث أنواع رئيسية [3]

- 9% من الأشعة فوق بنفسجية و تنتمي إلى المجال الذي يقل على $0.4\mu\text{m}$.
- 47% من الأشعة المرئية التي تنتمي إلى المجال $[0.4\mu\text{m} \text{ m } 0.8\mu\text{m}]$.
- 44% من الأشعة تحت الحمراء وتنتمي إلى المجال الذي اكبر $0.8\mu\text{m}$.

كما يعد المصدر الرئيسي للطاقة في الغلاف الجوي ونسبته 100% من الطاقة المستغلة بالغلاف الجوي على سطح الأرض.

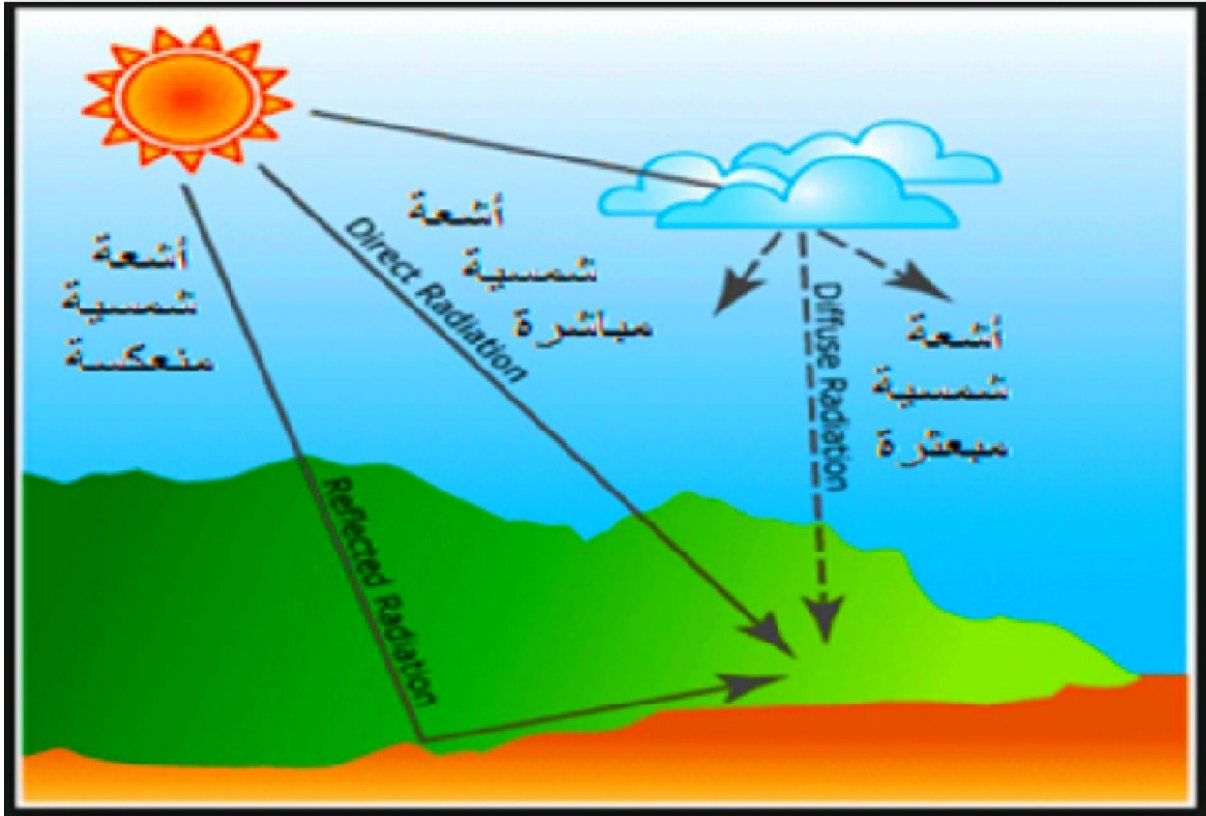


الشكل (I-1): توزيع الطيف الشمسي.

I 3.2. أنواع الإشعاع الشمسي:

يوجد أنواع من الإشعاع الشمسي حيث يكون لها علاقة بتطبيقات الطاقة الشمسية واستعمالاتها [4]

- (أ) **الإشعاع الشمسي المباشر:** هي الأشعة الساقطة مباشرة من الشمس إلى سطح الأرض دون انتشارها في الجو ويمكن قياسه بواسطة جهاز قياس البيرومتر.
- (ب) **الإشعاع الشمسي المنتشر:** ينتج عن انعكاس الإشعاع المباشر بسبب وجود سحب أو ألواح شمسية وغيرها.
- (ت) **الإشعاع المنعكس (الالبيدو):** ينتج من انعكاس الشعاع المباشر أو المتشتت عن سطح الأرض.



الشكل (I-2): أنواع لإشعاع الشمسي الساقط على سطح الأرض.

4.I الطاقات المتجددة:

يتم وضع الطاقات المتجددة كحل مناسب للنضوب من موارد الطاقة الأحفورية، والتي يمكن أن تغطي الطلب العالمي على الطاقة الكهربائية مع الحفاظ على بيئتنا. إنها تأتي من العناصر الطبيعية الشمس، والرياح، والشلالات، والمد والجزر، وحرارة الأرض، ونمو النباتات ... يطلق عليها طاقات "التدفق"، واستغلالها يولد القليل أو لا يولد النفايات والانبعاثات الملوثة. هذه هي طاقات المستقبل [5].

1.4. I الطاقة الشمسية:

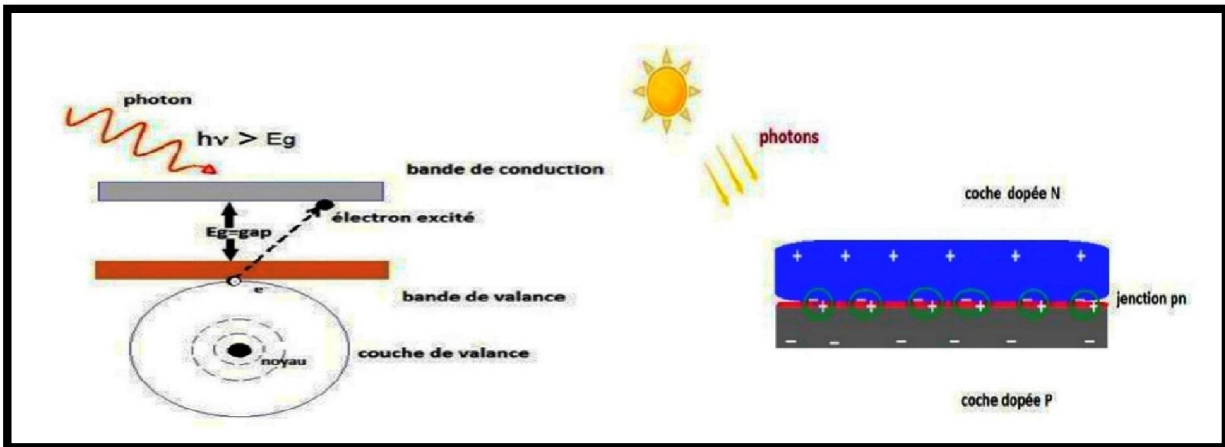
تعتبر الطاقة الشمسية احدى اهم مصادر الطاقة المتجددة وهي الطاقة الناتجة عن تحويل اشعة الشمس الى كهرباء عن طريق استخدام الخلايا الشمسية لتستغل في حياتنا اليومية من بينها تسخين مياه المنازل وفي المكثفات الشمسية التي تستخدم المرايا لتركيز أشعة الشمس وتوليد حرارة شديدة، وتحويل الماء إلى بخار وتوليد الكهرباء بفضل آلات معينة [6].

I. 2.4 الطاقة الشمسية الكهروضوئية:

تعد الطاقة الشمسية الكهروضوئية واحدة من أكثر الطاقات المتجددة استخدامًا. تنتقل إلى الأرض عبر الفضاء على شكل فوتونات وإشعاع كهرومغناطيسي. يتكون من التحويل المباشر للإشعاع الشمسي إلى كهرباء تستخدم المحولات الكهروضوئية أو الخلايا الكهروضوئية في التحويل الكهروضوئي [7].

I. 5. التأثير الكهروضوئي:

يحدث التأثير الكهروضوئي عندما يُمتص فوتون في مادة ما يتكون من أشباه الموصلات p (موجبة) و n (سالبة)، يشار إليها باسم تقاطع pn تحت تأثير هذه المنشطات، يوجد مجال كهربائي في مادة بشكل دائم (حيث يحتوي المغناطيس على مجال مغناطيسي دائم). عندما يتفاعل الفوتون الساقط (حبة الضوء) مع إلكترونات المادة، ويطلق طاقتها ($h\nu$) للإلكترون الذي يجد نفسه متحررًا من نطاق التكافؤ الخاص به وبالتالي يخضع للمجال الكهربائي جوهري. تحت تأثير هذا المجال، يهاجر الإلكترون نحو الوجه العلوي ويفسح المجال له حفرة تهاجر في الاتجاه المعاكس. توضع الأقطاب الكهربائية في الجزء العلوي والسفلي يجعل من الممكن جمع الإلكترونات وجعلها تنفذ الأعمال الكهربائية من أجل ربط الفتحة الموجودة على الوجه الأمامي، وبالتالي خلق تيار كهربائي [8]



الشكل (I-3): إثارة إلكترونات التكافؤ بالفوتونات وتقاطع (PN).

6. I. الخلية الكهروضوئية:

الخلية الكهروضوئية هي العنصر الأساسي الذي يسمح بالتحويل المباشر لـ الطاقة الشمسية (شعاع الضوء)، إلى الطاقة الكهربائية. ويستند هذا النمط من التحويل على مبدأ معروف وهو التأثير الكهروضوئي. ولانتقال من التأثير الكهروضوئي إلى التطبيق العملي، من الضروري العثور على مواد أشباه الموصلات التي تعمل على تحسين المرحتين الأساسيتين من هذا المبدأ، أي امتصاص الضوء الساقط وتجميع الإلكترونات في تصفح الخلايا الكهروضوئية مصنوعة من مواد شبه موصلة قادرة على توصيل أو نقل الكهرباء.

أكثر من 90% من الخلايا الشمسية المصنعة اليوم مصنوعة من السيليكون البلوري، وهو أشباه الموصلات. جانب واحد من الخلية n-doped (مثل الفوسفور). الآخر هو مخدر p (مثل البورون). توضع الأقطاب الكهربائية المعدنية على كلا الجانبين لتجميع الإلكترونات وعمل دائرة كهربائية. يتم التعامل مع الوجه العلوي للخلية بهذه الطريقة حيث يتم تحسين كمية الضوء التي تدخل الخلية عن طريق المعالجة السطحية، من أجل تطبيق طبقة مضادة للانعكاس، وطبقة أخرى من الزجاج لإغلاق وحماية الخلية. أخيراً، الوجه العلوي والسفلي مجهزة بأقطاب كهربائية لتجميع الإلكترونات [9].

7. I. نبذة تاريخية على الخلايا الكهروضوئية :

يعود اكتشاف الخلية الكهروضوئية إلى القرن الماضي الميلادي عندما قام العالم بيكريل في عام 1839م بدراسة تأثير الضوء على بعض المعادن والمحاليل وخصائص التيار الكهربائي الناتج عنها. كما أدخل العالمان (Adams-Smithe) مفهوم الناقلية الكهربائية الضوئية لأول مرة عام 1877م وتم تركيب أول خلية شمسية من مادة السيلينيوم من قبل العالم فريتز عام 1883م حيث توقع أن تساهم في إنتاج الكهرباء مستقبلاً، وقد سجل عام 1941م تصنيع أول خلية شمسية سيلكونية بكفاءة لا تتجاوز 1% ثم لحق ذلك في عام 1954م إنجازات مختبرات بل الأمريكية (Bell lab) حيث قام ثلاث باحثين (pearson),(chapin),(prince) بتطوير خلية كهر وضوئية بكفاءة بلغت 6%. استخدمت آنذاك في التطبيقات الفضائية وفي عام (1983) تم في استراليا اختراع أول سيارة تعمل بالطاقة الشمسية تسافر مسافة (4000) كيلومتر [10] [11].

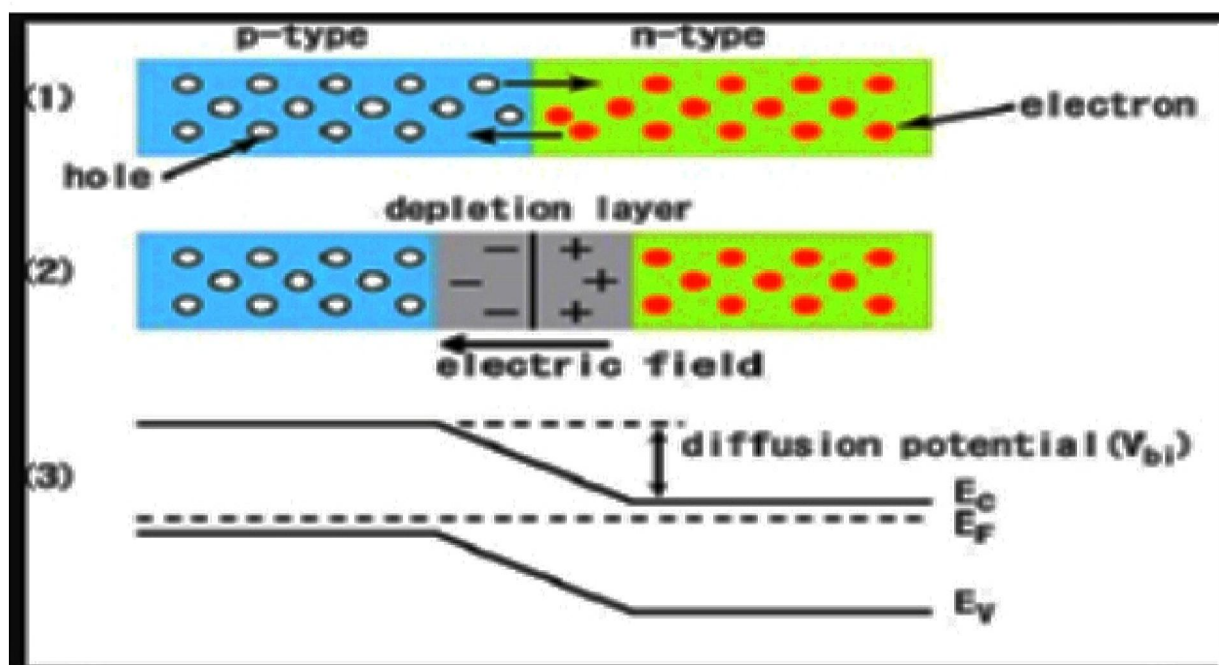
8. I مبدأ عمل الخلية الكهروضوئية:

الخلية الضوئية هي جهاز يحول الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية يعتمد هذا التحويل على ثلاث

آليات:

- امتصاص الفوتونات (التي تكون طاقتها أكبر من طاقة الفجوة) بواسطة المادة التي تشكل الجهاز.
- تحويل طاقة الفوتون إلى طاقة كهربائية والتي تتوافق مع إنشاء أزواج (الإلكترون / ثقب) في مادة أشباه الموصلات.
- جمع الجزيئات المتولدة في الجهاز.

لذلك يجب أن يكون للمادة المكونة للخلايا الضوئية مستويات للطاقة وأن تكون موصلة بما فيه الكفاية للسماح بتدفق التيار وبالتالي من أجل جمع الجزيئات المتولدة، من الضروري وجود مجال كهربائي لفصل أزواج (الإلكترون / ثقب) التي تم إنشاؤها لهذا الغرض [12].



الشكل (4-I) : مبدأ عمل الخلية الكهروضوئية.

9.I . تقنيات الخلايا الكهروضوئية:

هناك أنواع مختلفة من الخلايا الكهروضوئية، موزعة بناءً على تقنياتها التصنيع، بشكل عام، تعتمد أكثر التقنيات شيوعاً على السيليكون، على وجه الخصوص، يتم استخدام مواد أخرى أيضاً، مثل المواد العضوية. فيما يلي الأنواع الأكثر شيوعاً للخلايا الكهروضوئية:

1.9. I . الجيل الأول (القطاع القائم على السيليسيوم) :

يعد السيليسيوم حالياً المادة الأكثر استخداماً لتصنيع الخلايا الكهروضوئية، ويستخدم نوعان من السيليسيوم في هذا القطاع

(أ) السيليسيوم أحادي البلورية:

يمثل السيليسيوم أحادي البلورية 80% من سوق السيليسيوم بإنتاجية جيدة تبلغ 26.7% [13]. تتكون الخلية الكهروضوئية أحادية البلورة من بلورة واحدة مقسمة إلى طبقتين.

(ب) سيليسيوم متعدد البلورات (متعدد البلورات):

هذه المادة مصنوعة في المقام الأول من مصادر المواد الأقل تكريراً عن طريق عمليات التصلب. يكون المنتج النهائي على شكل سبيكة متعددة البلورات يتم قطعها باستخدام منشار سلكي 21.9% [14] كفاءة الخلية، تعد الخلايا الكهروضوئية متعددة البلورات أقل قليلاً من الخلايا أحادية البلورية، مما يبرر انخفاض تكلفتها. يعد إنتاج الخلايا من السيليسيوم مكلفاً لأنه يتطلب جودة مواد ممتازة وكميات كبيرة، باستخدام أساليب تكنولوجية جديدة من أجل تقليل تكلفة الإنتاج مع زيادة كفاءة التحويل. في السنوات الأخيرة، جذبت صناعة الأغشية الرقيقة اهتماماً كبيراً.

2.9. I . الجيل الثاني (صناعة الأغشية الرقيقة):

في مجال الأغشية الرقيقة، هناك أربع قنوات رئيسية:

(أ) السيليسيوم غير المتبلور:

لا تحتوي الخلايا غير المتبلورة القائمة على السيليسيوم على بنية بلورية. يتمثل العيب الرئيسي لأغشية السيليسيوم الرقيقة غير المتبلورة في التدهور الكبير في كفاءة التحويل عند تعرضها للأشعة

الشمس (بحوالي 15-35%) ، ويمكن تحسين الثبات باستخدام أغشية أرق. ومن خلال القيام بذلك سيتم تقليل امتصاص الضوء وكذلك كفاءة تحويل الخلايا.

تكلفة التصنيع والإنتاجية أقل قليلاً مقارنة بالأنواع الأخرى المذكورة أعلاه 10.2% [15]. يتم استخدامها بشكل عام في الأجهزة المحمولة والآلات الحاسبة وما إلى ذلك.

(ب) العملية القائمة على الكاديوم:

تستخدم مركبات أشباه الموصلات القائمة على الكاديوم مثل: CdTe و CdS و CdSe للحصول على الخلايا الشمسية. تُظهر خلايا تيلورايد الكاديوم كفاءة تحويل عالية إلى حد ما تبلغ حوالي 21% [16] ، وهو ما يفسر على الأرجح نجاحها الحالي. يستخدم الكاديوم تيلورايد كأشبه موصلات مخدرة P ، ويوفر استخدام الأخير العديد من المزايا للخلايا ؛ يكفي فقط 1 إلى 8 ميكرومتر من CdTe لامتصاص كمية كبيرة من الضوء. وقد واجه هذا القطاع صعوبات أهمها: وجود مادة الكاديوم وهي مادة سامة للإنسان والبيئة.

(ج) العملية القائمة على زرنيخ الغاليوم:

GaAs هي واحدة من ما يسمى بمواد الشبه موصلة ، ولها فجوة نطاق مثالية تبلغ 1.42 فولت مما يجعل GaAs من بين المواد الأكثر شيوعاً المستخدمة في التطبيقات الكهروضوئية. اليوم كفاءة خلايا GaAs تصل نسبة الوصلة الواحدة إلى 28.8% [17]. هذه القيمة تمنحها خصوصية كونها محفوظة تطبيقات الفضاء.

(د) العملية القائمة على الكالكوبايرايت:

تعتبر صناعة الكالكوبايرايت هي السوق المستقبلية والأكثر واعدة لتصنيع الوحدات الكهروضوئية. المواد الرئيسية لهذا القطاع كمتصات هي: $CuInSe_2$ ، $CuInS_2$ ، $CuGaSe_2$ مع طاقات فجوات ذات صلة eV 1.04 ، 1.5 ، 1.7. يبدو أن $CuInSe_2$ هي أكثر المواد الواعدة بكفاءة تبلغ 19.5% [18]. ومع ذلك ، فإن فجوة النطاق الضعيفة التي تكون بعيدة قليلاً عن الجزء الأكثر كثافة من الطيف الشمسي تحد من كفاءة الخلية الشمسية ولزيادة هذه القيمة ، يتم استبدال الغاليوم بالإنديوم عن طريق تكوين مركب $Cu(In, Ga)Se_2$ الذي أصبحت المادة الأكثر استخداماً في هذا القطاع بعائد 21.7% [19].

I. 3.9. الجيل الثالث:

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

(أ) خلايا صبغة Gratzel:

تم تطوير ما يسمى بخلايا الصبغ في عام 1991 بواسطة الكيميائي السويسري مايكل جرانزل [20] ، الذي كان لديه فكرة صنع جهاز مستوحى من عملية التمثيل الضوئي للنباتات. مبدأ تشغيل هذه الخلايا هو التقاط الفوتونات باستخدام محسّسات متصلة بجسيمات نانوية شبه موصلة بقطب كهربائي واحد ، وكلها مغمورة في إلكتروليت ومغلفة بواسطة قطب كهربائي ثان.

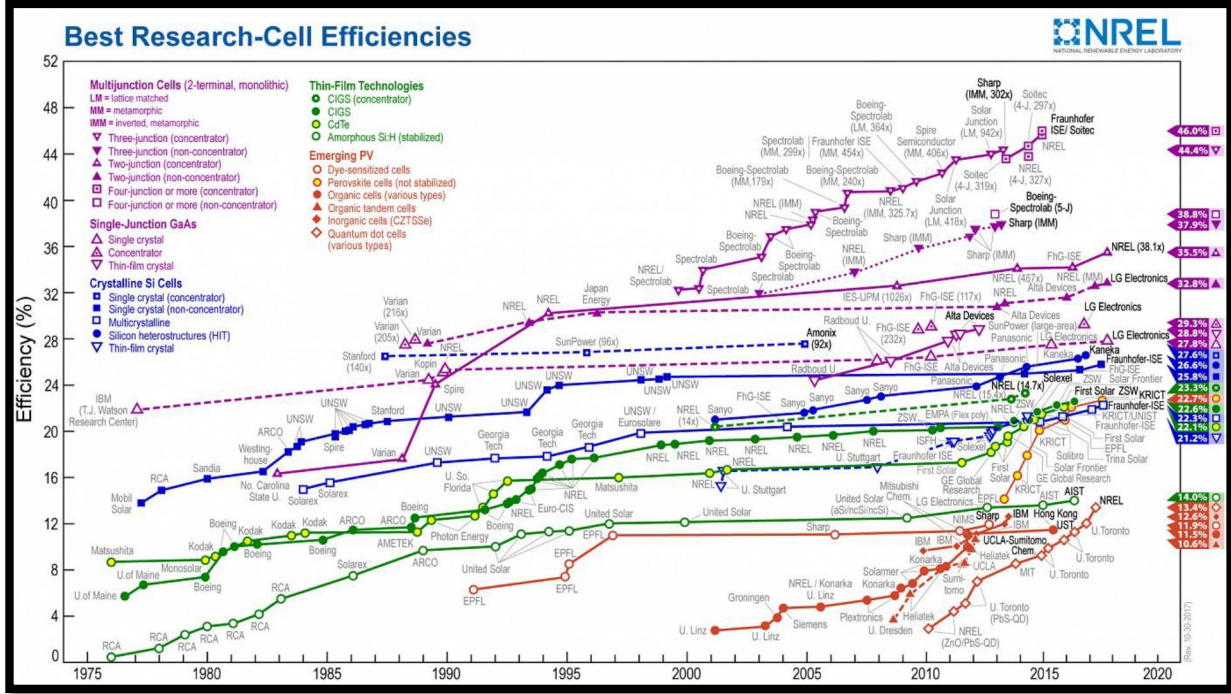
(ب) الخلايا العضوية:

الخلايا العضوية، أي الخلايا البلاستيكية، هي خلايا ضوئية ظهرت في التسعينيات. تهدف إلى خفض تكلفة إنتاج الكهرباء [21]. يوجد نوعان رئيسيان من الخلايا الكهروضوئية؛ الجزيئات العضوية والبوليمرات. الحماس الاستثنائي الذي تولده هذه الخلايا تنبع من التطبيقات المحتملة للتعبئة والتغليف والطلاءات الذكية الأخرى.

(ج) خلايا البيروفسكايت:

البيروفسكايت الهجين عبارة عن مواد جديدة تتكون من جزء عضوي وآخر غير عضوي. لقد دخلنا رسميًا عالم الخلايا الكهروضوئية في عام 2012 بعائد 12 %، ثم نما العائد بسرعة ليصل إلى 20 % في عام 2015 [22]. تعد هذه المواد الجديدة بمستقبل مشرق في العديد من التطبيقات المتعلقة بحياتنا اليومية. يوضح الشكل (I-5) تطور المردودية القياسية للقطاعات الكهروضوئية الرئيسية الحالية. توجد خلايا سيليسيوم أحادية البلورية ومتعددة الكريستالات وخلايا سيليسيوم غير متبلورة وخلايا رقيقة مثل النحاس والإندسيوم وثنائي سيلينيد الجاليوم (CIGS) وخلايا تعتمد على تيلورايد الكادميوم (CdTe) ، وكذلك خلايا

تعتمد على مركبات تسمى GaAs وهو من النوع الذي ينتمي إلى فئة الخلايا أحادية الوصلة. إلى جانب السيليسيوم والأغشية الرقيقة، هناك قطاعات أخرى أقل تطورًا وأكثر ظهورًا، مثل خلايا البيروفسكايت والخلايا الكهروضوئية العضوية وغير العضوية (CZTS). تعد قطاعات Si و CIGS و CdTe هي الأكثر استخدامًا حاليًا.



الشكل (5-1): تسجيل المردودية الكهروضوئية (المصدر NREL ،) www.nrel.gov

10.1. مزايا وعيوب الطاقة الكهروضوئية :

تتمتع الطاقة الكهروضوئية بمزايا هائلة مثل:

- خالية من هذا المورد وضخامة إمكاناته المنتشرة في جميع أنحاء العالم ، النظافة أثناء الاستخدام ،
- موثوقة عالية
- صيانة منخفضة
- مرونة كبيرة في الإنتاج (تتراوح من ملي واط إلى ميغاواط) ،
- الاستخدام المستقل واللامركزي [23].

وعلى الرغم من هذه المزايا المثيرة للاهتمام ، هناك أيضًا عيوب مثل:

- مصدر منتشر للإشعاع الشمسي يتطلب أسطح كبيرة .
- تكنولوجيا باهظة الثمن .
- عامل تحميل منخفض .
- صعوبة التخزين .
- صعوبة إعادة تدوير مكونات النظام .
- ارتفاع الاستثمار يعتمد على القرارات السياسية [23] .

11.I. أشباه الموصلات :

أشباه الموصلات هي مادة صلبة ينتقل فيها التيار الكهربائي بصعوبة لها الخصائص الكهربائية للعازل ولكن احتمال أن يساهم الإلكترون في تيار كهربائي ، على الرغم من صغره ، يكون كبيرًا بدرجة كافية. بمعنى آخر ، الموصلية الكهربائية

لأشباه الموصلات هي وسيطة بين تلك الخاصة بالمعادن وتلك الخاصة بالعوازل [24] .

وتصنف أشباه الموصلات إلى بسيطة ومركبة:

أ) **البسيطة:** هي عبارة عن شبه موصل يتكون من عنصر ذري واحد مثل أشباه الموصلات التي

تنتمي إلى العمود الرابع من الجدول الدوري مثل السيليكون .

ب) **المركبة:** هي عبارة عن أشباه موصلات تتكون من نوعين مختلفين على الأقل من الذرات.مثل

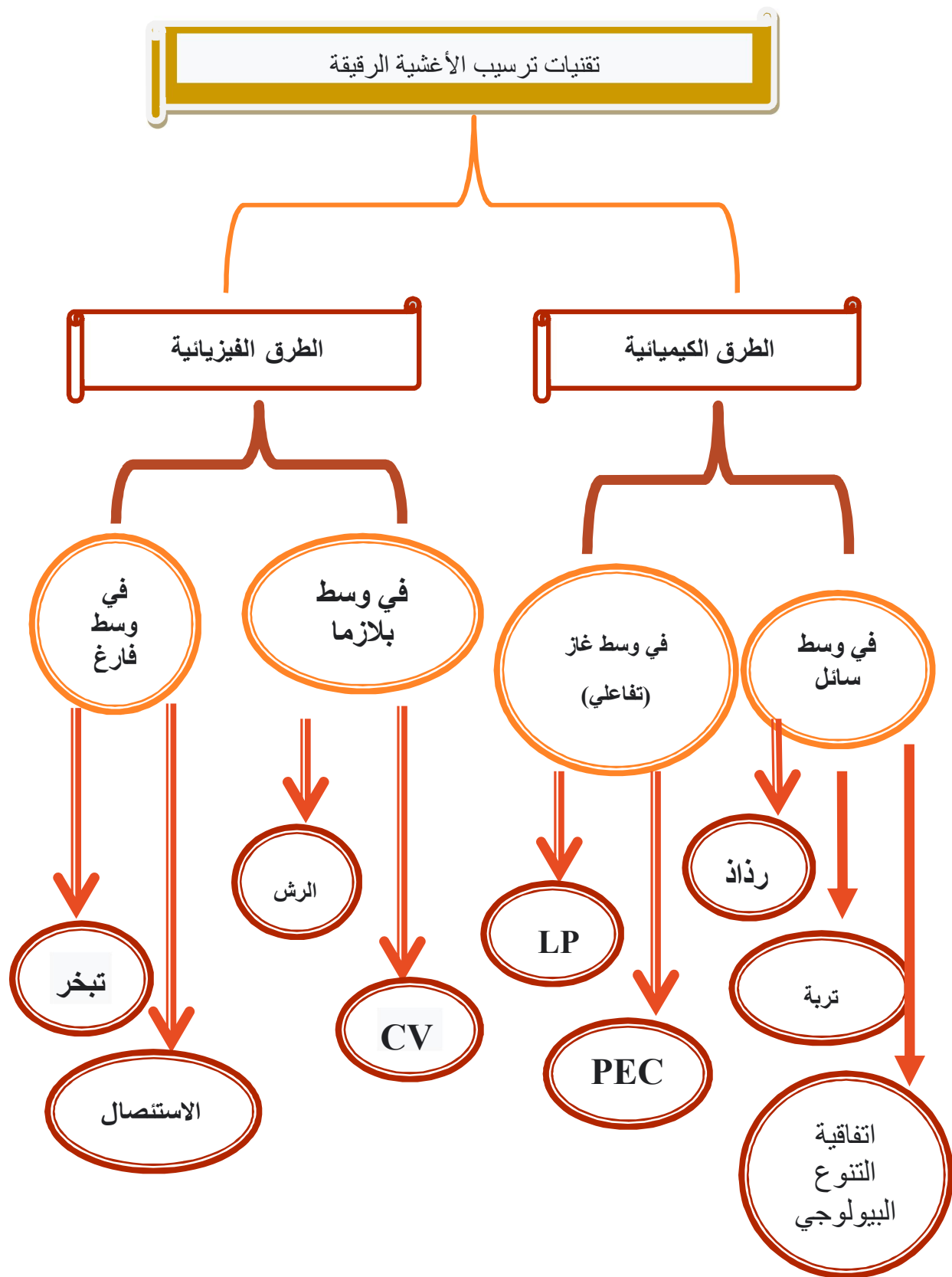
مركبات البيروفسكايت "perovskites"

11.I. الطرق المختلفة لترسب الأغشية الرقيقة :

لترسب الأغشية الرقيقة هناك طريقتان رئيسيتان : الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية. يتم الإيداع

على ثلاث مراحل ؛ الأول هو إنتاج أنواع أيونية أو جزيئية أو ذرية. الخطوة الثانية هي نقل هذه الأنواع

إلى الركيزة والخطوة الثالثة هي تكثيف هذه الأنواع على نفس الركيزة من أجل تشكل وديعة صلبة.



المخطط (6.I) يمثل طرق التصنيف لطبقات الأغشية الرقيقة [25].

12.I. الرش الكاثودي :

تم الإهتمام بهذه التقنية من قبل Grove في عام 1852 ، وتتألف من قصف سطح الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيبها (الكاثود) بالأيونات غير التفاعلية (عمومًا أيونات Ar + الأرجون). يرجع تأثير الرش بشكل أساسي إلى انتقال الطاقة من الأيونات الساقطة إلى الذرات الموجودة على سطح المادة المقذوفة. سيحدث تجريد ذرات السطح عندما تتجاوز الطاقة المنقولة فعليًا طاقة ترابط الذرات. تتكثف الذرات الممزقة على ركيزة (أنود) يتم تسخينها إلى درجة حرارة عالية لتشكيل الطبقة. يتم إنتاج هذه الأيونات في البلازما عن طريق تطبيق تفريغ كهربائي (مستمر أو تردد لاسلكي (r.f)) تحت ضغط منخفض (0.02-0.2 torr). تتيح هذه التقنية إمكانية ترسيب جميع المواد تقريبًا (أشباه الموصلات والعوازل) ، للحصول على طبقات رفيعة من التركيب مماثلة لتلك الموجودة في الهدف وتوفر إمكانية تحضير الرواسب ذات الأسطح الكبيرة. كان Ito et Kanazawa [26] أول الباحثين الذين أعدوا أغشية رقيقة من CZTS بهذه الطريقة. لقد حصلوا على طاقة فجوة من CZTS تساوي 1.45 فولت. في وقت لاحق ، ذكر Katagiri وآخرون [27] أيضًا أن نضع أغشية رقيقة من CZTS في ماء منزوع الأيونات قبل ترسيب CdS يحسن كفاءة الخلايا الشمسية إلى 6.77% في عام 2016 ، أعد Yu-Pin Lin et al [28] خلية شمسية من بنية SLG / Mo الشمسية إلى 5.2% تحت إضاءة AM1.5. قام K. Sun وآخرون [29] بتصنيع خلية قائمة على KS-CZTS بطبقة عازلة ثلاثية Zn_{1-x}Cd_xS. لقد حصلوا على كفاءة 9.2% وخصائص التيار - الجهد (Voc: I (V), Jsc, ff, 747.8 mV ، 19.5 mA ، 63.2% على التوالي).

13.I. مركبات البيروفسكايت :

مواد البيروفسكايت جذبت اهتماما كبيرا من طرف الباحثين نظرا لإمكاناتها المتنوعة و العظيمة في تطوير "للطاقة الشمسية" مع قوة تحويل الكفاءة و الارتفاع "من 3.6 إلى" حوالي "24% ، " منذ " ، التطبيق الأول" في 2009 بواسطة Kojima et al [30] . هذه الاهتمامات قد تكون محفزة للبحث عن مواد جديدة ورائدة " الخصائص "مثل مركبات البيروفسكايت (XZrSr₃ (X=Ca ,Sr) .

1) المركب CaZrS₃ :

حظيت مواد " Chalcogenide perovskite " باهتمام واسع في مجال الكهروحرارية (TEs) بسبب معامل سيبيك الكبير المتأصل والتوصيل الحراري المنخفض للغاية. هنا ، نوضح أن المركب CaZrS₃ بيروفسكايت لتقويم العظام هو مادة الكهروحرارية TE واعدة باستخدام حسابات المبادئ الأولى جنبًا إلى جنب مع نظرية النقل شبه الكلاسيكية Boltzmann. تمت ملاحظة الخاصية متباينة الخواص بوضوح على

الخصائص الإلكترونية وأداء TE لـ CaZrS_3 على طول اتجاهات a و b و c. يُظهر CaZrS_3 التقويمي ثباتًا حراريًا ممتازًا ، مما يؤدي إلى أداء متفوق للموصلات الكهربية والحرارية في وقت واحد ؛ وبالتالي فهي تمتلك عامل طاقة متميز وموصلية حرارية منخفضة للغاية وتنتج قيم ZT رائعة من 4.06-n و p-2.62. توفر هذه الدراسة دليلاً إرشادياً للمنشطات الكيميائية وتوفر مصدر إلهام لتعزيز التحقيقات التجريبية ذات الصلة. [31]

(2) المركب SrZrS_3 :

يتبلور SrZrS_3 في تعديلين للهيكلي ؛ مراحل α و ، كلاهما في النظام البلوري لتقويم العظام مع مجموعة الفضاء Pnma. تحتوي $\alpha\text{-SrZrS}_3$ على خمسة مواقع شبكية مستقلة ؛ موقع واحد Sr ، واحد Zr ، وثلاثة مواقع S ، بينما في المرحلة ، توجد أربعة مواقع فقط (موقع واحد Sr ، واحد Zr ، وموقعان S) يتكون هيكل $\alpha\text{-SrZrS}_3$ من سلاسل مزدوجة أحادية البعد من ZrS_6 ثماني الأوجه على طول المحور b ، مع ذرات Sr في تنسيق تسعة أضعاف مع ذرات S ، مما يشكل موشورات ثلاثية الرؤوس مترابطة عبر وجوه مثلثة مشتركة. [32]

الخاتمة:

في هذا الفصل تطرقنا إلى تعريف الطاقة الشمسية الكهروضوئية التي تعتمد على إستغلال الطاقة الشمسية ، وهي من التقنيات التي تستطيع المساهمة بشكل بارز في حل بعض مشاكل العالم إلحاحا اليوم أيضا قدمنا نبذة تاريخية عن الخلية الكهروضوئية ومبدأ تشغيلها ، وكذلك أنواع الخلايا المختلفة للطاقة الشمسية. أيضا تطرقنا إلى الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة. لننهي هذا الجزء ب نظرة عامة عن مركبات البيروفسكايت (XZrSr_3 (X=Ca ,Sr) .

قائمة المراجع

- [1]. C, Fröhlich. 1978: World radiometric reference. World Meteorological Organization, Commission for instruments and methods of observation, report WMO 490, p 108-112
- [2]. C, Fröhlich. 1978: World radiometric reference. World Meteorological Organization, Commission for instruments and methods of observation, report WMO 490, p 108-112
- [3] Touilla Nacre Eddine et Ghenbazi Slimane « Modélisation et Simulation d'un Système Photovoltaïque » - Mémoire de MASTER -Université Echahid Hama Lakhder d'El-Oued .2015
- [4] IDIR Zahir - ADRAR Amazigh - « Etude et simulation du comportement d'un générateur photovoltaïque en présence de problème de désadaptation »- Mémoire de MASTER -Université A.MIRA-BEJAIA Année universitaire 2015 .2016
- [5] Soltane Belakehal, « Conception & Commande des Machines à Aimants Permanents Dédiées aux Energies Renouvelables », thèse doctorat, université de Constantine
- [6] Intelligent énergie Europe .énergie bits.com
- [7] Salaheddine Bensalem, « Effets de la température sur les paramètres et caractéristiques des cellules solaire », université Farhat Abbas- Setif, mémoire de magister, 2011
- [8] . Othmane Benseddik, Fathi Djaloud, « Etude et optimisation du fonctionnement d'un

[9] هجري – العدد 1412 د – أحمد العاني – الخلايا الكهروضوئية - العلوم و التقنية – ربيع الآخر [9] - الرابع و الثلاثون -

[10] Radhia DOUMANE- « Modélisation du vieillissement d'un module photovoltaïque » Mémoire

de Magister - Université M'hamed BOUGARA, Boumerdes Faculté des Sciences de

l'Ingénieur2010/2011.

[11] - AMARA Karima- » Contribution à l'étude de conception d'une centrale photovoltaïque

de puissance (1MW)interconnectée au réseau de distribution électrique moyenne tension « -

Mémoire de MASTER - Université MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU- .2014/2015

[12] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D.

Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Nature Energy, 2, 17032 (2017).

[13] J. Benick, A. Richter, R. Muller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F.

Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett, S. W. Glunz. IEEE Journal of photovoltaics, 7, 1171-1175 (2017).

[14] T. Matsui, H. Sai, T. Suezaki, M. Matsumoto, K. Saito, I. Yoshida, M. Kondo, Proc, 28th

European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2213-2217 (2013).

[15] First Solar Press Release, First solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record, (2014).

[16] M. A Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency

tables (version 41), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21, 1–11 (2013).

[17] D. Lincot, Decouverte N° 344-345, (2007).

[18] T. Kato, A. Handa, T. Yagioka, T. Matsuura, K. Yamamoto, S. Higashi, J-L. Wu, K. F.

- Tai, H. Hiroi, T. Yoshiyama, T. Sakai, H. Sugimoto, 44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC, 25-30 (2017).
- [19] B. O'regan, M.Grätzel, Nature, 353, 737(1991).
- [20] www. Grenoble-isere.com, (2010).
- [21] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, C. K. Young, R. Seungchan, S. Jangwon, S. Sang, Science, 348 (6240), 1234-1237, (2015).
- [22] Abdelkader Mekemeche, « Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n, Étude de quelques cas particuliers de cellules innovantes », Thèse de Doctorat, L'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017
- [23] .A. Labouret, J. P. Braun, P. Cumunel, B. Faraggi. Cellules solaires: les bases de l'énergie
- [24] . Wikipedia
- [25] A. R. Elshabini-Riad and F. D. Barlow, Thin Film Technology Handbook, III series McGraw-Hill, 640 (1998).
- [26] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota. Solar Energy Materials and Solar Cells, 49, 407–414 (1997).
- [27] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, Applied Physics Express, 1, 041201 (2008).
- [28] Y-P. Lin, Y-F. Chi, T-E. Hsieh, Y-C. Chen, K-P. Huang, Journal of Alloys and Compounds, 654, 498-508 (2016).
- [29] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J. A. Stride, M. Green, and X.

Hao, Advanced

Energy Materials, 6, 1600046 (2016)

[30].Kojima,A.;Teshima,K.;Shirai,Y.;Miyasaka,T.Organometal Halide Perovskites as Visible–Light Sensitizers for Photovoltaic Cells.J.Am.Chem.Soc.2009,131,[6050–6051](#)

[31] .Song, X., Shai, X., Deng, S., Wang, J., Li, J., Ma, X., ... & Zeng, C. (2022). Anisotropic Chalcogenide Perovskite CaZrS₃: A Promising Thermoelectric

Material. The Journal of Physical Chemistry C, 126(28), 11751-11760.

[32]Lee,C.S.;Kleinke,K.M.;Kleinke,H.Synthesis,structure, and electronic and physical properties of the two

SrZrS modifications.Solid State Sci 2005,7,[1049–1054](#)

[33]. Comparotto, C., Strom, P., Donzel-Gargand, O., Kubart, T., & Scragg, J. J. (2022). Synthesis of BaZrS₃ perovskite thin films at a moderate temperature on conductive substrates. ACS Applied Energy Materials, 5(5), [6335-6343](#)

الفصل الثاني
نظرية دالية الكثافة
DFT

II. 1. مقدمة:

لمعرفة مختلف الخصائص الفيزيائي المتعلقة بالبنية الإلكترونية للمادة، الذرات الجزيئات والمواد الصلبة في فيزياء المواد المكثفة علينا دراسة النظام المتعلق بسلوك الإلكترونات حيث تتفاعل كهربائياً مع الأيونات و في ما بينها (تفاعل نواة-نواة، إلكترون-نواة، إلكترون-إلكترون). ولهذا تكون معادلة شرودينغر (Schrödinger) صعبة الحل حسابياً، لذلك تستخدم نظرية دالية الكثافة (DFT(DensityFunctionalTheory) كوسيلة رياضية من أجل حل معادلات ميكانيك الكم الأساسية.

II. 2. معادلة شرود ينغر للبلورة :

معادلة شرود نغر تعتبر نقطة بداية لدراسة الخصائص الإلكترونية في فيزياء الكم للنظام الكونتي للبلورات حيث تصف الجسيمات المتفاعلة في الحالة المستقرة للجسيمات بمعادلة شرود ينغر [1]:

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

وفي حالة السكون تكون معادلة شرود ينغر مستقلة عن الزمن:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (2 - II)$$

حيث ψ هي الدالة الموجية للبلورة ، E طاقة الحالة الأساسية للبلورة و \mathbf{h} الهاملتونيان الذي يمثل جميع التفاعلات بين الجسيمات المكونة للبلورة [2] حيث يكتب في غياب الحقل الخارجي علي الشكل :

$$H = V_{ee} + V_{nm} + V_{ne} + T_n + T_e \quad (3 - II)$$

1- الطاقة الحركية للإلكترونات:

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (4 - II)$$

حيث m_e كتلة الإلكترونات

2- الطاقة الحركية للأنوية:

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (5 - II)$$

حيث M_n كتلة الأنوية

3- طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6 - II)$$

\vec{r}_{ij} المسافة بين الإلكترونين i, j

4- طاقة تفاعل إلكترون-نواة:

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (7 - II)$$

$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$ المسافة بين النواة α و الإلكترون i

5- طاقة تفاعل نواة-نواة :

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (8 - II)$$

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ المسافة بين النواتين α, β

يمكن كتابة هاملتون على النحو التالي:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (9 - II)$$

$$+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

تتكون المواد الصلبة من عدد كبير من الإلكترونات والأيونات المتفاعلة؛ وبالتالي فإن حل معادلة شرودينغر يصبح مستحيل وغير واضح؛ لأنها تحتوي على $3(Z + 1)N_\alpha$ متغير حيث N يمثل عدد الذرات.

II. 3. تقريب بورن-أوبنهايمر:

من أجل تقليل من تعقيد معادلة شرود نغر تم تقديم حل تقريبي في عام 1927 من طرف ماكس بورن و روبرت أوبنهايمر لتبسيط معادلة شرود نغر، استنادا الى حقيقة ان النوى اقل بكثير من الالكترونات يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة إلكترونات وكتلة الأنوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [3]، وبذلك تصبح الطاقة الحركية للأنوية معدومة ($T_n = 0$) وطاقة تفاعل نواة

$$V_{nn} = \text{cte} \text{ نواة ثابتة}$$

أي يصبح الهاميلتونيان الكلي للجملة المؤلفة من هاميلتونيان إلكتروني وهاميلتونيان نووي على الشكل:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (10. II)$$

H_e يمثل هاميلتونيان الإلكترونات.

إذن تصبح معادلة شرودينغر لإلكترونات هي :

$$H_e \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (11. II)$$

لا يمكن حل المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى بتقريب هارترى.

II.4. تقريب هارترى :

في سنة 1928 تمكن العالم الإنكليزي هارترى من وضع أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الإلكترونات [4]، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى :

$$H = \sum_i H_i \quad (12. II)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوال الحالة لك للإلكترونات على الشكل :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (13. II)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموعة الطاقة الموافقة لكل حالة إلكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (14. II)$$

ومنه معادلة شرودينغر تصبح:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (15. II)$$

1- الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية k:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (16. II)$$

R_k يمثل موضع الأنوية.

2- الكمون الفعال لهترى:

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (17. II)$$

II. 5. تقريب هاملتونيان-فوك :

في عام 1930 اظهر فوك أن حلول هاملتونيان تتعارض مع مبدأ إستبعاد باولي [5]، لانعدام التماثل فيما يتعلق بتبادل أي الكترونين لان أي الكترونين لهما نفس الكم لا يستطيعان احتلال نفس الحالة الكمية وكذلك عدم تمييز الالكترونات وهذا ما دفع هار تري وفوك بتعميم هذا المفهوم باعتبار ان مبدأ باولي محترم وتكتب الدالة الموجة محدد سلتر [6] التي كتبها على النحو التالي :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (18. II)$$

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

ولصعوبة تحديد الكمون داخل البلورة التي صادفت وجود عدد كبير من الالكترونات في النظام المدروس خاصة حساب بنية عصابات الطاقة وجدت طريقة حديثة وهي نظرية دالية الكثافة (DFT)

II. 6. نظرية دالية الكثافة (DFT) :

تعتبر نظرية دالة الكثافة (Density Functional Theory) DFT احد أهم الطرق المستعملة في فيزياء والكيمياء النظريين وبواسطتها نستطيع أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات (الطاقة الكلية E، الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ للمدارات والمعاملات الفيزيائية والضوئية للمادة) وهي واحدة من اكثر الطرق استخداما في العمليا الحاسوبية الكمومية بسبب امكانية تطبيقها على انظمة متنوعة وبتكلفة وسرعة عالية. وتعود أصولها الى النموذج الذي طوره العالمين توماس _ فارمي [7,8] في أواخر العشرينات تم استخدام الكثافة الالكترونية كمتغير أساسي لوصف خصائص البنية الالكترونية لنظام المادة لكنه لم يبرهن إلا من خلال نظرية هون هنبارغ و كوهن والتي استعملت في كتابة كل المؤثرات (شكل الكمون دالة الموجة لتحديد الطاقة الكلية E وعنصر الكثافة الالكترونية $\rho(r)$).

كما تعد الدراسة على المستوى الذري للخصائص البنيوية المرنة الالكترونية والمغناطيسية لبلورة دوريه واحده من الموضوعات التقليدية لفيزياء الحالة الصلبة [9]. 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 مشكلة أحادية الجسيم أوثنائية , واقترح العديد من النماذج النظرية لتفسير القياسات التجريبية أو التنبؤ بآثار أو تشكيل مواد جديدة

II. 1.6. نظرية توماس-فارمي :

باعتبار الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز المتجانس وتشكل هذه الفكرة نظرية توماس-فارمي [11,10]، بتقسيم منطقة برليون نجد في آخر تقسيم تعتبر كثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة، تعطى طاقة النظام الكلية E:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad (19. II)$$

تعطى كثافة غاز المتجانس على الشكل :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (20. II)$$

حيث E_f طاقة فارمي.

ومنه تكتب طاقة فارمي على الشكل التالي:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (21. II)$$

والطاقة الحركية لغاز المتجانس هي :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (22. II)$$

بتعويض المعادلة (21. I) في (22. I) نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{5/3} \quad (23. II)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فارمي هي :

$$T_{TF}(\rho) = \int T dr = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} \quad (24. II)$$

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

$$E_{TF}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (25. II)$$

وقد أجريت بعض التحسينات في هذا النموذج:

1- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك :

$$E_{TFD}(\rho) = E_{TF}(\rho) - C_X \int [\rho(\vec{r})^{4/3}] d\vec{r} \quad (26. II)$$

2- فعل الارتباط المقترح من طرف فينغنز :

$$E_C(\rho) = -\frac{0.056[\rho(\vec{r})]^{4/3}}{0.079 + [\rho(\vec{r})]^{1/3}} \quad (27. II)$$

II. 2.6. نظريتي هونبارغ_ كوهن:

تم إعادة صياغة نظرية الكثافة الدالة (DFT) المقترحة من قبل فارمي و وضع نظرية دقيقة لنظام متعدد الجسيمات وذلك بفضل تقريب هونبارغ-كوهن الذي يقوم على النظريتان الأساسيتان والمنشورة في مقالتهما عام [12] 1964:

النظرية الأولى :

تعمل على أخذ الطاقة الكلية لنظام في حالته الأساسية وفي وجود كمونات خارجية (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ وتكتب على الشكل :

$$E = E(\rho) \quad (28. II)$$

حيث أن دالية الطاقة

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (29. II)$$

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

بتطبيق تقريب هارترى فوك نجد:

$$E_{H.K}(\rho) = F_{H.K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (30. I)$$

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + G(\rho) \quad (31. II)$$

حيث أن $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات مع اضافة الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة التفاعل لهارترى، دوال الكثافة الإلكترونية تبقى صالحة مهما كان شكل قوة الكمون الخارجي وعدد الإلكترونات.

النظرية الثانية:

بين هوهنبارغ- كوهن برهنا على أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية تعطي أقل طاقة E للجملة ، وكل الخصائص الأخرى تعمل وفق دالية هذه الكثافة [13] والتي تعطى بالشكل التالي :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (32. \text{II})$$

حيث: ρ_0 كثافة الحالة الأساسية

كما يتم تحديد الطاقة الأساسية للنظام الإلكتروني في أي كمون خارجي بطريقة التباين او بما يسمى بمبدأ التغيرات.

II 3.6. معادلة كوهن-شام:

تكتب كثافة الإلكترونات على شكل مجموع كثافة الجسيمات للحصول على طاقة الحالة الأساسية حيث نعتد على مبدأ التباين [14]، تعطى كثافة بـ:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (33. \text{II})$$

ϕ_i الحالة المشغولة للإلكترون i

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

$$E_e = T + V \quad (34. \text{II})$$

حيث T هي الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل

و V هو كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

طاقة هرتري- فوك $E_{H,K}(\rho)$:

$$E_{H.F} = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \quad (35. \text{II})$$

حيث الطاقة T_0 الحركية للإلكترونات الحرة.

V_H كمون لإرتباط الإلكترونات و V_X كمون تبادل الإلكترونات

دالية $F_{H.F}$ هي:

$$F_{H.F} = T - T_0 + T_0 + V \quad (36. II)$$

$V_C = T - T_0$ كمون إرتباط الإلكترونات.

$$F_{H.F} = (V_C + V_X) + T_0 + V_H \quad (37. II)$$

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

ومنه نستنتج دالية الطاقة الكلية

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (38. II)$$

معادلة كوهن-شام:

$$(T + V_{ext} + V_H + V_{XC})\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (39. II)$$

II 4.6. حل معادلة كوهن - شام:

جعلت معادلة كوهن وشام المنشورة في عام 1965 من نظرية DFT اداة عملية للحصول على طاقة الحالة الاساسية لنظام الالكتروني حيث تركز مختلف الطرق لحساب بنية عصابات الطاقة في البداية على DFT و ترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون و مدارات كوهن- شام [15]، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (40. II)$$

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 :

حل معادلة كوهن - شام تعطي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (41. II)$$

حيث: O مصفوفة التغطية و H هملتونيان كوهن

و لتبسيط الحساب نبدا بحل معادلة كوهن-شام من أجل نقاط تناظر في المنطقة بريلون الأولى و لذلك نستخدم حلقة تكرارية كما في الشكل (I-1) حيث ندخل الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في التكرار الأول لحساب

كثافة جديدة ρ_{out} . إذا تغيرت كثافة أو الطاقة (معياري التقارب) ، نرجع إلى الخطوى الأولى ونقوم بالمزج بين الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (42. II)$$

i : درجة التكرار

α : معامل المزج

ونكمل الحلقة التكرارية على هذا المنوال حتى نتحصل على التقارب المطلوب.

II. 7. تقريب كثافة الموضع LDA :

ابسط تقريب لطاقة التبادل والارتباط هو تقريب كثافة الموضع (*Local Density Approximation*) (LDA) [16] حيث يعمل على تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة باعتباره متجانس [17]، ويتم التعبير عن طاقة تبادل-إرتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 \quad (43. II)$$

تقريب LDA يعتبر ε_{XC} طاقة كلية وهي مقسمين هما طاقة التبادل وطاقة الارتباط حيث :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (44. II)$$

مساهمة طاقة تبادل الإلكترون في هذا التقريب تعطى بالعلاقة لدرالك [18]:

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}, \rho^{1/3} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (45. II)$$

r_s نصف قطر فيغنر - سينتز [19] (نصف قطر كرة يحتوى الإلكترون).

مساهمة الارتباط من أجل كثافة عالية يعطى بالعلاقة بردي و زنغر [20]:

$$\varepsilon_C(\rho) = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s \quad (46. II)$$

مع

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

مساهمة الارتباط لكثافة منخفضة يعطى بالعلاقة فوسكو، ويلك و نصير [21]:

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (47. II)$$

II. 8. تقريب التدرج المعمم GGA :

تقريب تدرج المعمم [22] GGA (*Generalized Gradient Approximation*)، هو تحسين وتصحيح LDA المستخدم حالياً حيث تعتمد على تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\Delta\rho(r)$ تأخذ طاقة التبادل-إرتباط الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (48. II)$$

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

II. 9. التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ :

قام العالمين [23] Tran-Blaha سنة 2009 بطرح أطروحة حول نسخة معدلة لدالية بريك جونسن، وهذه الأخيرة أظهرت بسرعة نجاحها بالنسبة لطرق الحساب الأكثر إستعمال [17] LDA و [24] GGA. وذلك لاجل حساب فجوة الطاقة بتغير في الكمون لبريك جونسن علي الشكل التالي:

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = c v_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (49. II)$$

حيث

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

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

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

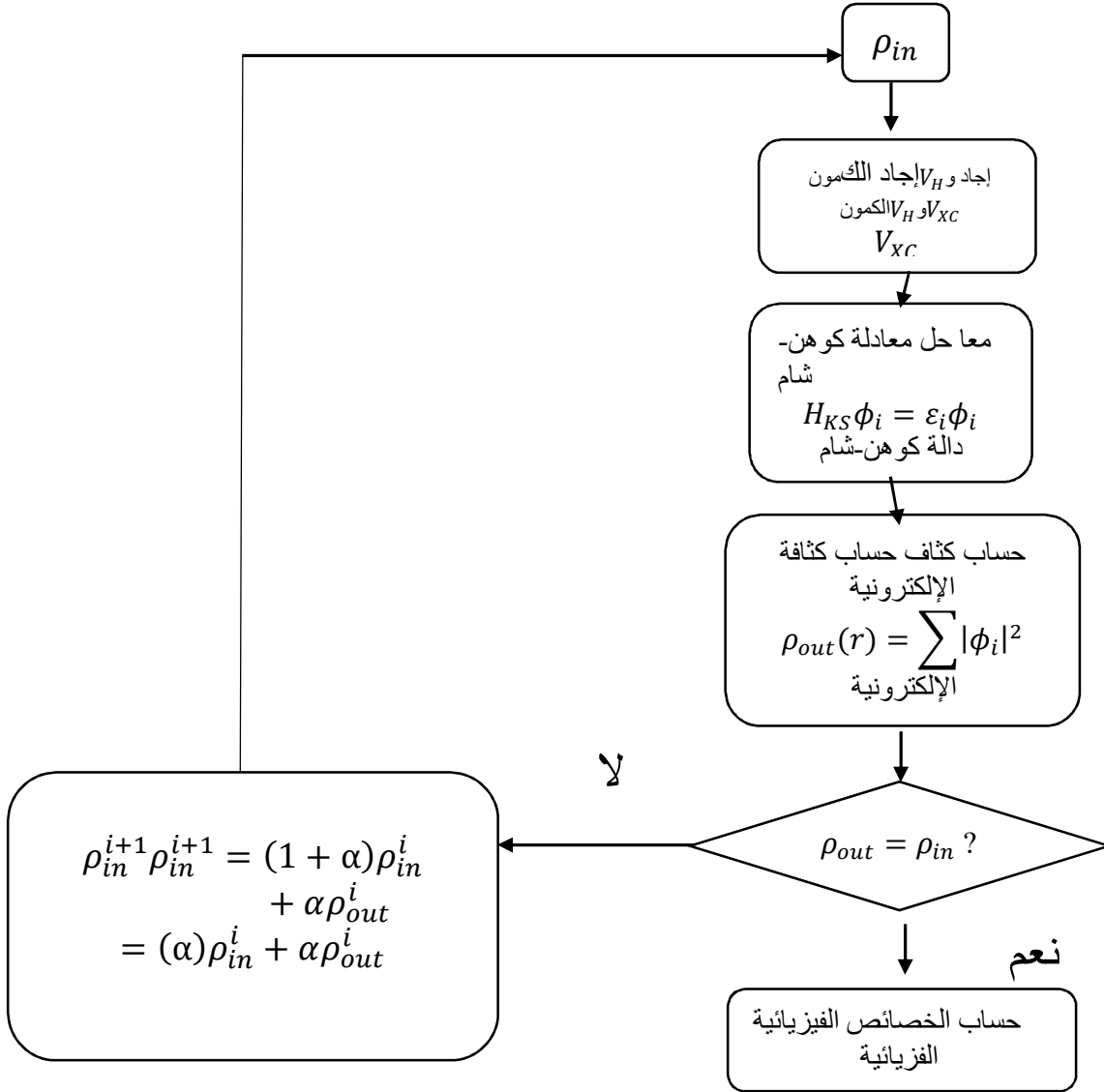
نشير إلي أن إذا اخترنا $c = 1$ لدالية بريك جونسن [18] هذا الثابت المختار يتعلق خطياً مع الجذر التربيعي

$$\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$$

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

الشكل المقترح لـ c كالتالي: (50. II)

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



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

قائمة المراجع :

- [1]P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2]G. C. Fletcher, Manash University, Clayton. Australia(1971) 260 ..
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84, 87 ,457 (1927).
- [4]. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 89.
- [5] W. Pauli Jr., *Z. Physik*, 1925, 31, 765.
- [6] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 1929, 34, 1293
- [7] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc* 23 (1928) 542.
- [8] E. Fermi. *Z. Phys* 48 (1928) 73.
- [9]sing F. Bassani and G. PastoriParravicini, R. A. Ballinger, Oxford by Pergamon press. Vol 8 (1975).
- [10]L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc* 23 (1928) 542.
- [11] E. Fermi. *Z. Phys* 48 (1928) 73.
- [12]P. C. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*1964)136_864(
- [13]E. Aktürk et S. Ciraci, *Phys. Rev B*79(2009) 184532
- [14]d.j. singh, plane waves, pseudo-potentials, and lapw method, Kluwer academic publisher, boston ,1994.
- [15]S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a stepbystep introduction* BelguimAugust 6, 2004.
- [16]D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.*45 (1980) 556.
- [17]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.
- [18]p.a.m. dirac, *proc. Cambridge philos.soc.* 26,376(1930).
- [19]e. wingner, *phys.rev.*46,1002(1934).
- [20]j.p. perdew, a. zunger, *phys.rev. b*23,5048(1981).

- [21] s.h. vosko, l. wilk, and m. nusair, can.j.phys.58,1200(1980).
- [22] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 (1980) 5469.
- [23]F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [24] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 (1980) 5469.

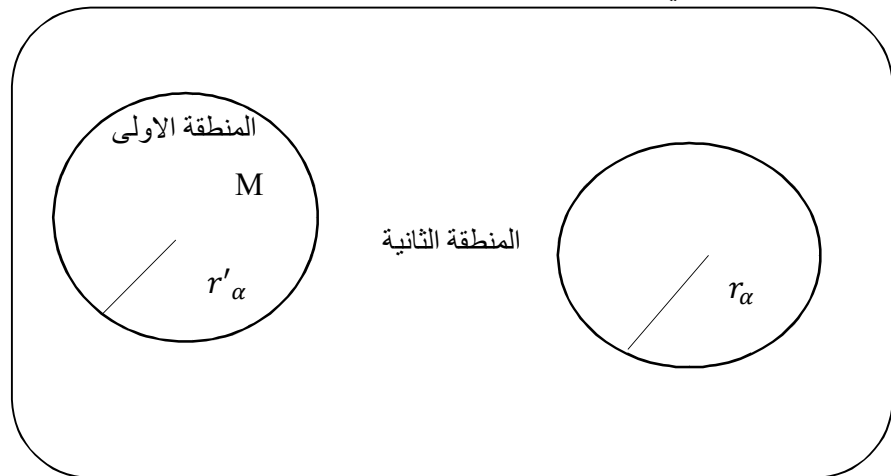
الفصل الثالث
طريق الأمواج
المستوية المتزايدة
خطيا والكمون الكامل
FP-LAPW

III.1. مقدمة :

توجد عدة طرق تقريبية لحساب خصائص الحالة الأساسية انطلاقا من تحديد بنيه العصابات و تختلف هذه الأخيرة 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 التي طورها اندرسون [1] Andersen.

III.2. طريقة APW:

تم تطوير طريقة الموجة المستوية المتزايدة (Augmented Plane Wave) بواسطة سلاتر [2] 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 (1.III): كمون «Muffin-Tin» (MT)

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

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

في هذه الحالة تكتب دالة الموجة $\phi(r)$ بالشكل التالي :

$$\phi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r < r_\alpha \quad (1. III)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\mathbf{r}} \quad r > r_{\alpha} \quad (2. III)$$

Ω يمثل حجم خلية الوحدة.

Y_{lm} الدالة التوافقية الكروية

$C_{\mathbf{G}}, A_{lm}$ معاملات النشر

\vec{G} شعاع الانتقال في الشبكة المعكوسة

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_1(r) = 0 \quad (3. III)$$

E_l الطاقة الخطية.

$V(r)$ يمثل الكمون داخل الكرة

تكون الدالة الشعاعية (القطرية) المعرفة في العلاقة السابقة (3. II) متعامدة لكل الحالات الذاتية القلبية داخل الكرة وتنتهي شروط التعامد عند حدودها [3] حيث تصبح معادلة شرودينغر كالتالي :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (4. III)$$

ولضمان إستمرارية الدالة $\phi(\vec{r})$ علي سطح الكرة MT تنتشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات $C_{\mathbf{G}}$ الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة البينية (المنطقة الثانية) وبعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_L(r)} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} J_l(|k + g|r_{\alpha}) Y_{lm}^*(k + G) \quad (5. III)$$

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

لكن وجدت صعوبة في الدوال $U_1(r_{\alpha})$ وذلك لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} تصبح قيم $U_{\alpha}(r_{\alpha})$ معدومة على سطح الكرة وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة على الدوال الموجية في المنطقة البينية،

ولحل هذه المشكلة أدخل كولينغ [4] وأندرسن [5] مجموعة من التغيرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة التي تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة MT بترتيبات خطية $U_1(r)$ نظرا لإمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $\dot{U}_1(r)$ ، سمية بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW.

III. 3. مبدأ طريقة FP-LAPW:

قدم أندرسون [6] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW حيث أن الدالة الأساسية في الكرة MT هي مجموعات خطية من الدوال الشعاعية $U_l Y_{lm}(r)$ وأشتقاقها $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ بدلالة الطاقة U_l تعرف مثل دالة APW (3. II)، والدالة $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ تخضع لشروط التالية [7]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_1(r) = r U_1(r) \quad (6. III)$$

في الحالة غير النسبية، الدالة الشعاعية $U_1(r)$ و $\dot{U}_1(r)$ على سطح الكرة (MT) تكون مستمرة مع الموجة المستوية في المنطقة البينية، فتصبح دالة الموجة المستوية المتزايدة دالة أساسية للطريقة FP-LAPW:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_1(r) + B_{lm} \dot{U}_1(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (7. III)$$

A_{lm} : هي معاملات الموافقة للدالة $U_1(r)$

B_{lm} : هي معاملات الموافقة للدالة $\dot{U}_1(r)$

الدوال LAPW هي موجات مستوية فقط في المناطق الحرة (خارج MT) مثل طريقة APW، و الدالة الشعاعية يمكن نشرها بالقرب من E_l كالتالي [8]:

$$U_1(E, r) = U_1(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_1(E_l, r) + 0(E - E_l)^2 \quad (8. III)$$

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

تضمن الطريقة FP-LAPW الإستمرارية دالة الموجة على سطح كرة MT لكنها تفقد دقة الحسابات مقارنة مع طريقة الأمواج المستوية المتزايدة بينما تسبب هذه الطريقة خطأ في دوال الموجية من رتبة $(E - E_l)^2$ وأخرى على عصابات الطاقوية من رتبة $(E - E_l)^4$ على الرغم من رتبة هذا الخطأ الدوال

LAPW تشكل أساسا جيدا، التي يسمح بالحصول على جميع عصب التكافؤ في أكبر منطقة طاقوية ويمكن تقسيم الطاقة الى جزئين وهو تبسيط كبير مقارنة بطريقة APW.

III. 4. دور الطاقة الخطية E_1 :

الدوال U_1 و U_1^* متعامدتان مع الحالات القلبية علي سطح كرة MT لكن هذه شروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة I ، ومن جانب اخر نأخذ الخلط بين الحالات نصف قلبية مع حالة التكافؤ ، فهو غير معالج في الطريقة APW ، لذلك يجب إختيار الطاقة E_1 بدقة للدوال الغير متعامدة مع أي حالة من حالات إلكترونات القلبية وذلك في طريقة FP-LAPW ، ولهذا يجب تغيير E_1 لإجراء الحساب، ولحل أحسن نستخدم النشر على المدارات الموضع مع أخذ أكبر نصف قطر ممكن لـ MT، لإجراء حساب دقيق للبنية الإلكترونية يجب ملاحظة إختلاف الطاقة الخطية E_1 أنها مستقلة عن بعضها البعض.

III. 5. بنية الدوال الشعاعية :

الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تكون موجة مستوية في المنطقة الإقحامية، و التي هي تنشر على شكل دالة شعاعية داخل كرة MT، تحت شرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمر على سطح كرة MT فبنية الدوال الأساسية للطريقة FP-LAPW تصبح تحدد بـ:

$$1- \text{دوال شعاعية } U_1(r) \text{ و مشتقتها بالنسبة للطاقة } \dot{U}(r)$$

2- المعاملات B_{1m}, A_{1m} تكفي لتحقيق الشروط الحدودية من أجل إجراء الحساب في القطع المغلق Cutoff و أخذ العزم الزاوي L_{max} ، و لتمثيل القطع المغلق G_{max} يمثل أكبر طول للموجات المستوية خارج الكرة (MT) من أجل نصف قطر الكرة R_α

- استراتيجيا نختار القطع المغلق Cutoff لضمان التقارب في طريقة FP-LAPW .

III. 6. الدوال الشعاعية اللانسية :

في الحالة اللانسية الدوال الشعاعية $U_l(r)$ تكون حلول معادلة شرودينغر التالية للكمون الكروي والطاقة الخطية E_1 .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} rU_l(r) = 0 \quad (9. III)$$

أين $V(r)$ هو الكمون الكروي لكرة (MT) .

الإشتقاق بالنسبة للطاقة $\dot{U}_1(r)$:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_1(r) = rU_1(r) \quad (10. III)$$

تقنين الحلول الشعاعية $U_1(r)$ و $\dot{U}_1(r)$:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_1^2(r) dr = 1 \quad (11. III)$$

الدالة $\dot{U}_1(r)$ تكون مقننة.

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_1^2(r) dr \quad (12. III)$$

شروط التقنين في طريقة FP-LAPW يمكن تعويضها بالمعادلة التالية:

$$R_\alpha^2 [U_1'(R_\alpha)\dot{U}_1(R_\alpha) - U_1(R_\alpha)\dot{U}_1'(R_\alpha)] = 1 \quad (13. III)$$

مع أن

$$U_\alpha'(E, r) \equiv \frac{\partial U_1'(E, r)}{\partial r} \text{ و } \dot{U}_1(E, r) \equiv \frac{\partial U_1(E, r)}{\partial E}$$

هذه المعادلة تستخدم في حل عدديا الدوال U_1 و \dot{U}_1 ، بالتقنين نستطيع كتابة U_1 علي الشكل التالي:

$$U_1(E + \delta) = U_1(E) + \delta\dot{U}_1(E) + \dots \quad (14. III)$$

مع إختيار تقنين $\dot{U}_1(r)$ أي $\|\dot{U}_1(r)\|$ يشير لرتبة عرض الطاقة E_l ، الخطأ على الطاقة الخطية يكون مقبول حسب أندرسن.

$$\|\dot{U}_1(r)\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (15. III)$$

إذا كان هذا الإختيار غير ممكن نلجأ إلي :

1-يقسم المجال الطاقى إلى نوافذ وتعالج كل نافذة طاقية مفصولة.

2-نستخدم النشر علي مواضع المدارات(هذا في الواقع طريقة الدرجة الثانية).

3-تقليل من الحجم يعني تقليل من تقنين المشتقة.

III. 7. بنية الدوال الشعاعية :

في حالة العناصر الثقيلة لديها عدد الذرى كبير ، نأخذ بعين الإعتبار تأثير النسبي.

حيث أن التأثيرات النسبية تدخل فقط في الدالة الشعاعية داخل الكرة (MT) ، ولإدخال هذا التأثير يجب إستبدال المعادلة (9.II) و (10.II) بالمعادلة لدرارك وإشتقاقها بالنسبة للطاقة تقنيا عدة علماء تعرضو [7,4] لحل معادلة ديراك بإهمال تأثير فعل سبين-مدار وإدراجه فيما بعد.

حل معادلة ديراك:

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k X_{kv} \\ -if\sigma_r X_{kv} \end{bmatrix} \quad (16. III)$$

K : عدد كوانتي نسبي

X_{kv} : سبين-مدار لمركبين و الأحداثية الشعاعية تمت إزالته [15] Koelling-harmon إستعمل دالة جديدة:

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} g'_k \quad (17. III)$$

مع:

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (18. III)$$

حيث أن g'_k مشتق الشعاعي لـ g_k ، m الكتلة و C سرعة الضوء في الفراغ.

الحل بدلالة العدد الكوانتي كالتالي :

$$\phi_{lms} = \left[\frac{i}{2MC} \sigma_r \left(\begin{array}{c} g_l Y_{lm} X_s \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \end{array} \right) Y_{lm} X_s \right] \quad (19. III)$$

حيث X_s : سبين-مدار اللانسية.

بتحديد $p_l = rg_l$ و $P_l = rC\phi_l$ المعادلة السلمية النسبية تصبح:

$$p'_1 = 2MQ + \frac{1}{2} p_1 \quad (20. III)$$

$$Q'_1 = -\frac{1}{2} Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] p_1 \quad (21. III)$$

هذه المعادلة الأخيرة يمكن حلها عدديا كما هو الحال بالنسبة لمعادلة شرودينغر اللانسيية باستخدام طريقة إعطاء شروط الحدودية.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{p} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{1/2} - 1 \right] \quad (22. III)$$

عبارة سين-مدار تأخذ من العبارة (20. II) . الإشتقاق بالنسبة الطاقة مشابهة لحالة اللانسيية.

$$\dot{P}_1 = 2(\dot{M}Q_1 + M\dot{Q}_1) + \frac{1}{r} \dot{p}_1 \quad (23. III)$$

$$\dot{Q}_1 = -\frac{1}{r} \dot{Q}_1 \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{p}_1 - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] p_1 \quad (24. III)$$

تحديد الدوال g_1 و f_1 من الحل Q_1 و P_1 ، نفس الدوال تستعمل من أجل حساب كثافة الشحنة و عناصر المصفوفة . وهكذا U_1^2 تستبدل في المعادلة (11. II) بالعبارة $g_1^2 + f_1^2$.

III.8. حل معادلة Poisson:

في معادلة S. K. الكمون المستخدم كمون تبادلي-إرتباط وكمون كولوم (مجموع كمون هرتري وكمون النواة). باستخدام معادلة بواسون. يمكن تحديد كمون كولوم:

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (25. III)$$

تكامل هذه المعادلة يكون فقط ممكن في فضاء الشبكة المعكوسة ، ولهذا هيومان [8] وفينر [9] إقترحو طريقة للحل تسمى شبه-الشحنة وتتركز على ملاحظتين:

1- كثافة الشحنة مستمرة وتتغير ببطئ في المنطقة الإقحامية وسريعة جدا داخل الكرة

2- كمون كولوم في المنطقة الإقحامية لايتعلق فقط بشحنة هذه المنطقة لكن أيضا شحنة داخل الكرة.

في المنطقة الإقحامية كثافة الشحنة تنشر كسلسلة فورييه:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (26. III)$$

دوال الموجة $e^{i\vec{G}\vec{r}}$ تحسب إنطلاقا من معادلة باسل j_e

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{j_l(\vec{G}\vec{r})}{G r} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (27. III)$$

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha| Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)) \quad (28. III)$$

حيث :

r : إحداثية الشعاعية و r_α موضع الكرة α .

الكمون كولوم يصبح:

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (29. III)$$

نكامل المعادلة (29. II) فنجد

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (30. III)$$

حيث أن V_{PW} كمون المنطقة الأقمامية.

و $K_V(r)$ يعطى بالعلاقة :

$$K_V(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (31. III)$$

باستخدام معادلة غرين نقوم بحساب الكمون داخل كرة MT :

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] \quad (32. III)$$

$$+ \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\}$$

حيث: $\rho_V(r')$ يمثل الجزء الشعاعي لكثافة الشحنة.

III. 9. تحسين طريقة (FP – LAPW) :

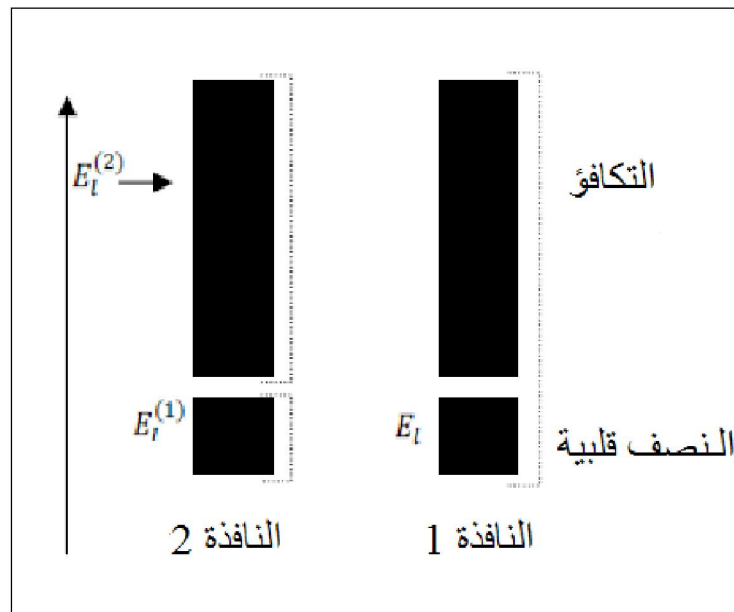
الطاقة الخطية E_l مهمة جدا في طريقة (FP – LAPW) ، لأنه بالقرب من E_l نحسب عصابة الطاقة بدقة. أما في الحالات النصف قلبية التي تكون بين الحالات القلبية وحالات التكافؤ يوجد مشكل أساسي ولحله نستعمل طريقتين:

-استعمال نوافذ الطاقة المضاعفة.

-استخدام النشر على مدار الموضع.

III. 1.9. نوافذ الطاقة المضاعفة :

التقنية المستعملة لمعالجة مشكلة حالات نصف قلبية بتقسيم الطيف الطاقوي إلى نوافذ والتي تكافئ الطاقة $E_l[4]$. هذه التقنية موضحة في الشكل (III. 2).



الشكل (III. 2) : النوافذ الطاقية

تعالج هذه المسألة بإختيار أي نافذة للحالة المكافئة وذلك للفصل بين حالات التكافؤ والنصف قلبية.

III. 2.9. النشر على المدارات الموضعية :

النشر في طريقة FP – LAPW في المدارات الموضعية وذلك بتغيير المدارات الأساسية من أجل تجنب إستعمال عدة نوافذ للطاقة، وهكذا يتم إيجاد مجموعة عصابات الطاقة إنطلاقا من نافذة واحدة.

Singh أعطي للمدار الرمز "Lo" لديه شكل مركب خطي لدالتين شعاعيتين مسؤولة عن طاقتين مختلفتين و الإشتقاق بالنسبة للطاقة لهذه الدوال :

$$\phi_{im} = \begin{cases} 0 & r > r_\alpha \\ |A_{im}U_i(r, E_{1,l}) + B_{im}\dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{im}U_1(r, E_{2,l})|Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (33. III)$$

المعامل C_{im} هيمنفسطبيعة المعاملات A_{im} و B_{im} .

III. 10. برنامج Wien2K:

لقد استخدمنا في حساباتنا طريقة FP-LAPW، المدمجة في برنامج [9]Wien2K، لقد تم تطويره في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية في فينيا من طرف بلاها ومساعدوه (Blaha et al.) [10]. ويسمح هذا البرنامج بدراسة خواص البلورات وكتب بلغة الفورترن .

طبق بنجاح لتدرج المجال الكهربائي [11، 12]، أنظمة نواقل الفائقة عالية الحرارة، المعادن، الاسطح المعدنية الانتقالية [13] ، أكاسيد غير مغناطيسية [14] وحتى الجزيئات [15] .

يتكون رمز Wien2K من العديد من البرامج المستقلة المرتبطة بواسطة برامج نصية المقذوفة *C-SHELL SCRIPT*. لاجراء عمليات حسابية للبنية الالكترونية بواسطة نتبع تسلسل واستخدام البرامج الفرعية المرتبطة ببعضها البعض الممثلة في الرسم البياني التالي (شكل (3. III)):

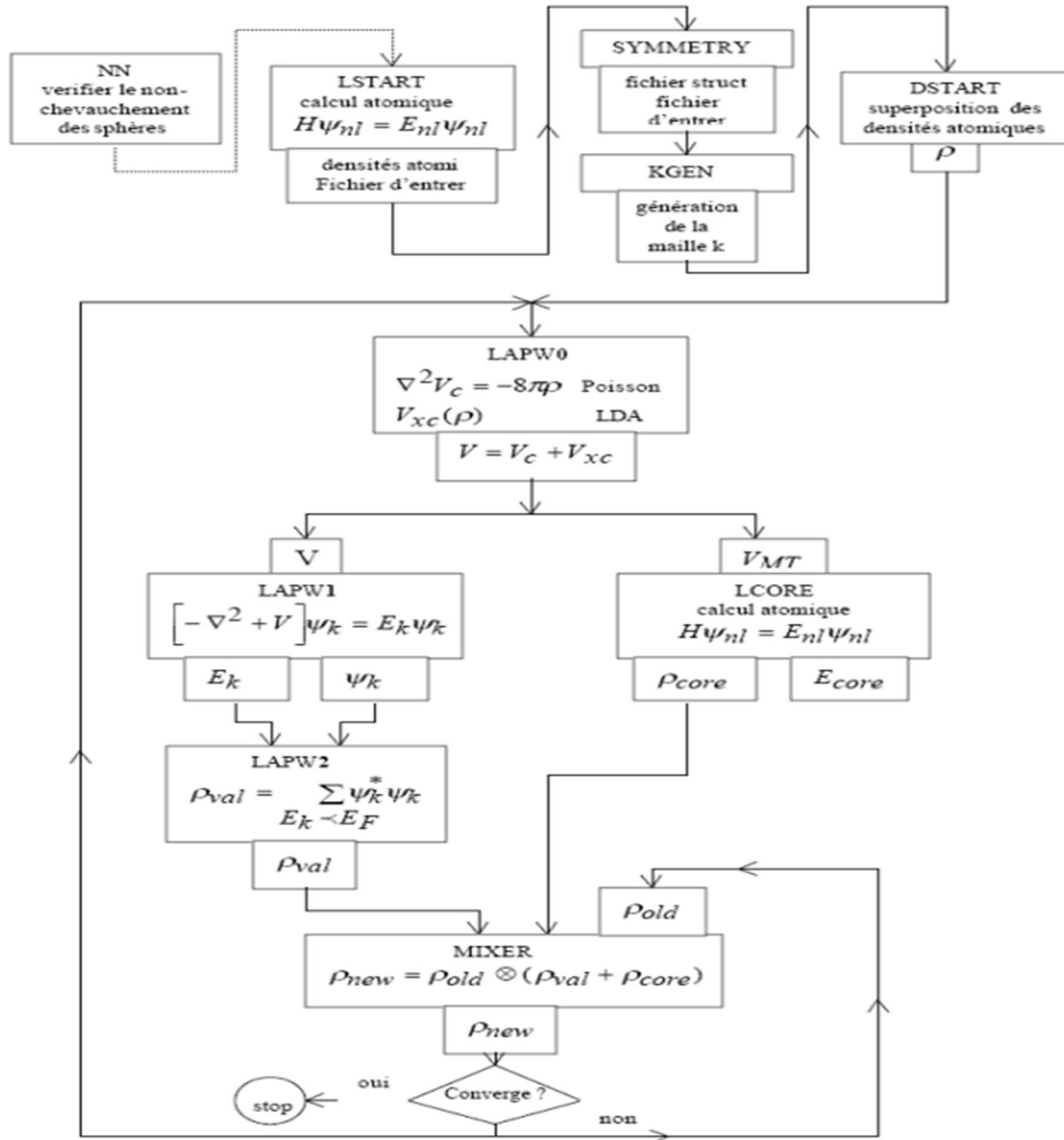
NN: هذا البرنامج يحدد المسافة بين جوار الأقرب لذرات كما يساعد في إيجاد نصف القطر الذري للكرة

LSTART: برنامج يولد الكثافة الذرية ويحدد كيفية التعامل مع المدارات 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.

KGEM : يولد الشبكة k في منطقة بريلون

- DSTART : يولد كثافة إنطلاق لدورة SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من LASTART. يقوم بتهيئة الحساب و التكراره إلى غاية الوصول لتقريب المطلوب. وهي منسقة في الخطوات التالية:
- LAPW0 : يولد كمون إنطلاقا من الكثافة.
- LAPW1 : حساب عصابة التكافؤ ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.
- LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- LCORE : حساب الحالات القلبية والكثافة.
- MIXER : يخلط الكثافة الداخلة و الخارجة



الشكل (3.III): بنية برنامج Wien2K.

قائمة المراجع:

- [1] O. K. Andersen, *phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [2] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1,35 (1964).
- [3] T. L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [4] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *j. phys. F*5, 661 (1979).
- [5] O. K. Andersen, *phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [6] M. B. Kanoun, *Thèse de doctorat, université de Tlemcen* (2004).
- [7] S. Cottenier, ISBN 807215 (2002) 90.
- [8] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B*18 (1978) 2701.
- [9] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *WIEN97. Technical University, Vienna*(1997)415
- [11] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52 (1989) 153.
- [12] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Lett.*75 (1995)3545 -3548 .
- [13] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. B* 42 (1990) 2051-2061
- [14] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *American. Mineralogist.*vol 81
545_549(1996).
- [15] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*
74(1995)1387

فصل الرابع

النتائج والمناقشة

1.IV. مقدمة :

نريد في هذا الفصل دراسة الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة $a(A^\circ)$ ، معامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لهذا المعامل β')، الخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية والجزئية)، للمركبات $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$.

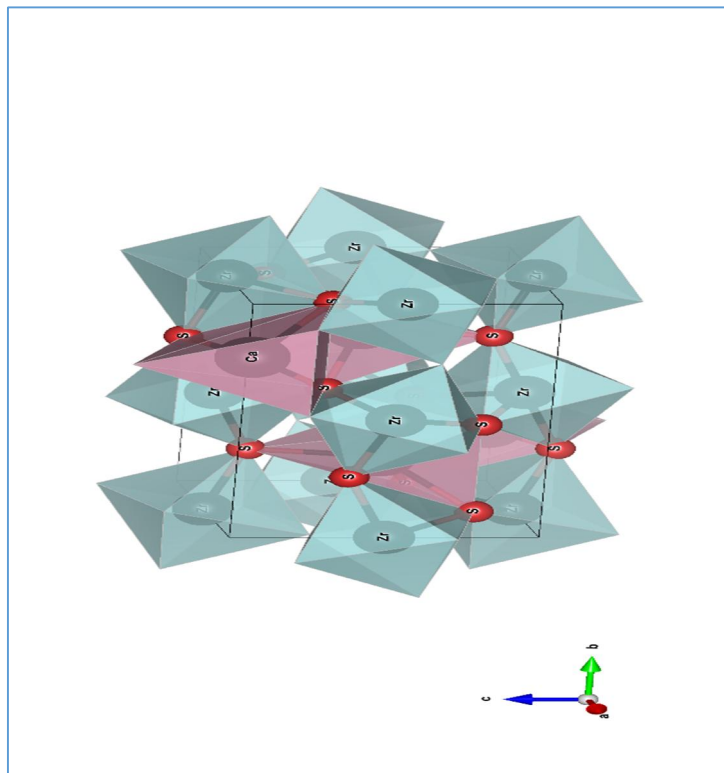
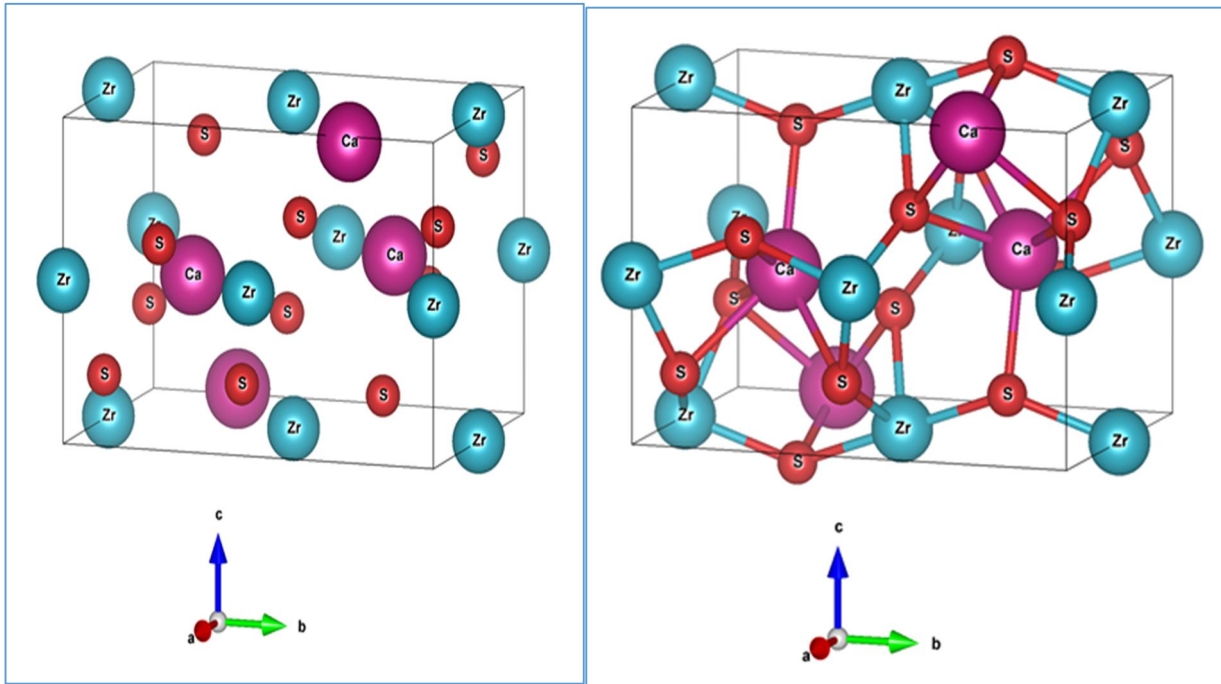
تم الحصول على النتائج في سياق نظرية دالية الكثافة DFT وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل [1] (FP-LAPW) والمدمجة في برنامج Wien2k [2]. من أجل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية استخدمنا التقريبات التالية: تقريب كثافة الموضع (LDA) [3]، وتقريب المعدل لبنيك جونسون (mBJ-LDA) [4]، وتقريب التدرج المعممة لطاقة الارتباط التبادلي (GGA) [5]، وتقريب المعدل لبنيك جونسون (mBJ-GGA) [6] من أجل حصول على نتائج جيدة حول الخصائص الإلكترونية وتحسين المانع الطاقوي.

2.IV. البنية البلورية للمركبات $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$:

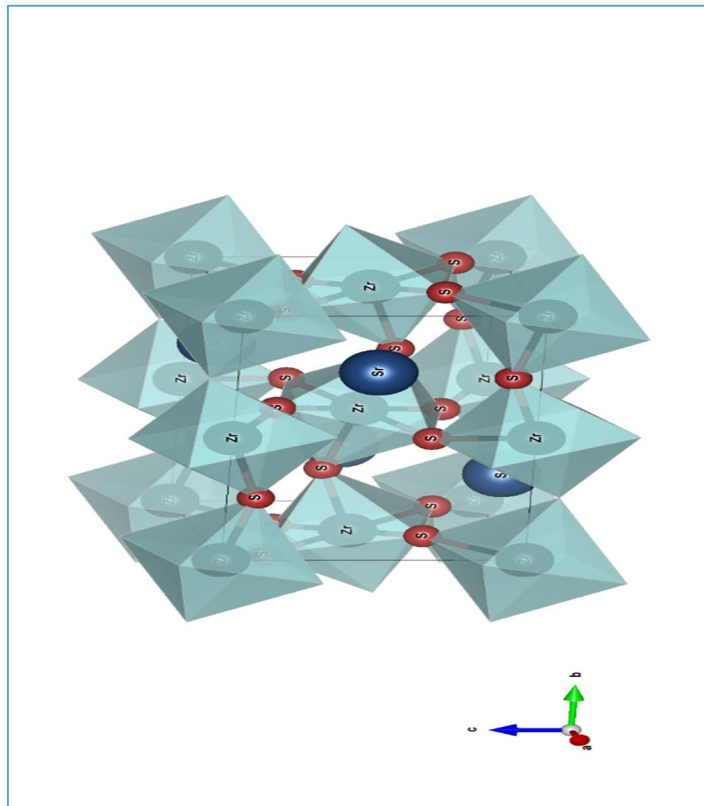
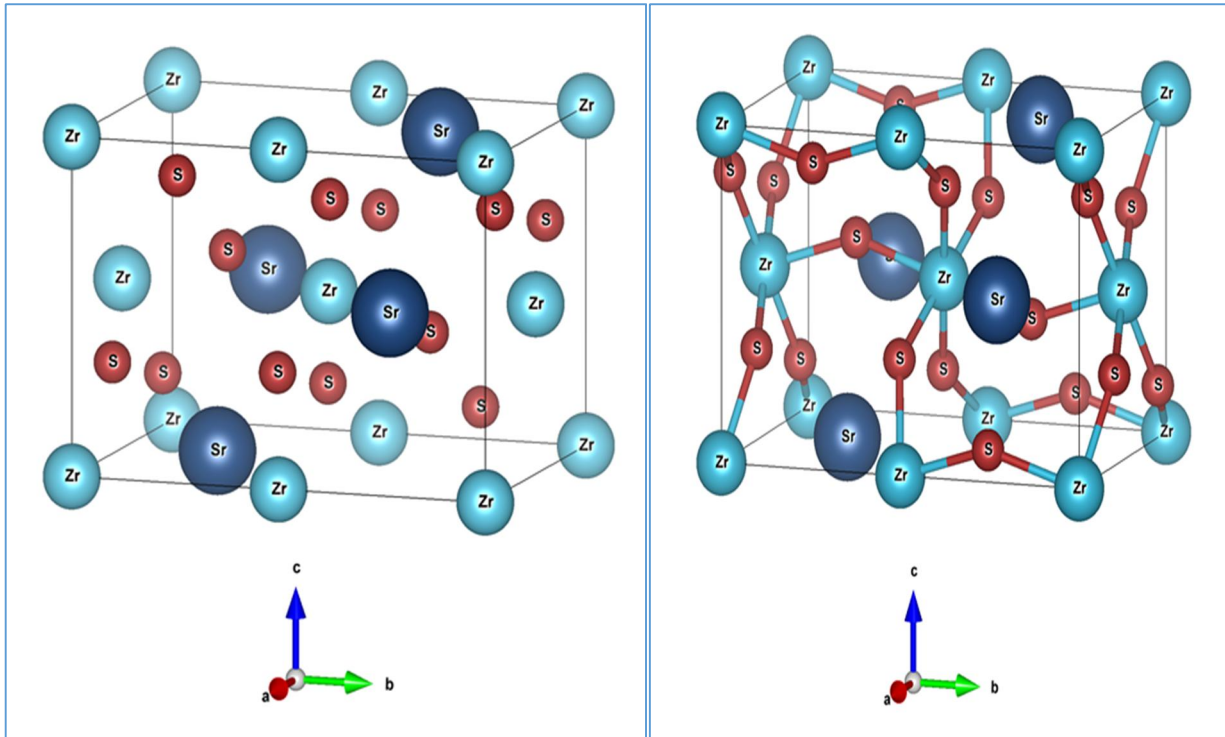
لدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركبات $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ حيث يعتبر من المركبات التي تستعمل في تطبيقات الفعل الكهروضوئي وكذا الخلايا الشمسية والصمامات الثنائية. حيث يتبلور في بنية المعيني القائم مع تناظر $Pnma$ كما هو موضح في الشكل (1.IV) وتحتوي كل من $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ على 3 ذرات وحالة التكافؤ كما هو موضح في الجدول التالي:

مواقع الذرات	الطور	حالة التكافؤ	المركبات
Ca : (0.09278 0.25000 0.03338) Zr :(0.00000 0.00000 0.50000) S :(0.19056 0.56411 0.81661) S: (0.96550 0.25000 0.62541)	المعيني القائم $Pnma$	Ca: [Ar] 4s ² Zr: [Kr] 4d ⁶ 5s ² S: [Ne] 3S ² 3P ³	$CaZrS_3$
Sr:(0.07998 0.25000 0.47501) Zr:(0.00000 0.00000 0.00000) S:(0.51979 0.75000 0.40192) S:(0.30307 0.05029 0.19226)	المعيني القائم $Pnma$	Sr: [Kr] 4s ² Zr: [Kr] 4d ⁶ 5s ² S: [Ne]3S ² 3P ³	$SrZrS_3$

الجدول (1.IV): تحديد مواقع الذرات وتكافؤ العناصر $SrZrS_3$, $CaZrS_3$.

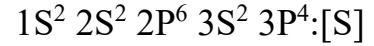
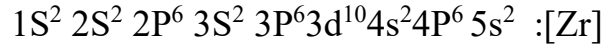
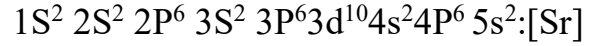
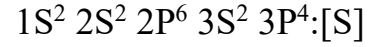
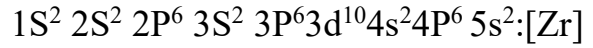
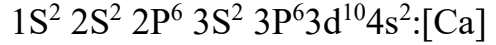


الشكل (1.IV): البنية البلورية للمركب CaZrS_3 .



الشكل (2.IV): البنية البلورية للمركب $SrZrS_3$.

التوزيع الإلكتروني لكل عنصر كيميائي :



اول خطوة في الحساب هي إيجاد القيم التالية:

1. اختيار قيمة R_{mt} (نصف قطر الكرة MT) لذرات S, Zr, Ca, Sr ويعتمد على شرطين أساسيان:

- تجنب تداخل كرة (MT).

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

2. معامل RK_{max} يعطى بالعلاقة:

$$R, K_{max} = R_{MT}^{min} \times K_{max} \quad (1. IV)$$

R_{MT}^{min} : اصغر قطر للكرة R_{MT}

K_{max} : الشعاع الناظمي للموجة المستوية

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

الجدول (2.IV) تم اختيار انصاف الاقطار كرة (R_{MT}) وانتقاء اختياري للنقاط الخاصة ($R_{mt} \times K_{max}$)

(K_{Point}) حسب تقريبي LDA و GGA وذلك باستخدام الحساب الذاتي SCF للمركبات $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$

LDA	GGA	الوسائط	المركب
8	8	$R_{MT} * K_{max}$	CaZrS ₃
600	600	K_{points}	
2.46	2.00	$R_{MT}(Ca)$	
2.33	2.00	$R_{MT}(Zr)$	
2.00	2.00	$R_{MT}(S)$	
8	8	$R_{MT} * K_{max}$	SrZrS ₃
600	600	K_{points}	
2.5	2.00	$R_{MT}(Sr)$	
2.27	2.00	$R_{MT}(Zr)$	
1.95	2.00	$R_{MT}(S)$	

الجدول (IV. 2): قيم كل من K_{Point} ، $R_{MT} \times K_{max}$ للمركبات CaZrS₃ و SrZrS₃.

3.IV. الخصائص البنيوية:

1.3. IV إيجاد ثوابت البنية:

لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركبات SrZrS₃ و CaZrS₃ في حالة بدون

سبين والمبينة في الجدول (IV. 3).

لحساب ثابت الشبكة البلورية $a(A^\circ)$ استخدمنا معادلة الحالة لمرنغهان [7] تعطى بالعلاقة التالية:

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

V_0 : حجم الحالة الأساسية

E_0 : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم

B : معامل الانضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية:

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

B' : المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية

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

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

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

المركب	الثوابت	GGA	LDA	قيم تطبيقية
CaZrS ₃	a (u. a)	13,38	13,81	13.28 ^[8]
	b(u. a)	18,25	18,84	18.12 ^[8]
	c(u. a)	12,44	12,85	12.35 ^[8]
	C/a	0,92	0,92	
	B (GPa)	89,06	95,70	
	B'	4,39	4,54	
	(Ry)E _{min}	-43782,15	-43747,50	
SrZrS ₃	a (u. a)	13,52	13, 93	13.43 ^[8]
	b(u. a)	18,52	18,52	18.45 ^[8]
	c(u. a)	12,77	12,77	12.72 ^[8]
	C/a	0,94	0,94	
	B (GPa)	83,96	90,15	
	B'	4,38	4,51	
	(Ry)E _{min}	-63769,34	-63726,83	

الجدول (3.IV): قيم كل من ثوابت الشبكة $a(u. a)$ و $c(u. a)$, $b(u. a)$ و قيمها التجريبية, معامل الانضغاطية β و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' للمركبات CaZrS₃ و SrZrS₃.

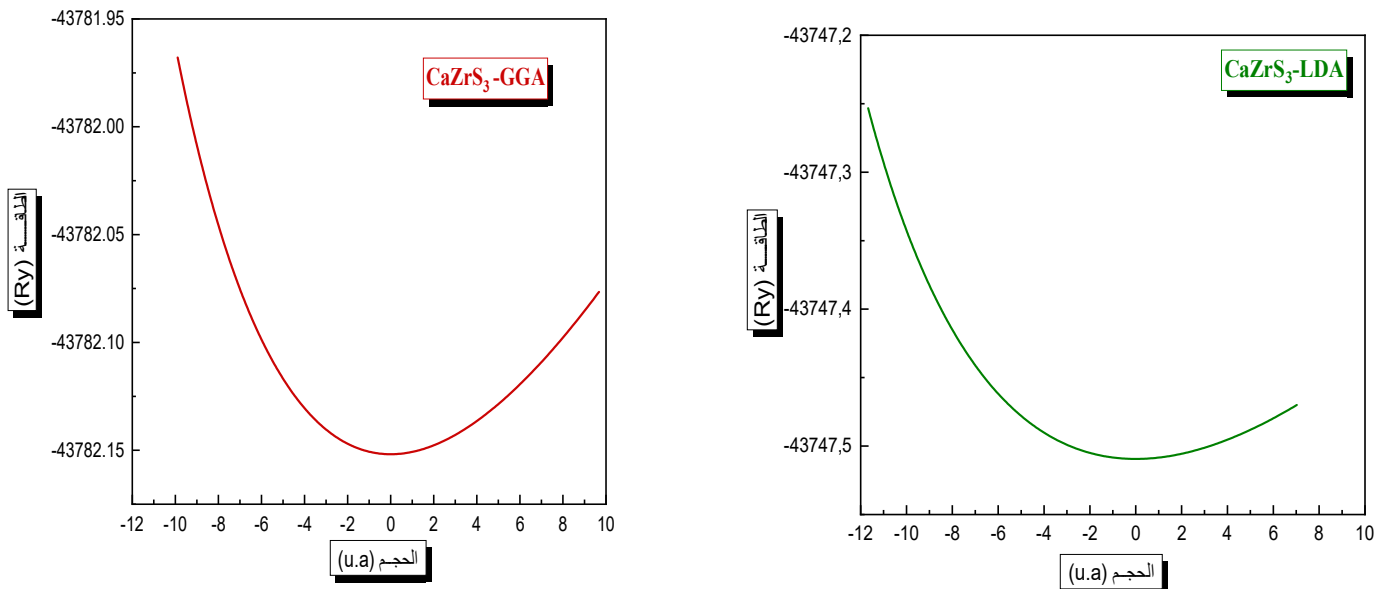
وكانت النتائج المتحصل عليها كالتالي:

من خلال القيم المتحصل عليها بالنسبة لكل من ثوابت الشبكة للمركبين للمركبات CaZrS₃ و SrZrS₃ المحسوبة في الترتيب GGA و LDA نلاحظ أن النتائج المتحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية بالنسبة للتقريب. LDA بالنسبة لثابت الانضغاطية β المتحصل عليها لا توجد حسابات نظرية للمقارنة و هذه قيم متغيرة و بالتالي تعتبر هذه المواد مرنة و يمكن استعمالها في تكنولوجيا مركبات انصاف النواقل.

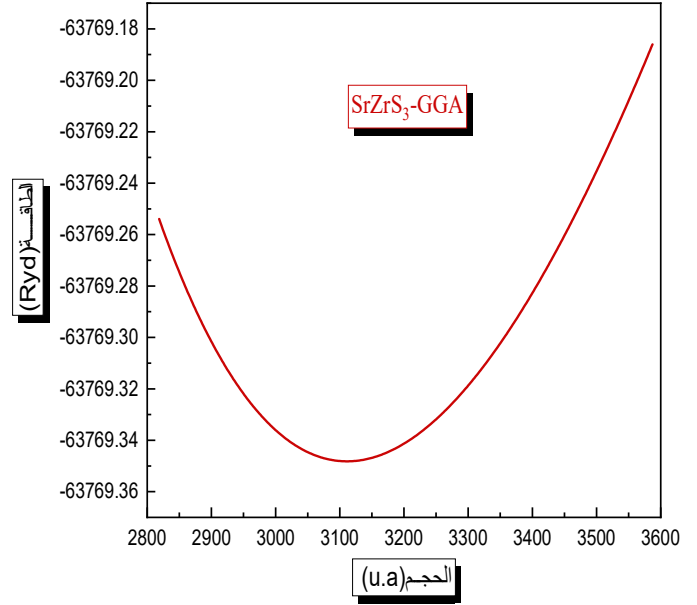
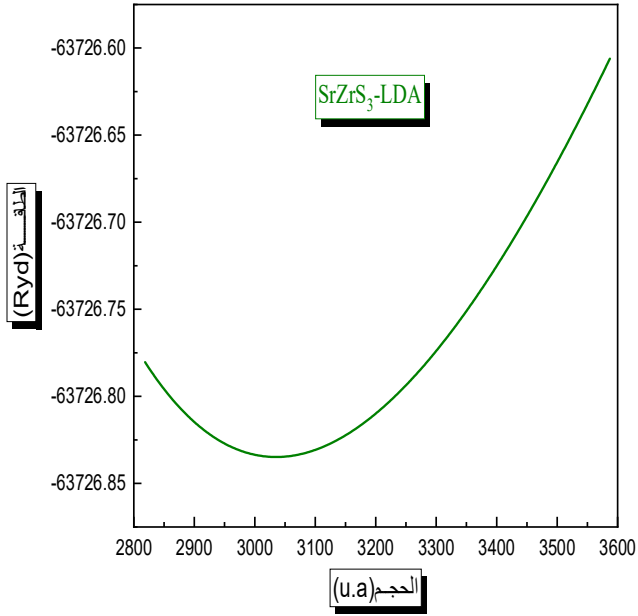
2.3.IV دراسة استقرار المركبات CaZrS₃ و SrZrS₃ :

نلاحظ من خلال الاشكال الموضحة في الشكل (3. IV) و الشكل (4.IV) للمركبين CaZrS₃ و

SrZrS₃ و المحسوبة في التقريبات ل GGA و LDA أن قيم الطاقة الدنيا هي على التوالي 43782,1518:- و 43747,5093:- و هذا دليل على أن التقريب الأنسب هو تقريب LDA.



الشكل (3.IV): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب CaZrS₃ باستعمال التقريبين LDA و GGA.

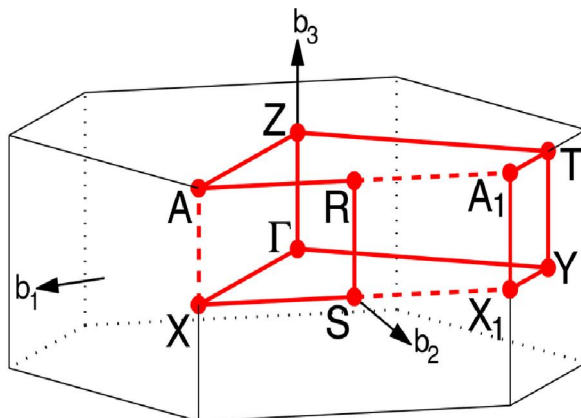


الشكل (4.IV): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب SrZrS₃ باستعمال التقريبيين

LDA و GGA.

4.IV 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 المعيني القائم بالشبكة المعكوسة وفق خطوط واصلة [بين النقاط عالية التناظر موضحة في الشكل (5.IV)].

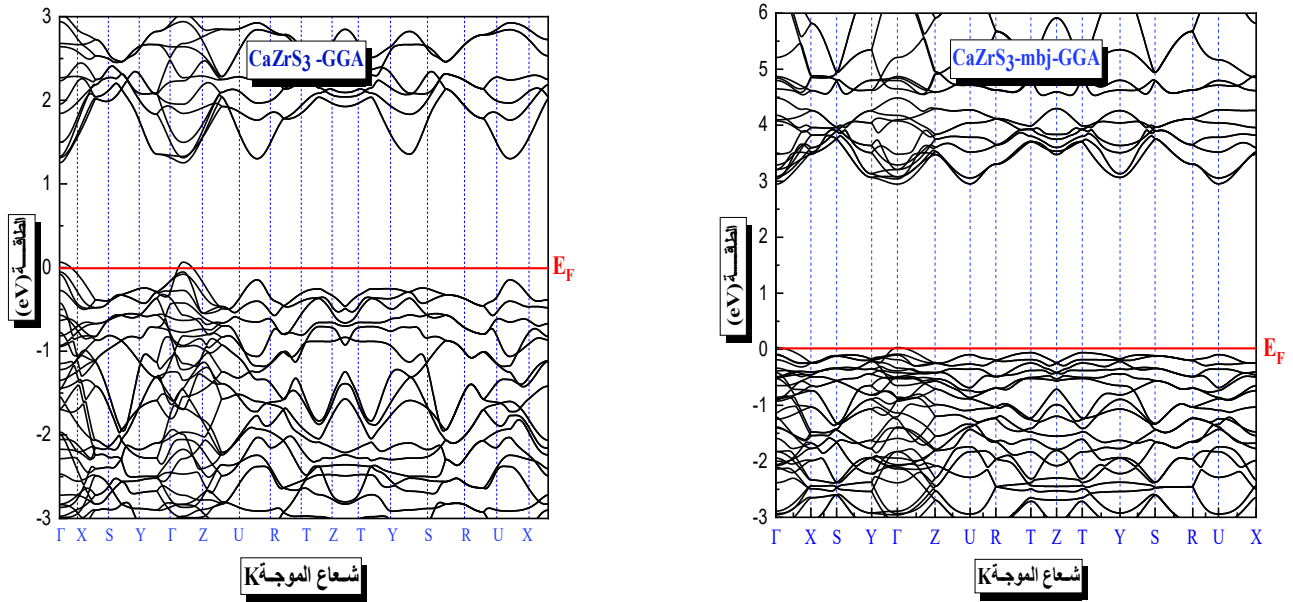


الشكل (5.IV): يمثل منطقة بريليون الاولى للمركب المعيني القائم.

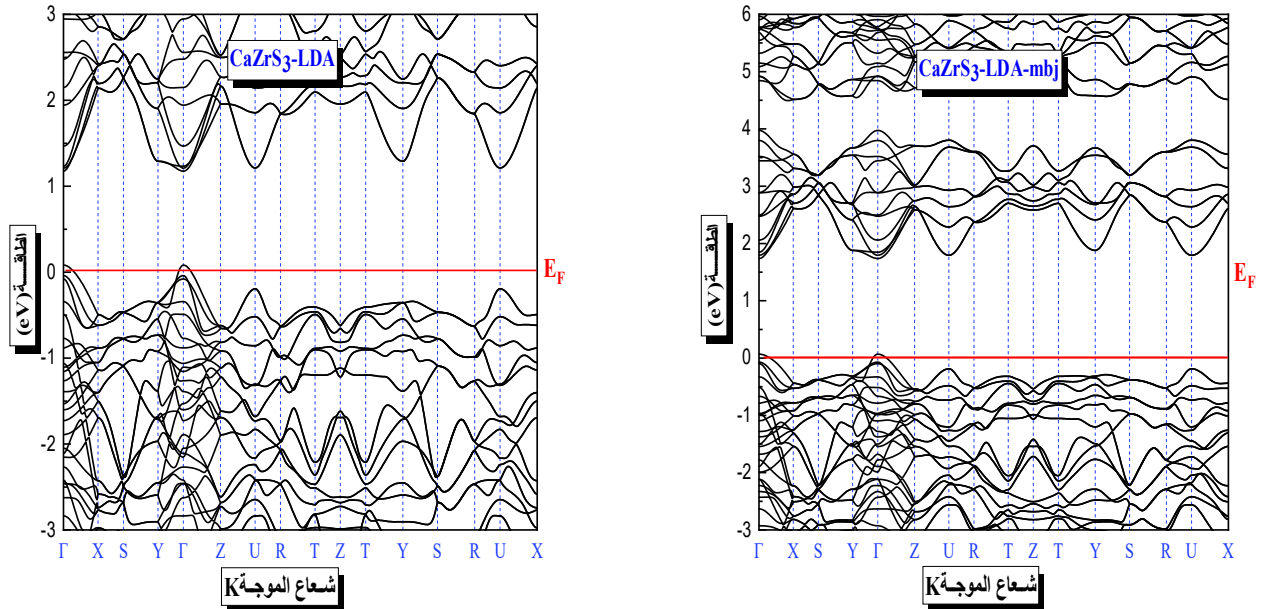
IV 1.4 عصابة الطاقة :

نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة k في الفضاء المعكوس لإيجاد المانع الطاقى الذي يمثل الفرق بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ والقيمة الحدية الصغرى لعصابة النقل في نفس النقطة أو نقطتين مختلفتين للمركبات CaZrS_3 و SrZrS_3 .

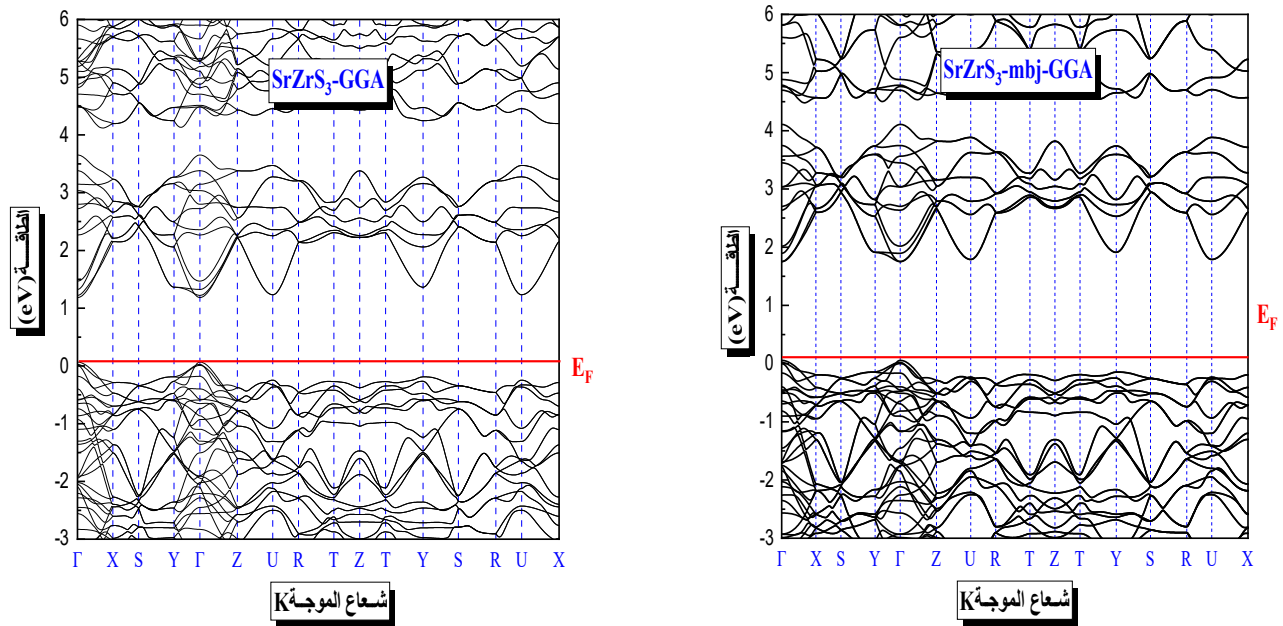
الشكل (6.IV) و (7.IV) و (8.IV)، (9.IV) يبين عصابة الطاقة للمركبات CaZrS_3 و SrZrS_3 المحسوبة وفق خطوط عالية التناظر في منطقة بريليون وذلك في تقريبات GGA، GGA-mBJ و LDA-mBJ .



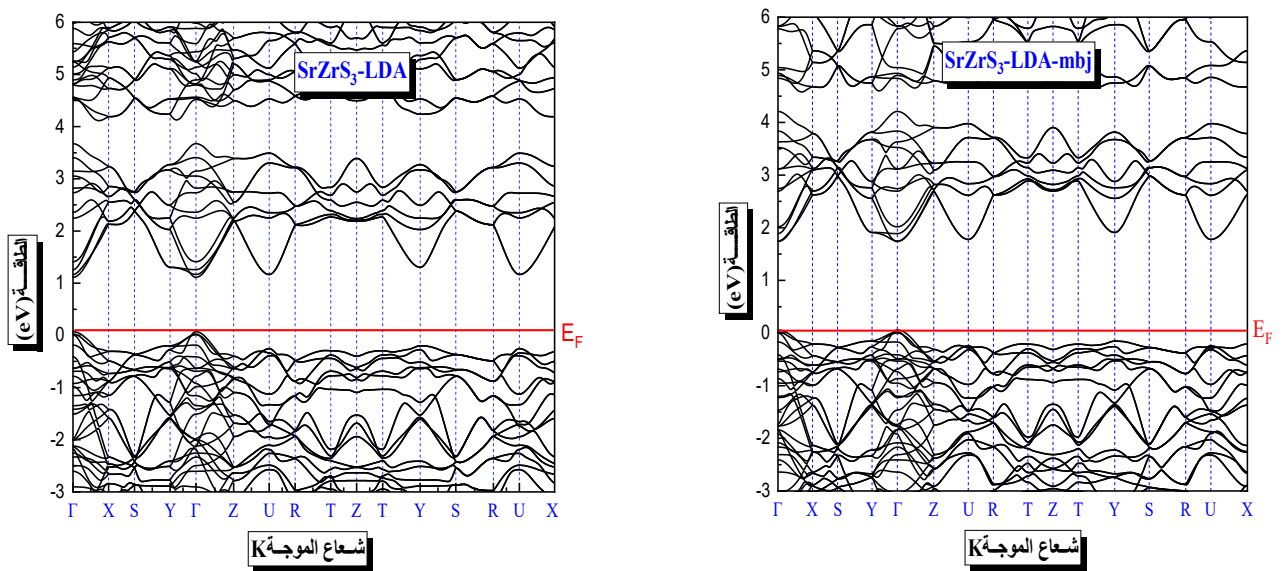
الشكل (6.IV): عصابة الطاقة للمركب CaZrS_3 المحسوبة في التقريب mBJ-GGA, GGA



الشكل (7.IV): عصابة الطاقة للمركب CaZrS_3 المحسوبة في التقريب LDA, mBJ-LDA



الشكل (8.IV): عصابة الطاقة للمركب $SrZrS_3$ المحسوبة في التقريب GGA, mBJ-GGA



الشكل (9.IV): عصابة الطاقة للمركب $SrZrS_3$ المحسوبة في التقريب LDA, mBJ-LDA

حسب التمثيل البياني لعصابات الطاقة المبينة في الأشكال (5.IV)، (6.IV) و(7.IV)، (8.IV) نلاحظ أن المركبين CaZrS_3 و SrZrS_3 هي أنصاف نواقل ذات مانع طاقي مباشر ($\Gamma-\Gamma$) في كل التقريبات المحسوبة (GGA, mBJ-GGA و mBJ-LDA, LDA).
 قيمة المانع الطاقي الموجودة في المركبين CaZrS_3 و SrZrS_3 موضحة في الجدول أدناه:

القيم التجريبية	Eg (eV)				المركبات
	GGA	mbj-GGA	LDA	mbj-LDA	
1.90 ^[9]	1,303	2,978	1,238	1,792	CaZrS₃ Pnma
2.13 ^[9]	1,235	1,797	1,18	1,788	CaZrS₃ Pnma

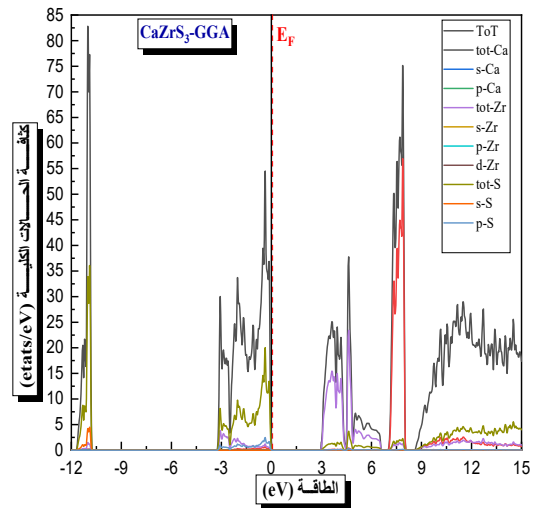
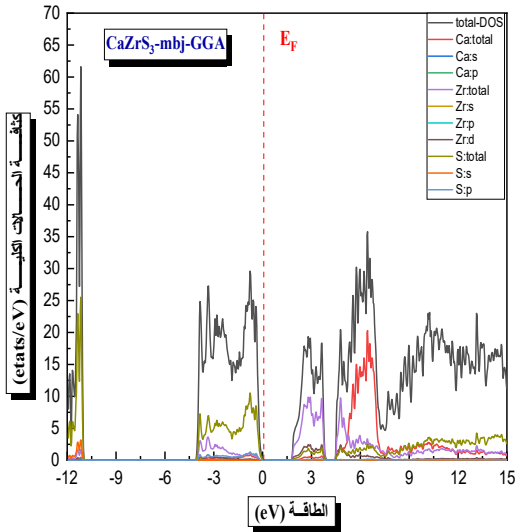
الجدول (4.IV): قيمة المانع الطاقي من أجل المركبات SrZrS_3 و CaZrS_3 في التقريبات المستعملة LDA و mBJ-LDA و GGA و mBJ-GGA مقارنة بنتائج تطبيقية

حسب النتائج المتحصل عليها في الجدول أعلاه وجدنا أن كل من قيم المانع الطاقي في التقريبات LDA و GGA للمركب SrZrS_3 و CaZrS_3 تعطي قيم قريبة من القيمة النظرية.

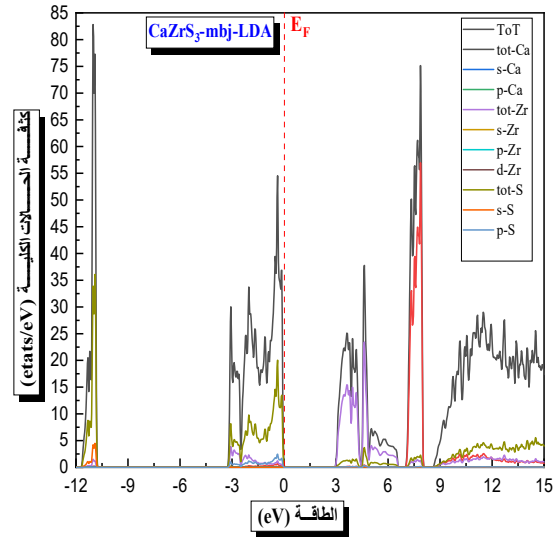
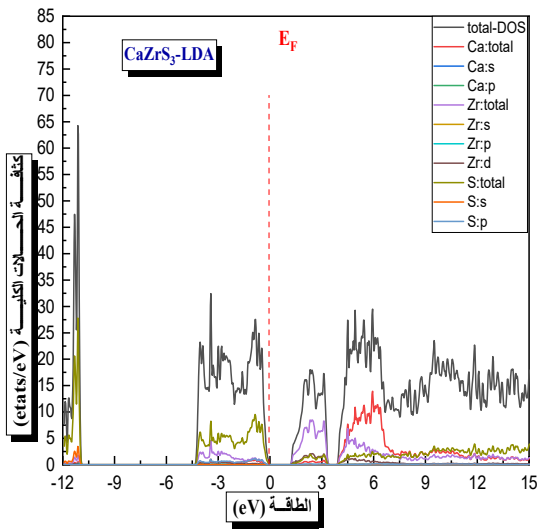
5.IV كثافة الحالات الإلكترونية:

من أجل معرفة أصل بنية عصابات الطاقة الإلكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين SrZrS_3 و CaZrS_3 حيث استخدمنا لحسابها تقريبات LDA, GGA, mBJ-GGA, mBJ-LDA ،

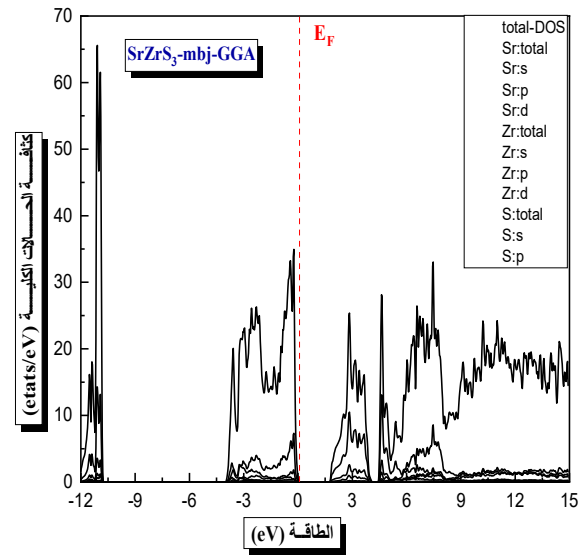
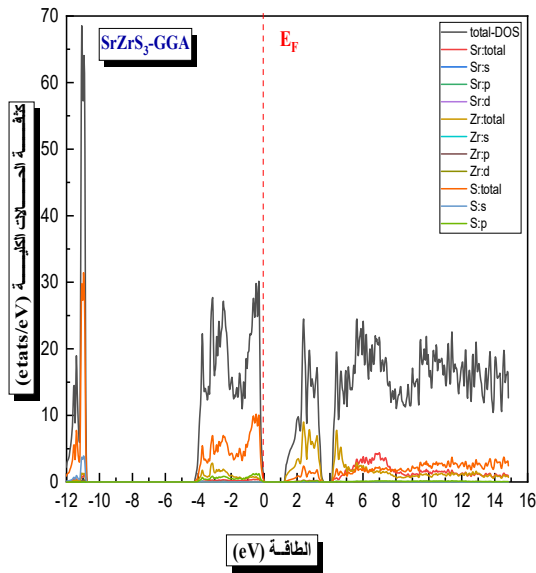
حسب التمثيل البياني لكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين SrZrS_3 و CaZrS_3 المبين في الشكلين (10-IV) و (11-IV) نجد النتائج التالية:
 نلاحظ وجود منطقتين لعصابة التكافؤ يفصل بينها فجوة طاقة.



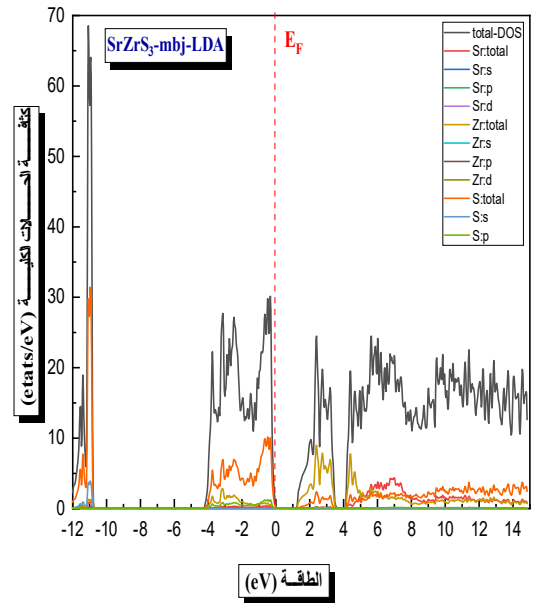
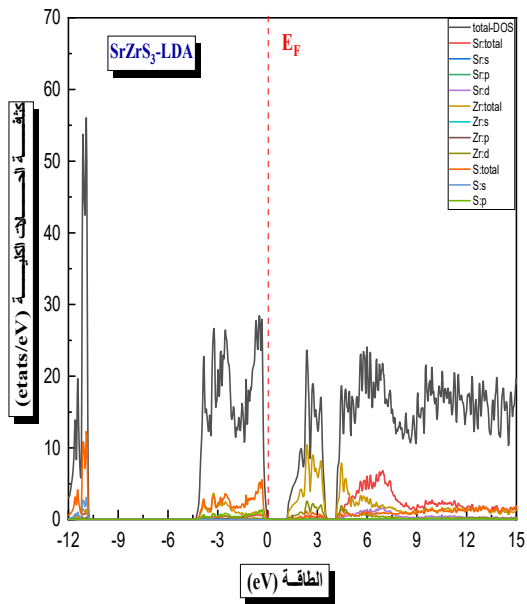
الشكل (10.IV): كثافة الحالة للمركب CaZrS_3 في التقريب GGA , mBJ-GGA.



الشكل (11.IV): كثافة الحالة للمركب CaZrS_3 في التقريب LDA , mBJ-LDA.



الشكل (IV.12) : كثافة الحالة للمركب SrZrS3 في التقريب GGA، mBJ-GGA .



الشكل (IV.13): كثافة الحالة للمركب SrZrS3 في التقريب LDA، mBJ-LDA .

تم توضيح طبيعة بنية عصابات الطاقة الالكترونية من خلال حساب الكثافة الكلية للحالة DOS الخاصة بالمركبات SrZrS_3 و CaZrS_3 حيث:

بالنسبة للمركب CaZrS_3 :

- عصابات التكافؤ:

المنطقة الأولى: (من -12 الى -10eV) نلاحظ أن هناك مساهمة قوية للمدار الطاقى s لذرة S و المساهمة الضعيفة للمدار p لذرة Zr.

المنطقة الثانية: (من -4 الى 0eV) نلاحظ أن هناك مساهمة قوية للمدار الطاقى p لذرة S و المساهمة الضعيفة للمدار p لذرة Zr

- عصابات النقل:

المنطقة الثالثة: (من 2 الى 3.5eV) ترجع هذه المنطقة الى تجمع السوي ال طاقى d لذرة Zr و بمساهمة أقل للمدار s لذرة S.

المنطقة الرابعة: (من 4 الى 15eV) نلاحظ تجمع السوي الطاقى d لذرة Zr بمساهمة واضحة يليه السوي الطاقى s لذرة S بمساهمة ضئيلة.

بالنسبة للمركب SrZrS_3 :

- عصابات التكافؤ:

المنطقة الأولى: (من -12 الى -11eV) نجد هناك مساهمة قوية للمدار الطاقى s لذرة S و المساهمة الضعيفة للمدار p لذرة S.

المنطقة الثانية: (من -4 الى 0eV) نلاحظ أن هناك مساهمة قوية للمدار الطاقى p لذرة S و المساهمة الضعيفة للمدار لذرة.

- عصابات النقل:

المنطقة الثالثة: (من 2 الى 3.5eV) ترجع هذه المنطقة الى تجمع السوي الطاقى p لذرة S و بمساهمة أقل للمدار s لذرة S.

المنطقة الرابعة: (من 4 الى 15eV) نلاحظ تجمع السوي الطاقى لكل من d لذرة Zr و p لذرة S بمساهمة واضحة يليه السوي الطاقى s لذرة S بمساهمة ضئيلة.

يلاحظ من الاشكال (10. IV) (11. IV) (12. IV) (13. IV) أن الخصائص العامة ل DOS للمركبين متشابهة من حيث الطاقات المنخفضة, خاصة في الحالات الأساسية, ويلاحظ أن عصابة النقل أكبر من مستوى

فيرمي والذي يتكون بشكل أساسي من الحالة Zr-d.

قائمة المراجع :

- [1] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [4] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [5] John P. Perdew, Kieron Burke, * Matthias Ernzerhof Department of Physics and Quantum Theory Group, Tulane University, New Orleans, Louisiana 70118 (Received 21 May 1996).
- [6] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [7] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [8] Lelieveld, R., Ijdo, D.J.W.: Sulphides with the GdFeO₃ structure. *Acta Cryst. B* 36, 2223–2226 (1980).
- [9] Perera, S., Hui, H., Zhao, C., Xue, H., Sun, F., Gross, C.D.N., Milleville, C., Xu, X., Watson, D.F., Weinstein, B., Sun, Y.-Y., Zhang, S., Zeng, H.: Chalcogenide perovskites—an emerging class of ionic semiconductors. *Nano Energy* 22, 129–135 (2016)

خلاصة عامة

تطرقنا في مذكرتنا هذه إلى دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية للمركبات $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$. ولبلوغ ذلك وضعنا دراسة نظرية شاملة فيما يخص الفعل الكهروضوئي وتطبيقاته ثم ارفقنا ذلك بدراسة نظرية دالية الكثافة و طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW "

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

النتائج المتحصل عليها كانت كالآتي :

- بالنسبة للخصائص البنيوية :
 - ❖ من خلال القيم المتحصل عليها بالنسبة لكل من ثوابت الشبكة للمركبين للمركبات $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ المحسوبة في الترتيب GGA و LDA نلاحظ أن النتائج المتحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية بالنسبة للتقريب LDA بالنسبة لثابت الانضغاطية β المتحصل عليها لا توجد حسابات نظرية للمقارنة و هذه قيم متغيرة و بالتالي تعتبر هذه المواد مرنة و يمكن استعمالها في تكنولوجيا مركبات انصاف النواقل..
- أما في الخصائص الالكترونية :
 - ❖ الخصائص الالكترونية المحسوبة (المانع الطاقى , عصابة الطاقة , كثافة الحالات) بالتقريب mBJ-LDA تكون أحسن من النتائج المحسوبة بالتقريب LDA
 - ❖ وجدنا أن المركبات $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ لديها خاصية نصف ناقل مهما كان التقريب المستعمل LDA و LDA-mbj و بانتقال مباشر (مانع طاقي مباشر $(\Gamma-\Gamma)$).
 - ❖ وفي كثافة الحالة وجدنا أن نتائجنا تؤكد النتائج المتحصل من خلال حساب عصابات الطاقة
 - ❖ من كل هذه النتائج ، يتضح أن المركبات $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ أشباه الموصلات من النوع بيروفيسكايت المدروسة هي مرشحة جيدة جداً للتطبيقات المستقبلية في التطبيقات الكهروضوئية

ملخص

تهدف هذه المذكرة إلى دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية للمركبات SrZrS_3 و CaZrS_3 . التي تتبلور في بيئة معيني قائم، بواسطة نظرية دالية الكثافة DFT وطرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل، وباستعمال تقريب كثافة الموضع LDA وGGA لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC) للمركبات .
و CaZrS_3 و SrZrS_3 استعمالنا تقريب المعدل لبريك-جونسون (mBJ) بغية حساب عصابات الطاقة وكثافة الحالات فوجدنا تحسن نتائج مقارنة بتقريب LDA و GGA. يتضح أن المركبات CaZrS_3 و SrZrS_3 أشباه الموصلات من النوع بيروفيسكايت المدروسة هي مرشحة جيدة جدًا للتطبيقات المستقبلية في التطبيقات الكهروضوئية.

Abstract

This note aims to study the structural and electronic properties of SrZrS_3 and CaZrS_3 compounds. which is crystallized in an existing rhombic structure, by means of density function theory (DFT) and computational methods "the method of linear increase of plane waves and full potential, and using the density approximation of LDA and GGA position in order to calculate the exchange-correlation potential (XC) of the compounds.

SrZrS_3 and CaZrS_3 We used the Brick-Johnson (mBJ) velocity approximation to calculate the energy bands and the density of states and found improved results compared to the LDA and GGA approximation. It turns out that the studied CaZrS_3 and SrZrS_3 perovskite type semiconductor compounds are very good candidates for future applications in photovoltaic applications. .

Résumé

Cette note vise à étudier les propriétés structurales et électroniques des composés SrZrS_3 et CaZrS_3 . Qui est cristallisé dans une structure rhombique existante, au moyen de la théorie de la fonction de densité (DFT) et des méthodes de calcul "la méthode d'augmentation linéaire des ondes planes et du plein potentiel, et en utilisant l'approximation de densité de position LDA et GGA afin de calculer le potentiel d'échange-corrélation (XC) des composés.

SrZrS_3 et CaZrS_3 Nous avons utilisé l'approximation de vitesse 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 de LDA et GGA. Il s'avère que les composés semi-conducteurs de type pérovskite CaZrS_3 et SrZrS_3 étudiés sont de très bons candidats pour de futures applications dans les applications photovoltaïques. .

