

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



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

كلية: العلوم.  
قسم: الفيزياء.  
رقم: Ph APP 01/2020

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): بن زواد بشرى

تحت عنوان

دراسة الخواص البنيوية. الالكترونية والضوئية لمركب

البيروفسكايت في الحالة المكعبة

تمت المناقشة يوم / 09 / 2020 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف(المسيلة)	إبرير ميلود
مشرفا و مقررا	جامعة محمد بوضياف(المسيلة)	بوعريسة النذير
مناقشا	جامعة محمد بوضياف(المسيلة)	بري السعدي

السنة الجامعية: 2020/2019

## تشكرات

الشكر الأول لله عز وجل خالق الإنسان وواهب العقل والبيان الذي يسر لنا سبل النجاح وأخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم ووفقنا لإنجاز هذا العمل المتواضع فله الحمد حتى يرضى وله الحمد بعد الرضا.

وأقدم ببالح الشكر والتقدير للأستاذ المشرف **بوعريسة النذير** لما قدمه لي من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملي هذا أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه في خدمة العلم.

كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى أساتذتنا الكرام لجنة المناقشة " **ابريير ميلود و بريي السعدي** " لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة.

كما أشكر كل من مد لي يد العون والمساعدة من أساتذة ومخبرين وطلبة، وخاصة الطالب **منجي عادل** و **بوسعدية مراد** و كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل ولو بكلمة طيبة بعثت في نفسي حسن العمل والمواصلة.

الطالبة: **بن زواد بشرى**

## إهداء

أهدي هذا العمل إلى من أثار دربي وأعانني بالصلوات و الدعوات، وتعب في تعليمي أغلى إنسان في هذا الوجود.

أبي الحبيب الشيخ.

إلى من سهرت وتعبت في تعليمي، وأعانني بدعواتها وصلواتها أمي الحبيبة  
مباركة.

إلى رموز المحبة والوفاء والتعاون إخوتي ميلود، احمد، محمد، صباح، خليفة،  
أم الخير، حسينة.

إلى كل أفراد عائلتي صغيرها وكبيرها و كل الأصدقاء والأحباب، الأقارب، الجيران،  
الأساتذة والزملاء، و كل من يعرفني، وساعدني ودعاني.

الطالبة: بن زواد بشرى

الفهرس

1 ..... المقدمة العامة

3 ..... مراجع المقدمة العامة:

I الفصل

أنصاف النواقل ومكبات البيروفسكايت

4 ..... 1.I مقدمة:

5 ..... I. 2 أنصاف النواقل:

5 ..... 1.2.I تعريف أنصاف النواقل:

6 ..... 2.2.I أنواع أنصاف النواقل:

6 ..... 1.2.2.I أنصاف النواقل الذاتية (النقية):

7 ..... 2.2.2.I أنصاف النواقل الغير ذاتية (المطعمة):

8 ..... 3.2.I الانتقالات الالكترونية لأنصاف النواقل:

8 ..... 1.3.2.I الانتقالات الالكترونية المباشرة:

9 ..... 2.3.2.I الانتقالات الالكترونية الغير مباشرة:

11 ..... 3.I مركبات البيروفسكايت:

11 ..... 1.3.I تعريف مركبات البيروفسكايت :

12 ..... 2.3.I البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت:

14 ..... 3.3.I شروط استقرار بنية البيروفسكايت:

14	1.3.3.I	عامل التسامح (t): Facteur de tolérance
16	2.3.3.I	أيونية الروابط:
16	4.3.I	تصنيف مركبات البيروفسكايت:
16	1.4.3.I	عائلة الاكاسيد:
16	2.4.3.I	عائلة الهلوجينات:
17	5.3.I	التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت:
18	6.3.I	مركب البيروفسكايت (CsPbI <sub>3</sub> ) يوديد رصاص السيزيوم:
18	4.I	الخاتمة:
19		قائمة مراجع الفصل الأول:

## الفصل II

### طرق المبادئ الأولى و الحسابات النظرية

23	1.II	مقدمة:
23	2.II	معادلة شرودينغر للبلورة ( L'équation de Schrödinger ):
24	3.II	التقريب الاديابتيكي بورن- اوبنهايمر ( L'approximation de Born Oppenheimer ) :
25	4.II	تقريب هارترتي فوك ( L'approximation de Hartree-Fock ):
26	5.II	نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory (DFT):
26	1.5.II	نظرية توماس-فيرمي (Théorème de Thomas-Fermi):
27	2.5.II	نظريتي هوهنبارغ-كوهن (Théorèmes de Hohenberg-Kohn):
28	3.5.II	معادلة كوهن-شام (Kohn-Sham):
29	4.5.II	حل معادلة كوهن-شام:
31	5.5.II	تقريب الكثافة الموضعية ( LDA ) Approximation de la Densité locale :

## الفهرس

- 31 ..... : Approximation du gradient généralisé (GGA) تقريب التدرج المعمم 6.5.II
- 31 ..... : (PP-PW) شبه الكمون والموجة المستوية (PP-PW): 6.II
- 32 ..... : plana waves (PW) طريقة الموجة المستوية (PW) :plana waves 1.6.II
- 32 ..... : pseudo-potentiels (PP) طريقة شبه الكمون (PP) pseudo-potentiels 2.6.II
- pseudo-potentiels à norme ) شبه كمون ذو الطويلة المحفوظة ( pseudo-potentiels à norme ) 1.2.6.II
- 33 ..... : (conservée) 33
- pseudo-potentiels ultra soft- ) شبه الكمون فائق الليونة فاندريلت ( pseudo-potentiels ultra soft- ) 2.2.6.II
- 34 ..... : (Vanderbilt) 34
- 34 ..... : إنشاء شبه الكمون: 3.6.II
- 34 ..... : Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) البرنامج الحسابي 7.II
- 35 ..... : الخاتمة: 8.II
- 36 ..... : قائمة مراجع الفصل الثاني: 36

## III الفصل

### النتائج والمناقشة

- 38 ..... : مقدمة: 1.III
- 38 ..... : طريقة الحساب: 2.III
- 39 ..... : CsPbI3 الخواص البنيوية للمركب CsPbI3 : 3.III
- 41 ..... : CsPbI3 الخواص الالكترونية للمركب CsPbI3 : 4.III
- 41 ..... : بنية عصابة الطاقة الإلكترونية: 1.4.III
- 43 ..... : Density Of States (DOS) كثافة الحالات الالكترونية (DOS) : 2.4.III
- 45 ..... : CsPbI3 الخواص الضوئية للمركب CsPbI3 : 5.III

## الفهرس

---

45 .....	1.5.III دالة العزل الكهربائي (La fonction diélectrique):
47 .....	2.5.III معامل الانكسار (L'indice de Réfraction):
48 .....	3.5.III معامل الامتصاص (Le Coefficient d'absorption):
50 .....	قائمة مراجع الفصل الثالث:
53 .....	الخاتمة العامة
.....	قائمة الأشكال
.....	قائمة الجداول
.....	الملخص

# المقدمة العامة

### المقدمة العامة

تعتبر فيزياء المواد المكثفة بصورة عامة و الصلبة بصورة خاصة الصلبة من أهم المجالات التي تختص في دراسة المواد وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقلة، نصف ناقلة أو معدنية أو غير ذلك. ففي السنوات الأخيرة، تم توجيه العديد من الأبحاث العلمية نحو استخدام المواد لأنها تلعب دورًا مهمًا للغاية في التطبيقات التكنولوجية، وتم تركيز معظم الأعمال البحثية على تطوير مواد صلبة جديدة بفضل خصائصها المحددة. قبل استخدام المواد الصلبة في الصناعة، من الضروري ضمان جودة خصائصها الفيزيائية الكيميائية. يتطلب فهم هذه الخصائص معرفة أساسية بهيكلها واستقرارها ومختلف خواصها الهيكلية والإلكترونية والميكانيكية ... إلى غير ذلك [1].

كما يعتمد تصنيف المواد على التطبيقات المطلوبة. على وجه الخصوص، بالنسبة للتطبيقات الكهروضوئية أو الفوتوضوئية، نحن مهتمون بأنصاف النواقل التي أثارت اهتمامًا شديدًا في كل من تحليلها التجريبي وتطورها النظري. أتاحت أنصاف النواقل بديلًا جديدًا للإلكترونيات الحديثة، والواقع أن الطبيعة المباشرة لفجوة الطاقة لمعظم هذه المواد هي التي تمنحها مكانًا متميزًا في مجال الإلكترونيات الضوئية [2].

من بين المواد النصف ناقلة أثارت المواد ذات بنية البيروفسكايت اهتمامًا كبيرًا لأكثر من عقدين بسبب خصائصها الكهربائية والمغناطيسية الفريدة وكذلك سلوكها البصري الخاص [3]. تم استخدام كلمة بيروفسكايت لأول مرة من قبل عالم المعادن الألماني غوستاف روز [4] في عام 1839، للإشارة إلى تيتانات الكالسيوم من الصيغة  $CaTiO_3$ . كان اختيار هذا الاسم هو إحياء ذكرى عالم المعادن الروسي ألكسيفيتش بيروفسكي (1792-1858). ثم تم توسيع هذه الكلمة لتعيين مجموعة من أكاسيد الصيغة العامة  $ABO_3$ ، التي لها نفس بنية تيتانات الكالسيوم. وقد تمت دراسة أكاسيد البيروفسكايت على نطاق واسع منذ ذلك الوقت، نظرًا للتنوع الواسع من الخصائص التي تحتوي عليها هذه المواد. يتم توجيه البحث نحو فئة أخرى من مواد البيروفسكايت، وهي بيروفسكايت الهاليد التي تختلف عن البيروفسكايت المؤكسد في أن أنيونات الهاليد تحل محل أنيون الأكسيد ( $ABX_3$ ؛  $A =$  كاتيون،  $B =$  كاتيون معدني ثنائي التكافؤ،  $X =$  أنيون الهالوجين). أظهرت هذه المركبات خصائص أشباه الموصلات المرغوبة للتطبيقات الكهروضوئية، وقد أثار مجال الكهروضوئية القائم على معدن بيروفسكايت الهاليد اهتمامًا كبيرًا على مدى العقد الماضي. ويمكن ملاحظة ذلك في الزيادة السريعة في كفاءة تحويل الطاقة، والتي تتجاوز حاليًا 23% [5، 6].

## المقدمة العامة

من بين مواد البيروفسكايت الهاليد اجتذبت بلورات يوديد رصاص السيزيوم ( $\text{CsPbI}_3$ ) اهتمامًا كبيرًا بسبب فجوة الطاقة الضيقة التي تقدر بـ (1.73 eV) في الحالة المكعبة البسيطة ، وهو مرشح واعد بشكل خاص للخلايا الشمسية [7]. وهذا ماجعلنا نركز دراستنا على هذا المركب والتي تهدف إلى فهم خصائصه البنيوية والإلكترونية والضوئية ، من خلال العمليات الحسابية التي تم إجراؤها بواسطة البرنامج الحسابي (CASTEP) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT).

وتتقسم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول:

### ❖ الفصل الأول:

تتم في هذا الفصل دراسة نظرية لجزيئين مهمين، أولاً سنتطرق لأهم المفاهيم حول أنصاف النواقل وابرز ماتتميز به، أما الجزء الثاني فسيتم التعرف فيه على مركبات البيروفسكايت وبنيتها وأنواعها إضافة إلى أهم تطبيقاتها. وعلى الخصوص مركب  $\text{CsPbI}_3$ ، الذي سنقوم بدراسة خصائصه في الفصل الثالث.

### ❖ الفصل الثاني:

أما في هذا الفصل سنتعرف على الأساليب والطرق التقريبية لحل المشاكل التي تواجهها ميكانيك الكم في دراسة الأنظمة الفيزيائية ، كتقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارترى-فوك، كما فصلنا في دراستنا نظرية دالية الكثافة (DFT) التي تعتمد علي طريقة الموجة المستوية، وشبه الكمون لحساب طاقة الحالات الأساسية للأنظمة الذرية، كما سنتعرف على البرنامج الحسابي (CASTEP) .

### ❖ الفصل الثالث:

في هذا الفصل نعرض مختلف النتائج المتحصل عليها وهي :الخواص البنيوية، والإلكترونية، والضوئية، ثم قمنا بتفسيرها ومقارنتها ببعض الأعمال النظرية والتجريبية المتوفرة. وسوف ننهي هذه المذكرة بخلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها والأفاق المستقبلية لمركبات البيروفسكايت.

- [1] A. Benamer, Etude des propriétés physiques de quelques composés intermétalliques binaires : APt<sub>3</sub> (A=Mg, Sc, Y et Zr). Effet du bore et de la pression hydrostatique, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas–Setif 1. Setif, 2018.
- [2] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.
- [3] O. Youb, Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux anti pérovskites , thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.
- [4] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [5] F. Igbari, Z. K. Wang, and L. S. Liao, "Progress of Lead-Free Halide Double Perovskites," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, p. 1803150, 2019.
- [6] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 26, pp. 427-436, 2018.
- [7] Wang, Chujie, Anthony SR Chesman, and Jacek J. Jasieniak. "Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid." *Chemical Communications* 53.1 (2017): 232-235.

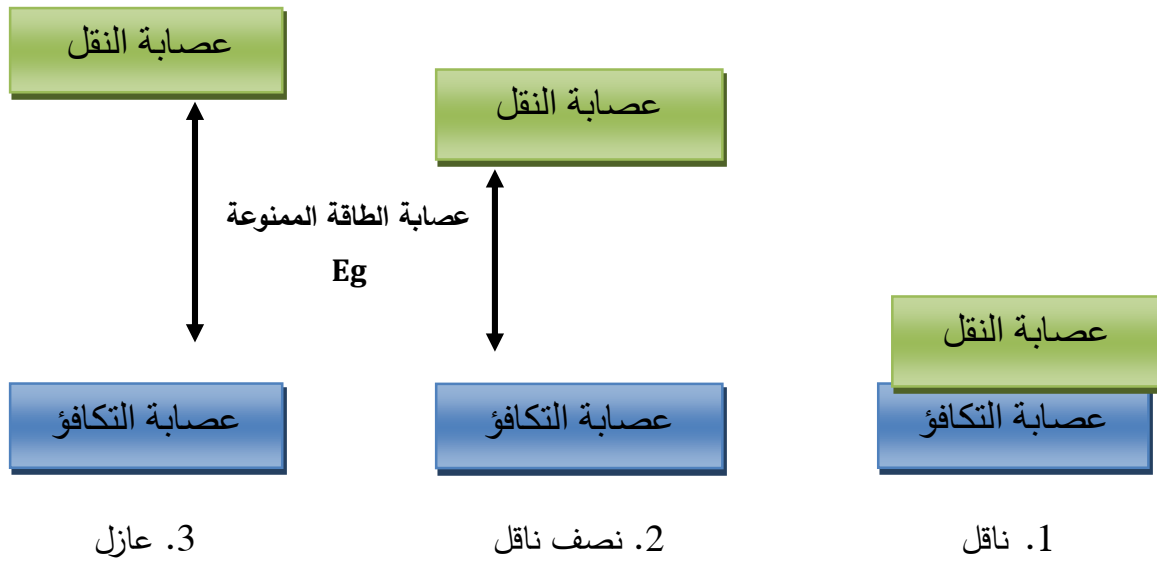
الفصل I  
أنصاف النواقل ومكبات  
البيروفسكايت

## I. 1 مقدمة:

في هذا الفصل سيتم التطرق إلى جزئين مهمين في البحث ألا وهما: أنصاف النواقل ومركبات البيروفسكايت، سيشرح في الجزء الأول أهم المعارف التي يتوجب الإحاطة بها حول أنصاف النواقل من تعريف وأنواع وغيرها. أما الجزء الثاني فسيتم التعرف فيه على مركبات البيروفسكايت وبنيتها وأنواعها إضافة إلى أهم تطبيقاتها. ونتعرف على المركب  $\text{CsPbI}_3$  الذي سنقوم بدراسة خصائصه في الفصل الثالث.

تصنف المواد الصلبة الموجودة في الطبيعة حسب ناقليتها إلى ثلاثة مجموعات وهي: مواد ناقلة (Conducteurs)، مواد عازلة (Isolants) ومواد نصف ناقلة (Semi-conducteurs) [1]. وقد اعتمد هذا التصنيف على أساس تركيب الحزم (Bande) للمادة وعلى مقدار فجوة الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ) التي تفصل حزمة التوصيل (Bande de Conduction) عن حزمة التكافؤ (Bane de Valence). المواد الناقلة هي مواد ذات ناقلية عالية بحدود  $(10^3 - 10^8 (\Omega \text{ cm})^{-1})$  [2]، والتي تسمح بمرور التيار الكهربائي عبرها وذلك بفضل الإلكترونات الحرة الموجودة في مدارها الأخير، وتكون حزمة التكافؤ فيها متداخلة مع حزمة التوصيل وبالتالي لا توجد فجوة طاقة الممنوعة، كما هو موضح في الشكل (I. 1. 1). أما العوازل فناقليتها ضئيلة جدا تتراوح قيمتها في المجال  $(10^{-18} - 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1})$  [2]، حيث تكون حزمة التكافؤ مفصولة عن حزمة التوصيل بفجوة طاقة كبيرة (أكبر من 4eV) [3]، وهي مبينة في الشكل (I. 3. 1). وبالتالي الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ لا تنتقل إلى حزمة التوصيل وهذا ما يجعلها لا تنتقل التيار الكهربائي. أما فيما يخص أنصاف النواقل فهي المواد التي ناقليتها بحدود

$(10^{-8} - 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1})$  [2]، حيث تمتاز بوجود فجوة طاقة ممنوعة صغيرة نسبيا تتراوح قيمتها ما بين  $eV (0 < E_g < 4)$  [4] وهي ممثلة في الشكل (I. 2. 1). وبفضل خواصها المميزة تم استخدامها بشكل متزايد في التطبيقات الصناعية نذكر منها على سبيل المثال الحساسات والترانزيستورات بأنواعها، الخلايا الشمسية، الألواح الفوتوفلطية الشمسية التي تحول الطاقة الضوئية مباشرة إلى طاقة كهربائية [1].



الشكل (I. 1): عصابة الطاقة الممنوعة للمواد الناقلة والنصف ناقلة والعازلة.

## I . 2 أنصاف النواقل:

### I . 2. 1 تعريف أنصاف النواقل:

أنصاف النواقل هي مواد تقع بين النواقل والعوازل من حيث الناقلية الكهربائية، تتميز بوجود ثلاثة عصابات وهي عصابة النقل وعصابة التكافؤ بينهما العصابة الممنوعة، وتعد أنصاف النواقل عند درجة الحرارة المنخفضة عازلة، بينما تصبح موصلة عند رفع درجة حرارتها، وتملك أنصاف النواقل عددا من الخواص التي تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية فمن تلك الخواص [6,5]:

- ناقليتها تتأثر بالحرارة والضوء و المجال المغناطيسي و وجود كميات ضئيلة من الشوائب [7].
  - بها نوعين من حاملات الشحنة هما الالكترونات و الفجوات.
  - يظهر نصف ناقل ذو النقاوة العالية ناقلية ذاتية.
  - القدرة الكهروحرارية التي تولدها هذه المواد عالية بالمقارنة مع تلك التي تنتج من المعادن [8].
- كما أن أنصاف النواقل تكون عناصر من نوع واحد وهي عناصر العمود الرابع (IV) من الجدول الدوري، أو مركبة ناتجة عن اندماج عناصر من مجموعات مختلفة مثلا عنصر من العمود الثالث (III) مع

عنصر من العمود الخامس (V) لينتج بذلك مركب ثنائي (III-V) [9-11]، أو عنصر من العمود الثاني (II) مع عنصر من العمود السادس (VI) لينتج بذلك مركب ثنائي (II-VI) [12-14]..... الخ. وهناك أيضا مركبات ثلاثية وحتى رباعية [15، 3-20]، والجدول (1. I) يوضح أنصاف النواقل الاحادية والمركبة.

الجدول (1. I): يوضح بعضا من أنصاف النواقل الأحادية والمركبة

أنصاف نواقل رباعية	أنصاف نواقل ثلاثية	أنصاف نواقل ثنائية				أنصاف نواقل نقية (IV)
		V - VI	II - VI	III - V	IV - IV	
$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	$Al_xGa_{1-x}As$  $GaAs_yP_{1-y}$ $BaTiO_3$ $CsPbI_3$	PbS  PbTe	ZnO  ZnS  ZnSe  ZnTe  CdO	AlP  GaN  AlAs  GaP  GaAs	SiC  GeSi	C  Si  Ge  Sn  Pb

## I. 2.2 أنواع أنصاف النواقل:

### I. 2.2.1 أنصاف النواقل الذاتية (النقية):

تدعي المواد النصف ناقلة النقية الخالية من الشوائب بأنصاف النواقل الذاتية، وهي عناصر المجموعة الرابعة (IV) من الجدول الدوري، ومن أهمها السيليكون و الجرمانيوم حيث تكون فيها حزمة التكافؤ مملوءة بالالكترونات بينما تكون حزمة النقل فارغة كليا منها عند درجة حرارة الصفر المطلق (0K). ولهذا تعد المواد النصف ناقلة عازلة عند هذه الدرجة [1, 8]، وعند رفع درجة حرارة المواد النصف ناقلة الذاتية فان بعض الكترولونات حزمة التكافؤ يمكن أن تتأثر حراريا فتكتسب طاقة تنتقل بها إلى حزمة النقل تاركة خلفها عدد من الفجوات مساوية إلى عدد الالكترونات المغادرة [21، 22].

يقع مستوي فيرمي لهذا النوع من أنصاف النواقل في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند درجة حرارة الصفر المطلق كما هو موضح في المعادلة التالية [23].

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (1.1)$$

حيث:

$E_f$  : طاقة مستوي فيرمي.

$E_c$  : طاقة حزمة الطاقة.

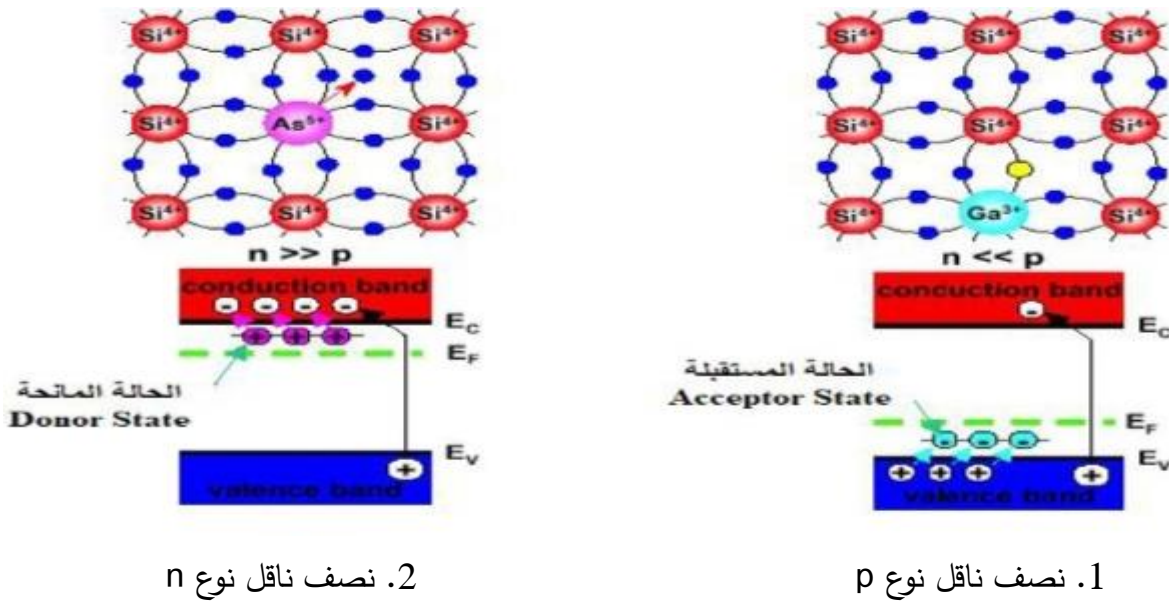
$E_v$  : طاقة حزمة التكافؤ.

مستوي فيرمي هو أعلى مستوي طاقة يشغلها الإلكترون في درجة حرارة الصفر المطلق، أي عدم وجود إلكترون فوق مستوي فيرمي، لكن ارتفاع درجة الحرارة تساعد الإلكترونات على تجاوز مستوي فيرمي.

### I 2.2.2 أنصاف النواقل الغير ذاتية (المطعمة):

نقول عن نصف ناقل انه غير ذاتي إذا أضفنا له بعض الشوائب فيؤدي إلى زيادة نوع من حاملات الشحنة لديه على حساب الآخر فتتغير مختلف خواصه، وهو نوعان: نصف ناقل من النوع p ونصف ناقل من النوع n [24]. ففي النوع p تكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات أما حاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات، ويتم تطعيمها بإضافة شوائب ثلاثية التكافؤ وتسمى شوائب مستقبلة مثل البور (B) الالمنيوم (Al) الغاليوم (Ga) إلى نصف ناقل نقي مثل السيلكون (Si) كما هو موضح في الشكل (I 1.2) أين تم تطعيم السيلكون (Si) بـ الغاليوم (Ga). أما النوع n فتكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة خماسية التكافؤ مثل الزرنيخ (As)، الفسفور (P) أو النتموان (Sb) إلى نصف ناقل نقي مثل السيلكون (Si) كما هو موضح في الشكل (I 2.2) أين تم تطعيم السيلكون (Si) بـ الزرنيخ (As).

بالنسبة لمستوي فيرمي في أنصاف النواقل المطعمة نجده في النوع n يزاح مقتربا من حزمة التوصيل و في النوع p فيقترب من حزمة التكافؤ [25,26].



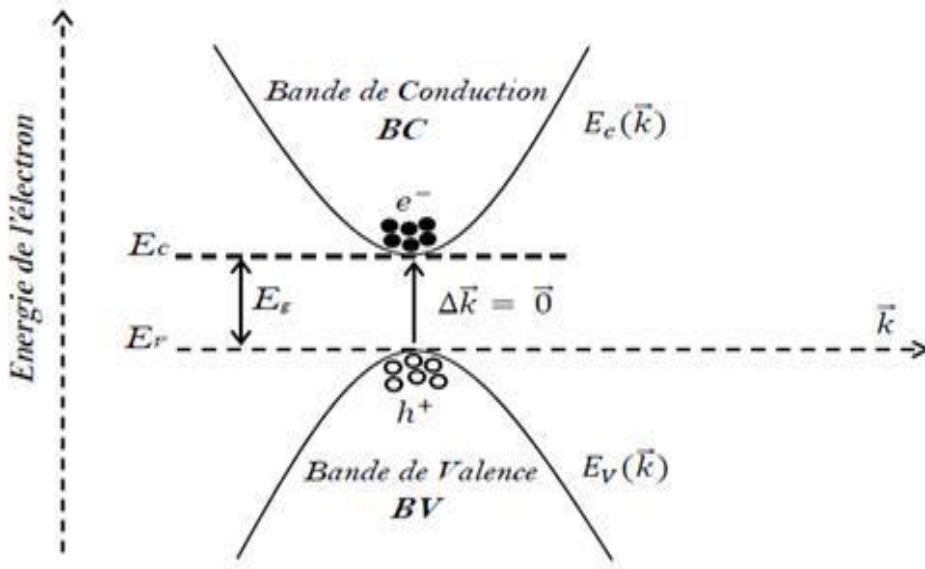
الشكل ( I .2): أنواع أنصاف النواقل المطعمة.

### I .3.2 الانتقالات الالكترونية لأنصاف النواقل:

يوجد نوعين من الانتقالات الالكترونية في أنصاف النواقل: انتقالات مباشرة وانتقالات غير مباشرة وتعتمد على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ و أوطأ نقطة في أسفل حزمة النقل.

#### I .1.3.2 الانتقالات الالكترونية المباشرة:

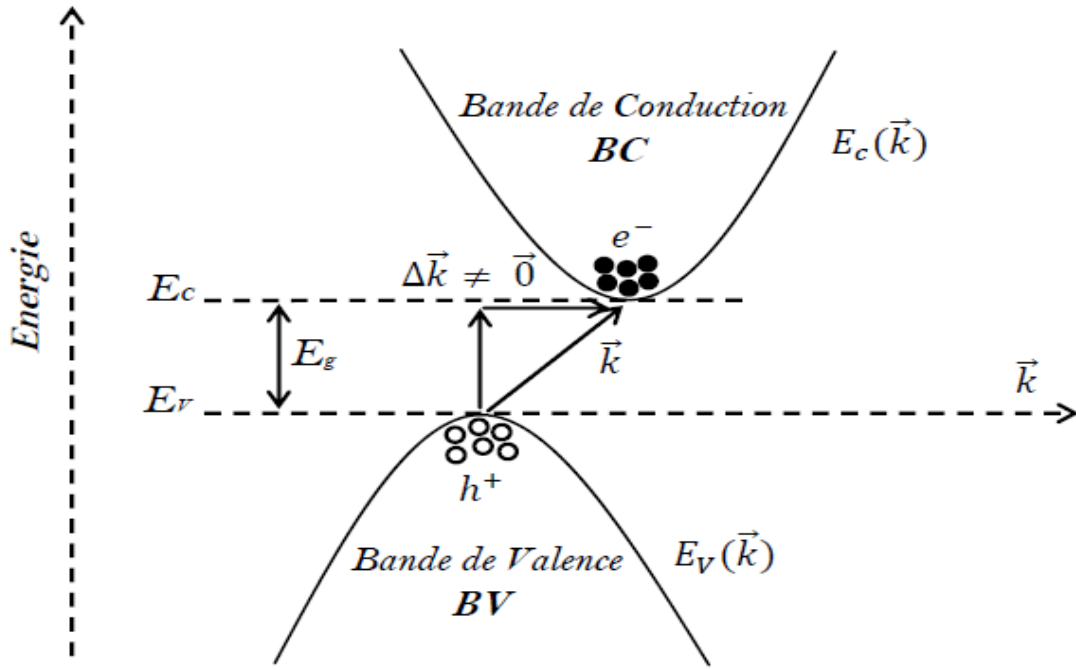
نقول عن الانتقالات الالكترونية أنها مباشرة عند انتقال الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى أسفل حزمة النقل عند النقطة نفسها ( $\Delta k = 0$ ) بصورة عمودية، كما هو ممثل في الشكل ( I .3).



الشكل (I 3): الانتقالات الالكترونية المباشرة

### I 2.3.2 الانتقالات الالكترونية الغير مباشرة:

عند انتقال الإلكترون من أعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أوطاً نقطة في حزمة النقل بصورة غير عمودية ( $\Delta k \neq 0$ ) يسمى هذا الانتقال بالانتقال الغير مباشر [27]، كما هو ممثل في الشكل (I 4).



الشكل (I. 4): الانتقالات الالكترونية الغير مباشرة

## 3. I مركبات البيروفسكايت:

## 1.3. I تعريف مركبات البيروفسكايت :

تتمتع البيروفسكايت بمكانة مميزة في الكيمياء الصلبة [28]، فهي تعتبر ذات أهمية كبيرة بسبب خصائصها الكهربائية والمغناطيسية والبصرية، هذه الخصائص حساسة لدرجة الحرارة والضغط وتغيير الطور [29]. تشكل البيروفسكايت عائلة كبيرة من المواد البلورية التي اشتق اسمها من معدن طبيعي، تيتانات الكالسيوم ( $\text{CaTiO}_3$ ) [30]، الذي اكتشف لأول مرة في عام 1839 من قبل الجيولوجي غوستاف روز، وأطلق عليها اسم بيروفسكايت تكريماً لعالم المعادن الروسي ليف ألكسيفيتش بيروفسكي (1792-1856) [28].



الشكل (I. 5): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم ( $\text{CaTiO}_3$ )

تم إنتاج أول بيروفسكايت صناعي سنة 1926 من قبل (GOLDSCHIMDT) في جامعة أوسلو (النرويج)، مما أدى إلى استخدام مصطلح البيروفسكايت لوصف جميع البنيات المماثلة للمركب  $(\text{CaTiO}_3)$  [31]، والممثلة في الصيغة الكيميائية  $\text{ABX}_3$ ، حيث A كاتيون ذات قطر أيوني كبير ينتمي بشكل عام إلى سلسلة من التراب النادر أو التراب القلوي، أما B فهو كاتيون ذات قطر أيوني صغير يكون بشكل عام معدناً انتقاليًا أو معدناً نبيلًا [28]، X هي ذرة أكسجين في حالة الأكاسيد ولاكنها قد تكون هالوجين أو نيتروجين في حالات أخرى [32]، انظر الشكل (I. 6).



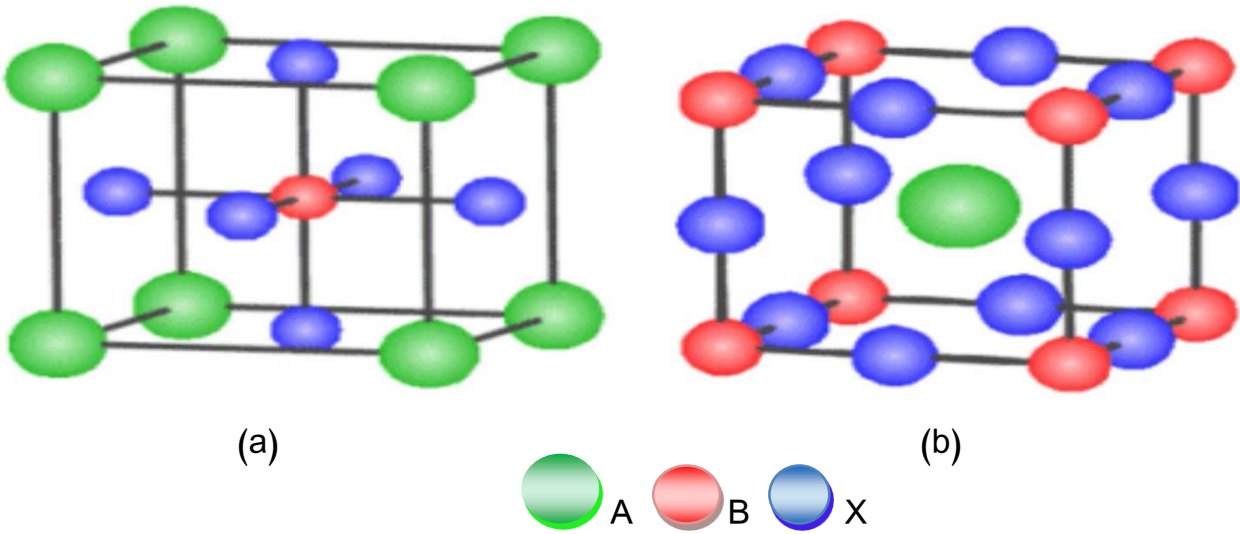
حيث يتم التنسيق في الشبكة البلورية كالتالي:

✓ الكاتيون A محاط ب 12 ذرة من الانيون X.

✓ الكاتيون B محاط ب 6 ذرات من الانيون X.

✓ الانيون X محاط ب 4 ذرات من الكاتيون A وذرتين من الكاتيون B.

اعتمادا على اختيار المنشأ، هناك طريقتان لوصف بنية البيروفسكايت ، أولا تكون ذرات A في الأصل في الموضع (0,0,0)، ذرات B في وسط المكعب في الموضع (1/1,2/1,2/2) و ذرات X في منتصف كل وجه (1/1,2/0,2) كما هو موضح في الشكل (I. 8.a). أما في الطريقة الثانية يتم تحريك الأصل بواسطة شعاع (1/1,2/1,2/2) مما يجعل A يشغل الموضع (1/1,2/1,2/2) و B في الموضع (0,0,0) و X في منتصف كل ضلع (1/0,0,2) كما هو موضح في الشكل (I. 8. b) [34].



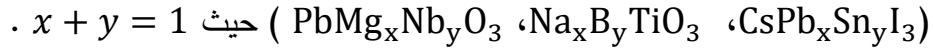
الشكل (I. 8): بنية البيروفسكايت بطريقتيها (a) ذرات A تقع في الأصل (0,0,0)، (b) ذرات B تقع في الأصل (0,0,0).

اعتمادا على احتلال الموقعين A و B يمكن تصنيف أنواع من البيروفسكايت وهي:

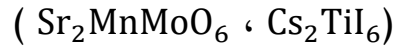
➤ البيروفسكايت البسيط: الذي تشغل مواقعه A و B على التوالي بنوع واحد من الكاتيون مثل

( $\text{CaTiO}_3$  ،  $\text{KMgF}_3$  ،  $\text{CsPbI}_3$ ).

➤ البيروفسكايت المعقد: حيث يشغل احد الموقعين A أو B اثنين من الكاتيونات المختلفة مثل



➤ البيروفسكايت المزدوج: سمي مزدوج لان حجم الشبكة هو ضعف حجم البيروفسكايت البسيط مثل

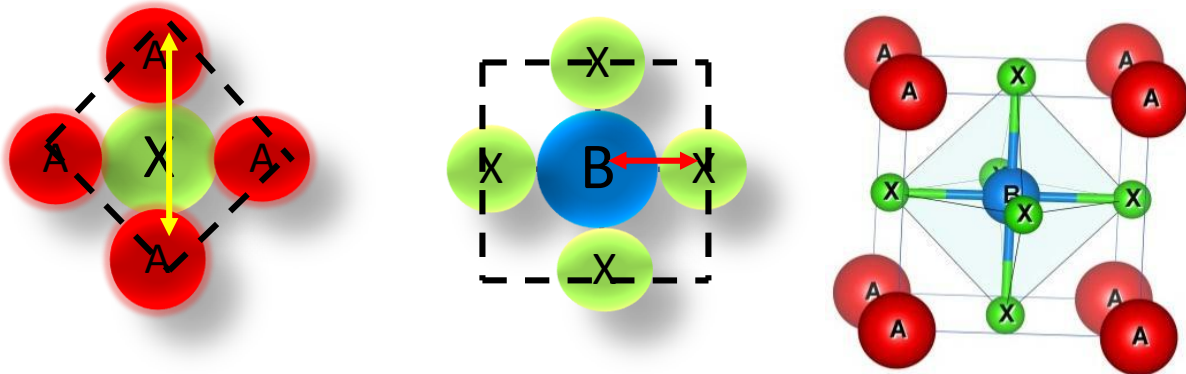


### I. 3.3 شروط استقرار بنية البيروفسكايت:

إن اختيار الذرات الموضوعة على موقع الكاتيونات A و B في التركيب البلوري لمركبات البيروفسكايت أمر ضروري في استقرارها، وخاصة العلاقة بين أطوال نصف قطر الأيونات للكاتيونات A و B والأيون X بواسطة أيونية الروابط وكذلك الاختلاف في الكهروسلبية بين الكاتيونات و الانيونات التي تلعب دورا حاسما في تحديد خصائص المواد [35]. ومن هذا نجد معيارين لاستقرار بنية البيروفسكايت وهما عامل التسامح (t) وأيونية الروابط الأيونية الموجبة.

### I. 3.3.1 عامل التسامح (t): Facteur de tolérance

عامل التسامح t هو معيار يقيس استقرار وتشوه البنية البلورية [36]، أو بمفهوم آخر هو مقياس الانحراف على البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت، ويعبر عن التوازن بين الروابط (A-X) و (B-X) وضع في الأصل لوصف بنية البيروفسكايت من طرف مؤسس علم الكيمياء البلورية (Goldschmidt) [31,37]، والذي يعتمد في حسابه على نصف القطر الأيوني لكل من الكاتيونات A و B والأيون X. حيث طول الرابطة (B-X) هي  $\frac{a}{2}$  وطول الرابطة (A-X) هي  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  الشكل (9. I) وهذا في حالة البنية المثالية المكعبة ومن هنا نجد المساواة التالية:  $(A + X) / \sqrt{2} (B + X) = 1$ .



$$2(R_A + R_X) = \sqrt{2}a \quad (c) \quad (R_B + R_X) = a/2 \quad (b) \quad (a)$$

الشكل (9. I) الحصول على التعبير عن عامل التسامح لهيكل بيروفسكايت بسيط:

(a) شبكة البيروفسكايت البسيط، (b) منتصف الشبكة المكعبة، (c) وجه الشبكة المكعبة.

يعطى عامل التسامح بالعلاقة التالية.

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1.1)$$

حيث

$R_A$ : نصف قطر ايوني من الكاتيون A.

$R_B$ : نصف قطر ايوني من الكاتيون B.

$R_X$ : نصف قطر ايوني من الانيون X.

يصف هذا العامل الهندسي الانحراف على مثالية البيروفسكايت، حيث تكون بنية البيروفسكايت مستقرة في المجال  $0.75 < t < 1.06$ ، ويكون على شكل شبكة مكعبة مثالية لما  $t = 1$  وعندما تتحرك بعيدا عن هذه القيمة يمكن أن تتعرض البنية لتشوهات مختلفة، فمثلا إذ كان عامل التسامح موجود في المجال  $0.75 < t < 0.96$  سيكون تشوه تقويمى (orthorhombique) وفي المجال  $0.99 < t < 1.06$  ستكون البنية مكعبة، لذلك يمكن تمييز العديد من المواقف وفقا لقيمة عامل التسامح كما هو موضح في الجدول (2. I) [40].

الجدول (2. I): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح [38].

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$ Hexagonal
	$0.75 < t < 0.96$ Distorsion orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ Distorsion cubique	

### I. 2.3.3 أيونية الروابط:

المعلومة الثانية التي تحدد معيار الثبات هي الأيونية في رابطة الأيونات الموجبة. يتم تحديد الطابع الأيوني لهيكل البيروفسكايت من النوع  $ABX_3$  وفقاً لمقياس باولينج [39] من الاختلاف في القدرة الكهروسلبية التي يتم الحصول عليها من خلال المعادلة.

$$\bar{\chi} = \frac{X_{A-X} + X_{B-X}}{2} \quad (1.1)$$

حيث  $X_{A-X}$  و  $X_{B-X}$  هي الاختلافات في الكهروسلبية بين الكاتيونات A و B و الأنيون X المجاور لهما هيكل البيروفسكايت يكون أكثر استقراراً عندما يكون للروابط المعنية طابع أيوني قوي [28].

### I. 4.3.1 تصنيف مركبات البيروفسكايت:

تصنف مواد البيروفسكايت إلى عائلة الأكاسيد وعائلة الهلوجينات على أساس العنصر الذي يحتل الموقع X في الصيغة الكيميائية  $ABX_3$  لهذه المواد.

#### I. 1.4.3.1 عائلة الأكاسيد:

تشتمل عائلة البيروفسكايت على عدد كبير من الأكاسيد المختلطة الممتلئة في الصيغة الكيميائي  $(ABO_3)$ ، حيث A و B عبارة عن كاتيونات ذات أحجام مختلفة كما ذكرنا سابقاً و O هو أنيون الأكسجين [31]، من أجل تشكيل بنية أكسيد البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ في الكاتيونات A و B مساوياً إلى (+6)، وهذا للتعويض عن تكافؤ الأكسجين الثلاثي (-6) الذي يبقى ثابتاً، ومنه تكون الشحنة الكلية للمركب معدومة، وتختلف حالات التكافؤ للكاتيونات A و B من بيروفسكايت إلى آخر، علي سبيل المثال  $(A^{1+}B^{5+}O^{2-}_3)$ ،  $(A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3)$ ،  $(A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3)$  [28].

### I. 2.4.3.1 عائلة الهلوجينات:

الهلوجينات هي عناصر من الجدول الدوري وتتمثل في الفلور (F)، الكلور (Cl)، البروم (Br)، اليود (I)، فالخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر موضوع دراسات متعمقة، وهي جزء من المجموعة السابعة للجدول الدوري التي لديها تكافؤ (-1) وتتحد مع المعادن لتشكيل هاليدات [35].

حتى عام 2005، يشير مصطلح البيروفسكايت بشكل عام إلى أكاسيد فلزية لها هيكل من البيروفسكايت وتم تصنيف معظمها على أنها مواد كهربائية عازلة أو كهروضغطية. للتطبيقات الكهروضوئية [41]. في حين أن بيروفسكايت الهلوجينات التي تختلف عن بيروفسكايت الأكاسيد بحقيقة أن أنيونات

الهالوجين تحل محل أنيونات الأكسيد ( $ABX_3$ ) ؛  $A =$  كاتيون أحادي التكافؤ ،  $B =$  كاتيون معدن ثنائي التكافؤ ،  $X =$  أنيون الهالوجين)، اعتمادا على العنصر الذي يحتل الموقع  $A$  لبيروفسكايت الهالوجين يمكن تصنيف نوعين وهما:

- بيروفسكايت الهالوجين الغير عضوية: هي التي يكون فيها الكاتيون  $A$  معدني مثل ( $CS$ ).
- البيروفسكايت المهجن العضوي-غير العضوي: يشكل فصيلة فرعية من هالوجينات البيروفسكايت التي يتم فيها استبدال الكاتيون  $A$  غير العضوي بجزء عضوي من النوع ( $R-NH_3$ ) أو ( $NH_3-RNH_3$ ) [42].

حيث تظهر بيروفسكايت الهالوجين خصائص أشباه الموصلات المرغوبة وذات فائدة كبيرة بالنسبة للتطبيقات الضوئية. يعود اكتشاف بيروفسكايت الهالوجين إلى تسعينيات القرن التاسع عشر، ففي عام 1893، أجرى (Wells) وآخرون دراسة متعمقة حول تخليق مركبات هالوجين الرصاص من محاليل تشمل على هالوجين الرصاص و سيزيوم،  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) [43]. وفي سنة 1957 اكتشف الباحث الدنمركي (C.K.MOIIER) أن هياكل ( $CsPbBr_3$ ) و ( $CsPbCl_3$ ) لها بنية البيروفسكايت [44]. في عام 1978 قدم (Weber) أول دراسة بلورية على البيروفسكايت الرصاص. وقد أظهرت هذه الدراسات وغيرها إمكانية استخدام بيروفسكايت الهالوجين في البصريات، وبدأ عمل (Kojima Akihiro) وآخرون في عام 2005 من خلال إظهار إمكانية استخدام هاليدات البيروفسكايت في مجال الخلايا الشمسية ذات المردود المقبول [45]، حاليا يعمل باحثون في أكثر من 1000 معهد حول العالم على تقنيات الخلايا الكهروضوئية والإلكترونيات الضوئية المتعلقة بهالوجينات البيروفسكايت ، والتي أنتجت أكثر من 8000 مقالة علمية في هذا المجال [46].

### I 5.3 التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت:

تلعب البيروفسكايت دورا مهما في تكنولوجيا الصناعة، يتم استخدامها في المكثفات وذاكرات [47] وأجهزة الميكرواوند [48]، الترونسيستور [49]، الثنائيات الباعثة لضوء و الكاشف الضوئي [50]، وتستخدم في المجال الطبي مثل الفلوروبيروفسكايت التي تستخدم في قياس الجرعة أثناء العلاج الإشعاعي والتي يمكن استخدامها أيضا في تصنيع لوحات التصوير الشعاعي للأشعة السينية [51]، ولها المزيد من التطبيقات في السيراميك الشفاف [52]، والخلايا الكهروضوئية [53]، وخلايا الوقود [54]، وهي فائقة التوصيل في درجات حرارة عالية نسبيا [55]، وتغير مقاومتها الكهربائية فجأة عند وضعها في مجال مغناطيسي [56]،

وللبيروفسكايت إمكانية استخدام عالمية تقريبا لأنه من الممكن تغيير خصائصه ضمن حدود واسعة جدا لهذا السبب أطلق عليها اسم «بيروفسكايت الحرباء الكيميائية» [57].

خلال هذه الرسالة ، اخترنا مركب البيروفسكايت هلوجين غير عضوي يوديد رصاص السيزيوم  $\text{CsPbI}_3$ ، لأنه مركب حديث الدراسة، ويستخدم في عدة تطبيقات خاصة الخلايا الشمسية، لامتيازه بخواص الكترونية وضوئية جيدة وله مردود طاقي كبير.

### I. 6.3 مركب البيروفسكايت ( $\text{CsPbI}_3$ ) يوديد رصاص السيزيوم:

أظهرت في السنوات الأخيرة، بلورات البيروفسكايت غير العضوية  $\text{CsPbX}_3$  ( $x = \text{Cl, Br, I}$ ) ذات معامل امتصاص عالي، كفاءة تحويل كهروضوئية عالية [58]، فجوة نطاق قابلة للتعديل [59]، كمية عالية من اللعان الضوئي [60]، كما أظهرت العديد من التطبيقات في مجالات أجهزة أشباه الموصلات مثل الخلايا الشمسية والثنائيات الباعثة للضوء وأجهزة الكشف الضوئي، من بينها اجتذبت بلورات يوديد رصاص السيزيوم ( $\text{CsPbI}_3$ ) اهتمامًا كبيرًا بسبب فجوة النطاق الضيق [61]، وهو مرشح واعد بشكل خاص لمصابيح LED الحمراء الباعثة للضوء والخلايا الشمسية [62].

تكون بنية هذا المركب مكعبة بسيطة ( $\alpha - \text{CsPbI}_3$ ) في درجات حرارة عالية أكثر من  $(315^\circ)$ . لآكنها تتأثر بالضروف المحيطة بها مثل درجة حرارة الغرفة فتصبح غير مستقرة هيكليا حيث تتحول تلقائيا إلى مرحلة ( $\delta - \text{CsPbI}_3$ ) غير مرغوب فيها، وهي تملك فجوة نطاق  $(1.73 \text{ eV})$  مناسبة للخلايا الشمسية الترادفية [62، 63].

### I. 4. الخاتمة:

في هذا الفصل تم تقديم لمحة عامة لأنصاف النواقل وأهم المفاهيم المتعلقة بها، انطلاقا من تعريفها وأنواعها إلى الانتقالات الالكترونية التي تحدث فيها، ثم تطرقنا إلى التعرف على مواد البيروفسكايت وبنيتها وأنواعها وأهم تطبيقاتها، ثم خصصت الدراسة بصفة خاصة لمركب  $\text{CsPbI}_3$  والذي هو محل الدراسة.

## قائمة مراجع الفصل الأول:

- [1] م. قعقع، "الإلكترونيات الأساسية"، جامعة دمشق، دمشق، ص. 299-317، (2015)
- [2] S. S Al-Rawi, S. J. Shakir and Y. N. Husan, "Solid State Physics", Publishing of Mousal University Arabic Version, (1990)
- [3] H. T. Grahn, "Introduction to semiconductor physics", World scietific publishing, London, P.1-10, (2001)
- [4] P. S. Kireev, "Semiconductor physics", Publishers Moscow, Moscow, P.16-331, (1978)
- [5] رياض كمال الحكيم. عادل خضر حسين، "أسس الهندسة الالكترونية"، مطبعة وزارة التعليم العالي، (1980)
- [6] R. A. Smith, "Semiconductors", Cambridge press, 2<sup>nd</sup> . ed. PP, (1987)
- [7] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب (الجزء الثاني)، الدكتور عزيز داخل، ديوان المطبوعات الجامعية، (1988)
- [8] مؤيد جبريل يوسف، "فيزياء المادة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، ج2، (1989)
- [9] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 65 (2000) 107
- [10] N. Bouarissa, Physica B 406 (2011) 2583
- [11] N. Bouarissa, Phys. Stat. Sol. B 231 (2002) 391
- [12] L. Hannachi, N. Bouarissa, Physica B 404 (2009) 3650
- [13] F. Mezrag, W. Kara Mohamed, N. Bouarissa, Physica B 405 (2010) 2272
- [14] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, Eur. Phys. J. B 73 (2010) 185
- [15] N. Bouarissa, Phys. Lett. A 245 (1998) 285
- [16] N. Bouarissa, Physica B 399 (2007) 126
- [17] N. Bouarissa, Philos. Mag. B 80 (2000) 1743
- [18] N. Bouarissa, S. Saib, J. Appl. Phys. 108 (2010) 113710
- [19] K. Kassali, N. Bouarissa, Microelectron. Eng. 54 (2000) 277
- [20] N. Bouarissa, Superlatt. Microstruct. 26 (1999) 279
- [21] م. م. ش. مجيد، "أساسيات الإلكترونيات"، المعهد الفني، الموصل، (1978)

- [22] M. A. Omer, "Elementary of solid state physics", Addison Wesley publishing company, Boston, (1975)
- [23] A. N. Doral, "Semiconductor Physics and devices", Irwin, USA, (1992)
- [24] J. Tauc, "Amorphous and liquid Semiconductors", Plenum press, London, N. Y, (1974)
- [25] صبحي سعيد الراوي، "فيزياء الالكترونات"، مطبعة جامعة الموصل، (1987)
- [26] B. L. Sharma and R. K. Purohit, " Semiconductor Hetrojunction", Pergamon Press, (1974)
- [27] Fahrenbruch A. L. and Bube R. H. Led "Fundamentals of SolarCells", Academic, New York, (1993)
- [28] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019
- [29] H. Benmhidi, Étude du premier Principe sur les propriétés électroniques, mécaniques et de transport des fluors pérovskites  $LiXF_3$  ( $X=Be, Ba, Ca, Mg, Sr$ ), thèse de doctorat, Université Djillali Liabes. Sidi bel Abbes, 2018
- [30] T. Laniri, Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite  $AMnO_3$  ( $A=Ca, Sr$  et  $Ba$ ) : Etude de premier principe, diplôme de magister, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2014
- [31] L. Djoudi, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2016
- [32] K. Jemli, Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay. Paris, 2016
- [33] A. Meziani, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites  $CsCdF_3$  et  $KZnF_3$ , thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar. Annaba, 2012
- [34] F. Boumala, Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé ***Lao.7Sm0.05Ca0.05Ba0.2MnO3***, Mémoire de Master, Université M.S.B. Jijel, 2019
- [35] M. Houari, Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019

- [36] S. Amel, Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO<sub>6</sub>, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2017
- [37] V.M. Goldschmidt, *matematika*, N°2 (1926)
- [38] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 144431
- [39] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967)
- [40] A. Benaïcha, synthèse et propriétés des oxydes  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2018
- [41] Y. Yuan, Z. Xiao, B. Yang, and J. Huang, "Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices," *Journal of Materials chemistry A*, vol. 2, pp. 6027-6041, 2014
- [42] M. K. Jemli, Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay. Paris, 2016
- [43] H. L. Wells, "Über die Cäsium-und Kalium-Bleihalogenide," *Zeitschrift für anorganische Chemie*, vol. 3, pp. 195-210, 1893
- [44] C. K. MØLLER, "Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides," *Nature*, vol. 182, p. 1436, 1958
- [45] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (5)," in *Meeting Abstracts*, 2007, pp. 352-352
- [46] A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, "Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects," *Chemical reviews*, vol. 119, pp. 3036-3103, 2019
- [47] H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem. and Phys.*, 8 (1983) 469
- [48] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12 (2009) 933
- [49] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, *et al.*, "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ," *Science*, vol. 342, pp. 344-347, 2013
- [50] X. Che, Étude théorique de matériaux pérovskites halogénées, thèse de doctorat, Université de Rennes 1. Rennes, 2018

- [51] G. Murtaza, R. Khenata, M. Khalid, and S. Naeem, "Elastic and optoelectronic properties of RbMF<sub>3</sub> (M= Zn, Cd, Hg): A mBJ density functional calculation," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 410, pp. 131-136, 2013
- [52] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology*, 7 (1973) 21
- [53] A. Kunioka and Y. Sakai, *Solid-State Electronics*, 8 (1965) 961
- [54] N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563
- [55] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, 59 (2011) 1
- [56] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149 (2009) 334
- [57] A. Reller, T. Williams, *Chemistry in Britain*, 25 (1989) 1227
- [58] Kim, Hyojung, et al. "Halide perovskites for applications beyond photovoltaics." *Small Methods* 2.3 (2018): 1700310
- [59] Zhou, Hong, et al. "Vapor growth and tunable lasing of band gap engineered cesium lead halide perovskite micro/nanorods with triangular cross section." *ACS nano* 11.2 (2017): 1189-1195
- [60] Liu, Feng, et al. "Highly luminescent phase-stable CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dots achieving near 100% absolute photoluminescence quantum yield." *ACS nano* 11.10 (2017): 10373-10383
- [61] Wen, Zhikai, et al. "Controllable synthesis of CsPbI<sub>3</sub> nanorods with tunable photoluminescence emission." *RSC advances* 9.43 (2019): 24928-24934
- [62] Wang, Chujie, Anthony SR Chesman, and Jacek J. Jasieniak. "Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid." *Chemical Communications* 53.1 (2017): 232-235
- [63] Zhang, Taiyang, et al. "Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> perovskite phase for high-efficiency solar cells." *Science advances* 3.9 (2017): e1700841

## الفصل II

طرق المبادئ الأولى و الحسابات  
النظرية

II. 1. مقدمة:

في هذا الفصل سنقوم بتقديم مجموعة من الطرق و التقريبات المختلفة المستعملة في حساب الخصائص البنيوية والالكترونية والضوئية في الأجسام الصلبة.

في سنة 1926 تم التعبير عن حركة مجموعة من الالكترونات والاونية بعبارة رياضية من طرف العالم اروين شرودينغر تدعى « معادلة شرودينغر»، هذه المعادلة تنص على أن لكل جسيم دالة موجة خاصة مصاحبة له، فحل هذه المعادلة المتعددة الالكترونات يمكننا من إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية ومعرفة البنية الالكترونية للأنظمة البلورية، لكن حل مثل هذه المسائل يكون معقد ومجرد تقريب، لذلك نقوم بتبسيطها إلى نظام معادلات أحادية الالكترونات ليسهل حلها عدديا، ونستعمل لهذا التقريب نظرية دالية الكثافة (DFT) التي تعتمد علي طريقة الموجة المستوية، وشبه الكمون لحساب طاقة الحالات الأساسية للأنظمة الذرية، وقد أجرينا حساباتنا باستخدام برنامج (CASTEP) [1-6]

II. 2. معادلة شرودينغر للبلورة ( L'équation de Schrödinger ):

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطلق لكل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، يوصف نظام الجسيمات ( ايونات + إلكترونات ) المتفاعلة بالمعادلة التالية [7].

$$E\psi = H\psi$$

$$(1. II)$$

H: يمثل الهاملتونيان.

$\psi$ : دالة الموجة.

E: طاقة النظام.

الهاملتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينهما، و بعض حالات طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، في غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان بالشكل التالي:

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

حيث

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} = \sum \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \quad (3. II)$$

$$T_N = \sum_k \frac{P_k^2}{2M} = \sum \frac{-\hbar^2}{2M} (\nabla_k^2) \quad (4. II)$$

$$V_{e-e} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (5. II)$$

$$\text{طاقة تفاعل نواة - نواة} \quad V_{N-N} = \sum_{k \neq L} \frac{Z_k Z_L e^2}{8\pi\epsilon_0 |\bar{R}_k - \bar{R}_L|} \quad (6. II)$$

$$\text{طاقة تفاعل الكترون - نواة} \quad V_{e-N} = \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi |\bar{R}_k - \bar{R}_i|} \quad (7. II)$$

e : شحنة الإلكترون.

m : كتلة الإلكترون.

M : كتلة النواة.

$Z_k e$  : شحنة النواة.

$Z_k, Z_L$  : الأعداد الذرية للأنوية L , K علي التوالي.

المعاملات  $i, j$  خاصة بالالكترونات.

المعاملات L , K خاصة بالانوية.

تكون معادلة شرودينغر مستقلة عن الزمن وتعطي بالعلاقة التالية:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (8. II)$$

بحيث تمثل  $\psi$  دالة الموجة وتتعلق بكل مواقع الجسيمات (الكترونات + انوية)، E تمثل القيمة الذاتية الموافقة.

معادلة شرودينغر لـ N ذرة تحتوي علي  $3(Z+1)N$  متغير، أي أن المعادلة ذات عدد كبير من المجاهيل، الأمر الذي يجعلها مستحيلة الحل، ومن اجل تبسيطها وتسهيل حلها وضعت عدة تقريبات نذكر منها [8].

### II. 3 التقريب الاديابتيكي بورن - اوبنهايمر ( L'approximation de Born Oppenheimer ) :

يأخذ هذا التقريب بعين الاعتبار الفرق في الكتلة بين الالكترونات والنواة، حيث كتلة النواة اكبر بكثير من كتلة الالكترونات، وبالتالي سرعة الالكترونات اكبر من سرعة النواة، وبهذا يهمل اهتزاز النواة، ويعتبرها ساكنة [9]. ( $T_N = 0, V_{N-N} = \text{cte}$ ) أي يصبح الهاملتونيان الكلي بالصيغة التالية:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (9. II)$$

ويسمى  $H_e$  بهاملتونيان الالكترونات.

إذن معادلة شرودينغر الالكترونية هي:

$$H_e \psi_e(r, R) = [T_e + V_{e-e} + V_{e-N}] \psi_e(r, R) \quad (10. II)$$

هذه المعادلة لا يمكن حلها بالطريقة الرياضية المعروفة بسبب تعقيد تفاعل إلكترون-إلكترون لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارترى فوك.

#### II. 4. تقريب هارترى فوك (L'approximation de Hartree-Fock) :

يعتمد هذا التقريب على نموذج الإلكترون المستقل، حيث افترض هارترى في سنة 1928 أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الانوية وباقي الالكترونات الأخرى، وبذلك فان هذا التقريب يحول مشكلة العدد الكبير للالكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد، وهذا يجعل من الممكن وصف دالة الموجة للنظام الالكتروني بجاء دوال الموجة الاحادية الالكترونية [11,10].

حيث:

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (11. II)$$

N: العدد الكلي للالكترونات.

والطاقة الكلية لنظام تساوي مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية حيث تكتب بالشكل التالي:

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (12. II)$$

وتكتب هاميلتونيان الجملة على شكل مجموع هاميلتونيات.

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i \quad (13. II)$$

حيث  $H_i$  هي الهاميلتونيان المطابق للإلكترون  $i$ .

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_i(\vec{r}_i) + v_i(\vec{r}_i) \quad (14. II)$$

الطاقة الكامنة للإلكترون  $i$  في حقل كل الانوية  $k$ :

$$u_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k}{(r_i + R^{\circ}_k)} \quad (15. II)$$

الكمون الفعال لهارترى:

$$v_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \quad (16. II)$$

تكتب معادلة شرودينغر للإلكترون الواحد بالشكل التالي:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_i(\vec{r}_i) + v_i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (17. II)$$



$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] d_r \quad (20. II)$$

وكتافة الغاز المتجانس بـ

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{2/3} E_f^{3/2} \quad (21. II)$$

الطاقة الحركية للغاز المتجانس هي:

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

من المعادلتين (21. II)، (22. II) نجد:

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

و بتعويض المعادلة (23. II) في المعادلة (22. II) نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (24. II)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي:

$$T_{TF} = \int T d_r \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} d_r \quad (25. II)$$

إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترون في تقريب توماس-فيرمي هي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} d_r + \int v(r)\rho(r)d_r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(\hat{r})}{|r-\hat{r}|} d_r \quad (26. II)$$

## 2.5. نظريتي هوهنبارغ-كوهن (Théorèmes de Hohenberg-Kohn)

ترتكز نظرية دالية الكثافة على النظريتين المطروحتين من قبل هوهنبارغ وكوهن [17].

النظرية الأولى:

يتم فيها تعريف الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي  $V_{ext}(r)$  للأنوية، على

أنها دالة وحيدة للكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$  بالشكل التالي:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext} \rho(r) d_r \quad (27. II)$$

حيث

$F(\rho)$ : دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

$$F(\rho) = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (28. II)$$

$T(\rho)$ : الطاقة الحركية.

$V_{ee}$  : طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.

النظرية الثانية:

تنص هذه النظرية على أن الحد الأدنى لطاقة الكلية لنظام يتوافق مع الكثافة الالكترونية للحالة الاساسية.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (29. II)$$

$\rho_0$  : كثافة الحالة الاساسية.

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (30. II)$$

ودالية كثافة الحد الأدنى بـ

$$F_{H,K}(\rho) = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (31. II)$$

$T$ : الطاقة الحركية للالكترونات.

$V$ : كمون تفاعل الالكترونات.

### II 3.5 معادلة كوهن-شام (Kohn-Sham):

تم تطوير نظرية دالية الكثافة من طرف كوهن وشام من خلال وضع معادلات محاكية لمعادلة شرودينغر بهدف تحديد الموجية التي توافق اقل قيمة للطاقة الكلية، وهذا باستبدال النظام التفاعلي الحقيقي بنظام خيالي غير تفاعلي.

تتحرك الالكترونات ضمن كمون كوهن-شام الناشئ عن جميع الانوية و الالكترونات الأخرى  $V_{eff}(r)$  والكثافة الالكترونية  $\rho(r)$  هي نفسها في النظام الحقيقي، ولتطبيق نظرية كوهن-شام نكتب  $F[\rho]$  بالصيغة التالية:

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (32. II)$$

حيث

طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون لهارثري:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(\tilde{r})}{|r-\tilde{r}|} d_r d_{\tilde{r}} \quad (33. II)$$

تابع طاقة تبادل-ارتباط:

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho(r)]d_r \quad (34. II)$$

$T[\rho(r)]$ : هي الطاقة الحركية لغاز الالكترونات دون تفاعلات ولها نفس الكثافة الالكترونية.

فيمكن كتابة معادلة كوهن-شام بالصيغة:

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (35. II)$$

حيث  $V_{\text{eff}}$  الكمون الفعال الناتج من الانوية و الالكترونات ويعطي بالشكل التالي:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_H + V_{\text{XC}}(r) \quad (36. II)$$

$$V_H: \text{كمون هارترتي ويساوي} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$$

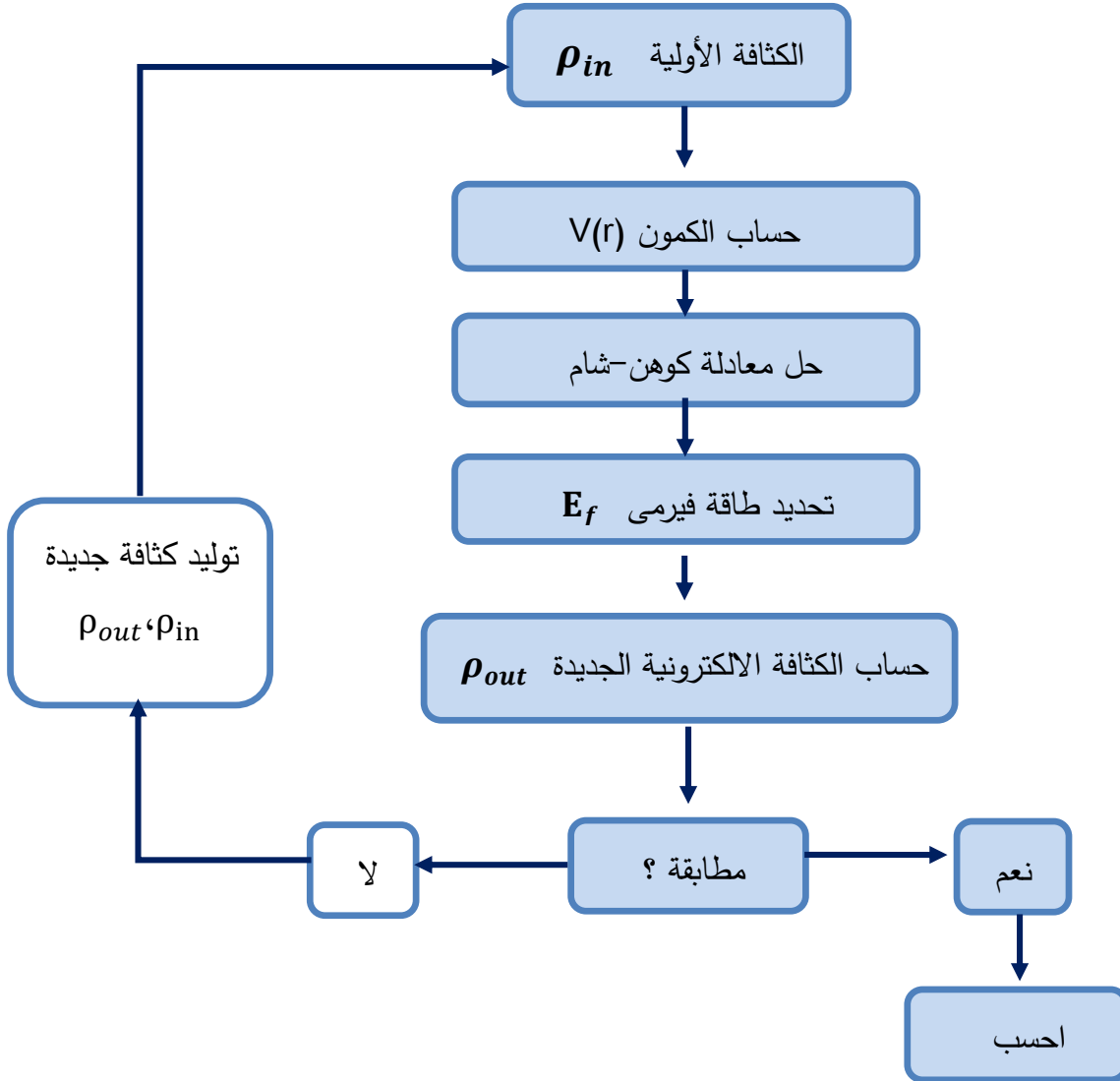
$V_{\text{ext}}$ : كمون الانوية

$V_{\text{XC}}$ : كمون تبادل-ارتباط ويعطي:

$$V_{\text{XC}}(r) = \frac{\partial E_{\text{XC}}[\rho(R)]}{\partial \rho(r)} \quad (37. II)$$

#### II. 4.5 حل معادلة كوهن-شام:

يتم حل معادلة كوهن-شام بشكل متكرر باستخدام حلقة تكرارية موضحة في الشكل (II. 1)، بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا، وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريليون الأولى لتسهيل الحساب، ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة  $\rho_{in}$  في الحساب.



الشكل (1. II): مخطط حلول معادلة كوهن-شام

تعتمد نظرية دالية الكثافة على مدي دقة وصف كمون التبادل- ارتباط فالعيب في معادلة كوهن- شام هو غموض عبارة هذا الكمون، وهذا ما يجعل حل هذه المعادلات بالأمر الصعب، ولكي نكون قادرين على الحساب نستعين بكمونات التبادل- ارتباط التقريبية.

### 5.5.II تقريب الكثافة الموضعية ( LDA ) : Approximation de la Densité locale

تقريب الكثافة الموضعية هو تقريب لنظام الالكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانس[19]، وقد طرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام سنة 1965 من اجل حل مشكلة التبادل- ارتباط. يمكن تعريف تابع طاقة تبادل- ارتباط بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int [\rho(r)] \varepsilon_{xc}(r) d^3 r \quad (40. II)$$

و يمكن تقسيم المقدار  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  إلى مساهمة في التبادل ومساهمة في الارتباط.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (41. II)$$

حيث  $[\rho(r)]$  هي طاقة تبادل- ارتباط الجسم في غاز الالكترونات المتجانس له كثافة الكترونية  $\rho(r)$  تعطي مساهمة التبادل بواسطة معادلة ديراك للغاز المتجانس كتالي[20].

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (42. II)$$

### 6.5. II تقريب التدرج المعمم (GGA) : Approximation du gradient généralisé

تقريب التدرج المعمم (GGA) هو تعديل لتقريب الكثافة الموضعية (LDA)، حيث يتجاوزه في الدقة ويأخذ في اعتباره تغيرات الكثافة الالكترونية  $\rho(r)$  عبر تدرج الكثافة الالكترونية  $\nabla\rho(r)$  [22,21]. تكتب عبارة الطاقة تبادل-ارتباط على الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3 r = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3 r \quad (43. II)$$

f: عامل تحسين يعتمد أساسا على GGA المستعملة.

### 6. II شبه الكمون والموجة المستوية (PP-PW)

من المعروف في فيزياء الجوامد أن معظم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد تعتمد على إلكترونات التكافؤ، بشكل كبير أكثر من إلكترونات القلب لأنها لا تشارك بشكل مباشر في الروابط الكيميائية ولا تتأثر بتعديلات الوسط الذري، فنعتبرها معزولة داخل الذرة.

ومن هذا المنطلق تأسست فكرة طريقة شبه الكمون التي تستعمل لوصف التفاعلات الالكترونية كميًا، وذلك في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT)، وتعتمد أساسًا على الاقتران الناتج بين الأمواج المستوية وشبه الكمون عبر الطريقة التحويلية لفوري، تعتبر هذه الطريقة حد دقيق وسريع في تجسد المواد [23].

### II. 1.6 طريقة الموجة المستوية (PW) plana waves:

تعتبر نظرية بلوخ مهمة [24] لأنها تقدم حلول لمعادلة شرودينغر من اجل كمون دوري وتتنص هذه النظرية [25] على أنه في بلورة مثالية وفي درجة حرارة (0K) تكون الذرات مرتبطة بطريقة دورية، بحيث انه في النقطة  $r$  يمكن كتابة  $V(r) = V(r + R)$ .

تكتب دالة الموجة الالكترونية  $\psi_i(\vec{r})$  بدلالة الموجة المستوية  $U_i(\vec{r})$  كالتالي:

$$\psi_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (44. II)$$

$$U_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (45. II)$$

حيث  $\vec{k}$  شعاع الموجة و  $\vec{R}$  شعاع الشبكة المباشر.

تكتب الدالة  $U_i(\vec{r})$  دائما كالتالي:

$$U_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (46. II)$$

$\vec{G}$ : هو شعاع الشبكة المعكوسة:

بتعويض  $U_i(\vec{r})$  بعبارتها نحصل على دالة الموجة التي تكتب في شكل مجموع للموجات المستوية:

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (27. II)$$

لكتابه دالة الموجة بشكل جيد نحتاج إلى عدد لانهائي من الأمواج المستوية، لكن هذا العدد عمليا

محدود بطاقة القطع  $E_{cut}$ ، التي تسمح بتحديد القاعدة بالنسبة للأمواج المستوية أين يحقق الشعاع  $G+K$

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{K}| \leq E_{cut} \quad \text{مايلي:}$$

لكن الحد من الأمواج المستوية يؤدي إلى أخطاء في حساب الطاقة الكلية، يمكن تقليل مقدار هذا

الخطأ عن طريق زيادة قيمة الطاقة  $E_{cut}$  حتى تتقارب لطاقة الكلية، وهذا يعني أن طاقة القطع تحدد درجة

دقة الحساب.

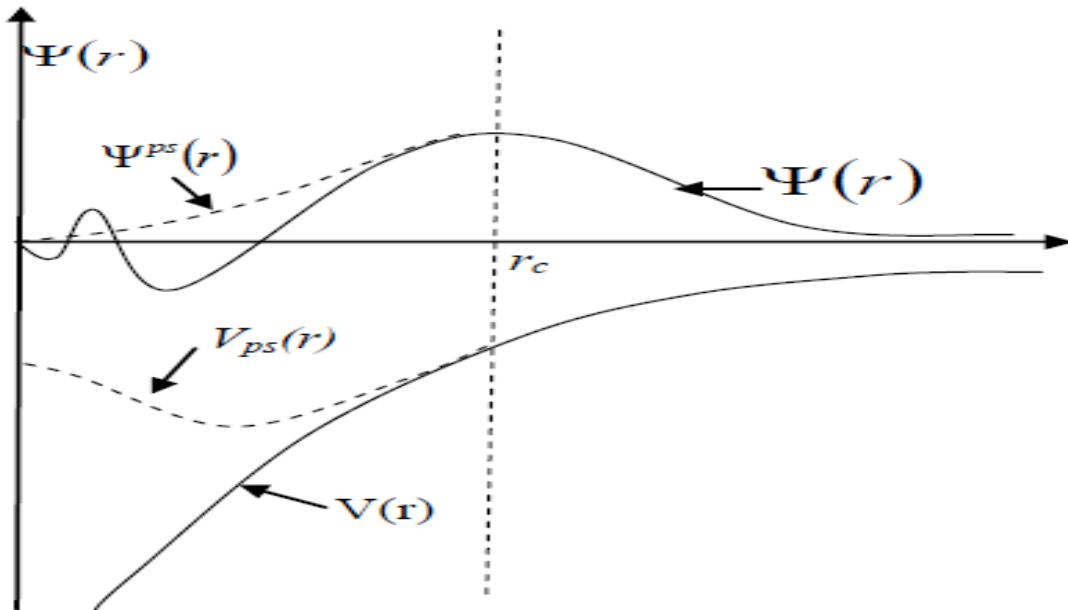
### II. 2.6 طريقة شبه الكمون (PP) pseudo-potentials:

وضعت طريقة شبه الكمون من اجل تبسيط الحسابات، فهي تعتمد على تصغير نظام

(الانوية+الالكترونات الكلية) إلى نظام متعلق بالكترونات التكافؤ، وذلك باستبدال كمون النواة و إلكترونات

القلب التي ترتبط ارتباطا وثيقا بالنواة، بكمون ايوني فعال يؤثر على إلكترونات التكافؤ. وما يفسر هذا التقريب بشكل جيد هو أن المدارات الباطنية تمتلك طاقة منخفضة وتتموقع بالقرب من النواة ولا تشارك في أي روابط كيميائية، أم المدارات التكافئية اقل تموقعا وتمتد بعيدا عن النواة، وتحدد بالدرجة الأولى الخصائص الفيزيائية والكيميائية [26].

كما أن في هذا التقريب يتم استبدال دوال الموجة  $\psi(r)$  بشبه دوال الموجة  $\psi^{ps}(\vec{r})$  الشكل (II. 2). يتم فرض المساواة  $\psi^{ps}(\vec{r}) = \psi(r)$  خارج منطقة القلب ويتم اختيار شكل  $\psi^{ps}(\vec{r})$  داخل هذه المنطقة لإزالة العقدة و الذبذبات الناتجة عن تعامد دوال الموجة [27].



الشكل (II. 2): كمون إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له

### 1.2.6. II شبه كمون ذو الطويلة المحفوظة (pseudo-potentiels à norme conservée):

تم تطوير شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة سنة 1979 بواسطة Hamann و Schluter ، Chiang (HSC) [28]، وهذا عندما اقترحوا طريقة لاستخراج أحسن شبه كمون من المبادئ الأساسية للحساب [26]

حيث كان لإنشاء " الكمون ذو الطويلة المحفوظة " مكاناً خاصاً في تطوير شبه الكمونات في حسابات المبدأ الأول ab-initio ، لأنه يبسط تطبيقها، ويجعلها أكثر دقة، ويمكن تحويلها، حيث يجب أن تكون شبه دالة الموجة ودوال الموجة الحقيقية متطابقة خارج منطقة القلب، وأن تتقارب الشحنة الموجودة في منطقة القلب مع الشحنة الحقيقية في تلك المنطقة، لهذا السبب يقال أن هذا النوع من شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة [13].

### II 2.2.6 شبه الكمون فائق الليونة فاندريلت (pseudo-potentials ultra soft- Vanderbilt):

في عام 1990 استطاع فاندريلت أن ينشأ شبه كمون جديد بحيث تكون شبه دوال الموجة سلسلة في داخل المنطقة الباطنية [29]، ولهذا سميت بشبه الكمون فائق الليونة. الهدف من هذا الكمون هو التقليل في قيمة طاقة القطع، وذلك عن طريق استعمال نصف قطر قطع اكبر من المستعمل في شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة.

### II 3.6 إنشاء شبه الكمون:

شبه الكمون يجب أن يحقق الخصائص التالية.

- ✓ يجب أن يكون تجميعي (تكميلي) مما يعني أن الكمون الكلي لعدة ذرات هو مجموع شبه الكمون لذرات فردية.
- ✓ يجب أن يكون تحويلي أي انه في الأوساط الكيميائية المختلفة يمكن استعمال نفس شبه الكمون.
- ✓ ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي، وهذا عن طريق تقليل عدد الموجات المستوية اللازمة لوصف دوال الموجة.

### II 7 البرنامج الحسابي (CASTEP) Cambridge Sequential Total Energy Package :

تم تطوير برنامج CASTEP (حزمة كامبردج التسلسلية للطاقة الكلية) من قبل مجموعة المواد المكثفة في جامعة كامبريدج في المملكة المتحدة [30]، و هو برنامج متخصص في مجال ميكانيك الكم يعتمد على الدراسة النظرية في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) باستعمال طريقة شبه الكمون لمحاكاة خصائص الأجسام الصلبة، ويسمح بحساب المميزات الالكترونية، البنوية والضوئية وغيرها دون الحاجة إلى القيام بتجربة حقيقية، أي يمكن القول أن CASTEP يقوم بتجارب رقمية افتراضية. يملك هذا البرنامج عدة إصدارات من سنة 2002 إلى غاية 2012 وهو مكتوب باستعمال فورترن 90.

## II. 8 الخاتمة:

في هذا الفصل تطرقنا إلى حل المشاكل التي تواجهها ميكانيك الكم في دراسة الأنظمة الفيزيائية من خلال الأساليب والطرق التقريبية، كتقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارترى-فوك، كما فصلنا في دراستنا نظرية دالية الكثافة (DFT) التي بسطت معادلة شرودينجر باستعمال الطاقة كدالة لكثافة الإلكترونات الكلية، هذه النظرية تتميز بإجراء الحساب في وقت موجز مقارنة بالتقريبات المستعملة الأخرى، و قد تم استعمالها في هذا العمل المقدم من خلال هذه المذكرة.

## قائمة مراجع الفصل الثاني:

- [1] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, Z. Kristallogr. 220 (2005) 567
- [2] A. Khaldi, N. Bouarissa, L. Tabourot, Acta Phys. Pol. A 137 (2020) 480
- [3] A. Khaldi, A. Gueddim, N. Bouarissa, L. Tabourot, Acta Phys. Pol. A 137 (2020) 483
- [4] A. Menedjhi, N. Bouarissa, S. Saib, M. Boucenna, F. Mezrag, Acta Phys. Pol. A 137 (2020) 486
- [5] A. Khaldi, N. Bouarissa, H. Ghodbane, L. Tabourot, Physica B 553 (2019) 6
- [6] A. Khaldi, N. Bouarissa, L. Tabourot, J. Supercond. Nov. Magn. 31 (2018) 1643
- [7] عطالله مراد، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المغناطيسية، أطروحة شهادة دكتوراه في العلوم، جامعة بسكرة (2018)
- [8] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل  $X_2GdIn$  (X= Au, Ag, Cu) ، أطروحة شهادة دكتوراه في العلوم، جامعة سطيف (2003)
- [9] M. Born, R. Oppenheimer, Ann.Phys. 87 (1927) 457
- [10] D.R.Hartree, Proc. Cambridge philos Soc. 24 (1928) 89
- [11] V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126
- [12] A. Meziani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba(2012)
- [13] دلمي سعاد، تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد الفائقة التوصيل، أطروحة شهادة دكتوراه، جامعة المسيلة (2020)
- [14] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542
- [15] E. Fermi, Z. phys. 5 (1927) 2466.
- [16] W. Khon and L. J. Sham, phys.Rev.140, A1133 (1965)
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, (1964) 864
- [18] E. Fermi. Z. Phys. 48 (1928) 73
- [19] 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
- [20] P.A. Dirac, Cambridge philos. Soc. 26 (1930) 376
- [21] Pedrew,J.P. Burke,K. andErnzenhot,M.Phys.Rev.lett.77385.(1996)

- [22] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116
- [23] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat , Université de Abou Bakr Belkaid, Telemcen, 2013
- [24] A. Garcia and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 47 (1993) 4215
- [25] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, SolidStatePhysics. SaundersCollege Publishing, Florida, 1976
- [26] S. Benyettou, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, Thèse de doctorat, Université de Mohamed Khider, Biskra, 2016
- [27] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, 1976, Holt, Rinechart and Winston
- [28] D. R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1981) 1494
- [29] Geral Bastard, wave mechanics applied to semiconductor heterostrucures, leséditions de physique, paris, (1988)
- [30]A. Benamer, Etude des propriétés physiques de quelques composés intermétalliques binaires : APt3 (A=Mg, Sc, Y et Zr). Effet du bore et de la pression hydrostatique, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, SETIF1, 2018

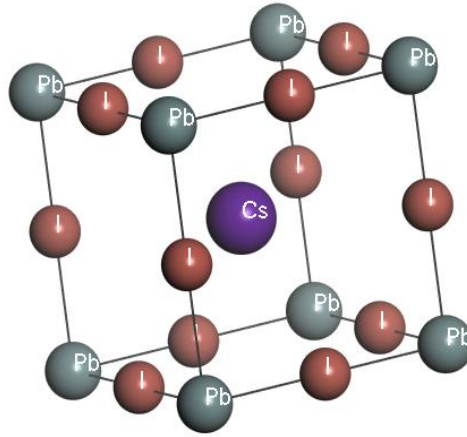
# الفصل III

## النتائج و المناقشة

III.1 مقدمة:

الهدف من عملنا هو دراسة الخواص البنيوية والالكترونية و الضوئية لمركبات البيروفسكايت المكعبة، وذلك عن طريق المحاكاة باستخدام برنامج (CASTEP).

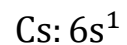
المركب الذي تناولناه في دراستنا هو  $(CsPbI_3)$  يوديد رصاص السيزيوم، يتبلور هذا المركب في هيكل مكعب ينتمي إلى المجموعة الفضائية  $Pm\bar{3}m$  رقم (221) حيث تتموضع ذرات السيزيوم (Cs) في مركز المكعب  $(0.5,0.5,0.5)$  وذرات الرصاص (Pb) في رؤوس المكعب  $(0,0,0)$  و اليود (I) في أنصاف أضلاع المكعب  $(0,0,0.5)$  كما هو موضح في الشكل (III.1).

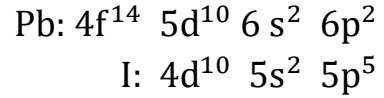


الشكل (III.1): بنية ثلاثية الأبعاد لمركب البيروفسكايت  $(CsPbI_3)$ . في برنامج CASTEP

III.2 طريقة الحساب:

تم إجراء الحسابات الحالية باستخدام طريقة الموجة المستوية في إطار نظرية الكثافة التابعية DFT المدمجة في برنامج CASTEP. باستخدام طاقة قطع (950 Ryd)، تم استخدام GGA (PBE) Perdew-Burke-Ernzerhof والمعروفة باسم PBE – GGA [1] لحساب تابع تبادل\_ارتباط الذي يعالج تفاعلات الإلكترونات مع أنوية الأيونات، يوصف هذا الارتباط باستخدام شبه الكمون pseudopotentiels ذو الطويلة المحفوظة norm-conserving [2]، وتمت معالجة التجاذب بين إلكترون-نواة في الطبقات الذرية العميقة باستعمال طريقة شبه الكمون فائق الليونة فاندربيلت ultra soft- Vanderbilt [3]. الحالات الإلكترونية لإلكترونات التكافؤ المستخدمة هي:





عملية التماسك الذاتي تمت في شبكة مكونة من  $7 \times 7 \times 7$  نقطة من (k) موزعة بانتظام في منطقة بريليون الأولى وذلك باستعمال الطريقة المعيارية Monkhorst-Pack [4].

### III. 3 الخواص البنيوية للمركب $\text{CsPbI}_3$ :

حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة، لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة E، وكذلك حساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول  $B'$  وذلك باستخدام معادلة Murnaghan، تعطي هذه المعادلة كالتالي:

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

حيث:

$E(V)$ : الطاقة الإجمالية كدالة للحجم V.

$E_0$ : الطاقة الكلية في حالة التوازن (الضغط و درجة الحرارة عند الصفر).

$V_0$ : حجم توازن الشبكة الأولية.

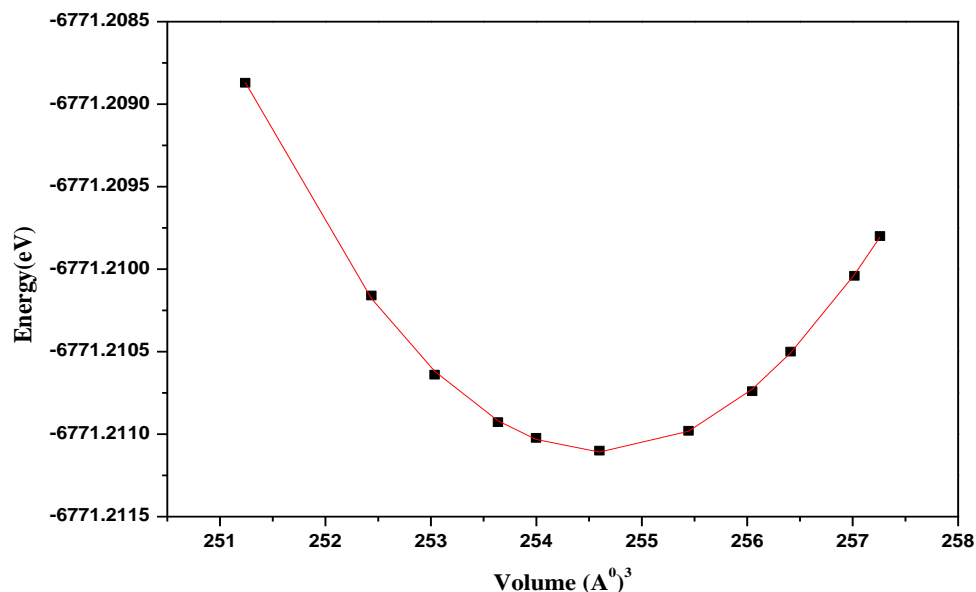
B: معامل الانضغاط. المعرف بالمعادلة:

$$B = V_0 \left( \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right) \quad (2. III)$$

$B'$ : مشتق وحدة الانضغاط. ويتم الحصول عليه من خلال :

$$B' = \frac{\delta B}{\delta P} \quad (3. III)$$

قمنا بحساب معامل الانضغاطية B ومشتقه الأول  $B'$  وذلك باستخدام نفس الطريقة المستعملة في المرجعين [6,5]. يمثل الشكل (III. 2) تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب  $\text{CsPbI}_3$ .



الشكل (2. III): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب CsPbI<sub>3</sub>.

القيم المتحصل عليها لثابت الشبكة (a)، ومعامل الانضغاط (B)، والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط (B') للمركب CsPbI<sub>3</sub> مدونة في الجدول (1. III). والجدول (2. III). حيث تم مقارنتها مع بعض النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

الجدول (1. III): قيم ثابت الشبكة (a) للمركب CsPbI<sub>3</sub>.

قيم تجريبية	قيم نظرية	عملنا الحالي	ثابت الشبكة
		PP-NC	
[7]6.28 [9] 6.29	[7] 6.38 [8] 6.39	6.33	a=b=c (Å°)

قيمة ثابت الشبكة (a) الذي حصلنا عليه من اجل المركب  $CsPbI_3$  هو ( $6.33A^\circ$ ) تم هذا الحساب باستعمال شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة (PP-NC) مع خطأ نسبي قدره (0.7%)، وهو جيد مقارنة بالقيم النظرية و التجريبية من المراجع [7] ، [8] ، [9].

**الجدول (2. III):** معامل الانضغاط (B) ومشتقه الأولى (B') لمركب  $CsPbI_3$ .

القيم النظرية	عملنا الحالي	
[10]16.15	15.58	معامل الانضغاط (Gap)B
[11]17.82		
[11]4.66	3.391	المشتقة الأولى لمعامل الانضغاط B'

نلاحظ من الجدول أن معامل الانضغاط ومشتقاتها الأولى أقرب بكثير إلى القيم النظرية التي تم الحصول عليها في المراجع [10] والمرجع [11].

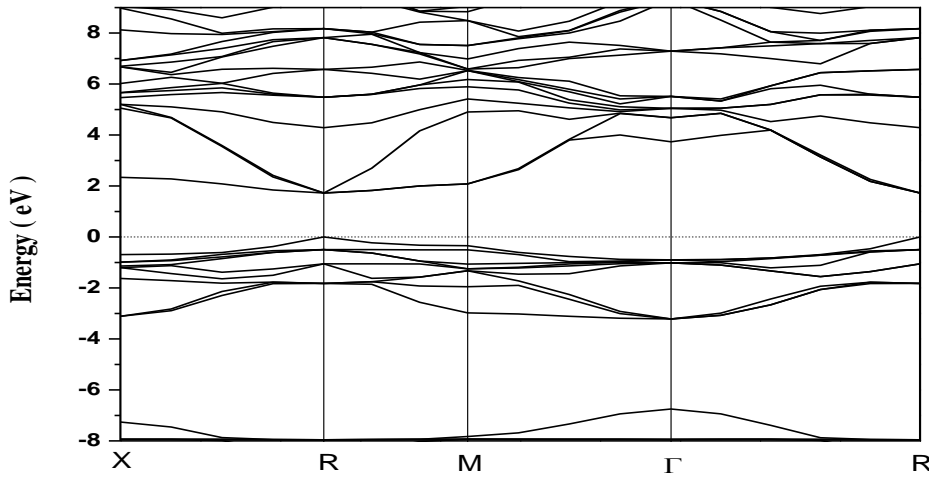
### III. 4 الخواص الإلكترونية للمركب $CsPbI_3$ :

دراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات تسمح بتحديد ماهية المركب سواء كان عازلا ناقلا أو نصف ناقل، وكذلك تحديد الروابط بين ذراته وذلك للفهم الجيد للخصائص الفيزيائية للجسم.

#### III. 1.4 بنية عصابة الطاقة الإلكترونية:

تعرف عصابة الطاقة على أنها تمثيل لقيم الطاقة بالنسبة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة في الشبكة المعكوسة، و للتبسيط يتم التعامل فقط مع اتجاهات التناظر الأعلى في منطقة Brillouin الأولى، ويمكن تعريف المانع الطاقى على انه الفرق بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وادنى قيمة لعصابة النقل في نقاط تناظرية محددة.

الشكل (III. 3) يمثل بنية عصابة الطاقة للمركب  $CsPbI_3$  بتطبيق تقريب (GGA-PBE).



الشكل (3. III): بنية عصابة الطاقة الالكترونية لمركب (CsPbI<sub>3</sub>) باستعمال تقريب GGA-PBE

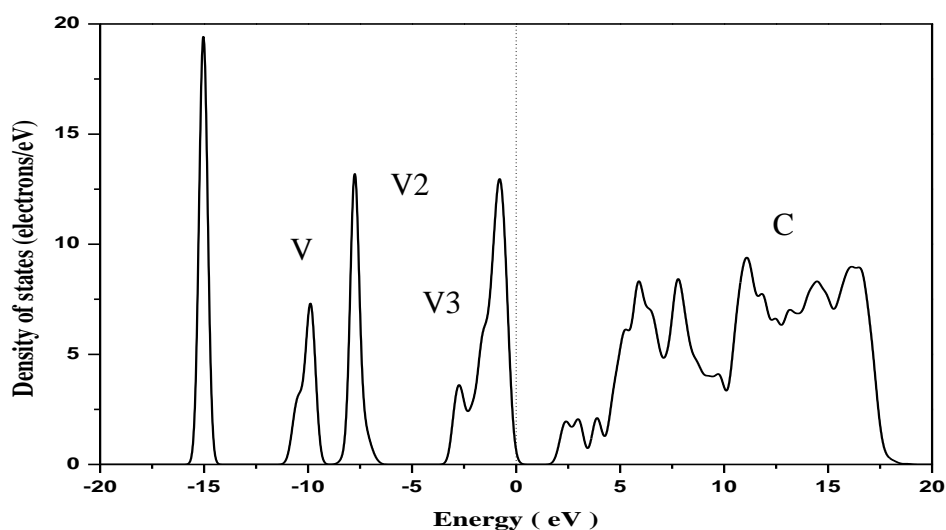
نلاحظ من خلال بنية عصابة الطاقة التي حصلنا عليها بتقريب (GGA-PBE) في الشكل (3. III) وجود مانع طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل تقعان في نقطة التناظر R لمنطقة بريليون للمركب CsPbI<sub>3</sub>، إذا يمكن تصنيف المركب CsPbI<sub>3</sub> كنصف ناقل بفجوة مباشرة. ومما هو متعارف عليه فان تقريب (GGA) يقلل من قيمة العصابة الممنوعة المحسوبة على القيمة التجريبية، لهذا تبقى القيم المحسوبة كتقدير أدنى للقيم الحقيقية للعصابة الممنوعة [12]. حيث نعرض نتائج العصابة الممنوعة التي وجدناها للمركب في الجدول (3. III) مع مقارنتها بالقيمة النظرية من المراجع [13,10] و التجريبية من المرجع [14]. القيمة الموافقة للعصابة الممنوعة للمركب CsPbI<sub>3</sub> تساوي (1.72eV) عند استعمالنا تقريب (GGA-PBE)، وهي جيدة مقارنتا مع القيمة التجريبية (1.73eV) والقيمة النظرية من المرجع [10]. نلاحظ أن هنالك تشابه كفي بين بنية الطاقة للمركب المدروس و أشباه الموصلات الأخرى [15-19] و يبقى أن الفرق الأهم يكمن في قيمة عصابة الطاقة الممنوعة .

الجدول (3. III): قيمة عصابة الطاقة الممنوعة للمركب CsPbI<sub>3</sub>

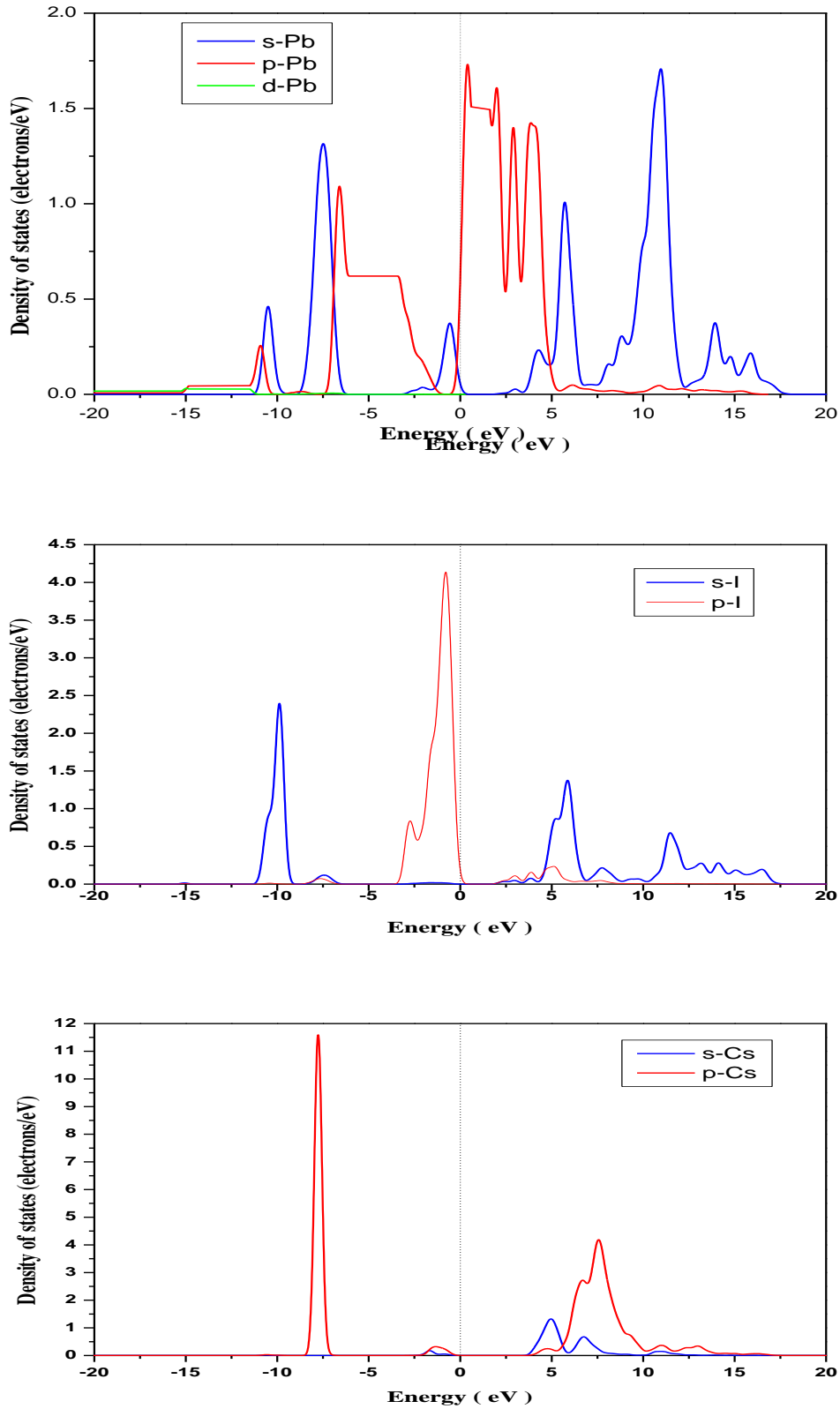
القيمة التجريبية	القيم النظرية	عملنا الحالي (GGA-PBE)
[14] 1.73eV	[10]1.75 eV [13]1.48 eV	1.72eV

### III. 2.4 كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) :

كثافة الإلكترون للحالات (DOS) هي واحدة من أكثر الخصائص الإلكترونية إثارة للاهتمام في فيزياء الجوامد. في الواقع ، تسمح لنا حسابات الكثافة الإلكترونية للحالات بتحديد التوزيع العام للحالات كدالة للطاقة ، ومعرفة الطبيعة والحالات المسؤولة عن الروابط ، ونوع التهجين ، لتحديد الصفة السائدة لكل منطقة ويمكنها أيضاً تحديد قيمة الطاقة لفجوة نطاق أشباه الموصلات [20-24]. لفهم بنية النطاق الإلكتروني للمركب بشكل أفضل، نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية والجزئية (PDOS, TDOS) الممثلة في الشكل (III. 4) و الشكل (III. 5) لمركب CsPbI<sub>3</sub>.



الشكل (III. 4): كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (TDOS) للمركب CsPbI<sub>3</sub>.



الشكل (5. III): كثافة الحالات الإلكترونية الجزئية (PDOS) للمركب CsPbI<sub>3</sub>.

من خلال تمثيل كثافة الحالات يمكن ملاحظة النتائج التالية:

- ✓ عصابات التكافؤ تتكون من 3 مجموعات كبيرة نمرز لها ب V1 ، V2 ، V3 .
- ✓ المجموعة V1 تتمركز في حوالي (eV) -10 ناتجة عن الحالات s-I .
- ✓ المجموعة V2 هي مجموعة ناتجة من خليط للحالات s-Pb و p-Cs تتمركز في حوالي (eV) -7.6 .
- ✓ المجموعة العليا لعصابة التكافؤ V3 من حوالي eV -3.0 إلى غاية مستوي فارمي، تشكلت أساسا من الحالات p المهجنة بين الذرات Pb و I مع توزيع ضئيل للمدارات s-Pb .
- ✓ بالنسبة لعصابة النقل فنلاحظ وجود منطقة وحيدة نمرز لها بالرمز C تقع في المجال الطاقى (18eV -2eV) وهي متشكلة أساسا من sp-Pb ، s-I ، p-Cs .

### III. 5 الخواص الضوئية للمركب CsPbI<sub>3</sub> :

تعتمد أهمية فيزياء الحالة الصلبة للمواد على الخواص الضوئية مثل الامتصاص، الانعكاس، الانتشار و الانبعاث [25-28].

### III. 1.5 دالة العزل الكهربائي (La fonction diélectrique):

تعتمد جميع المقاييس والخواص الضوئية على خاصية دالة العزل الكهربائي، هذه الخاصية تترجم استجابة الكترونات المادة الصلبة للإشعاع الكهرومغناطيسي، ويمكن وصفها كدالة معقدة  $\epsilon(K, \omega)$  من الناحية المجهرية والتي تربط شعاع الحقل الكهربائي  $\vec{E}$  والتحريض الكهربائي  $\vec{D}$  في المادة الصلبة [29,30].

$$\vec{D}(K, \omega) = \vec{\epsilon}(K, \omega) \cdot \vec{E}(K, \omega) \quad (4. III)$$

$\epsilon(\omega)$  : هي دالة العازل المعقدة، التي تتم كتابتها على الشكل التالي [31,32]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (5. III)$$

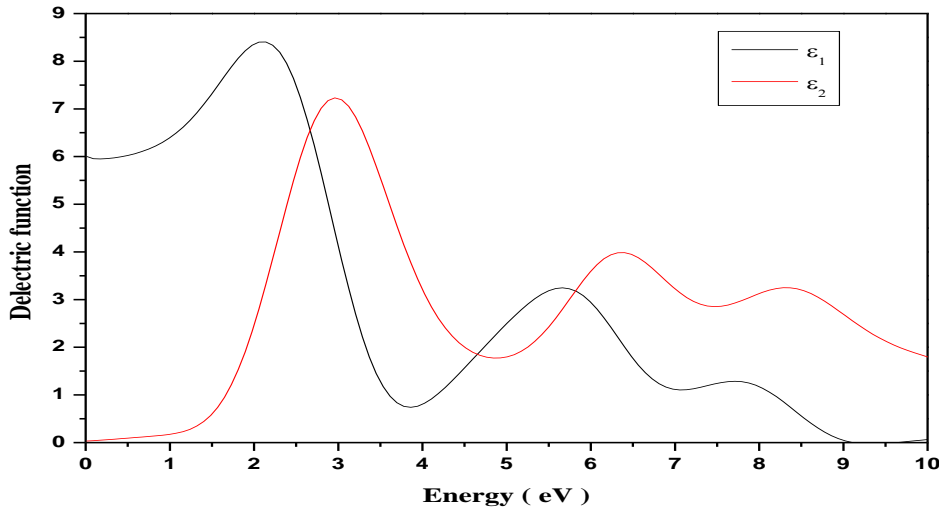
حيث:

$\epsilon_1(\omega)$  : الجزء الحقيقي والذي يترجم امتصاص المادة.

$\epsilon_2(\omega)$  : الجزء التخيلي ويرتبط باستقطاب الوسط.

إن معرفة الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل يجعل من الممكن حساب الثوابت البصرية الأخرى مثل معامل الانكسار  $n(\omega)$  ، ومعامل الامتصاص  $\alpha(\omega)$  [33].

الشكل (6. III) يوضح نتائج ثابت العزل لمركب  $\text{CsPbI}_3$ .



الشكل (6. III): ثابت العزل لمركب  $\text{CsPbI}_3$

لوصف الخصائص البصرية الخطية لمواد أشباه الموصلات ذات التناظر المكعب، يكفي معالجة مكون واحد ممتد لعازل كهربائي. في هذا الصدد يتم الحصول على الجزء التخيلي لدالة العزل باستخدام نفس المنهجية الموضحة في المرجع [26]، بينما يتم اشتقاق الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي من الجزء التخيلي باستخدام تعبير كرامر-كرونوي. يوضح الشكل (6. III) الأجزاء البصرية المحسوبة الحقيقية والخيالية لدالة العزل الكهربائي للمركب قيد الدراسة.

من فحص الشكل (6. III) يمكن ملاحظة أن الأجزاء الحقيقية والخيالية لدالة العزل تُظهر نفس السلوك النوعي تقريباً مع بعض الاختلافات في التفاصيل. نلاحظ أنه بالنسبة للترددات الأصغر يكون لمنحنى الجزء الحقيقي حد أقصى قريب من حافة الامتصاص. يتبع هذا الحد الأقصى المناطق ذات الاتجاه العام نحو انخفاض الشدة. تم الإبلاغ عن اتجاه مماثل بواسطة خان وبوعريسة [34] لـ  $\text{ZnS}$  باستخدام محاكاة الضغط لديناميات الجزئية. الشكل العام للجزء الحقيقي هو ذلك المتوقع لمذبذب توافقي. هذا الأخير له تردد طنين حوالي 7 فولت. فيما يتعلق بالجزء التخيلي، يمكننا أن نلاحظ وجود قمم تليها مناطق معدلة بواسطة هياكل ذروة مرتبطة بالنقاط الحرجة في منطقة Brillouin.

III. 2.5 معامل الانكسار (L'indice de Réfraction):

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v)،  $(n = c/v)$ ، ويتميز بسرعة انتشار إشعاع أحادي اللون في المادة ويرتبط مباشرة بقيمة عازل المادة، وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد  $n(\omega)$  [36,35].

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \quad (6. III)$$

$n(\omega)$ : الجزء الحقيقي لمعامل الانكسار المعقد (معامل الانكسار) ويعطي بالعلاقة:

$$n(\omega) = \left( \left[ \{\varepsilon^2_1(\omega) + \varepsilon^2_2(\omega)\}^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \right) / \sqrt{2} \quad (7. III)$$

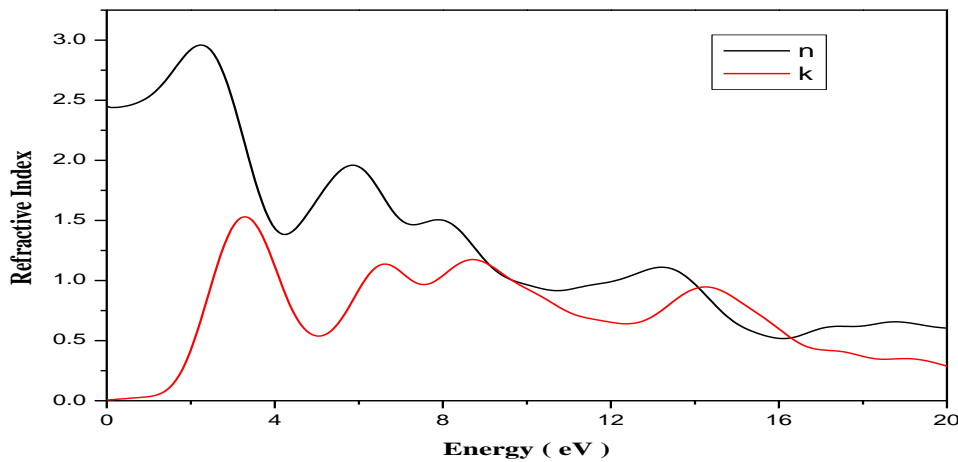
$K(\omega)$ : الجزء التخيلي لمعامل الانكسار المعقد وهو معامل الخمود ويعطي بالعلاقة:

$$K(\omega) = \left( \left[ \{\varepsilon^2_1(\omega) + \varepsilon^2_2(\omega)\}^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \right) / \sqrt{2} \quad (8. III)$$

ويتم تحديد الارتباط الموجود بين دالة العزل الكهربائي ومؤشر الانكسار المعقد من خلال علاقة (Kramer–Kronig) [37] وهي:

$$\varepsilon(\omega) = N^2 \quad (9. III)$$

نتائج معامل الانكسار لمركب البيروفسكايت  $\text{CsPbI}_3$  التي تم الحصول عليها موضحة في الشكل (7. III).



الشكل (7. III): معامل الانكسار لمركب  $\text{CsPbI}_3$

معامل الانكسار ( $n$ ) هو عامل أساسي مهم في تصميم الأجهزة الكهروضوئية. لاحظ أنه هناك مظهر للقمم من انتقالات الأكسيتون التي تحدث عند حواف E0. تميل تأثيرات الأكسيتون إلى زيادة قوة المذبذب عند النقطتين M0 و M1 في منطقة بريلوين الأولى. ترتبط أقوى ذروة في الطيف ( $n(E)$ ) بشكل أساسي بانتقال الأكسيتون ثنائي الأبعاد (E1). تتنبأ نتائجنا بقيمة 2.45 لمعامل الانكسار الثابت للمركب المدروس.

### III.5.3 معامل الامتصاص (Le Coefficient d'absorption):

يعتبر معامل الامتصاص  $\alpha(\omega)$  وحدة رئيسية وأساسية لتقييم المواد الالكتروضوئية، فيقال انه هناك امتصاص عندما يتسبب الفوتون الممتص من طرف المادة في قفزة الكترونية من حالة مشغولة في حزمة التكافؤ إلى حالة فارغة من حزمة التوصيل، لذلك فان العلاقة بين فجوة الطاقة Eg ومعامل الامتصاص  $\alpha$  هي كالتالي [39,38]:

$$\alpha = \frac{A[E - Eg]^{1/2}}{hv} \quad (10. III)$$

حيث:

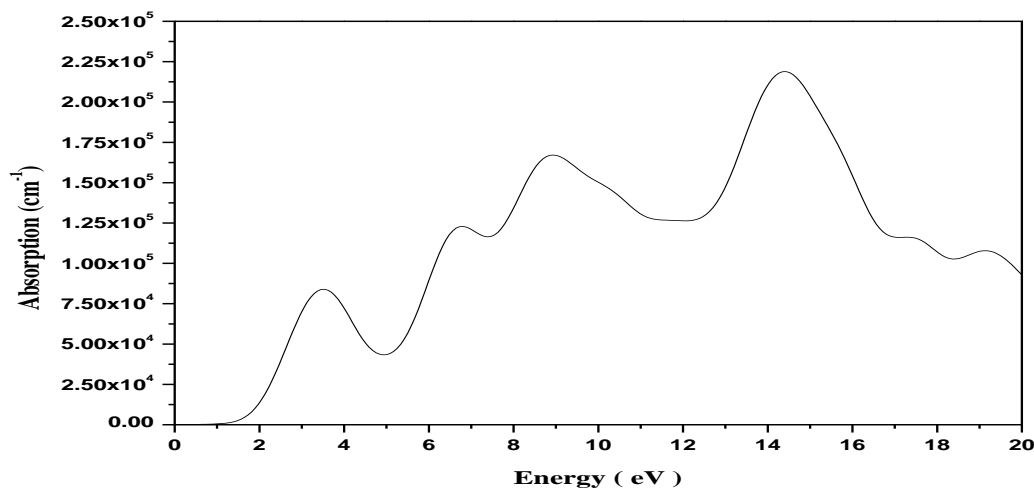
A: يمثل ثابت التناسب الذي يعتمد على كثافة الحالات المرتبطة بامتصاص الفوتون. E طاقة الإشعاع في eV.  $h$  ثابت بلانك.  $\nu$  تردد الإشعاع.

وكما ذكرنا سابقاً أن معرفة دالة العزل تمكننا من حساب معامل الامتصاص وذلك من خلال العلاقة

التالية:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-Re(\omega) + |\epsilon|}{2}} \quad (11. III)$$

نتائج عامل الامتصاص لمركب البيروفسكايت CsPbI<sub>3</sub> التي تم الحصول عليها موضحة في الشكل (8. III).



الشكل (8. III): معامل الامتصاص لمركب CsPbI<sub>3</sub>

يوضح الشكل (8. III) طيف معامل الامتصاص البصري للمركب المدروس. يمكن تحديد اختراق مادة من الضوء بطول موجة معين قبل امتصاصها بواسطة معامل الامتصاص البصري. تم حساب الأخير كدالة لطاقة الفوتونات عند الظروف العادية من ضغط و حرارة. لوحظ أنه عندما تزداد طاقة الفوتون إلى حوالي 4 إلكترون فولت ، يزداد أيضًا معامل الامتصاص البصري ، ثم يتناقص و يتزايد إلى أن يبلغ الذروة عند طاقة فوتون تبلغ حوالي 16 إلكترون فولت. تتخفف و تزداد قمم أطيف معامل الامتصاص البصري في السعة. يبدو أن هذا السلوك يعتمد على طاقة الضوء التي يتم امتصاصها. على العموم يبدي المركب المدروس طاقة امتصاص عالية أكبر من  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

## قائمة مراجع الفصل الثالث:

- [1] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865
- [2] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1993) 1991
- [3] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892
- [4] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188
- [5] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, Appl. Phys. A 97 (2009) 345
- [6] A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Phys. Scr. 80 (2009) 055702
- [7] Z. Fang, et al., Nano Energy 61 (2019) 389
- [8] Y. Li, et al., App. Phys. Lett. 111 (2017) 162106.
- [9] P. W. Atkins, Computational Studies of Halide and Hybrid Perovskite Materials for Solar Cells, Dissertation, University of Bath, 2017, UK.
- [10] V. A. Saleev, , A. V. Shipilova, Phys. Part. Nuclei Lett. 166 (2019) 916
- [11] K. Soni, et al., Bull. Mater. Sci. 426 (2019) 275
- [12] M. Brik, J. Phys.: Condensed Matter, 25 (2013) 345802
- [13] Y. Sun, Z. Haiming Americ. Sci. Res. J. Eng. Technol. Sci. (ASRJETS) 611 (2019) 1
- [14] T. Zhang, et al., Science advances 39 (2017) e1700841
- [15] N. Bouarissa, Eur. Phys. J. B 26 (2002) 153
- [16] N. Bouarissa, Solid State Electron. 44 (2000) 2193
- [17] F. Benmakhlouf, A. Bechiri, N. Bouarissa, Solid State Electron. 47 (2003) 1335
- [18] N. Bouarissa, Superlatt. Microstruct. 26 (1999) 279
- [19] K. Kassali, N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 76 (2002) 255
- [20] O. Youb, Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie
- [21] A. El Hassasna, A. Bechiri, N. Bouarissa, Mater. Res. Express 6 (2019) 085915
- [22] S. Zerroug, A. Gueddim, N. Bouarissa, J. Comput. Electron. 15 (2016) 473
- [23] Y. Harrache, N. Bouarissa, Solid State Commun. 295 (2019) 26
- [24] H. Algarni, A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Khan, H. Ziani, Res. Phys. 15 (2019) 102694
- [25] 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, 2011
- [26] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, J. Lumin. 135 (2013) 243

- [27] A. Bouarissa, A. Gueddin, N. Bouarissa, S. Djellali, Polym. Bull. 75 (2018) 3023
- [28] N. Bouarissa, Optik 138 (2017) 263
- [29] M. Houari, Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie
- [30] T. Laniri, Structures électroniques, optiques et magnétiques des composés de type Pérovskite  $AMnO_3$  (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe, mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2014, Algérie
- [31] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, M. Driz, Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 185
- [32] R. d. L. Kronig, *Josa*, 12 (1926) 547
- [33] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic New York, 1972
- [34] M. A. Khan, N. Bouarissa, Optik 124 (2013) 5095
- [35] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 387
- [36] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (2002)
- [37] H. Riedl, R. Schoolar, Phys. Rev. 131 (1963) 2082
- [38] O. Meglali, Etude de L'influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physico-chimiques des Couches Minces  $CuXY_2$  (X: Al, In; Y: Se, Te), Thèse de Doctorat En Physique, Université de Constantine 1, Algérie, 2014
- [39] T. Peng and J. Piprek, Electron. Lett. 32 (1996) 24 .

الخاتمة العامة

## الخاتمة العامة

### الخاتمة العامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والالكترونية و الضوئية لمركب البيروفسكايت المكعب ( $\text{CsPbI}_3$ ) يوديد رصاص السيزيوم، وذلك باستعمال طريقة شبه الكمون والموجة المستوية في إطار نظرية الكثافة التابعية DFT المدرجة في برنامج (CASTEP)، مع اعتماد تقريب التدرج المعمم GGA. النتائج المتحصل عليها من هذا العمل هي كالتالي:

- ✓ الثوابت البنيوية المحسوبة ( مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ) للمركب التي تمت دراستها تتفق جيداً مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.
- ✓ تحليل بنية العصابة المحسوبة بينت بان البلورة هي نصف ناقل ذو فجوة طاقة مباشرة مساوية إلى 1.72 إلكترون فولط.
- ✓ مصدر الحالات الالكترونية لعصابة التكافؤ والنقل تم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الالكترونية الكلية والجزئية.
- ✓ القيم السكونية لوظيفة العزل الحقيقي  $\epsilon_1(0)$  ومعامل الانكسار  $n(0)$  هي (6) و (2.45) على التوالي.
- ✓ يبدي المركب المدروس طاقة امتصاص عالية أكبر من  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ، ويصل عند الذروة إلى القيمة ( $22.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) وهو ما يجعله جيد لاستخدامه في التطبيقات الكهروضوئية .

هذه النتائج النظرية المتحصل عليها في هذه المذكرة لمركب البيروفسكايت ( $\text{CsPbI}_3$ ) باستخدام طريقة المحاكاة، ستساعد وتسهل العمل عليها تجريبيا باعطائها أفكارا خصوصا الخواص الإلكترونية، والضوئية، وإن مساهمتنا في دراسة هذا المركب ليست سوى البداية لدراسة الخصائص الفيزيائية الأخرى، لآن هناك مساوئ لهذا المركب تعيق العمل به وتطبيقه وهي أنه يتأثر بالظروف المحيطة به مثل درجة حرارة الغرفة فتصبح غير مستقرة هيكليا عند الابتعاد عن درجة حرارة الاستقرار ( $315^\circ$ )، كما أن المركب يحتوي على الرصاص وهو خطير على الإنسان لسميته، وكنظرة مستقبلية نأمل في تحسين المركب وتحكم في استقرار بنيته في درجات حرارة مختلفة و التقليل من نسبة الرصاص في المركب من خلال تطعيم ذرات الرصاص بذرات لها خصائص تماثل خصائص الرصاص، كما نأمل في دراسة مواد البيروفسكايت التي تثير الاهتمام.

### قائمة الأشكال

#### الفصل الأول: أنصاف النواقل ومركبات البيروفسكايت

- 5 الشكل (1. I): عصابة الطاقة الممنوعة للمواد الناقلة والنصف ناقلة والعازلة
- 8 الشكل (2. I): أنواع أنصاف النواقل المطعمة.
- 9 الشكل (3. I): الانتقالات الالكترونية المباشرة.
- 10 الشكل (4. I): الانتقالات الالكترونية الغير مباشرة.
- 11 الشكل (5. I): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم ( $\text{CaTiO}_3$ )
- 12 الشكل (6. I): يوضح الشكل العام لمركبات البيروفسكايت البسيطة  $\text{ABX}_3$ .
- 12 الشكل (7. I): يمثل البنية المثالية للبيروفسكايت  $\text{ABX}_3$  و التي تشكل شبكة من ثماني الوجوه  $(\text{BX}_6)$ .
- 13 الشكل (8. I): بنية البيروفسكايت بطريقتها
- 14 الشكل (9. I) التعبير عن عامل التسامح لهيكل بيروفسكايت بسيط.

#### الفصل الثاني: طرق المبادئ الأولى و الحسابات النظرية.

- 30 الشكل (1. II): مخطط حلول معادلة كوهن-شتم.
- 33 الشكل (2. II): كمون إلكترونيات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له.

#### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة.

- 38 الشكل (1. III): بنية ثلاثية الأبعاد لمركب البيروفسكايت ( $\text{CsPbI}_3$ ). في برنامج CASTEP
- 40 الشكل (2. III): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب  $\text{CsPbI}_3$
- 42 الشكل (3. III): بنية عصابة الطاقة الالكترونية لمركب ( $\text{CsPbI}_3$ ) باستعمال تقريب GGA-PBE
- 43 الشكل (4. III): كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (TDOS) للمركب  $\text{CsPbI}_3$
- 44 الشكل (5. III): كثافة الحالات الإلكترونية الجزئية (PDOS) للمركب  $\text{CsPbI}_3$ .
- 46 الشكل (6. III): ثابت العزل لمركب  $\text{CsPbI}_3$
- 47 الشكل (7. III): معامل الانكسار لمركب  $\text{CsPbI}_3$
- 49 الشكل (8. III): معامل الامتصاص لمركب  $\text{CsPbI}_3$

## قائمة الجداول

---

### قائمة الجداول

#### الفصل الأول: أنصاف النواقل ومركبات البيروفسكايت

- الجدول ( I .1): يوضح بعضا من أنصاف النواقل الأحادية والمركبة. 6
- الجدول ( I .2): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح. 15

#### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة.

- الجدول ( III.1): قيم ثابت الشبكة (a) للمركب  $CsPbI_3$ . 40
- الجدول ( III.2): معامل الانضغاط (B) ومشتقه الأولى (B') لمركب  $CsPbI_3$  41
- الجدول ( III.3): قيمة عصابة الطاقة الممنوعة للمركب  $CsPbI_3$ . 43

## المخلص

تعالج هذه الدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية لمركب البيروفسكايت المكعب  $\text{CsPbI}_3$ . الهدف من هذا العمل هو دراسة بعض خصائص مركب  $\text{CsPbI}_3$  تمهيدا لمعرفة إمكانية استخدام هذا المركب قيد الدراسة في التطبيقات الالكتروضوئية و الكهروضوئية. لهذا الغرض تم استخدام طريقة الموجات المستوية وشبه الكمون الزائف التي تم تنفيذها في برنامج CASTEP ضمن تقريب التدرج المعمم في الحسابات (GGA)، وقد توافقت نتائج البحث مع النتائج النظرية، وأشارت حسابات بنية النطاق الإلكتروني أن المركب المدروس عبارة عن نصف ناقل مع فجوة نطاق مباشرة بقيمة (1.72eV)، علاوة على ذلك وجد أن هذا المركب ذو معامل امتصاص مرتفع ( $< 10^4 \text{ cm}^{-1}$ )، وبلغ ثابت العزل الكهربائي الخاص به ومعامل الانكسار السكونيين 6 و 2.45 على التوالي. وتشير الخصائص المدروسة للمركب قيد الدراسة أن هذه المادة يمكن أن تكون بديلا (مرشحا) جيدا للتطبيقات الالكتروضوئية و الكهروضوئية.

## Abstract

This work deals with structural, electronic and optical properties of cubic perovskite  $\text{CsPbI}_3$  material. The aim of this contribution is to study such properties for  $\text{CsPbI}_3$  in order to see the possibility of using the material under focus in optoelectronic and photovoltaic applications. For that purpose, ab initio pseudo-potential plane-wave method as implemented in the CASTEP code within the generalized gradient approximation has been used in the calculations. The authors results are accordant with data existing in the present literature. The computed electronic band structure indicated that the material of interest is a semiconductor with a direct band gap of 1.72 eV. Moreover, the material in question is found to have a high absorption coefficient ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Its static dielectric constant and static refractive index are determined to be 6 and 2.45, respectively. The studied properties of the material under focus suggest that this material could be a promising candidate for optoelectronic and photovoltaic applications.

## Résumé

Cette étude vise à traiter les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé de pérovskite cubique ( $\text{CsPbI}_3$ ). Le but de cette contribution est d'étudier quelques propriétés pour  $\text{CsPbI}_3$  afin de voir la possibilité d'utiliser le composé à l'étude dans les applications optoélectroniques et photovoltaïques. À cette fin, en utilisant la méthode des ondes planes et pseudo-potential qui a été mis en œuvre au code CASTEP selon l'approximation de gradient généralisée dans les calculs (GGA). Les résultats de la recherche étaient conformes à la littérature théorique. La structure de bande électronique calculée a indiqué que le composé est un semi-conducteur avec une bande interdite directe de 1,72 eV. De plus, le composé en question s'avère avoir un coefficient d'absorption élevé ( $> 10^4 \text{cm}^{-1}$ ). Sa constante diélectrique statique et son indice de réfraction statique sont déterminés respectivement à 6 et 2,45. Les propriétés du composé étudié indiquent que ce matériau pourrait être un candidat prometteur pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques.