

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



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

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: PH/MAT/02/2024

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): - عريوة كمال

- بن عيش عبد الحليم

تحت عنوان

مساهمة في دراسة الخواص الالكترونية والضوئية للمواد

$AgSrCl_3$ و $AgBaCl_3$

تمت المناقشة يوم 29 / 05 / 2024 أمام اللجنة المكونة من:

| | | | |
|---------------|----------------------------|-------------------|-----------------|
| رئيسا | جامعة محمد بوضياف- المسيلة | أستاذ محاضر - أ - | د. علالي جمال |
| مشرفا و مقررا | جامعة محمد بوضياف- المسيلة | أستاذ محاضر- أ- | د. عماري الربيع |
| مناقشا | جامعة محمد بوضياف- المسيلة | أستاذ محاضر ب- | د. بوخاري عمار |

السنة الجامعية: 2024/2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر وتقدير

لله الحمد والشكر كله، أن وفقنا لإنجاز هذا العمل، وصلى الله على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين، ومن منطلق قوله صلى الله عليه وسلم " : من لم يشكر الناس لم يشكر الله عز وجل"

نتقدم بجزيل الشكر ووافر الامتنان إلى أستاذنا الفاضل الدكتور عماري الربيع الذي تقبل مشكوراً الإشراف على هذه الرسالة، ووجهنا وشجعنا على البحث فيها وبتوجيهاته السديدة والقيمة ورحابة صدره وطول صبره أثناء فترة البحث التي تم فيها إنجاز هذا العمل فله منا فائق الاحترام والتقدير. كما نتوجه بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الدكتور علائي جمال على قبوله رئاسة لجنة المناقشة والدكتور بوخاري عمار على قبوله مناقشة واثراء البحث.

اهداء

إلى الوالد الكريم. الى الام رحمها الله وجعلها من اهل الجنة .

الى الزوجة وولداي تيماء ومحمد حفظهم الله.

الى اخوتي حفظهم الله.

إلى الأصدقاء قريشي عثمان. بريي السعدي. كنان سمير. زوارقة فارس. لعريبي يوسف. مجدل

صهيب. وكل زملاء الدفعة.

إلى كل من علمني حرفا أو ساعدني بكلمة أو توجيه.

إلى كل طلاب العلم في كل مكان، الذين أرجو الله أن تنفعهم هذه الدراسة.

الطلاب محرومة كمال

إلى الوالدين الكريمين اللذان أهداني بالعناية المستفيضة وأناذا دربي بكل مال ونفيس حفظهما

الله ورعاهما.

الى الزوجة الكريمة و اولادي فراس باديس معاذ. اليانا. ايلافه وابني الاصغر المعتصم حفظهم الله.

إلى جميع الأصدقاء كل باسمه ولقبه اخص بالذكر اخي وصديقي عبد الرزاق بوسلمة.

إلى كل من علمني حرفا أو ساعدني بكلمة أو توجيه.

إلى كل طلاب العلم في كل مكان، الذين أرجو من الله أن ينفعهم بهذه الدراسة.

الطلاب بن عيش عبد الحليم



فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

شكر وتقدير

إهداء

الفهرس

1.....مقدمة عامة

الفصل الاول مركبات البيروفسكايت وانصاف النواقل

- 3..... I – 1 مقدمة
- 3..... I – 2 لمحة تاريخية حول البيروفسكايت
- 4..... I – 3 البنية البلورية للبيروفسكايت
- 5..... I – 4 معايير استقرار بنية البيروفسكايت
- 7..... I – 5 تصنيف مركبات البيروفسكايت
- 7..... I – 1.5 عائلة الأكاسيد
- 7..... I – 2.5 عائلة الهلوجينات
- 8..... I – 6 الخواص الإلكترونية للبيروفسكايت
- 8..... I – 7 الخواص الضوئية للبيروفسكايت
- 8..... I – 8 تطبيقات أخرى للبيروفسكايت
- 11..... I – 9 أنصاف النواقل (Semi – Conducteurs):
- 11..... I – 1.9 أنصاف النواقل الذاتية (Semiconducteurs intrinsèques)
- 12..... I – 2.9 أنصاف النواقل غير الذاتية (Semiconducteurs extrinsèques)
- 12..... I – 3.9 الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل
- 13..... I – 1.3.9 الانتقالات الإلكترونية المباشرة
- 13..... I – 2.3.9 الانتقالات الإلكترونية الغير مباشرة

قائمة المراجع

الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة (DFT)

- 16.....1.1 - II مقدمة
- 16.....2.2 - II معادلة شرودينغر
- 17.....3.3 - II تقريب بورن- أوبنهايمر
- 18.....4.4 - II تقريب هارترى- فوك
- 19.....5.5 - II نظرية دالية الكثافة (DFT)
- 19.....1.5 - II نظريتي هوهنبارغ- كوهن (Hohenberg – kohn)
- 20.....2.5 - II معادلات كوهن - شام (kohn – Sham)
- 22.....3.5 - II تقريبات الارتباط- المتبادل في DFT
- 24.....6.6 - II طريقة الموجة المستوية (plane waves)
- 25.....7.7 - II طريقة شبه-الكمون pseudo – potentiels (PP)
- 25.....8.8 - II تعريف برنامج CASTEP

قائمة المراجع

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

- 29.....1-III مقدمة
- 29.....2-III الطريقة الحسابية
- 30.....3-III دراسة الخواص البنيوية
- 34.....4-III دراسة الخواص الالكترونية
- 34.....1-4-III عصابات الطاقة
- 37.....2-4-III كثافة الحالات الكلية والجزئية
- 39.....5-III دراسة الخواص الضوئية
- 39.....1-5-III دالة السماحية $\epsilon(\omega)$
- 41.....2.5-III معامل الامتصاص

قائمة المراجع

خلاصة عامة

ملخص

قائمة الأشكال

الفصل الأول

شكل (1. I) : الموقع الجغرافي لمنجم أحماتوف، (*b*) بيروفسكايت CaTiO_3 (أسود) مدمج في الكالسيت (أبيض)

شكل (2. I) : تمثيل تخطيطي للتركيبات البلورية للمركب CaTiO_3 ، (*b*) البيروفسكايت الهاليدات CsPbBr_3

شكل (3. I) : البيروفسكايت الهجين، جزء عضوي في موقع الكاتيون "A".

شكل (4. I) : مختلف البنى البلورية للبيروفسكايت.

شكل (5. I) : البنية الطاقوية للبيروفسكايت.

شكل (6. I) : الخلايا الشمسية للبيروفسكايت

الشكل (7. I) : تمثيل مستوي الطاقة للشوائب بين نطاق التكافؤ ونطاق النقل

الشكل (8. I) : الإنتقالات الالكترونية المباشرة

الشكل (9. I) : الإنتقالات الالكترونية غير المباشرة.

الفصل الثاني

الشكل II . 1: رسم تخطيطي لحل معادلات كوهن - شام.

الشكل II . 2: شبه- الكمون وشبه- دوال الموجة.

الفصل الثالث

الشكل III . 1: البنية البلورية ل AgBaCl_3 و AgSrCl_3

الشكل III . 2: منحني يمثل تغيرات الطاقة الكلية مقابل الحج للمركبات AgBaCl_3 و AgSrCl_3

الشكل III . 3: يمثل بنية عصابات الطاقة للمركبات AgBaCl_3 و AgSrCl_3

الشكل III . 4: كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركبات AgCaCl_3 و AgBeCl_3

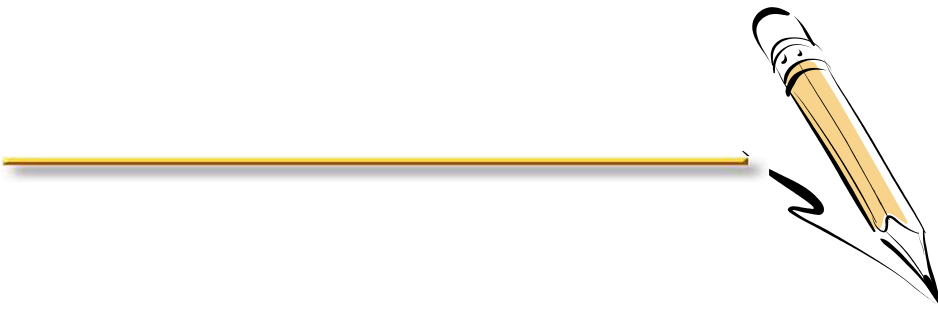
الشكل III . 5: أطياف الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ بدلالة الطاقة لدالة السماحية للمركبات

AgBaCl_3 و AgSrCl_3

الشكل III . 6: أطياف الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ بدلالة الطاقة لدالة السماحية للمركبات

AgBaCl_3 و AgSrCl_3

الشكل III . 7: معامل الامتصاص بدلالة الطاقة للمركبات AgBaCl_3 و AgSrCl_3



مقدمة عامة

مقدمة عامة:

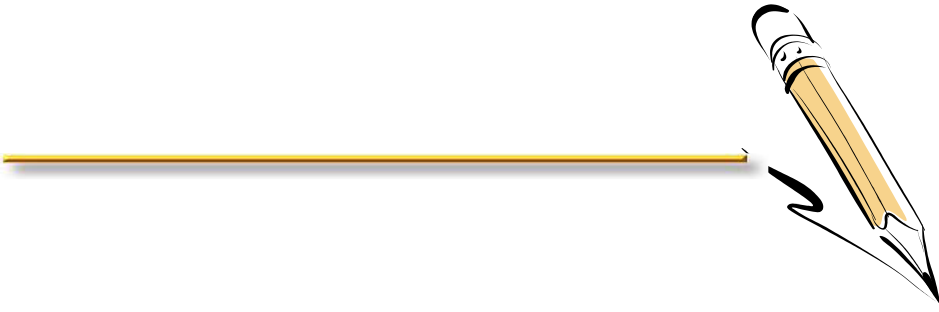
نظرًا للارتفاع الكبير في الطلب العالمي على الطاقة، اكتسب البحث عن مصادر طاقة الوقود غير التقليدية وغير الأحفورية أهمية كبيرة في السنوات الأخيرة. ونتيجة لذلك، تحول الاهتمام العالمي نحو الطاقات المتجددة والأقل تلويثًا للبيئة، وذلك من خلال تركيز الأبحاث على اكتشاف ونمذجة مواد جديدة. من بين هذه المواد البيروفسكايت العضوي وغير العضوي القائم على الرصاص، والتي تحظى باهتمام كبير بسبب كفاءتها الملحوظة في تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية. هذه المواد عبارة عن انصاف نواقل تمتلك خواص إلكترونية وضوئية أدت إلى زيادة كفاءة الخلايا الكهروضوئية بنسبة تصل إلى 25٪.

المواد البيروفسكايت العضوية وغير العضوية تحتوي على الرصاص (Pb) الثقيل، وهو عنصر سام ويسبب التلوث البيئي بسهولة. مما دفع الباحثين إلى دراسة المواد البيروفسكايت الخالية من الرصاص، حيث تم استخدام القصدير (Sn) بدلاً من الرصاص. على الرغم من أن مادة البيروفسكايت المحتوية على القصدير لها نطاق طاقى أقل من البيروفسكايت التي تحتوي على الرصاص، إلا أن كفاءة الخلايا الكهروضوئية أقل. لذلك، من المهم مواصلة الدراسة حول مواد البيروفسكايت للوصول إلى خلايا ضوئية عالية الكفاءة.

نحاول في هذه العمل تقديم دراسة تساهم في معرفة الخواص البنيوية والإلكترونية والضوئية للمواد البيروفسكايت. من أجل ذلك اخترنا مركبين، الأول $AgSrCl_3$ والثاني $AgBaCl_3$. لإجراء هذا الحساب في إطار دالية الكثافة الإلكترونية (DFT)، وهذا باستعمال طريقة الأمواج المستوية وشبه الكمون PP – PW والمدمج في البرنامج الحاسبي CASTEP من أجل تحليل الجوانب البنيوية والإلكترونية والضوئية لهذه المركبات.

تنقسم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول رئيسية:

- في الفصل الاول قدمنا دراسة نظرية عن مواد البيروفسكايت وتطبيقاتها المختلفة كما شملت أنصاف النواقل.
- أما الفصل الثاني فهو مخصص لعرض الإطار النظري لدراستنا حيث تعرضنا إلى نظرية دالية الكثافة (DFT) التي تعتمد على طريقة الموجة المستوية وشبه الكمون لحساب طاقة الحالات الأساسية. تعريف البرنامج الحاسبي (CASTEP) الذي سمح لنا بمحاكاة الخواص البنيوية والإلكترونية والضوئية.
- في الفصل الأخير نعرض النتائج المتحصل عليها في هذا العمل، بالإضافة إلى مناقشة هذه النتائج ومقارنتها مع نتائج باحثين آخرين.
- وفي الأخير يتم تقديم خلاصة عامة عن هذا العمل.



الفصل الأول:

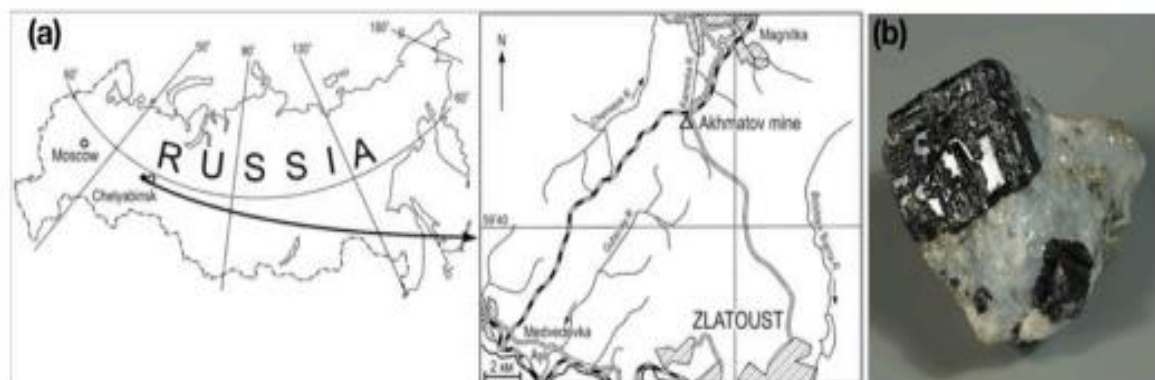
مركبات اليوروفسكايت وأنصاف النواقل

I – 1 مقدمة :

في هذا الفصل سيتم التطرق الى جزئين مهمين في البحث وهما : مركبات البروفسكايت وأنصاف النواقل. الجزء الأول يتم التعرف فيه على مركبات البروفسكايت بنيتها أنواعها بالإضافة الى أهم تطبيقاتها. الجزء الثاني يتطرق الى لمحة مختصرة عن أنصاف النواقل تعريفها و انواعها، الانتقالات الالكترونية المباشرة وغير المباشرة.

I – 2. لمحة تاريخية حول البيروفسكايت:

تاريخياً، كان التنقيب عن الخامات المعدنية منتشر بشكل واسع خلال القرنين الثامن عشر والتاسع عشر في جبال الأورال في روسيا. في عام 1839، تم اكتشاف البيروفسكايت $CaTiO_3$ (أكسيد تيتانات الكالسيوم) في منجم أخماتوف (*Akhmatov*) الشكل (1.I) في روسيا من قبل عالم المعادن الألماني غوستاف روز (1873-1798) (Rose Gustav). وسمي المعدن باسم ليف بيروفسكي (1856-1792) (Lev Perovsky) وهو مؤسس الجمعية الجغرافية الروسية. ومنذ ذلك الحين، تم استخدام مصطلح البيروفسكايت عن جميع البنى البلورية المماثلة للبنية البلورية لـ $CaTiO_3$.



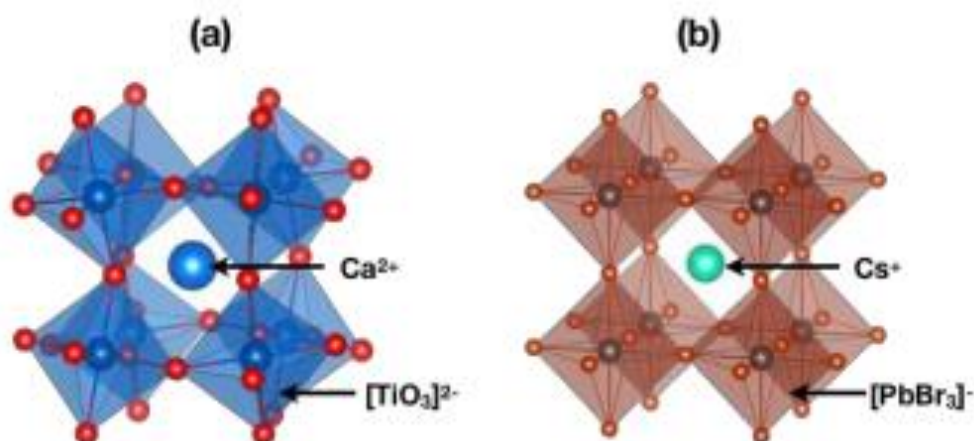
شكل (1.I) : (a) الموقع الجغرافي لمنجم أخماتوف، (b) بيروفسكايت $CaTiO_3$ (أسود) مدمج في الكالسيت (أبيض) [1].

تحتوي البيروفسكايت الأكاسيد، ذات الصيغة الكيميائية العامة AMO_3 ، على ثلاثة مواقع بلورية متميزة. يحتل الموقع "A" كاتيون، حيث يكون هذا الموقع عمومًا أوسع من موقع الذي تحتله الكاتيونات "M"، بينما ذرات الأكسجين "O" تشكل ثماني وجوه حول الكاتيون "M". يرجع التنوع البنيوي لعائلة

البيروفسكايت الى تنوع الذرات التي يمكن تحتل هذه المواقع. تمت دراسة عائلة أخرى من البيروفسكايت وهي البيروفسكايت الهاليدات بشكل مكثف منذ 2012. مثل الأكاسيد، الصيغة الكيميائية العامة التي تصف البيروفسكايت الهالوجينين هي AMX_3 . هذه المرة، الموقع "A" مشغول بكاتيونات أحادية التكافؤ، غالبًا ما يكون قلويًا. يمكن أن يستوعب الموقع "M" كاتيونًا معدنيًا ثنائي التكافؤ (على سبيل المثال Pb^{2+}). يتم استبدال الأكسجين بالهاليد "X"، وأكثرها شيوعًا Cl و Br و I .

I – 3. البنية البلورية للبيروفسكايت:

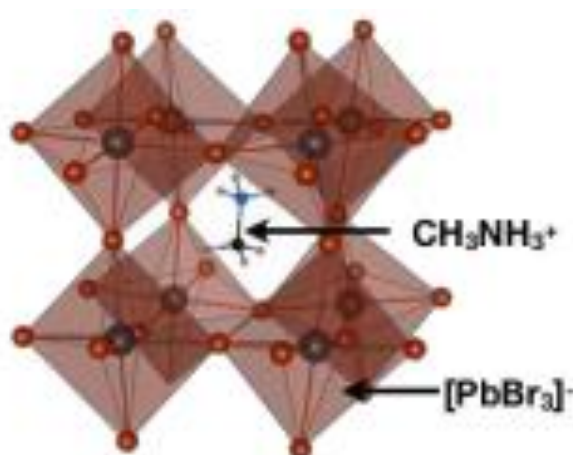
تشير الصيغتان العامتان AMX_3 و AMO_3 إلى البنية ثلاثية الأبعاد (الشكل 2.1) حتى تأخذ بنية المركب $CaTiO_3$: يتشارك ثماني الأوجه $Ti - O$ في القمم ويتكرر في اتجاهات لثلاثة للفضاء. تم العثور على كاتيونات الكالسيوم في الفراغات التي شكلتها هذه المجسمات.



شكل (2.1) : تمثيل تخطيطي للتركيبات البلورية للمركب $CaTiO_3$ ، (b) البيروفسكايت

الهاليدات $CsPbBr_3$.

يعود تنوع البنى المميزة للبيروفسكايت الى كثرة العناصر الكيميائية وتنوعها، ويرجع هذا بشكل خاص إلى موقع احتلال الكاتيون "A" وتؤدي طبيعته الكيميائية إلى أنواع أخرى من البيروفسكايت. وهكذا، عندما يتم استبدال الكاتيون غير العضوي في الموقع "A" بكاتيونات عضوية، فإننا نتعامل مع البيروفسكايت الهجينة (الشكل 3.I) يعكس المصطلح "هجين" حقيقة العثور على جزء عضوي (في موقع كاتيون "A" وجزء غير عضوي داخل نفس البنية شكل 3.I).



شكل (3.I) : البيروفسكايت الهجين، جزء عضوي في موقع الكاتيون "A".

I – 4. معايير استقرار بنية البيروفسكايت:

هناك عدة شروط ضرورية لتكوين مركبات البيروفسكايت AMX_3 ذات البنية ثلاثية الأبعاد:

- توازن الشحنات بين الأيونات والكاتيونات ($A^{1+}M^5+O_3^{2-}$, $A^{2+}M^4+O_3^{2-}$, $A^{1+}M^2X_3^{1-}$)
- يجب أن تحقق أنصاف أقطار الأيونات A، M، و X بعامل التسامح t: يربط عامل التسامح نصف القطر الأيوني للكاتيون أحادي التكافؤ "A" والثنائي "M" والهاليد "X" في معادلة تجريبية:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_M + r_X)}$$

حيث:

r_A : نصف قطر كاتيون "A" (كاتيون "A" : كاتيون موجب الشحنة ينتمي إلى عائلة العناصر الترابية أو القلوية)

r_M : نصف قطر كاتيون "M" (كاتيون "M" : كاتيون موجب الشحنة ينتمي إلى عائلة المعادن الانتقالية)

r_X : نصف قطر أنيون "X" (أنيون "X" : أنيون سالب الشحنة ينتمي إلى عائلة الهاليدات).

تستقر المادة في بنية البيروفسكايت عندما تكون قيمة عامل التسامح t محصورة بين القيمتين [3,2]

$$0,71 < t < 1,06$$

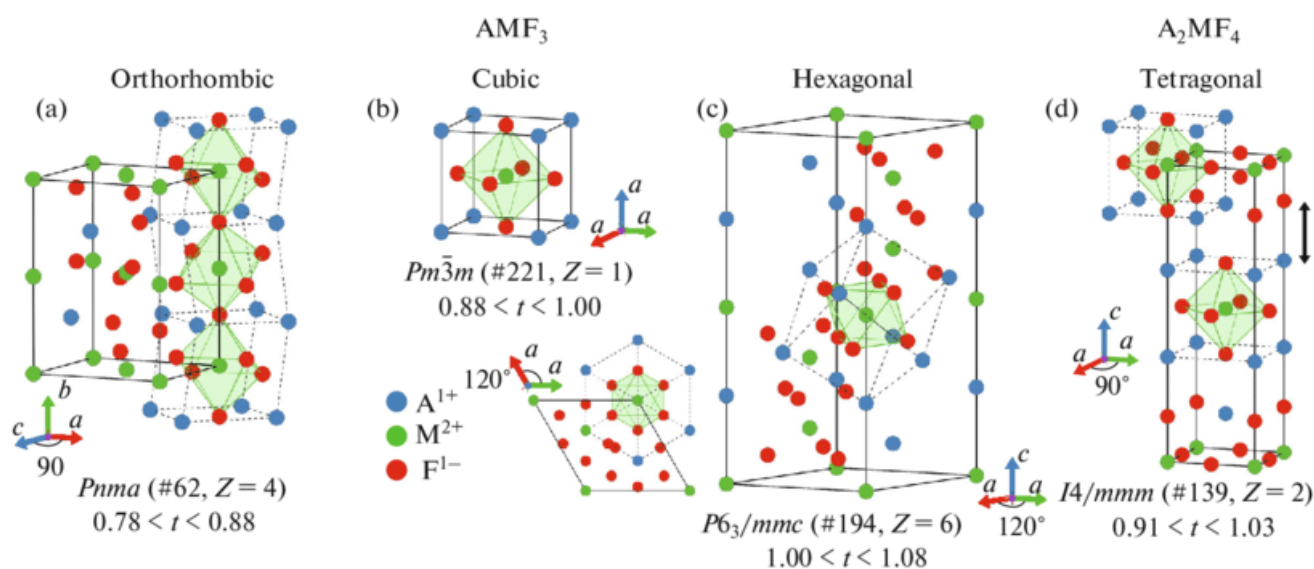
الجدول 1. I: البنيات البلورية وفقاً لقيمة عامل التسامح t

| بنية البيروفسكايت | -السداسية <i>Hexagonal</i> | - المكعبة <i>Cubique</i> | - المعينية السطوح <i>Rhomboédrique</i> | - الرباعي <i>Tetraongale</i> | - بنيات مختلفة |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---|---------------------------------|----------------|
| معامل التسامح t | $t > 1.06$ | $0.75 < t < 1.06$ | | $t < 0.75$ | |

- استقرار المجسم الثماني، والذي يمكن التنبؤ به من خلال عامل المجسم الثماني μ ، الذي يجمع نصف القطر الأيوني للمعدن والهاليد داخل المجسم الثماني في المعادلة التالية:

$$\mu = \frac{r_M}{r_X}$$

وفقاً لقواعد بولينج (*Pauling*) التي تحدد هندسة التنسيق لنظام الكاتيون/الأنيون، إذا كان $0.41 < \mu < 0.73$ فان التنسيق ثماني الوجوه [4].



شكل (4. I): مختلف البنى البلورية للبيروفسكايت [5].

I – 5 تصنيف مركبات البيروفسكايت

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

I – 1.5 عائلة الأكاسيد.

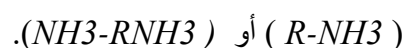
تشتمل عائلة البيروفسكايت على عدد كبير من الاكاسيد المختلطة الممثلة في الصيغة الكيميائية (ABO_3) حيث A و B عبارة عن كاتيونات ذات أحجام مختلفة كما ذكرنا سابقا و O هو أنيون الأكسجين من أجل تشكيل بنية أكسيد البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع حالات التكافؤ في الكاتيونات A و B مساويا إلى +6، وهذا للتعويض عن تكافؤ الأكسجين الثلاثي الذي يبقى ثابتا، ومنه تكون الشحنة الكلية للمركب معدومة، وتختلف حالات التكافؤ للكاتيونات A و B من بيروفسكايت إلى آخر، علي سبيل المثال $(A^{1+}B^{5+}O_2^{-3})$ ، $(A^{2+}B^{4+}O_2^{-3})$ ، $(A^{3+}B^{3+}O_2^{-3})$.

I – 2.5 عائلة الهالوجينات

الهالوجينات هي عناصر من الجدول الدوري وتتمثل في الفلور F ، الكلور Cl ، البروم Br ، اليود I ، فالخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر موضوع دراسات معمقة، وهي جزء من المجموعة السابعة للجدول الدوري التي لديها تكافؤ 1 وتتحد مع المعادن لتشكيل هاليدات [6]. 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 [7] في حين أن بيروفسكايت الهالوجينات التي تختلف عن بيروفسكايت الأكاسيد بحقيقة أن أنيونات الهالوجين تحل محل أنيونات الأكسيد.

اعتمادا على العنصر الذي يحتل الموقع A لبيروفسكايت الهالوجين يمكن تصنيف نوعين وهما:

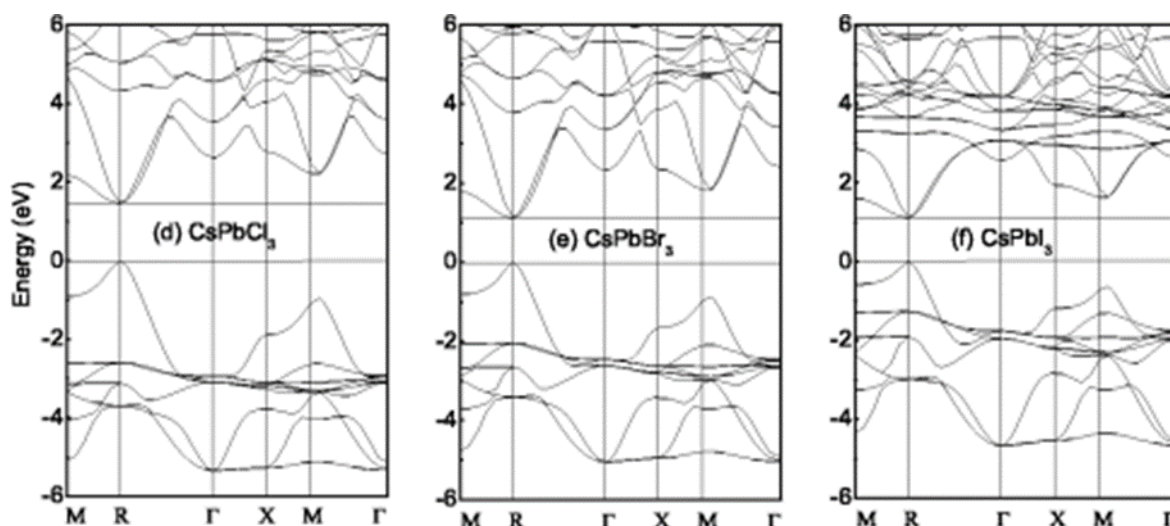
- بيروفسكايت الهالوجين الغير عضوية: هي التي يكون فيها الكاتيون A معدني مثل Ag
- البيروفسكايت المهجن العضوي غير العضوي: يشكل فصيلة فرعية من هالوجينات البيروفسكايت التي يتم فيها استبدال الكاتيون A غير العضوي بجزيء عضوي من النوع



حاليا يعمل باحثون في أكثر من ألف معهد حول العالم على تقنيات الخلايا الكهروضوئية والإلكترونيات الضوئية المتعلقة بهالوجينات البيروفسكايت، والتي أنتجت أكثر من ثمانية آلاف مقالة علمية في هذا المجال.

I – 6. الخواص الإلكترونية للبيروفسكايت:

اهتم الباحثون كثيرا بدراسة البيروفسكايت، حيث تم تخصيص العديد من الدراسات النظرية للتعرف عن الخواص الإلكترونية خصوصا البنية الطاقوية لهذه المركبات. بينت هذه الحسابات النظرية عموماً ان بنية الطاقوية ذات نطاق طاقي مباشر عند النقطة عالية التناظر R من منطقة بريليون (*Brillouin*) ، كما هو موضح في الشكل (4.I) الذي يعطي مثال البنية الطاقوية بالنسبة لمركبات البيروفسكايت الهاليدات $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br et I$) [8]. حيث بينت الدراسة أن عصابة التكافؤ تأتي من مساهمة كل من الحالات الذرية $6s$ للرصااص (Pb) و np للهاليد X ، وتأتي المساهمة الأساسية من الحالات الأيون np . في حين أن عصابة النقل تتكون بشكل أساسي من الحالات الذرية فارغة $6p$ من ذرة Pb ، مع مساهمة ضعيفة من المدارات الذرية np للهاليدات ($Cl, Br et I$) وهذا يعكس الطابع الأيوني للبيروفسكايت الهاليدات .



شكل (5. I) : البنية الطاقوية للبيروفسكايت [8].

I – 7. الخواص الضوئية للبيروفسكايت:

تتمتع عائلة البيروفسكايت بخصائص بصرية مثيرة للاهتمام، خصوصا بالنسبة لتطبيقات الكهروضوئية، لأن طيف امتصاصها في درجة حرارة الغرفة يمتد من الأشعة فوق البنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء القريبة.

I – 8. تطبيقات البيروفسكايت:

تظهر مواد البيروفسكايت إمكانات كبيرة في المجال الكهروضوئي وبالتالي تكنولوجيا الخلايا الشمسية، لكن تشير الدراسات إلى أنها تملك خواص أخرى تستثمر في مجموعة واسعة من التطبيقات مثل:

• الالكترونيات:

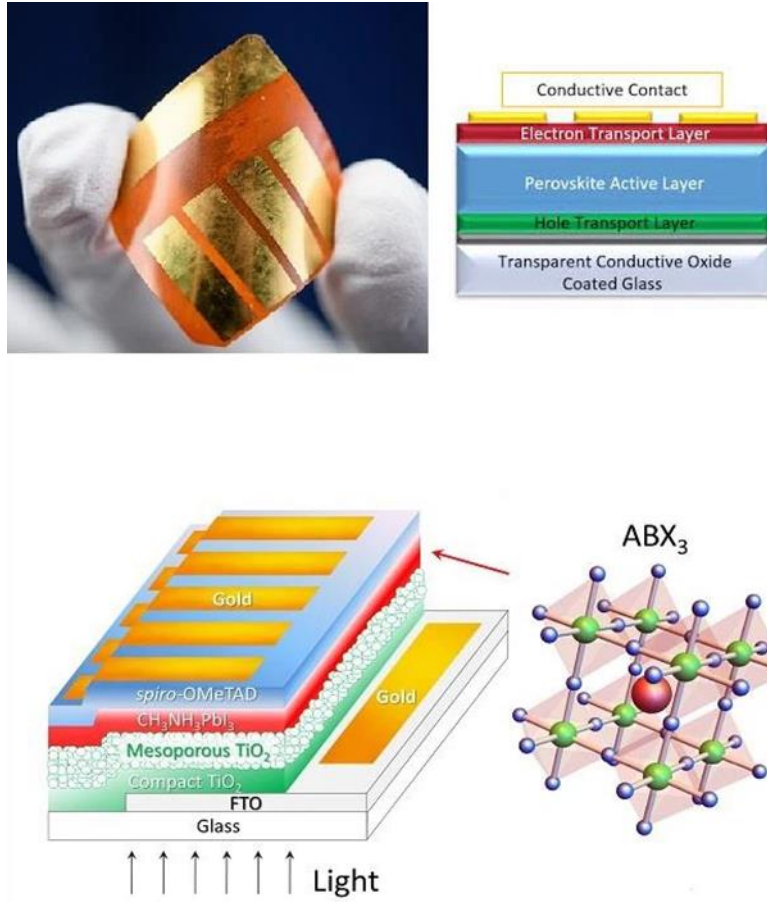
يتم استخدام البيروفسكايت في مجال الالكترونيات وخاصة في تصنيع المفاتيح والترانزستورات النانوية ، ويتميز البيروفسكايت بتحملة للجهد العالي وهو ما يجعله مناسباً للاستخدام في الدوائر الالكترونية [9].

• الخلايا الشمسية:

اكتشف التأثير الكهروضوئي في عام 1839 من قبل الفيزيائي الفرنسي إدموند بيكريل (*Edmond Becquerel*). حيث لاحظ أنه يمكن توليد تيار كهربائي بواسطة $AgCl$ بين قطبين من البلاتين بعد التعرض للضوء [9]. وبعد بضعة عقود، أظهر وليام ادامز (*William Adams*) للمرة الأولى التأثير الكهروضوئي في السيلينيوم (Se) ، وهو مركب نصف ناقل [10]. وفي عام 1905، نشر ألبرت أينشتاين (*Albert Einstein*) نظريته التي تفسر التأثير الكهروضوئي . تم إنتاج أول خلية شمسية بسيطة عام 1985 [11]، وصلت كفاءتها إلى 20%. الخلايا البسيطة المعتمدة على السيليكون (Si) ، هذه التكنولوجيا هي المعيار حتى الآن وما زالت تهيمن على السوق.

تم صنع أول خلية شمسية باستخدام مركبات البيروفسكايت ذات الطبقات الرقيقة في عام 2012، حيث تم استعمال بيروفسكايت هاليد الرصاص كطبقة رقيقة من أجل امتصاص ضوء الشمس. ارتفعت كفاءة الخلايا البيروفسكايت الشمسية الي 24%. تستمر الابحاث والدراسات من أجل الرفع من كفاءة هذه الخلايا باستعمال انواع أخرى للبيروفسكايت، ودمج خلايا البيروفسكايت الشمسية مع الخلايا السيليكون التقليدية.

أحدث البيروفسكايت ثورة في صناعة الخلايا الشمسية لكفاءته العالية في تحويل الطاقة الشمسية إلى كهربائية حيث تم تحسين كفاءة خلايا البيروفسكايت بشكل ملحوظ وتحقيق تقدم كبير في أداءها ومن الميزات الجاذبة لخلايا البيروفسكايت أنه يمكن تركيبها باستخدام طرق بسيطة وتكلفة منخفضة، وتتميز بالمرونة والقابلية للتصنيع ، مما يعزز إمكانية استخدامها في تطبيقات متعددة [12].



شكل (6. I) : الخلايا الشمسية للبيروفسكايت

• الضوء:

يمكن استخدام البيروفسكايت في المصابيح كونه يحل محل بعض المواد الضارة في المصابيح التقليدية حيث توفر أداءا عاليا وكفاءة في استهلاك الطاقة ، وتشمل التطبيقات الحالية للبيروفسكايت في المصابيح تقنية ديود ثنائي البيروفسكايت [13،14].

• تخزين الطاقة:

إستعمال بيروفسكايت الهاليد في أنظمة تخزين الطاقة لأدائها العالي واستجابتها السريعة للشحن والتفريغ والقدرة على تخزين كميات كبيرة من الطاقة وتشمل التطبيقات حاليا للمواد البيروفسكية على بطاريات الليثيوم وبطاريات النيكل وبطاريات الرصاص الحمضية مثل مركب البيروفسكايت $SrVO_3$ الذي يتميز بسرعة توصيل عالية [15].

• في مجال الذاكرة والتخزين:

تعتبر تكنولوجيا البيروفسكايت واحدة في مجال الذاكرة والتخزين ، حيث يمكن استخدامها لتطوير أنظمة تخزين أكثر كفاءة و سعة [16]، مثل الذاكرة المتسلسلة المستدامة RSM التي تعد من أحدث أنواع الذاكرات التي تستخدم البيروفسكايت $CsPbBr_3$ والذي أثبت كفاءة ملحوظة [17] .

توفر البيروفسكايت سرعة عالية وقدرة على الاحتفاظ بالبيانات بدون تغذية كهربائية مما يجعلها مرشحا جيدا لتطوير ذاكرة عشوائية ذات كفاءة عالية واستهلاك منخفض للطاقة.

عموما مركبات البروفسكايت لاقت استخداما واسعا وعالميا في مجال التصنيع ك : الخلايا الشمسية في التكنولوجيات الكهروضوئية وابتكار الثنائيات التي تقوم ببعث الضوء والترانزستور ، الليزر، طرق الاتصالات (مواد الرنين العازلة) عالية التوصيل عند درجة حرارة عالية نسبيا بوجود الضغط أو الحرارة إلى إنتاج طاقة كهربائية من المحفزات (تسريع التفاعلات) أجهزة الميكرواند ،الأصباغ غير ملوثة ،المكثفات ،أكاسيد النقل المختلطة من أجل فصل الغازات السيراميك ،أجهزة قياس الضغط والالكترونات السريعة، كاشف الضوء مستشعر الهيدروجين خلايا الوقود معالجة الماء كهروضوئي لإنتاج غاز الهيدروجين .

I – 9. أنصاف النواقل (Semi – Conducteurs):

أنصاف النواقل عبارة عن مادة صلبة بلورية يتم تحديد خواص التوصيل الكهربائي الخاصة بها بواسطة نطاقين للطاقة، نطاق التكافؤ، الذي يتوافق مع الإلكترونات المشاركة في الروابط التساهمية، ونطاق النقل، الذي يشتمل على الإلكترونات في حالة الإثارة، والتي يمكن أن تتحرك في البلورة. يفصل بين هذين النطاقين فجوة، وهو نطاق محظور لا يمكن للإلكترونات عبوره إلا بفضل إثارة خارجية مثل امتصاص الفوتون.

I – 1.9. أنصاف النواقل الذاتية (Semiconducteurs intrinsèques):

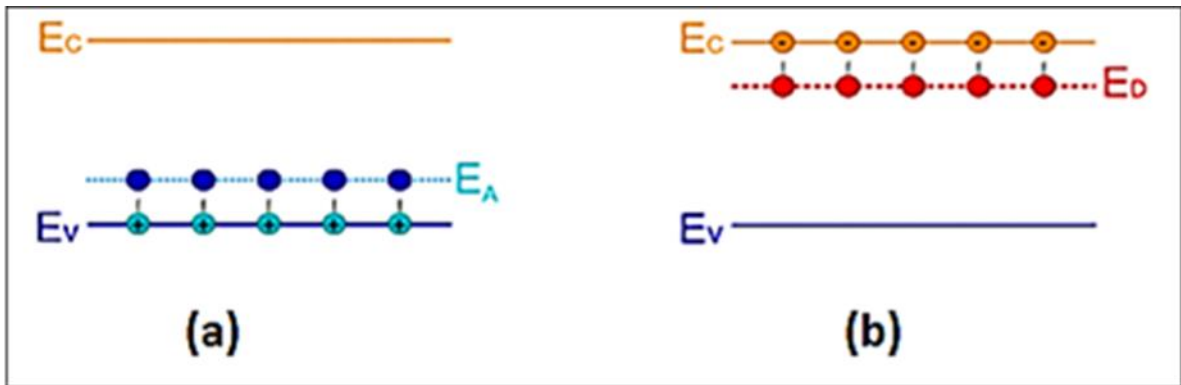
هي بلورات نقية، إذا أخذنا على سبيل المثال السيليكون أو الجرمانيوم، يتم ترتيب جميع الذرات وفقاً لتكوين هندسي متماثل حيث ترتبط كل ذرة بأربع ذرات أخرى. عند درجة حرارة الصفر المطلق، تكون جميع الإلكترونات في نطاق التكافؤ ويكون النطاق الطاقوي المحظور في الحد الأقصى. عندما تزداد درجة الحرارة، ينخفض النطاق الطاقوي المحظور وينتقل عدد من الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. في أشباه الموصلات الذاتية، يكون مستوى فيرمي في منتصف الفجوة الطاقوية المحظورة.

I – 2.9. أنصاف النواقل غير الذاتية (*Semiconducteurs extrinsèques*):

هي أشباه الموصلات المطعمة أو غير الذاتية، عندما يتم استبدال ذرات معينة في البلورة بذرات أخرى (تسمى أيضاً الشوائب) لعنصر آخر. تكون كثافات المنشطات في حدود 10^{15} إلى $10^{17} \text{ atomes/cm}^2$. المنشطات هي طريقة أخرى لزيادة التوصيل الكهربائي لأشباه الموصلات. هناك نوعان من أنصاف النواقل غير الذاتية:

- النوع n (*Type n*): رمز حرف n إلى كلمة *Negative* ويعني أن حاملات الشحنة في نصف الناقل هي سالبة (إلكترونات).
- النوع p (*Type p*): يرمز حرف p إلى كلمة *Positive* ويعني أن حاملات الشحنة في نصف الناقل تعتبر موجبة (الثقوب).

يتسبب تعاطي المنشطات في ظهور مستويات جديدة من مستقبلات الإلكترون والمانحين في بنية الشريط للمادة المطعمة. تظهر هذه المستويات في الفجوة بين نطاق النقل ونطاق التكافؤ (الشكل I 6).



الشكل I 7: تمثيل مستوي الطاقة للشوائب بين نطاق التكافؤ ونطاق النقل

(a) Type p – (b) Type n

I – 3.9 الانتقالات الالكترونية لأنصاف النواقل :

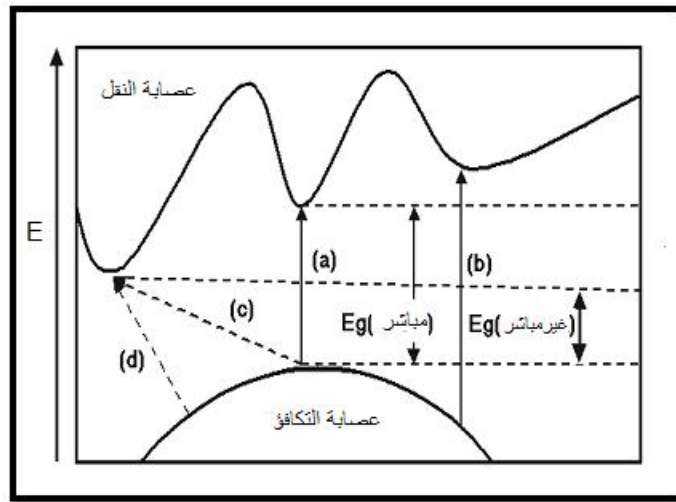
يوجد نوعين من الإنتقالات الالكترونية في أنصاف النواقل : إنتقالات مباشرة وإنتقالات غير مباشرة وتعتمد على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في أسفل حزمة النقل.

I – 1.3.9 الإنتقالات الالكترونية المباشرة :

نقول عن الانتقالات الالكترونية أنها مباشرة عند انتقال الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى أسفل حزمة النقل عند النقطة نفسها ($K\Delta = 0$) بصورة عمودية، كما هو ممثل في الشكل (8. I).

I – 2.3.9 الإنتقالات الالكترونية الغير مباشرة :

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



الشكل (8. I): أنواع الانتقالات الالكترونية [18]

غير مباشر ممنوع (d). غير مباشر مسموح (c) مباشر ممنوع (b). مباشر مسموح (a)

References:

- [1] X. Che, thèse de doctorat, Étude théorique de matériaux pérovskites halogénées, Université de Rennes 1, 2018.
- [2] M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26 (1970) 2008-2022.
- [3] P. T. Coppens, M. Eibschütz, Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite, *Acta Crystallographica*, 19(4), 524-531.
- [4] M. Bouchard, thèse de doctorat, Pérovskites halogénées AMX₃ : synthèse, substitution cationique et étude structurale, Université de Grenoble Alpes, 2016.
- [5] R. M. Dubrovin, R. V. Pisarev, Spontaneous magnetodielectric effect and its coupling to the lattice dynamics in fluoroperovskites, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 131 (2020) 189-200.
- [6] 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, 2019.2018
- [7] 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
- [8] Y. H. Chang, C. H. Park, First-Principles Study of the Structural and the Electronic Properties of the Lead-Halide-Based Inorganic-Organic Perovskites

CH₃NH₃PbX₃ and CsPbX₃ (X = Cl, Br, I), Journal of the Korean Physical Society, 44 (2004) 889-893.

[9] G.Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y. M. Gratzel, et al, Science, 342 (2013) , pp.344-347

[10] Becquerel, A. E. Comptes Rendus Des Séances de l'académie Des Sciences. Académie des Sci, 145 (1839).

[11] W.G. Adams, R.E. Day, The action of light on selenium. Proceedings of the Royal Society of London, 25 (1877) 113-117.

[12] A.Wang, J. Zhao, M. A. Green, 24% efficient silicon solar cells. Applied physics letters, 57 (1990) 602-604.

[13] Liu, L, et al. ACS Applied Materials and Interfaces, 13(2021):p.12268-12277.

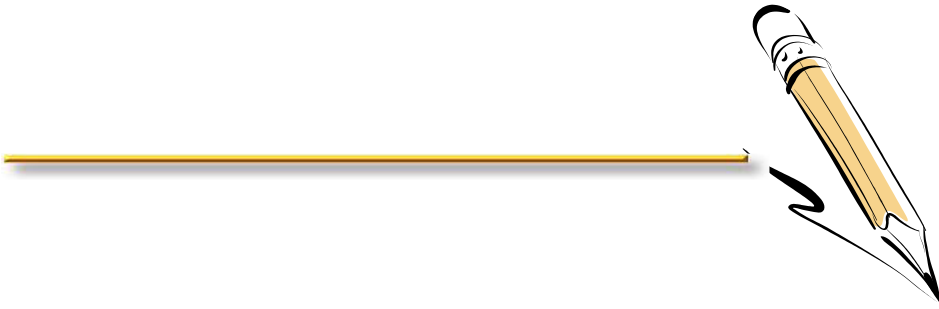
[14] Zhang, L, et al. Advanced Materials , 34(2022): p.2003653.

[15] Li, X, et al. Advanced Materials, 34(2022): p2017262.

[16] H,SP, Wong. And S. Salahuddin. Nature nanotechnology, 10(2015): p191-194.

[17] Lee, S, kim, H, Kim, W. B, Lee, J.M, Choi, J. and Jung, H.S.ACS applied materials and interfaces, 12(2020):p. 17039-17045

[18] J. Bardeen, F. J. Blatt, and L. H. Hall, "ProcessesPhotoconductivity Conference", Atlantic City, Wiley, New York, (1956)..



الفصل الثاني:

نظرية دالية الكثافة

II – 1. مقدمة:

تعتمد معالجة مشكلة الأجسام المتعددة في ميكانيكا الكم على إيجاد حلول لمعادلة شرودينغر [1]. لكن لسوء الحظ، تشكل الإلكترونات والأنوية التي تشكل المواد نظامًا متعدد الأجسام متفاعلاً بقوة، مما يجعل حل معادلة شرودينغر أمرًا صعبًا للغاية. من بين الترتيبات التي توفر معلومات مفيدة حول الأنظمة المستمرة هي شكلية نظرية دالية الكثافة (DFT)، والتي سيتم تقديمها في هذا الفصل. حيث نقوم بعرض مختلف الخطوات من أجل تبسيط حل المعادلة المميزة للنظام الذي يحتوي على عدة جسيمات. تشكل هذه النظرية حاليًا واحدة من أكثر الطرق استخدامًا في الحسابات الأساسية (Ab initio) للخصائص المختلفة للمادة، سواء في فيزياء المادة المكثفة أو في كيمياء الكم. تتيح حسابات Ab initio التي تعتمد على DFT إلى نمذجة المواد بطريقة موثوقة وكمية ومعالجة الأنظمة الكبيرة. ولذلك فهي تسمح بالمقارنة مع النتائج التجريبية.

II – 2. معادلة شرودينغر:

يمكن الحصول على معرفة مجموعة الخواص بالنسبة للنظام الذري أو الجزيئي أو البلوري من خلال دالة موجية يتم تحديدها عن طريق حل معادلة شرودنغر. ومع ذلك، فإن الإلكترونات والأنوية التي تشكل المواد تشكل نظامًا متعدد الأجسام متفاعلاً بقوة، مما يجعل الحل المباشر لمعادلة شرودنغر غير ممكن تقريبًا في معظم الحالات.

تنص المسلمة الأولى لميكانيكا الكم على أن الحالة وجميع الخصائص التي يمكن ملاحظتها للنظام الكمي يتم تحديدها من حيث المبدأ من خلال الدالة الموجية Ψ والتي يمكن الحصول عليها عن طريق حل معادلة شرودينغر المعممة:

$$H\Psi = E\Psi$$

حيث Ψ هي دالة الموجة، E طاقة الحالة الأساسية و H يمثل الهاملتونيان الذي يصف التفاعلات بين عناصر النظام الإلكتروني (الإلكترونات والأنوية)

يمكن كتابة هاملتونيان نظام الإلكترونات يتكون من N أيون و n على النحو التالي:

$$H = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{n-n} + V_{e-e}$$

حيث:

$$T_e \leftarrow \text{الطاقة الحركية للإلكترونات} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$$

$$T_N \leftarrow \text{الطاقة الحركية للأنوية} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_K \Delta_K$$

$$\leftarrow V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i; i \neq j} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad \text{التفاعل إلكترون-إلكترون}$$

$$\leftarrow V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k; l \neq k} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_k Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{R}_k|} \right) \quad \text{التفاعل نواة-نواة}$$

$$\leftarrow V_{e-N} = - \sum_{i; k} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \right) \quad \text{التفاعل إلكترون-نواة}$$

e: شحنة الإلكترون .

m : كتلة الإلكترون.

M : كتلة النواة.

$Z_\alpha e^2$: شحنة النواة.

Z_k, Z_l : العدد الذري للأنوية k و l.

$|R_l - R_k|$: المسافة بين النواتين k و l.

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الإلكترونين i و j.

$|r_i - r_k|$: المسافة بين الإلكترون i والنواة k.

في هذا الشكل، تكون معادلة شرودنغر معقدة للغاية ومن المستحيل حلها، لأن ميكانيكا الكم ليس لديها طريقة لحل المشكلات التي تحتوي على عدد كبير من الجسيمات. وبالتالي نلجأ الي مجموعة من التقريبات من اجل تبسيط حل معادلة شرودينغر [2].

II – 3. تقريب بورن- أوبنهايمر:

الأنوية ثقيلة جدًا مقارنة بالإلكترونات، وبالتالي تكون سرعتها أقل. اقترح بورن -أوبنهايمر (*Born – Oppenheimer*) مخططًا يسمح بفصل حركة الأنوية عن حركة الإلكترونات. اعتبر ان الأنوية ثابت بالنسبة للإلكترونات وبالتالي يمكن إهمال طاقتها الحركية ($T_N = 0$) والتفاعل نواة-نواة ثابت ($V_{N-N} = \text{constant}$). لذلك، يمكننا اعتبار أن الإلكترونات تتحرك في المجال الذي تم إنشاؤه بواسطة الأنوية الثابتة. يتم تبرير هذا التقريب من خلال نسبة الكتلة بين النواة والإلكترونات [3]. يسمى الهاملتونيان الجديد الهاملتونيان الإلكتروني ويكتب على النحو التالي:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N}$$

ومنه تصبح معادلة شرودينغر كالاتي:

$$H_e \Psi_e(r, R) = [V_{e-e} + V_{e-n} + T_e] \Psi_e(r, R)$$

غير ان هذا التقريب غير كافي لحل المشكلة، لذلك لجأنا إلى تقديرات تقريبية تكميلية أخرى.

II - 4. تقريب هارترى- فوك:

تقريب هارترى، أعتمد على استبدال تفاعل كل إلكترون من الذرة مع مجموع الإلكترونات، بالتفاعل مع كمون تم إنشاؤه بواسطة الأنوية وجميع الإلكترونات الأخرى. وبالتالي حركة الإلكترونات غير مرتبطة او ما يعرف بنموذج الإلكترون الحر. وتكتب دالة الموجة الكلية كجاء دوال الحالة لكل إلكترون

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \dots \Psi(r_N)$$

والطاقة الكلية للجملة كمجموعة الطاقة الموافقة لكل الحالات الالكترونية:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$$

انطلاقاً من مبدأ نموذج الإلكترون الحر يكتب الهاملتونيان من الشكل:

$$H = \sum_i H_i$$

حيث:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) + V_H(r_i)$$

الانوية. $V(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_K^0|}$ ← الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الانوية k . R_K^0 يمثل موضع

$$V_H(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$
 ← يمثل الكمون الفعال لهارترى

ومنه تعطى معادلة شرودينغر على النحو التالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r_i) + V_H(r_i) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r)$$

في عام 1930، قام فوك إدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات [4]، لذلك تتم كتابة دالة الموجة الإلكترونية في شكل محدد سلاتر [5]:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ معامل التعامد.

يؤدي هذا التقريب إلى نتائج جيدة، خاصة في الفيزياء الجزيئية، لكنه لا يمكنه التعامل إلا مع الأنظمة التي تحتوي على عدد قليل من الإلكترونات. كما أنه لا يأخذ في الاعتبار تأثيرات الارتباطات الإلكترونية. ويعتبر الخطوة الأولى في التطور النظري لـ *DFT*

II – 5. نظرية دالية الكثافة (DFT) :

سمحت نظرية دالية الكثافة بالتطور الكبير الذي نعرفه في حسابات *Ab initio* ، وتعد من أهم الأساليب استخدامًا في فيزياء المادة الصلبة وكيمياء الكم، ويعود ظهور الفكرة الأساسية لهذه النظرية للعالمين توماس و فيرمي سنة 1927 [6,7] حيث أثبتنا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية للكثافة الإلكترونية، يستند هذا المبدأ على إعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة، وذلك عن طريق التخلي عن استعمال دالة الموجة واستبدالها بدالة الكثافة الإلكترونية، في عام 1930، أجرى ديراك تعديلات على عمل توماس و فيرمي، ثم في عام 1951 اقترح سلاتر نموذجًا آخر [8,9] لإعادة صياغة نموذج توماس فيرمي ديراك . وعام 1965 تم تأسيس هذه النظرية بعد أن قام كل من هوهنبارغ، كوهن وشام [8,9] بوضع قاعدة تصف النظام باعتبار الكثافة الإلكترونية ρ مقدارًا أساسيًا [10].

II – 1.5. نظريتي هوهنبارغ- كوهن (Hohenberg – kohn) :

يهدف تقريب هوهنبارغ - كوهن إلى جعل *DFT* نظرية دقيقة لأنظمة الأجسام المتعددة. N تفاعل الإلكترونات في جهد خارجي $V_{ext}(r)$:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + V_{ext}(r) + V_{ee}(r)$$

حيث:

$$V_{ext}(r) = \sum V(r_i) \leftarrow \text{كمون كولوم (الإلكترونات - الانوية)}$$

$$V_{ee}(r) = \sum V_H(r_i) \leftarrow \text{كمون التفاعل (الإلكترون - الإلكترون)}$$

تعتمد نظرية دالية الكثافة على التقريبين التاليين:

- **النظرية 1:** الطاقة الكلية للنظام E، والتي يتم التعبير عنها باستخدام الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ وتكتب الطاقة الكلية E للنظام الإلكتروني بالشكل [11]:

$$E = E[\rho(r)]$$

- **النظرية 2:** إجمالي الطاقة الوظيفية لأي نظام متعدد الجسيمات له حد أدنى يتوافق مع الحالة الأرضية وكثافة جسيمات الحالة الأساسية [12].

$$E(\rho_0) = \min E(\rho)$$

حيث: ρ_0 هي كثافة الحالة الأساسية

وبالتالي، فإن الطاقة الإجمالية للنظام هي دالة للكثافة $\rho(r)$ ، $E = E[\rho(r)]$ ، والتي يمكننا إعادة كتابتها الشكل التالي:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

و بهذا قدم هوهنبارغ- كوهن إطارا نظريا يسمح بحل معادلة شرودنغر باستخدام كثافة الإلكترون كمتغير رئيسي. ومع ذلك، تبقى دالة هوهنبارغ- كوهن $F_{HK}[\rho(r)]$ غير معرفة.

II – 2.5. معادلات كوهن - شام (kohn – Sham) :

اقترح كوهن - شام في عام 1965 فكرة تمثيل نظام مكون من N إلكترونات متفاعلة في جهد خارجي V_{ext} ، بواسطة نظام مساعد مكون من N إلكترونات غير متفاعلة تتحرك في جهد فعال V_{eff} . يهدف هذا الاقتراح ساهم في تطوير نظرية دالية الكثافة. وذلك بوضع معادلات مشابهة لمعادلة شرودنغر بهدف تحديد الموجية التي توافق اقل قيمة للطاقة الكلية، وهذا باستبدال النظام التفاعلي الحقيقي بنظام تخيلي غير تفاعلي. بحيث تعطى الطاقة في هذا التقريب على النحو التالي:

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r) dr$$

حيث:

T : الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات بدون تفاعلات ولها نفس الكثافة الإلكترونية.

E_H : تفاعل إلكترون - إلكترون لهاتري.

E_{XC} : دالة التفاعل تبادل - ارتباط.

المعادلة الشبيهة لمعادلة شرودينغر تكتب كالتالي:

$$H\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}(r)$$

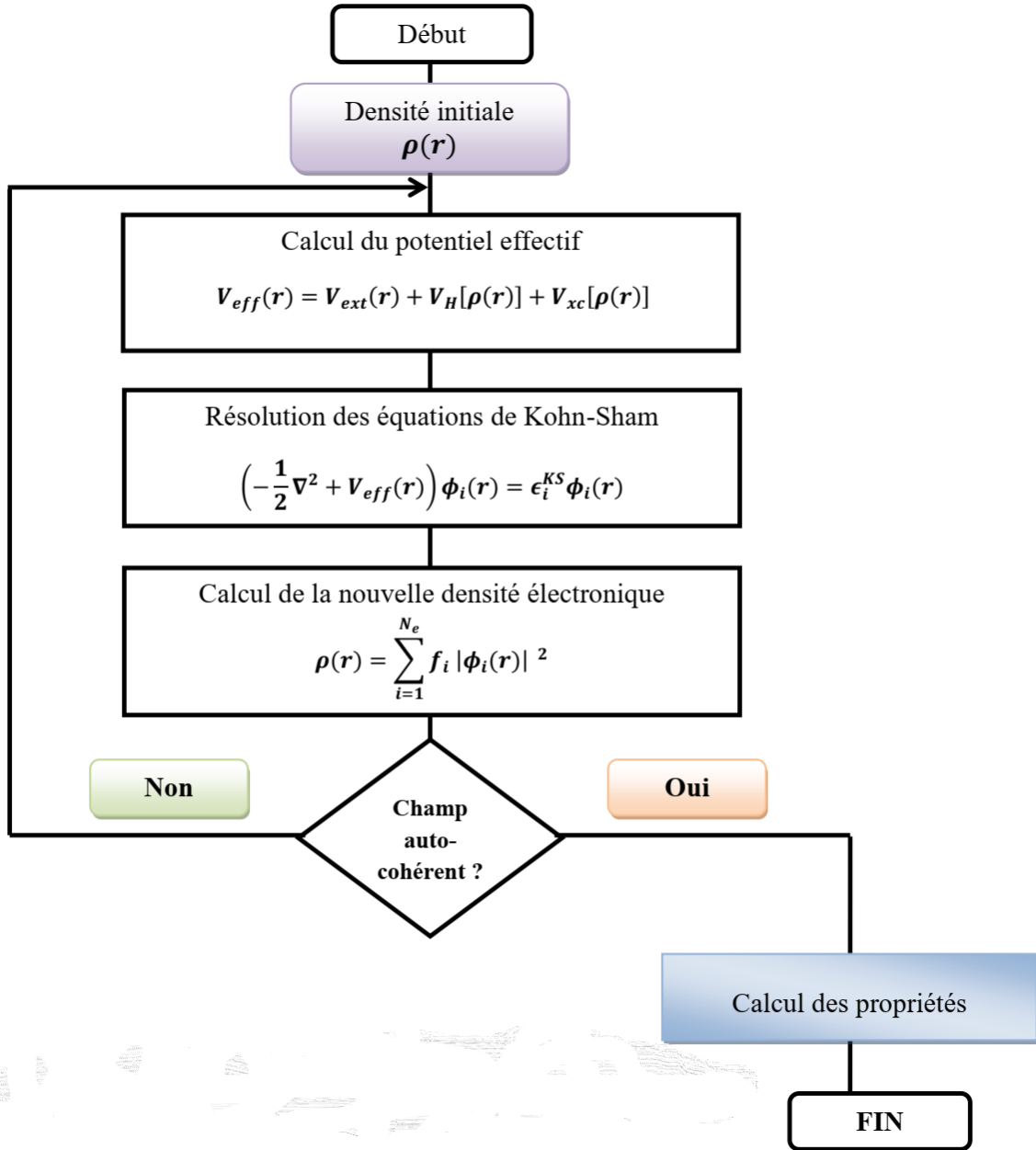
V_{eff} : الكمون الفعال الناتج عن الأنوية والإلكترونات.

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)$$

تفاعل كولوم (تفاعل إلكترون - نواة): $V_{ext}(r)$

كمون هاتري (تفاعل إلكترون - إلكترون): $V_H(r) = \int \frac{\rho(\hat{r})}{|r-\hat{r}|} d\hat{r}$

دالة التفاعل تبادل - ارتباط: $V_{XC}(r) = \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$



الشكل (II . 1): رسم تخطيطي لحل معادلات كوهن - شام.

II – 3.5. تقريبات الارتباط-المتبادل :

تعتبر نظرية DFT في مرحلة معادلات كوهن - شام، نظرية دقيقة تمامًا. تكمن الصعوبة في تحديد العبارة الرياضية لدالية تبادلات-ارتباط E_{XC} . ومن ثم فمن الضروري اللجوء إلى التقريبات، هناك العديد من التقريبات لدالية تبادلات-ارتباط. من أجل السماح بحل معادلات كوهن-شام نذكر منها:

• تقريب كثافة الموضع (LDA) :

تجرى الدراسة على نظام متجانس او شبه متجانس (غاز الكتروني منتظم حيث ρ ثابتة) طاقة التبادل والارتباط متعلقة فقط بالكثافة الالكترونية في نقطة r باهمال كل التاثيرات التي تجعل النظام غير متجانس (نعتبر الكثافة ثابتة او تتغير ببطء شديد) يعبر عن طاقة التبادل والارتباط لجزء ϵ_{xc} بالشكل [13]:

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r$$

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

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)$$

مع ϵ_c طاقة الارتباط و ϵ_x طاقة التبادل. هذا التقريب لا يستعمل الا في حالة غاز الكتروني منتظم ونعلم انه في الانظمة الحقيقية الكثافة الالكترونية لا تكون منتظمة محليا اي في منطقة معينة لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم.

• تقريب التدرج المعمم (GGA) :

على الرغم من بساطة تقريب كثافة الموضع (LDA) إلا أنها أعطت نتائج متوافقة جيدا مع النتائج التجريبية في الكثير من الحالات، ولكن هناك عديد الحالات حيث تكون النتائج المتحصل عليها غير متوافقة كما يجب مع النتائج التجريبية. لهذا السبب تم ادخال التدرج في كثافة الالكترونات مما يقودنا إلى تقريب التدرج المعمم GGA اين تكون الطاقة بدلالة الكثافة الإلكترونية و تدرجها.

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r) \nabla \rho(r)] d^3r$$

هناك عدد من النسخ لتقريب ال GGA نذكر منها تلك المقترحة من طرف بيك (Becke) و GGA - PBE المقترحة من طرف بارديو وبيرك ايزرنهوف [14،15].

بصفة عامة تحسن ال GGA عددا من الخواص الفيزيائية مقارنة ب ال LDA مثل الطاقة الكلية وطاقة الارتباط.

II – 6. طريقة الموجة المستوية (*plane waves*):

نظرية بلوخ تقدم حلول لمعادلة شرودينغر من اجل كمون دوري معين [16-18]، بحيث أنه في حالة بلورة مثالية وفي درجة حرارة ($0K$) تكون الذرات مرتبطة بطريقة دورية [19]، عند النقطة \mathbf{r} نكتب

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

نكتب دالة الموجة الإلكترونية $\Psi_i(\vec{r})$ بدلالة الموجة المستوية $U_i(\vec{r})$:

$$\Psi_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$$U_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r} + \vec{R})$$

\vec{k} : شعاع الموجة \vec{R} : شعاع الشبكة المباشرة.

حيث تعطى دالة الموجة المستوية بالعلاقة:

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

\vec{G} : شعاع الشبكة المعكوسة

وبتعويض عبارة $U_i(\vec{r})$ في دالة الموجة نجد:

$$\Psi_{iK}(\vec{r}) = \sum_G C_{i(\vec{G}+\vec{K})} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}}$$

لكتابة دالة الموجة بشكل جيد نحتاج إلى عدد لا نهائي من الأمواج المستوية، لكن هذا العدد عمليا محدود بطاقة القطع E_{cut} التي تسمح بتحديد القاعدة بالنسبة للأمواج المستوية حيث يتحقق ما يلي:

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

إلا أن تقليل هذه الأمواج يقلل من الدقة في حساب الطاقة الكلية، لذلك يجب الزيادة في قيمة طاقة القطع لكونها تتحكم في دقة الحساب إلى أن تقترب من الطاقة الكلية.

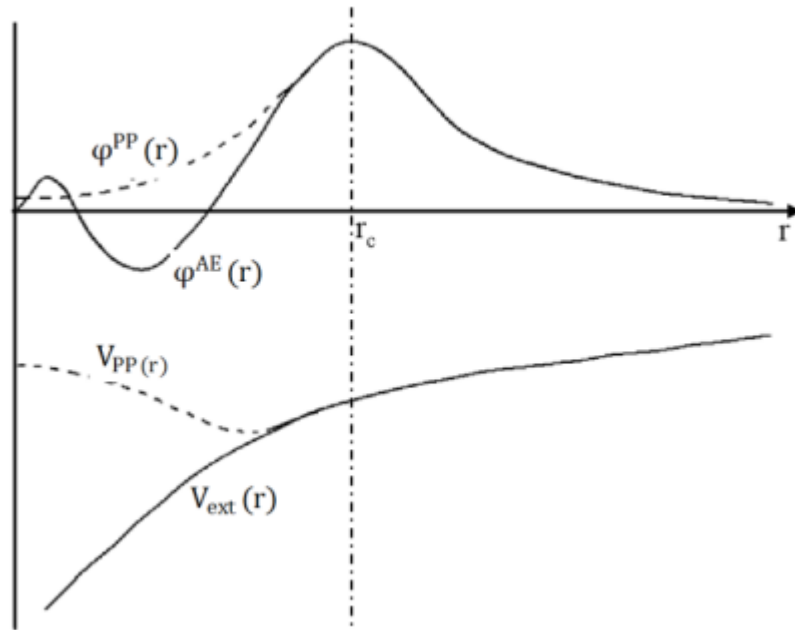
ومع ذلك، يظل أساس موجة المستوى هذا مستمرا ويجب أخذ عينات منه بشكل دقيق إلى حد ما اعتمادا على الدقة المطلوبة للحساب. من الناحية العملية، يعد اختيار شبكة k-point نقطة حاسمة في الحساب [20]. يتناسب حجم الشبكة المتبادلة بشكل عكسي مع الشبكة المباشرة. وبالتالي، إذا اخترنا النظام إلى خلية أولية، يجب أن يعوض عدد نقاط k عن هذا التخفيض للحصول على وصف متقارب بما فيه الكفاية للدالة $\Psi_i(\vec{r})$

وأسلوب أخذ العينات الأكثر انتشارا هو الأسلوب الذي اقترحه مونكورست وباك، والذي يسمح بالحصول على شبكة موحدة من نقاط k ذات البعد المختار [21].

II – 7. طريقة شبه-الكمون (PP) pseudo – potentie :

طريقة شبه-الكمون وضعت من اجل تبسيط الحسابات، حيث يتم فيها استبدال النظام الذري (نواة + الكترولونات) بنظام ايوني فعال يتفاعل مع الكترولونات التكافؤ. هذا الكمون الفعال ناتج عن كمون النواة والالكترولونات التي ترتبط بها او ما يعرف بالالكترولونات القلب.

شبه-الكمون $V_{PP}(r)$ يعطي تأثير على الدوال الموجة $\Psi^{AE}(r)$ ، التي يتم استبدالها بشبه-دوال الموجة $\Psi^{PP}(r)$. وبالتالي يصبح لدينا $V_{PP}(r) = V_{ext}(r)$ و $\Psi^{PP}(r) = \Psi^{AE}(r)$ داخل منطقة القلب كما يوضح الشكل II . 2



الشكل (II . 2) : شبه-الكمون وشبه-دوال الموجة

II – 8. تعريف برنامج CASTEP :

في عام 1988 وضع برنامج حزمة الطاقة التسلسلية (Package Cambridge Serial Total Energy) من قبل باين وآخرون [22، 23]، هو رمز حسابات المبادئ الأولى في الحسابات (*Ab – initio*) وجزء من برامج المحاكاة العددية (*MS: Material Studio*) التي يتم تسويقها بواسطة ©Accelrys.

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 الخواص الالكترونية، البنيوية والضوئية وغيرها دون الحاجة إلى القيام بتجربة حقيقية، أي يمكن القول أن *CASTEP* يقوم بمحاكاة رقمية افتراضية. يملك هذا البرنامج عدة إصدارات من سنة 2002 إلى غاية 2023 وهو مكتوب باستعمال لغة فورترن .

References:

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361
- [2] B. Saadi, thèse de doctorat, Physique, Université Farhat Abbas Sétif 2003.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87 (1927) 457.
- [4] W. Pouli Jr, Z,Physik 31 (1925) 765
- [5] J. C. Slater, A Simplification of the Hartree - Fock Method, Phys, Rev 81, (1951). 385-390
- [6] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [7] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73
- [8] W. Khon and L. J. Sham, phys.Rev.140, A1133 (1965)
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, (1964) 864
- [10] D. Souad, thèse de doctorat, Physique, Université M'sila 2020.
- [11] L.H. Thomas. Proc. Combridge philogesoc 23 (1928). 2466.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review. 136.(1964). 864- 871.
- [13] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [14] J. P. Perdew, W. Wang, Accurate and simple analytic representation of The electron- gas correlation energy. Phys. Rev. B45. (23). (1992). 13244-13249
- [15] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).
- [16] H. Zenasni, Thèse de doctorat, Université de Abou Bakr Belkaid, Telemcen, 2013

- [17] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, Condensed Matter 18, 2905 (2006).
- [18] A. Garcia and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 47 (1993) 4215
- [19] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, SolidStatePhysics. SaundersCollege
- [20] N. Richard, Thèse de doctorat, CEA/DAM ^Ile-de-France (2002).
- [21] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [22] P.E. Blchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [23] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys.64,(1992) 1045.



الفصل الثالث:

النتائج ومناقشتها

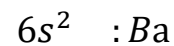
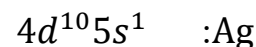
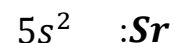
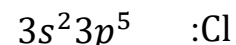
III-1. مقدمة:

الهدف من هذا العمل هو استخدام نظرية دالية كثافة (DFT) لدراسة الخواص البنيوية والخواص الإلكترونية والخواص الضوئية لمركبات البيروفسكايت ذات الصيغة الكيميائية حيث $(M = Ag, Sr, Ba)$

III-2. الطريقة الحسابية:

لإجراء حسابات المبادئ الأولية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية ولمركبات البيروفسكايت $AgSrCl_3$ و $AgBaCl_3$ ذات البنية المكعبة، نقوم باستخدام طريقة الأمواج المستوية في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) والمدمجة في برنامج CASTEP. استخدمنا تقريب التدرج المعمم $GGA - PBESOL$ الذي اقترحه Perdew Burke Ernzerhof لحساب طاقة الارتباط التبادلي داخل الإلكترونات مع شبه الكمون فائق النعومة (ultrasoft). عملية الحساب تمت في شبكة مكونة من $(9 \times 9 \times 9)$ نقطة من $(k - points)$ موزعة بانتظام في منطقة بريليون الأولى وذلك باستعمال الطريقة المعيارية Monkhorst – Pack.

إلكترونات التكافؤ للعناصر الكيميائية:

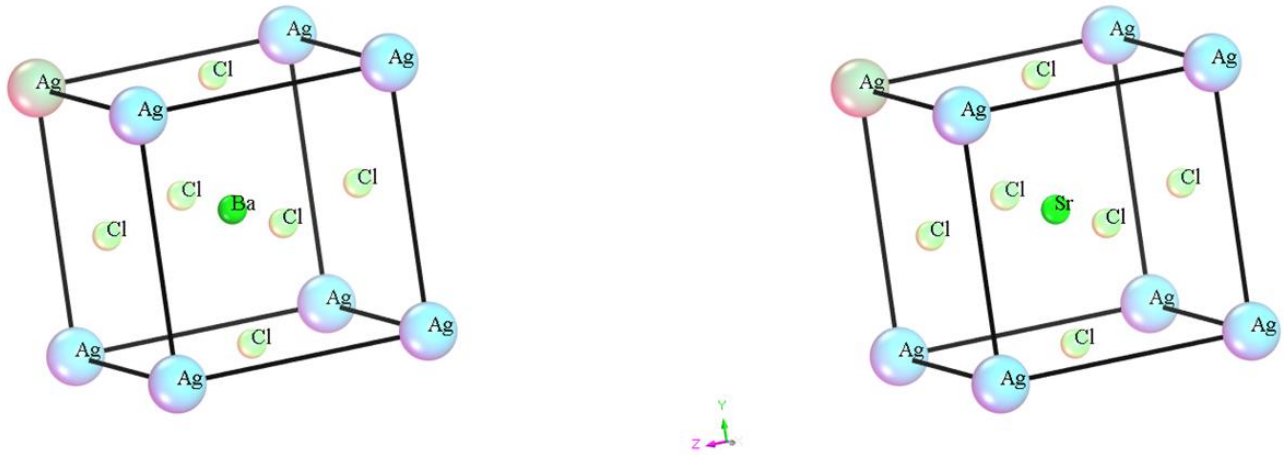


من أجل الحساب نحدد الطاقة الحركية $E_{Coupure} = 400 eV$. ونحدد شروط التقارب بالنسبة لتغيرات الطاقة، القوى، الضغط والازاحة بإضافة لعتبة التقارب SCF كما يلي:

| Energy change | Maximum Force | Maximum Stress | Maximum Displacement | SCF (convergence threshold) |
|-----------------------|------------------|----------------|----------------------|-----------------------------|
| $1.10^{-5} eV / atom$ | $0.03 eV / atom$ | $0.05 GPa$ | 0.001Å | $2.10^{-6} eV / atom$ |

3-III. دراسة الخواص البنيوية:

تتبلور البيروفسكايت ذات الصيغة الكيميائية $AgMCl_3$ حيث $(M = Sr, Ba)$ ، في بنية بلورية مكعبة تنتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ (الرقم 221 في الجداول البلورية). الشكل 1.III يمثل البنية البلورية للمركب $AgSrCl_3$ و $AgBaCl_3$ ، حيث تتموضع ذرات الفضة (Ag) في رؤوس المكعب وفق الاحداثيات $(0; 0; 0)$ بينما ذرات الباريوم (Ba) وسترونتيوم (Sr) في المركز $(0.5; 0.5; 0.5)$ أما ذرات الكلور Cl في انصاف اضلاع المكعب $(0; 0.5; 0.5)$.



الشكل 1.III: البنية البلورية ل $AgBaCl_3$ و $AgCl_3$

قمنا بحساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركبات $AgBaCl_3$ و $AgSrCl_3$ هذا الحساب تم باستعمال التقريب $GGA - PBESOL$ ، للحصول على الخصائص البنيوية البلورية في حالة التوازن، مثل ثابت الشبكة البلورية a_0 ، الطاقة عند حالة التوازن E_0 ، الحجم عند حالة التوازن V_0 ، معامل التسامح t ، معامل الانضغاطية B_0 ومشق معامل الانضغاطية B' ، بمساعدة معادلة الحالة لمورنغان (Murnaghan) [1] تم تكيف حساب الطاقة كدالة للحجم الشكل 2.III.

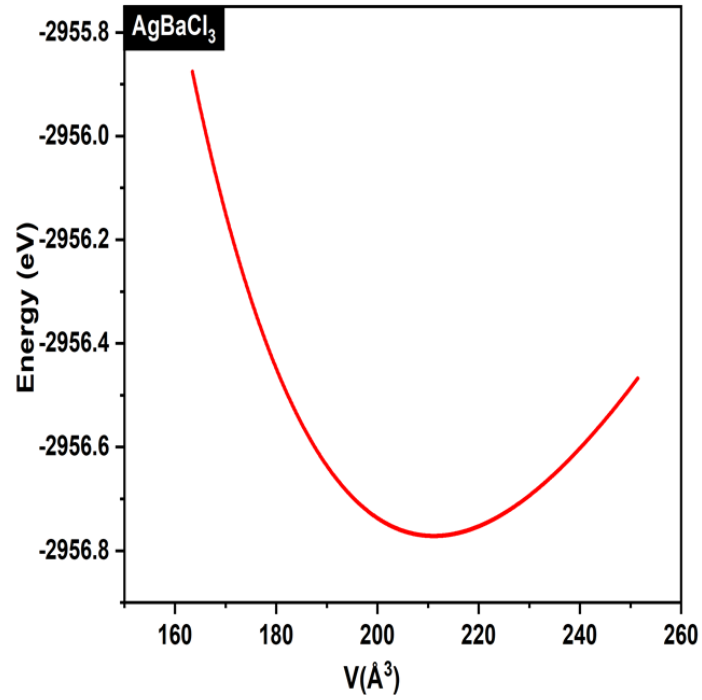
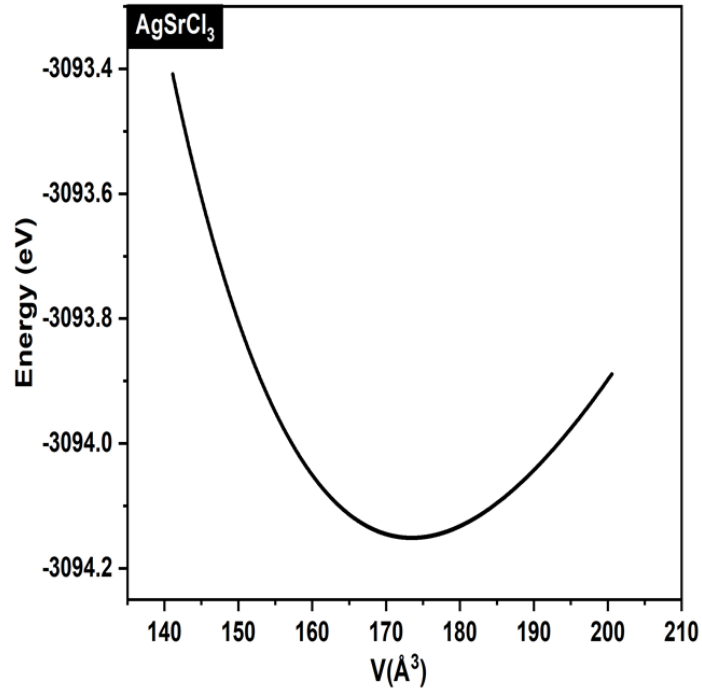
$$E_{tot} = E_0(0) + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right]$$

معامل الانضغاطية B_0 يحدد بالعلاقة [1]:

$$B_0 = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)$$

مشتق معامل الانضغاطية يعطي بالعلاقة:

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P}$$



الشكل III. 2: منحنى يمثل تغيرات الطاقة الكلية مقابل الحجم للمركبات AgBaCl_3 و AgSrCl_3

الجدول (1.III) يظهر القيم المحسوبة لهذه المركبات، نلاحظ تقارب كبير بين النتائج المتحصل عليها وبعض النتائج لدراسات سابقة سواء لنفس هذه المركبات محسوبة ببرنامج مختلف او لمركبات تشابهها من ناحية البنية البلورية [2-4]. بالنسبة للبنية المكعبة لمركبات البيروفسكايت، يجب أن يكون معامل التسامح t محصور بين 0.7 و 1.0 حتي تكون البنية البلورية مستقرة [5]. من خلال القيم التي تم الحصول عليها لمعامل التسامح فإن المركبات $AgBaCl_3$ و $AgSrCl_3$ لها بنية بلورية مستقرة.

الجدول (1.III) : قيم ثابت الشبكة a_0 (Å) ، الطاقة عند حالة التوازن E_0 (eV) ، الحجم عند حالة التوازن V_0 (Å³) ، معامل الانضغاطية B_0 ، مشتق معامل الانضغاطية B' ومعامل التسامح t للمركبات $AgBaCl_3$ و $AgSrCl_3$.

| AgBaCl ₃ | | AgSrCl ₃ | | الخواص البنيوية |
|---------------------|----------|---------------------|----------|--|
| Others | Present | Others | Present | |
| 5.94 ^b | 5.953 | 5.616 ^a | 5.604 | ثابت الشبكة a_0 (Å) |
| 19.43 ^b | 17.13 | 22.44 ^a | 28.35 | معامل الانضغاطية B_0 (GPa) |
| 7.77 ^b | 4.19 | 4.696 ^a | 4.83 | مشتق معامل الانضغاطية B' |
| --- | -2956.77 | --- | -3094.15 | طاقة حالة التوازن E_0 (eV) |
| --- | 211.11 | --- | 173.48 | الحجم عند حالة التوازن V_0 (Å ³) |
| 0.77 ^a | 0.753 | 0.74 ^a | 0.754 | معامل التسامح t |

a[2], b[6]

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ ان ثابت الشبكة للمركبين متقارب وقد يرجع هذا للتقارب في نصف القطر الذري للباريوم وسترونتيوم. كما تم الحصول على معامل الانضغاطية B_0 الذي يشير الى صلابة المادة وكذا مشتق معامل الانضغاطية B' . معامل الانضغاطية للمركب $AgSrCl_3$ أكبر من معامل

الانضغاطية للمركب $AgBaCl_3$ ، مما يدل على ان $AgSrCl_3$ أكثر صلابة من $AgBaCl_3$ بسبب الخواص الفيزيائية للسترونتيوم مقارنة مع الباريوم. لم نجد نتائج تجريبية للمقارنة لكن الذي حصلنا عليه يتوافق جيدا مع الدراسات النظرية السابقة.

4-III. دراسة الخواص الإلكترونية:

1-4-III. عصابات الطاقة:

تسمح دراسة الخواص الإلكترونية بتحديد الطبيعة الفيزيائية للمركبات، فيما إذا كانت مواد عازلة أو ناقلة أو هي نصف ناقلة، وهذا من خلال فجوة الطاقة ($Band - gap$) وهي الفرق الطاقوي بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل. حيث تحدد الكثير من الخصائص الإلكترونية والضوئية للمواد. الشكل III.3 يظهر عصابات الطاقة للمركبات البيروفسكايت $AgSrCl_3$ و $AgBaCl_3$ ، باستعمال دالتي التقريب التدرجي المعمم $GGA - PBE$ و $GGA - PBESOL$.

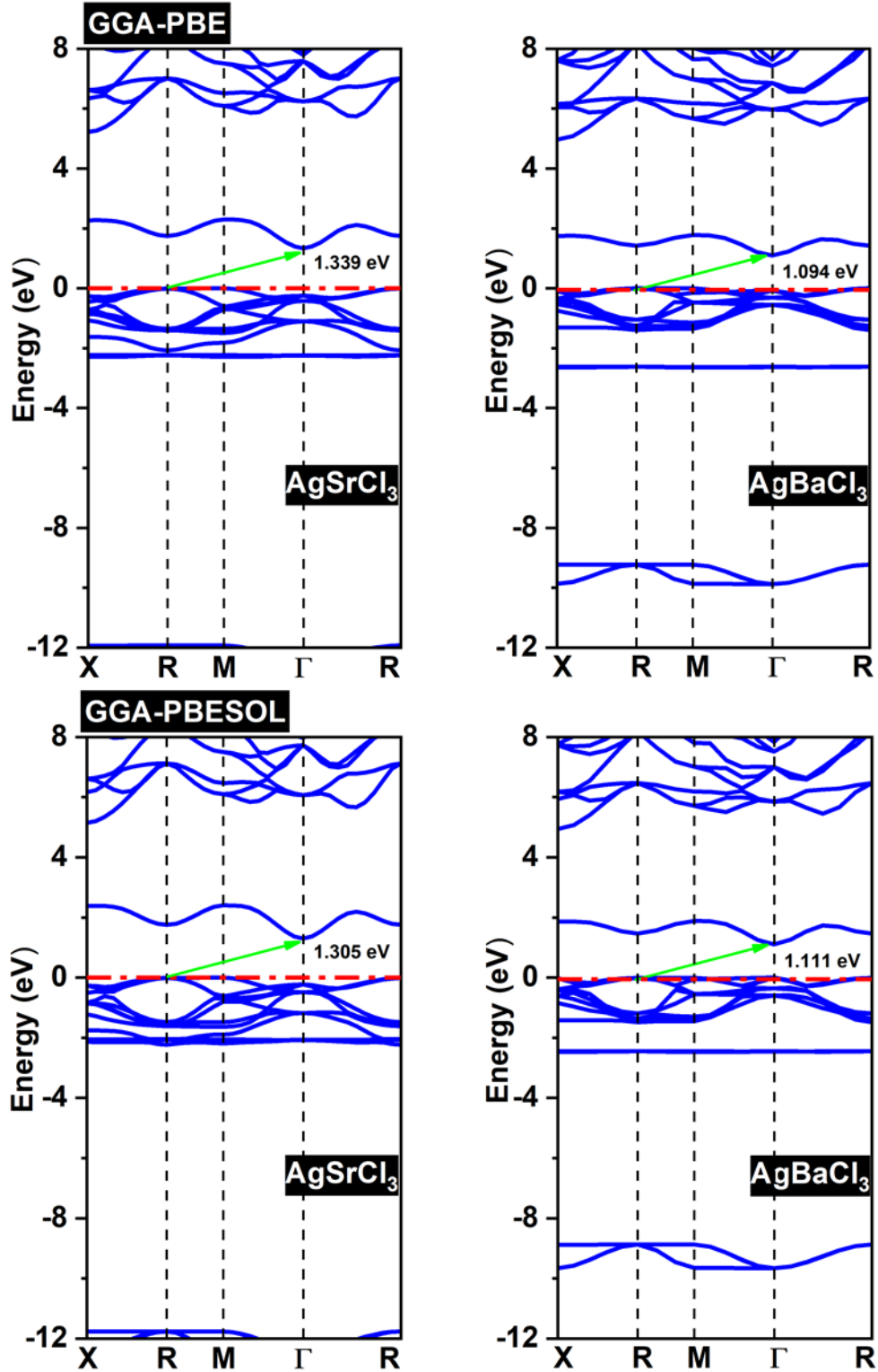
المركبين عبارة عن أنصاف نواقل. يمكن تحديد قمة عصابة التكافؤ عند النقطة عالية التناظر بريليون الأولى R . وأدنى قيمة في عصابة النقل عند النقطة عالية التناظر بريليون الأولى Γ ، وبالتالي يمتلك كلا المركبين فجوة طاقة غير مباشرة $R - \Gamma$ ، من خلال تقريبات $GGA - PBE$ و $GGA - PBESOL$. نلاحظ تشابه كبير في عصابات الطاقة مع وجود فروق في قيمة الفجوة الطاقوية كما هو مبين في الجدول (2. III). وهذا ما تم تأكيده من خلال مقارنة هذه النتائج مع دراسات سابقة أنجزت من طرف

[2] U. A. Khon et al ، [6] S. Arti, et al و [7] A. A. Mousa et al .

الجدول (2.III) : فجوة الطاقة للمركبات AgSrCl_3 و AgBaCl_3 باستعمال التقريبات

$GGA - PBESOL$ و $GGA - PBE$

| | Eg (eV) | |
|-------------------|----------------|-------------------|
| | <i>GGA-PBE</i> | <i>GGA-PBESOL</i> |
| AgSrCl_3 | 1.339 | 1.305 |
| AgBaCl_3 | 1.094 | 1.111 |



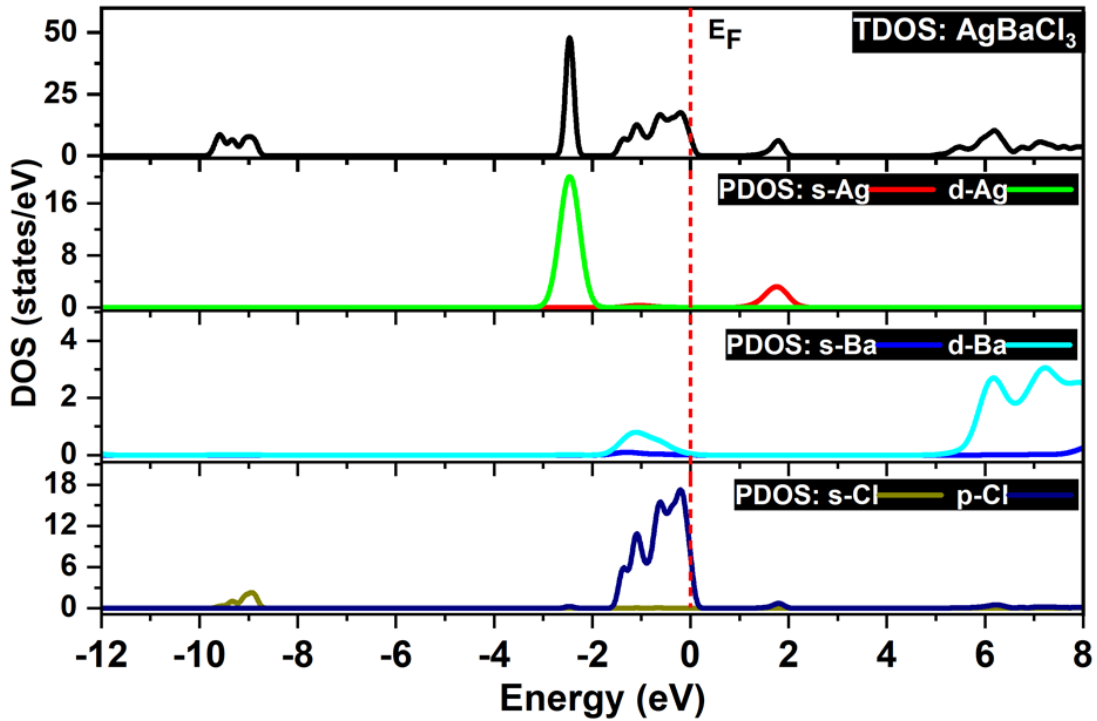
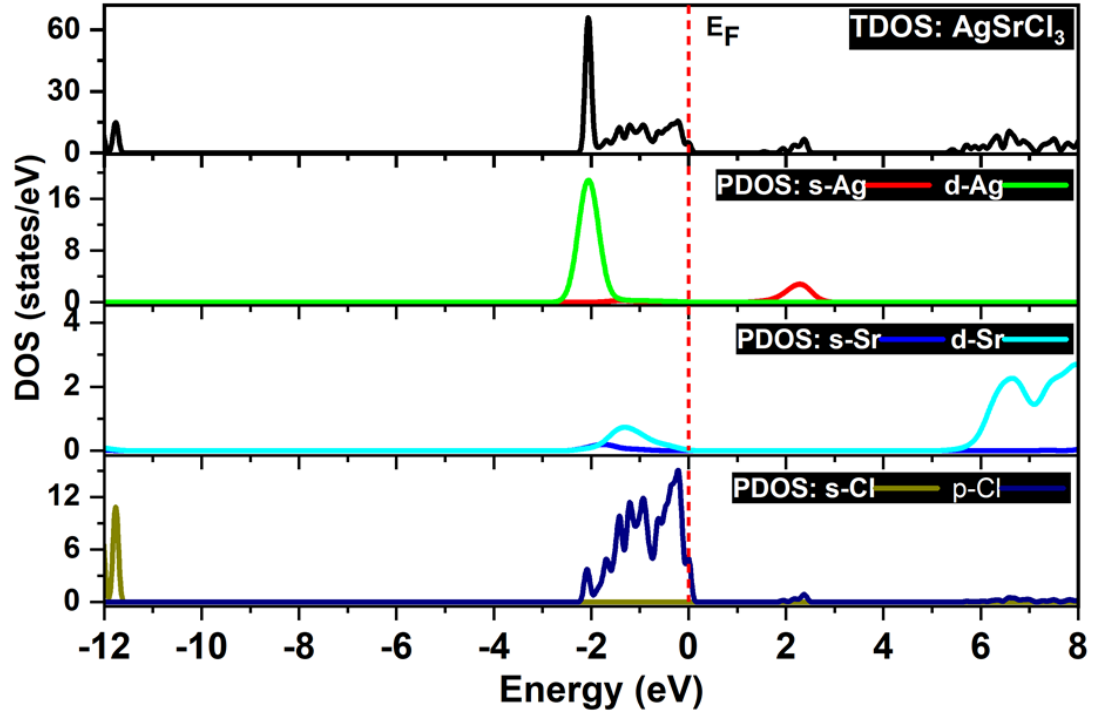
الشكل III.3 : يمثل بنية عصابات الطاقة للمركبات AgBaCl₃ و AgSrCl₃

III-4-2. كثافة الحالات الكلية والجزئية:

دراسة كثافة الحالات الكلية (TDOS) وكثافة الحالات الجزئية (PDOS) تسمح بتحديد طبيعة وأصل بنية عصابات الطاقة، وبالتالي مساهمة مختلف المدارات الذرية في عصابات الطاقة.

الشكل III.3 يبين كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبات $AgSrCl_3$ و $AgBaCl_3$ في المجال الطاقوي من $(-12eV)$ الى $(8eV)$ ، من خلال كثافة الحالات الجزئية يمكن ملاحظة المساهمة الكبيرة للمدار $Ag - d$ في عصابة التكافؤ الى كلا المركبين $AgSrCl_3$ و $AgBaCl_3$ مع الاختلاف في المجال الطاقوي من $2.5 eV$ الى $1.5 eV$ للمركب الأول و $3 eV$ الى $2 eV$ للمركب الاخر. بالنسبة للمدار الذري $Ag - s$ له مساهمة في عصابة النقل في المجال $[1.6 eV, 2.8 eV]$ للمركب $AgSrCl_3$ ، والمجال $[1.2 eV, 2.2 eV]$ بالنسبة ل $AgBaCl_3$. فيما يخص ذرة الكلور Cl ، الحالات الناتجة عن $Cl - p$ لها مساهمة هامة في شريط التكافؤ قريبا من مستوي فارمي بالنسبة للمركبين الاختلاف فقط في المجال الطاقوي الذي ينشط فيه، المركب $AgSrCl_3$ في المجال $[0 eV, -2.2 eV]$ ، اما المركب $AgBaCl_3$ فيكون في المجال $[0 eV, -1.6 eV]$. بينما المستوي الذري $Cl - s$ فتأثيره بعيد على مستوي فارمي من جهة عصابة التكافؤ، وتظهر مساهمته في للمركب $AgSrCl_3$ في المجال الطاقوي من $12 eV$ الى $11.5 eV$ ، وله مساهمة محدودة في عصابة التكافؤ للمركب $AgBaCl_3$ في المجال من $9.5 eV$ الى $8.7 eV$.

الحالات $Sr - d$ في المركب $AgSrCl_3$ لها مساهمة في عصابة التكافؤ قريبا من مستوي فارمي في المجال الطاقوي $[0 eV, -2.06 eV]$ ، وفي عصابة النقل بعيدا عن مستوي فارمي في المجال $[5 eV, 8 eV]$. اما الحالات $Ba - d$ للمركب $AgBaCl_3$ فتظهر نفس السلوك في المجال الطاقوي $[0 eV, -1.7 eV]$. في عصابة التكافؤ، وفي عصابة النقل عند المجال $[8 eV, 5.4 eV]$. من خلال تحليل كثافة الحالات الالكترونية الجزئية (PD)، فإن عصابة النقل فوق مستوي فارمي مباشرة مشغول جزئيا بالحالات $Ag - s$ للمركبين، أما في عصابة التكافؤ في مشغولة بالحالات $Sr - d$ و $Cl - p$ بالنسبة للمركب $AgSrCl_3$ ، وبالحالات $Ba - d$ و $Cl - p$ للمركب $AgBaCl_3$. يوضح TDOS أن كلا المركبين عبارة عن أشباه نواقل ذات فجوة طاقوية واسعة نسبيا.



الشكل III.4: كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركبات $AgCaCl_3$ و $AgBeCl_3$.

5-III. دراسة الخواص الضوئية:

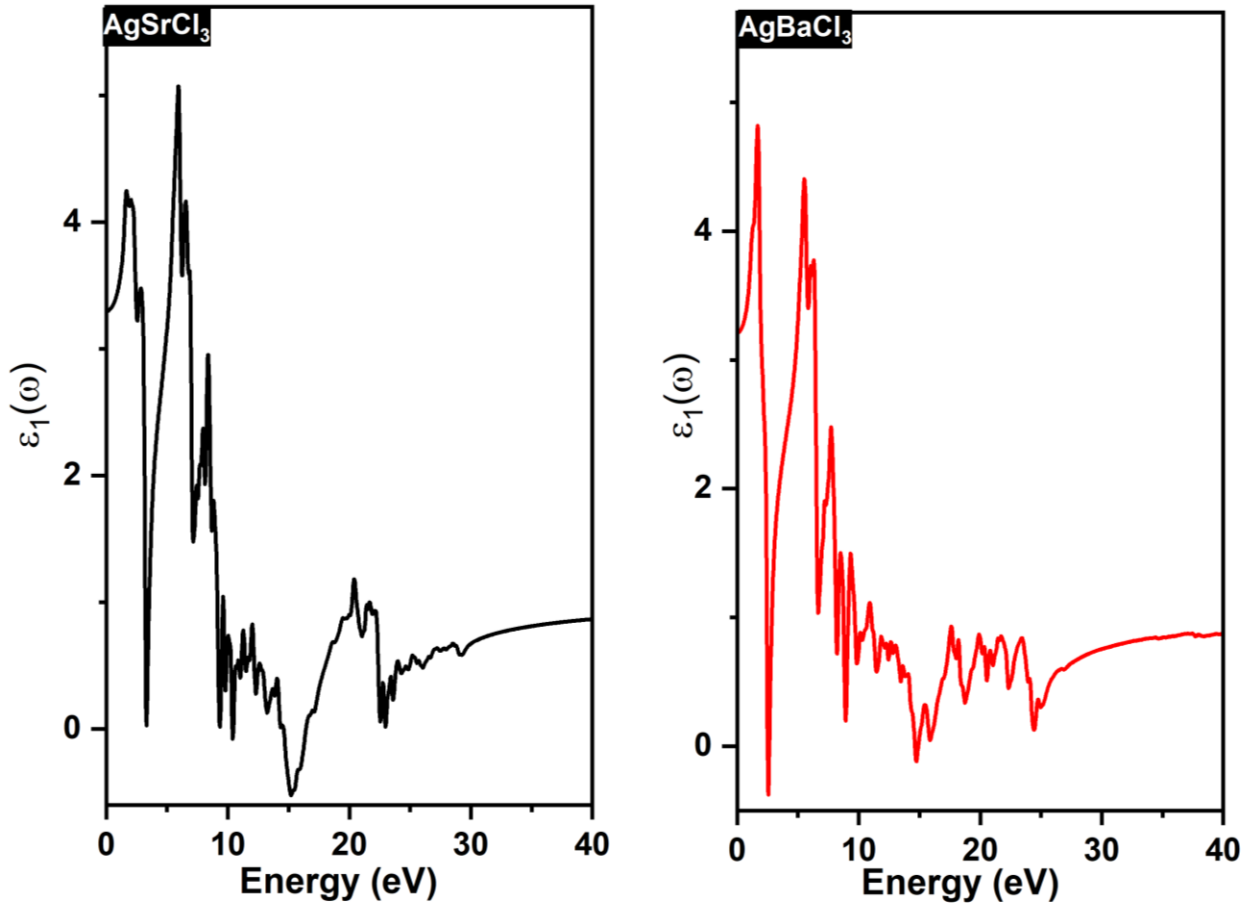
1-5-III. دالة السماحية $\varepsilon(\omega)$:

لاستكشاف تصرف المواد عند تعرضها للأشعة الضوئية وكيف يؤثر عليها، نقوم بدراسة دالة السماحية $\varepsilon(\omega)$ والتي لها جزء حقيقي $\varepsilon_1(\omega)$ يعبر عن انتشار الضوء وجزء تخيلي $\varepsilon_2(\omega)$ يعبر عن الامتصاص. وتكتب على النحو التالي:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

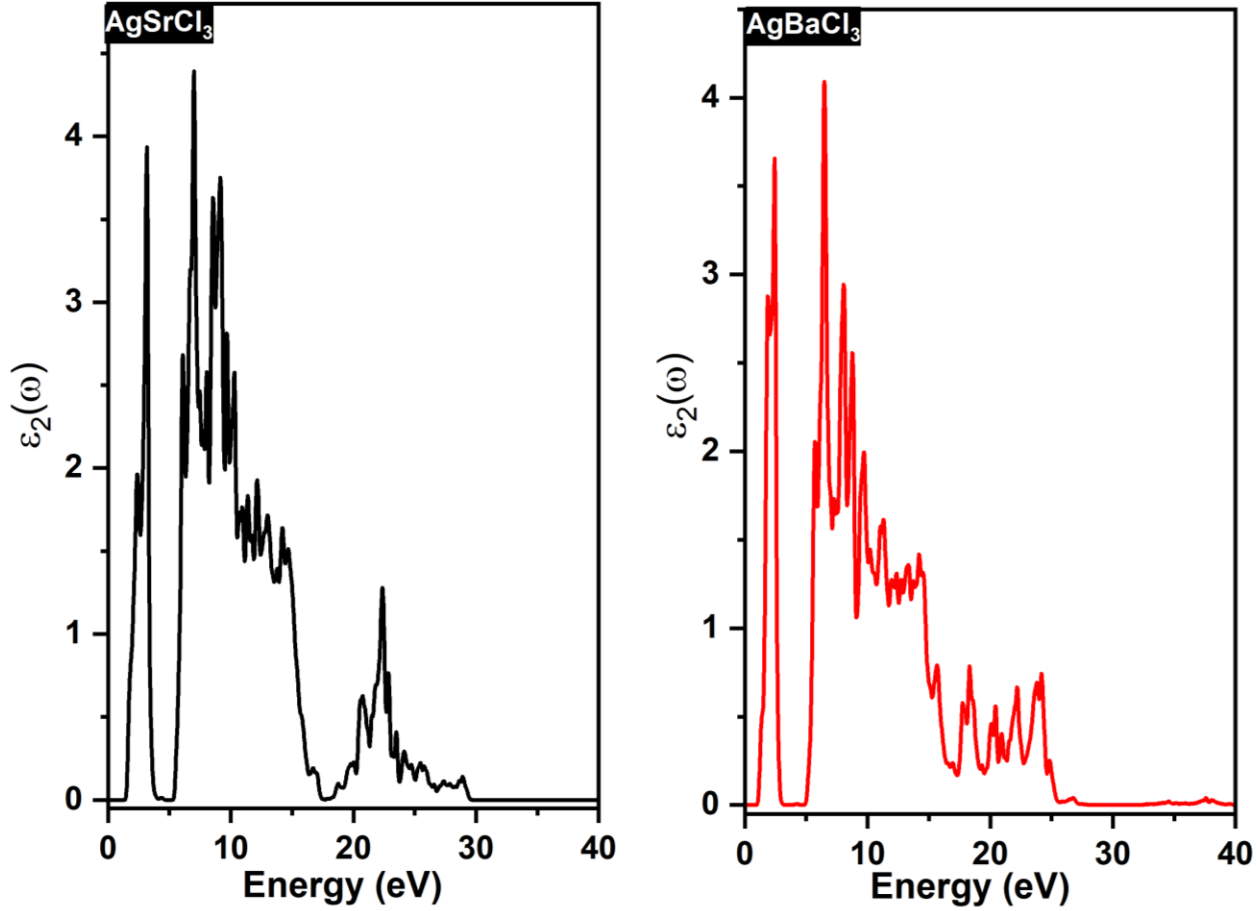
الشكل 5. III يعطي أطيف الجزء الحقيقي لدالة السماحية $\varepsilon_1(\omega)$ للمركبات AgBaCl_3 و AgSrCl_3 في المجال الطاقوي $[0, 40 \text{ eV}]$ ، ومن خلال الشكل نجد ثابت العزل السكوني $\varepsilon_1(\omega = 0)$ للمركب AgSrCl_3 يساوي الى 3.23 بينما المركب AgBaCl_3 فهو 3.21. كما نلاحظ ان أطيف الجزء الحقيقي لدالة السماحية تسجل قيم عظمى عند الطاقة 5.82 eV بالنسبة للمركب AgSrCl_3 وعند الطاقة 1.83 eV بالنسبة للمركب AgBaCl_3 وبالتالي الانتشار يكون أعظمي، ثم تتناقص عند طاقات معينة تقل عن الصفر ويرجع ذلك لطبيعة المعدنية لهذه المركبات [2].

الجزء التخيلي لدالة السماحية $\varepsilon_2(\omega)$ الذي يعبر عن ظاهرة الامتصاص، يمثل في الشكل 6. III حيث يمكن ملاحظة ان عتبة الانتقال الضوئي بين أعلى نقطة في عصابة التكافؤ وأدنى نقطة في عصابة التوصيل تبدأ عند الطاقة 1.28 eV للمركب AgSrCl_3 ، اما بالنسبة للمركب AgBaCl_3 فهي تبدأ من 0.97 eV ، وهو ما يتناسب مع قيم فجوة الطاقة المعلن عنها فب الدراسة الالكترونية لهذه المركبات الجدول 2. III. كما يوضح الشكل ايضا أن AgBaCl_3 و AgSrCl_3 يكون لهم امتصاص أعظمي للضوء عند الطاقة 6.89 eV للمركب الأول و 6.40 eV بالنسبة للمركب الثاني، بالإضافة الى مجموعة واسعة من اطيف الامتصاص عند مجالات طاوقية مختلفة وهو أمر مهم بالنسبة للتطبيقات الكهروضوئية.



الشكل III.5: أطياف الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ بدلالة الطاقة لدالة السماحية للمركبات

AgBaCl₃ و AgSrCl₃



الشكل III.6: أطياف الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ بدلالة الطاقة لدالة السماحية للمركبات

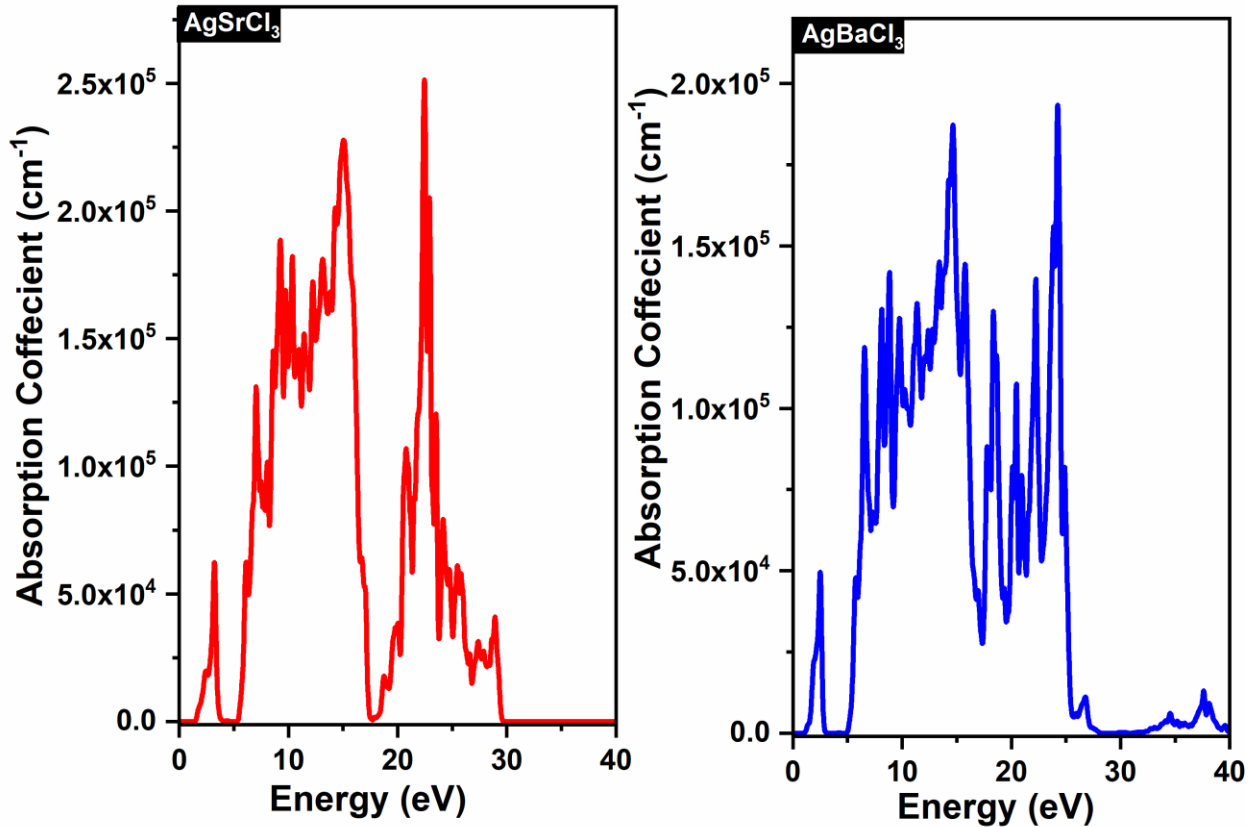
$AgBaCl_3$ و $AgSrCl_3$

III-2.5. معامل الامتصاص:

يعد معامل الامتصاص مؤشرًا ضوئيًا مهمًا يعطي معلومات حول امتصاص الطاقة الضوئية لكل وحدة طول. يعتمد الامتصاص على الفجوة الطاقوية والبنية البلورية للمركب. يحدث الامتصاص الضوئي عندما يتوافق تردد الفوتون الوارد مع طاقة الانتقال للإلكترونات. معامل الامتصاص هو دالة للطاقة. يرجع الامتصاص الضوئي إلى انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى الحالات المتاحة غير المشغولة في عصابة النقل. ويمكن الحصول على معامل الامتصاص باستخدام العلاقة التالية [2]:

$$I(\omega) = \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$$

الشكل 7. III يمثل منحنى معامل الامتصاص بدلالة الطاقة. يمكن ملاحظة أن منحنى الامتصاص يشابه إلى حد كبير بيان الجزء التخيلي من دالة السماحية (الشكل 6. III). يبدأ امتصاص الفوتونات الواردة من 1.5 eV إلى 1.2 eV لكل من AgBaCl_3 و AgSrCl_3 على التوالي. كما يمكن ملاحظة من خلال الشكل أن أعلى قيم لمعامل الامتصاص لـ AgSrCl_3 تكون عند 22.33 eV وعند 24.18 eV بالنسبة لـ AgBaCl_3 .



الشكل 7. III: معامل الامتصاص بدلالة الطاقة للمركبات AgBaCl_3 و AgSrCl_3

References:

- [1] V.G. Tyuterev et al, Computational Materials Science,38 (2006), p. 350–353.
- [2] U.A. Khan et al, Journal of Materials Research and Technology, 20 (2022), p. 3296-3305.
- [3] A .Rehman et al, Computational Condensed Matter, 33 (2022), p. e00742.
- [4] J. Gómez-Peralta et al, Materials Chemistry and Physics, 267 (2021), p. 124710.
- [5] S. Nair et al, Journal of Physics: Condensed Matter, 31 (2019), p. 445902.
- [6] S. Arti, et al, Materials Today: Proceedings (2023).
- [7] A. Mousa et al, Journal of Electronic Materials, 47 (2018), p. 641-650



خلاصة عامة

خلاصة عامة

دراستنا للخواص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركبات البيروفسكايت $AgBaCl_3$ ، $AgSrCl_3$ ، تمت باستخدام طريقة الأمواج المستوية مع شبه الكمون ($PP - PW$) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) والمدمجة في برنامج CASTEP، حيث استعملنا تقريب التدرج المعمم $GGA - PEB$ و $GGA - PEB$ SOL من أجل معالجة دالة تبادل-ارتباط، لتحليل الخواص البنيوية والإلكترونية والضوئية للمركبات المدروسة.

ومن خلال هذه الدراسة يمكن ان نلخص مجموعة من النتائج:

- الخواص البنيوية:

- يوجد توافق كبير بين المعاملات البنيوية (ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاطية، ومشتق معامل الانضغاطية) التي تحصلنا عليها للحالة الأساسية مع نتائج دراسات نظرية سابقة معروضة في منشورات علمية.

- الخواص الإلكترونية:

- النتائج المتحصل عليها بينت ان كلا المركبين عبارة عن انصاف نواقل.
- فجوة الطاقة للمركبات $AgBaCl_3$ و $AgSrCl_3$ باستعمال تقريب التدرج المعمم $GGA - PBE$ و $GGA - PBE$ SOL متقارب جدا. هذه نتائج تتوافق بشكل جيد مع دراسات سابقة معن عنها في مجالات علمية. كما تم تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية واستنتاج الحالات الإلكترونية المساهمة.

- الخواص الضوئية:

- قمنا بحساب الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ والجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ لدالة السماحية في المجال الطاقوي $[0eV, 40 eV]$.
- وجدنا أن عتبة الانتقال الضوئي بالنسبة للمركب $AgSrCl_3$ تساوي $1.28 eV$ ، اما بالنسبة للمركب $AgBaCl_3$ فهي $0.97 eV$.
- ثابت العزل السكوني $\epsilon_1(0)$ للمركب $AgSrCl_3$ تساوي 3.23 ، اما بالنسبة للمركب $AgBaCl_3$ فهي 3.21 .
- تتناقص $\epsilon_1(\omega)$ الى ما دون الصفر للمركبين $AgBaCl_3$ و $AgSrCl_3$ راجع لطبيعتهما المعدنية.

- عدد كبير نسبيا من اطياف الامتصاص للمركبين المدروسين تنبأ بفعاليتها للاستعمال في التطبيقات الضوئية.

الملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة بعض الخواص الفيزيائية لمركبات البيروفسكايت ذات الصيغة $AgMCl_3$ في الحالة المكعبة ($M=Sr, Ba$) إذ تناولنا في دراستنا الخصائص البنيوية الإلكترونية والضوئية، تم استخدام طريقة الموجات المستوية وشبه الكمون التي تم تنفيذها في برنامج CASTEP في إطار نظرية دالية الكثافة ضمن تقريب التدرج المعمم GGA وقد توافقت النتائج مع النتائج النظرية وأعمال أخرى، تكشف الدراسة البنيوية عن استقرار هذه المواد تشير بنية النطاق وكثافة الحالات إلى الطبيعة الشبه موصلة لهذه المواد، في مجال الطاقة $0 - 40$ eV القيم الضوئية المحسوبة ترشح هذه المركبات عن إمكانية استعمالها في التطبيقات الصناعية الكهروضوئية المستقبلية.

الكلمات الرئيسية : بيروفسكايت. نظرية دالية الكثافة. تقريب التدرج المعمم. الخصائص الإلكترونية والضوئية.

Abstract :

In this work we have studied the physical properties of the perovskite compounds with the formula $AgMCl_3$ the ideal cubic case where we dealt in this study with the structural electronic and optical properties of the two compounds $AgBaCl_3$ and $AgSrCl_3$. For that propose pseudo-potential plane wave methods implemented in the CASTEP code within the generalized gradient approximation **GGA** has been used in the calculation. The authors results are accordant with data existing is a semiconductor. optical parameters calculated in the energy range of $0-40$ eV. The study of these compounds reveals their potential as candidates for optoelectronic devices.

Keywords: perovskite. DFT. GGA. Electronic properties. Structural parameters.

Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés physiques des composés pérovskites de formule $AgMCl_3$ dans le cas cubique idéal ou nous avons traité dans cette étude les propriétés structurales électroniques et optiques des deux composés $AgSrCl_3$ et $AgBaCl_3$. en utilisant la méthode des ondes planes et pseudo-potentiel qui a été mis en œuvre au code CASTEP selon l'approximation de gradient généralisée dans les calculs. Les résultats de la recherche étaient conformes à la littérature théorique. La structure de bande électroniques calculées a indiqué que les composés est un semi-conducteurs. les propriétés optiques calculés dans la gamme d'énergie de 0 eV – 40 eV. l'étude de ces composés révèle leur potentiel en tant que candidats pour des applications industrielles photovoltaïques.

Mots clés : pérovskites. DFT. GGA. Paramètres électronique. optiques