

Application of tight-binding method to calculate the band structure and the effect of pressure in crystal ZnSe

Hussein A. H. Sultan^{1*}, Mumtaz M. S. Hussien²

^{1,2}Department of Physics, College of Education for pure science, University of Mosul, Iraq

E-mail: ^{1*}Hussein.esp127@student.uomosul.edu.iq, ²momtaz_hussien@uomosul.edu.iq

(Received February 02, 2021; Accepted March 23, 2021; Available online June 01, 2021)

DOI: [10.33899/edusj.2021.129479.1141](https://doi.org/10.33899/edusj.2021.129479.1141), © 2020, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract

In this research tight-binding method has been applied to calculate the band structure in ZnSe crystal, the matrix elements of have been calculated using the method used by Vogl and Cohen. A computer program has been designed in MATLAB language to calculate the band structure in the ZnSe crystal, a sample of points has been formed in the first Brillouin zone (reduced zone) between the high symmetry points ($L \rightarrow \Gamma, \Gamma \rightarrow X \rightarrow (U, K) \rightarrow \Gamma$). The energy eigen values is calculated along the high symmetry paths, the obtained results have been compared with previous works of Vogl and Cohen which shows a good agreements. A comparison between the ZnSe band structure based on sp^3 and sp^3s^* models has been done and the energy gap between the conduction and valence bands at the high symmetry points is calculated for the sp^3s^* . The effect of pressure on the ZnSe band structure is calculated in the range (10-40) Gpa by calculating the matrix element under different pressure, the results show broadening in band gap due to applied pressure, the conduction band is shifted toward the high energy while the valence band is shifted toward the lower energy. The band gap is calculated values for high symmetric points were determined with pressure change and compared with theoretical calculations.

Keywords: band structure, tight-binding method, effect of pressure on ZnSe

تطبيق نظرية الربط المحكم لحساب شكل الحزمة وتأثير الضغط في بلورة ZnSe

حسين علي حسين سلطان^{1*}، ممتاز محمد صالح حسين²

^{1,2}قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

المخلص

في هذا البحث تم تطبيق نظرية الربط المحكم لحساب شكل الحزمة في بلورة ZnSe، حسبت عناصر المصفوفة باستخدام الطريقة التي اتبعها Vogl و Cohen تم تصميم برنامج حاسوبي بلغة MATLAB لحساب شكل الحزمة في بلورة ZnSe وذلك بتكوين نقاط في منطقة برليون الاولى (المنطقة المختزلة) وعلى طول المسارات بين نقاط التناظر العالية $(L \rightarrow \Gamma, \Gamma \rightarrow X \rightarrow (U, K) \rightarrow \Gamma)$ وحساب القيم الذاتية للطاقة على طول المسار في المنطقة المختزلة. تمت المقارنة بين النتائج التي حصلنا عليها من حساباتنا مع نتائج حسابات كل من Vogl و Cohen والتي اظهرت تقاربا جيدا للنتائج التي حصل عليها كل من Vogl و Cohen. تمت المقارنة بين نموذج sp^3 ونموذج sp^3s^* من حيث حساب قيم فجوة الطاقة على طول المسار للنقاط عالية التناظر داخل منطقة Brillouin المختزلة للنموذج sp^3s^* . وكذلك قمنا بحساب تأثير الضغط على حزم الطاقة لـ ZnSe في مدى (10-40) Gpa من خلال حساب عناصر المصفوفة تحت ضغوط مختلفة للنموذج sp^3s^* وبينت النتائج اتساع في فجوة الطاقة

وزحزحة للحزم نحو الاعلى في حزمة التوصيل وزحزحة نحو الاسفل في حزمة التكافؤ مع زيادة الضغط. تم تحديد قيم فجوة الطاقة Egap للنقاط عالية التناظر مع تغيير الضغط ومقارنتها مع الحسابات النظرية.

الكلمات الدالة: نظرية الربط المحكم، تركيب الحزمة، تأثير الضغط على بلورة ZnSe

المقدمة

تكمن اهمية نظريات حزم الطاقة للمواد الصلبة البلورية في ان العديد من الخصائص البصرية والفيزيائية المهمة للمواد الصلبة يمكن توضيحها وتفسيرها بسهولة باستخدام تركيب حزم الطاقة لها. ويمكن الحصول على تركيب حزم الطاقة للمادة الصلبة بحل معادلة Schrodinger للإلكترون المنفرد داخل المادة الصلبة البلورية وهذه المسألة فيها العديد من التفاعلات بين الإلكترونات والذرات [1]. طريقة الربط المحكم او التوليفة الخطية للمدارات الذرية LACO هي طريقة شبه تجريبية تستخدم بشكل أساس (لحساب شكل الحزمة وحالات بلوخ احادية الجسيم للمادة. كما هو معروف ان الإلكترونات هي فرميونات وتخضع الى مبدأ باولي للاستبعاد وهذا يعني انه في فضاء البلورة لا يمكن لالكترونين ان يمتلكا نفس الحالة الطاقية لذا يجب ان تتواجد مستويات الطاقة التي تختلف احداها عن الأخرى باختلافات بسيطة فيما بينها كنتيجة لوجود الإلكترونات في البلورة تتطلب تشكيل حزم الطاقة بسبب تفاعل الذرات المكونة للبلورة مع بعضها البعض [2]. تعد طريقة الربط المحكم من الطرق البسيطة في حساب تركيب الحزمة للمواد الصلبة البلورية ويمكن تمثيل مصفوفة الهاملتوني لهذه الطريقة عن طريق اخذ التفاعلات المدارية بين الذرات المتجاورة وحساب هذه المعاملات مهم في تحديد عناصر مصفوفة الهاملتوني، ويعتمد عدد العوامل على نوع التفاعل وعدد الذرات المشاركة في التفاعل، ففي نموذج sp^3 لدينا 10 معاملات اما في النموذج sp^3s^* لدينا 13 معاملا. من المهم ان ندرك ان نماذج الربط المحكم لا تشمل جميع البنية الالكترونية الفيزيائية حيث تعتمد دقة هذه النماذج على اختيار المدارات التي تم تضمينها وتحديد معاملات طاقات التفاعل المداري في حين تكون الإلكترونات في الربط المحكم مرتبطة بقوة مع الذرات التي تنتمي اليها حيث تقتصر التفاعلات على الحالات والجهود على الذرات المحيطة بها الجيران الاقرب من المرتبة الاولى او الثانية. وكذلك تحسب الدوال الموجية للذرات المعزولة. ان تركيب الحزم الالكترونية هو وصف بياني مختصر للمستويات الطاقية للإلكترون في تركيب المادة الموصلة او شبه الموصلة حيث يمثل المحور الافقي لتركب الحزم قيم متجه الموجة والمحور العمودي يمثل الحالات الطاقية في البلورة في الابعاد الثلاثة. يعد حساب تركيب الحزم للطاقة ومعرفة شكل حزم الطاقة والدوال الموجية المقابلة لها يمكننا الحصول وبشكل مباشر على خصائص هذه المواد مثل التوصيلية الالكترونية والحرارية والعزل البصري والخصائص الطيفية الأخرى. ان طريقة حساب تركيب الحزمة مهم جدا في الحصول على افضل النتائج حيث هنالك العديد من الطرق وان كل طريقة قد تكون جيدة في وصف تركيب الحزمة لبعض المواد الصلبة وضعيفة في وصف انواع اخرى [3]. حيث يمكن تصنيف طرق حساب تركيب الحزمة الى فئتين [4]. الفئة الاولى تستخدم الطرق التي تعتمد على المبادئ الاولية مثل طريقة (Hartree-Fock) او نظرية دالة الكثافة (DFT) من خلال هذه الطرق يحسب التركيب الإلكتروني دون الحاجة الى معاملات مؤامة تجريبية اي من المبادئ الاولية فقط. تتضمن الفئة الثانية الطرق التجريبية لحساب تركيب الحزمة (empirical methods) من هذه الطرق طريقة الجهد الكاذب وطريقة $k.p$ وطريقة الربط المحكم tight-binding. في هذا البحث، تم الاعتماد على طريقة الربط المحكم tight-binding. حيث تحدد طبيعة الحزمة من نوع التفاعل وطبيعة الأصرة بين الذرات وكذلك تعطي الحلول الناتجة طبيعة التناظر في البلورة من خلال الحسابات داخل منطقة برليون، ورغم كون هذه الطريقة طريقة استكمالية إلا إنها تعطي نتائج أفضل من نتائج الطرق الأخرى والتي تكون صعبة باستثناء النقاط العالية التماثل [5].

الجزء النظري

تعد طريقة الربط المحكم التجريبي (ETBM) من الطرق القياسية لحساب تركيب الحزمة والمقدمة من قبل (Slater and Koster) وقد وضع المبادئ الاساسية لطريقة الربط المحكم بعد تطوير الطريقة الاصلية التي قدمها Bloch [6]. حيث تتطلب طريقة ETBM تحديد معاملات التشابك بدلالة فجوات الطاقة او الكتل الفعالة في المادة كمثل في انموذج sp^3s^* الذي يمتلك (13) معامل. من مخطط الجيران الاقرب لتراكيب Zinc blende لذا تعتبر هذه الطريقة عملية عندما تكون بعض التفاعلات الالكترونية هي السائدة [7]. وجد Vogl ان هذه الطريقة تعطي نتائج دقيقة لحساب حزم الطاقة في البلورات ذات تركيب Zinc-blende [8]. قد اثبتت الدراسات ان طريقة الربط المحكم هي واحدة من اكثر الطرق المفيدة المستخدمة لدراسة تركيب الحزمة لأشياء الموصلات. في الربط المحكم يتم اختيار المعاملات في مؤثر الطاقة الكلية (Hamiltonian) بشكل مناسب، وبذلك يمكن تمثيل تركيب الحزمة ZnSe بشكل جيد [9]. طريقة الربط المحكم استخدمت لنمذجة المواد الصلبة من قبل Slater and Koster وهي طريقة في وصف حزم الطاقة للأنظمة الدورية حيث تقدم صورة مفهومة للأواصر الكيميائية [5]. ان تقريب الربط المحكم يستند على الجمع الخطي للمدارات الذرية (LCAO) لحل معادلة Schrodinger للإلكترون المنفرد [10].

$$H|\psi_j(\vec{r})\rangle = \varepsilon_j|\psi_j(\vec{r})\rangle, \quad j = 1 \dots \dots \dots N_{tot} \quad (1)$$

$$H = \frac{p^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \quad (2)$$

إذ ان H هو الهاملتونين، $V(\vec{r})$ تمثل الجهد ويتضمن التفاعل الناتج من جميع الالكترونات الاخرى في النظام اضافة الى النوى في النظام البلوري. يمتلك الجهد صفة الدورية للشبيكة $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ حيث \vec{R} تمثل متجه الانتقال للشبيكة الحقيقية. عند ذلك فان مؤثر الطاقة يصبح دوريا أيضا حيث

$$H(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r}) \quad (3)$$

والدوال الذاتية للإلكترون المنفرد تحقق نظرية بلوخ

$$\psi_{kj}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_j(\vec{r}) \quad (4)$$

اذ ان $\psi_{kj}(\vec{r})$ هي دالة الموجة لبلوخ وتحقق معادلة Schrodinger للإلكترون المنفرد، حيث ان القيم الذاتية المسموحة للطاقة ϵ_{kj} تتغير في كل مستوي بانسجام مع متجه الموجة k وتشكل تركيب الحزمة للبلورة، دالة الموجة للإلكترون المنفرد يمكن ان يمثل كتركيب للمدارات الموضعية $\phi_j(\vec{r} - \vec{R})$

$$\psi_{kj}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5)$$

N تمثل عدد مواقع الشبيكة حيث يمكن ان تأخذ المدارات الموضعية كجمع خطي للمدارات الذرية مثل الدوال $\phi_j(\vec{r})$

$$\phi_j(\vec{r}) = \sum_n C_{nj} \varphi_n(\vec{r}) \quad (6)$$

وهذا مكافئ لدالة الموجة للإلكترون المنفرد والتي يعبر عنها كجمع خطي لمجاميع بلوخ.

$$\psi_{kj}(\vec{r}) = \sum_n C_{nj}(k) b_{kn}(\vec{r}) \quad (7)$$

$$b_{kn}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (8)$$

هنا اعتبر $\varphi_j(\vec{r})$ كدوال شبه مدارية ذرية للذرات المعزولة، وبذلك نشار الى هذه الطريقة كجمع خطي للمدارات الذرية LCAO. وبذلك تكون عناصر المصفوفة للهاملتونين

$$H_{nm} = \langle b_n | H | b_m \rangle = \frac{1}{N} \sum_{R,R'} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}')} \int \varphi_m^*(\vec{r} - \vec{R}) \cdot H \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) dr$$

$$= \sum_R e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \int \varphi_m^*(\vec{r}) H \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) dr \quad (9)$$

وبشكل مشابه فان مصفوفة التشابك

$$S_{nm} = \langle b_n | b_m \rangle = \sum_R e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \int \varphi_m^*(\vec{r}) \cdot \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) dr \quad (10)$$

حيث تصبح معادلة القيمة الذاتية المميزة

$$\sum H_{nm}(k) C_{mj}(k) = \epsilon_{kj} \sum S_{nm}(k) C_{mj}(k) \quad (11)$$

$$(H(k) - \epsilon_{kj} \cdot S(k)) C_j = 0 \quad (12)$$

حيث φ_n تمثل دالة متعامدة قياسية (اي ربط محكم تعامدي) من مصفوفة التشابك $S(k)=I$ بذلك يمكن حل معادلة القيمة الذاتية المختلفة لكل متجه موجة k للحصول على تركيب الحزمة للمادة الصلبة قيد الدراسة.

اقترح انموذج الربط المحكم sp^3s^* من قبل Vogl [8] ويعرض التوجه الكيميائي وينتج بنجاح حزمة التوصيل الصغرى غير المشغولة فضلا عن حزمة التكافؤ المشغولة، هذا الانموذج يحوي اقل عدد من المعاملات (13) معاملات ضبط في حالة sp^3s^* ذات اساس الجيران الاقرب، وبالاتتماد على هذا النموذج فان الهاملتونين لشبه الموصل الحقيقي يبديل بهاملتونين الجهد الكاذب [11]. اواصر sp^3 يتطلب مجموعة اساس على الاقل اربعة مدارات لكل ذرتين في وحدة الخلية تسمى s وثلاث مدارات p لكل ذرة. ادخال الحالة المثارة s^* لكل ذرة يقوم باستبعاد مستويات الطاقة غير المشغولة للذرات المتجاورة وبالأخص مستويات حزمة التوصيل الصغرى بالتقليل من طاقاتها والسبب في اعتبار حالات s^* كملحق هو انه ببساطة يعتبر ادوات لتكوين حزم غير مباشرة دقيقة هذه الحالات المثارة تقوم بالتناثر مع المستويات الطاقية الاقل منه، مؤثرا بذلك وبشكل خاص على عرض حزمة التوصيل وهنا النقطة الفيزيائية الرئيسة هو ان اي حالة مثارة والذي يوهن الحالات الاقل من يمكن ان يطور sp^3 لحزمة التوصيل. المسألة الاساسية في طريقة الربط المحكم التجريبي تتركز في حساب عناصر مصفوفة مؤثر الطاقة بين مستويات القواعد المختلفة حيث ينتج (10) مدارات خلية بدائية تتألف من ذرتين في هذه الطريقة نحتاج الى (13) معامل مداخل التي تحدد بالمقارنة مع نتائج تجريبية. هذه المعاملات المتفاعلة هي في الاساس عناصر المصفوفة المستقلة تشمل على ست طاقات على القطر الرئيسي والسبع الاخرى لاتقع على القطر الرئيسي [12].

$$\left. \begin{aligned} E(s, b) &= \langle sb\mathbf{R}|H|sb\mathbf{R} \rangle \\ E(p, b) &= \langle p_x b\mathbf{R}|H|p_x b\mathbf{R} \rangle \\ V(s, s) &= 4\langle sa\mathbf{R}|H|sc\mathbf{R} \rangle \\ V(x, x) &= 4\langle p_x a\mathbf{R}|H|p_x c\mathbf{R} \rangle \\ V(x, y) &= 4\langle p_x a\mathbf{R}|H|p_y c\mathbf{R} \rangle \\ V(sa, pc) &= 4\langle sa\mathbf{R}|H|p_x c\mathbf{R} \rangle \\ V(pa, sc) &= 4\langle p_x a\mathbf{R}|H|sc\mathbf{R} \rangle \\ E(s^*, b) &= \langle s^* b\mathbf{R}|H|s^* b\mathbf{R} \rangle \\ V(s^* a, pc) &= 4\langle s^* a\mathbf{R}|H|p_x c\mathbf{R} \rangle \\ V(pa, s^* c) &= 4\langle p_x a\mathbf{R}|H|s^* c\mathbf{R} \rangle \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

حيث $b=c$ او $b=a$ و c يمثل anion و cation على التوالي) وان مجاميع بلوخ المختلفة الاربعة g_0, g_1, g_2, g_3 تعطى بالشكل التالي [9].

$$g_0(k) = \cos\left(\frac{k_1 a_L}{4}\right) \cos\left(\frac{k_2 a_L}{4}\right) \cos\left(\frac{k_3 a_L}{4}\right) - i \sin\left(\frac{k_1 a_L}{4}\right) \sin\left(\frac{k_2 a_L}{4}\right) \sin\left(\frac{k_3 a_L}{4}\right) \quad (14)$$

$$g_1(k) = -\cos\left(\frac{k_1 a_L}{4}\right) \sin\left(\frac{k_2 a_L}{4}\right) \sin\left(\frac{k_3 a_L}{4}\right) + i \sin\left(\frac{k_1 a_L}{4}\right) \cos\left(\frac{k_2 a_L}{4}\right) \cos\left(\frac{k_3 a_L}{4}\right) \quad (15)$$

$$g_2(k) = -\sin\left(\frac{k_1 a_L}{4}\right) \cos\left(\frac{k_2 a_L}{4}\right) \sin\left(\frac{k_3 a_L}{4}\right) + i \cos\left(\frac{k_1 a_L}{4}\right) \sin\left(\frac{k_2 a_L}{4}\right) \cos\left(\frac{k_3 a_L}{4}\right) \quad (16)$$

$$g_3(k) = -\sin\left(\frac{k_1 a_L}{4}\right) \sin\left(\frac{k_2 a_L}{4}\right) \cos\left(\frac{k_3 a_L}{4}\right) + i \cos\left(\frac{k_1 a_L}{4}\right) \cos\left(\frac{k_2 a_L}{4}\right) \sin\left(\frac{k_3 a_L}{4}\right) \quad (17)$$

هنا متجه الموجة يعطى بدلالة المركبات الثلاثة (k_1, k_2, k_3)

$$k = \left(\frac{2\pi}{a}\right) (k_1, k_2, k_3) \quad (18)$$

الحسابات والنتائج

يتم حساب تركيب الحزمة باخذ معاملات الربط المحكم التجريبي التي حسبت من تفاعل الجيران الاقرب حسب النموذج nn- sp^3s^* والنموذج $nn-sp^3$ للبلورة ZnSe التي تمتلك تركيب كبريتيد الخارصين ZnSe [12-13]. ويبين الجدول (1) و(2) معاملات الربط المحكم للنموذجين nn- sp^3s^* و nn- sp^3 على التوالي والمستخدم في البحث.

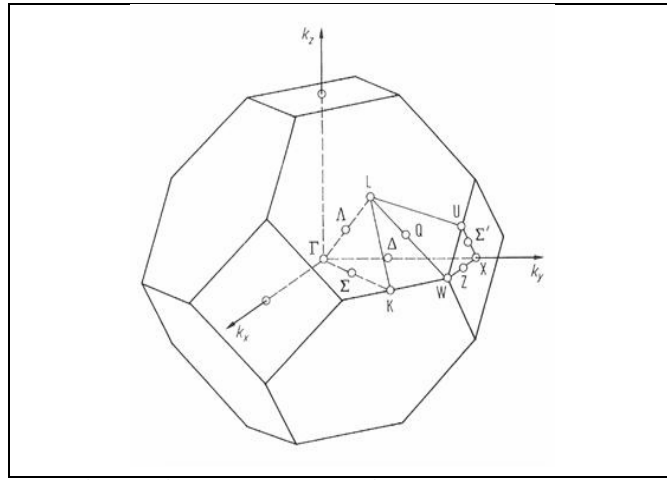
الجدول (1) معاملات الربط المحكم ذات اساس الجيران الاقرب $nn-sp^3s^*$ لـ ZnSe [8]

E(s,a)	-11.8383	V(x,x)	3.0054
E(p,a)	1.5072	V(x,y)	5.9942
E(s,c)	0.0183	V(sa,pc)	3.4980
E(p,c)	5.9928	V(sc,pa)	6.3191
E(s*,a)	7.5872	V(s*a,pc)	2.5891
E(s*,c)	8.9928	V(pa,s*c)	3.9533
V(s,s)	-6.2163		

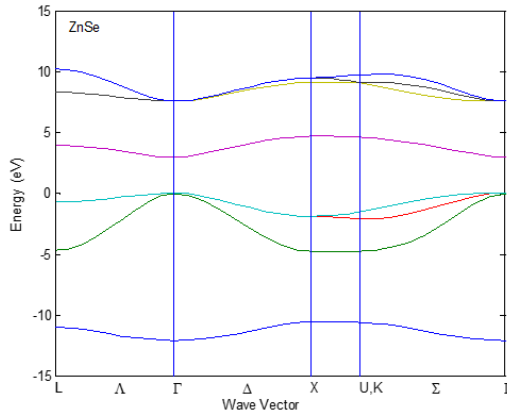
الجدول (2) معاملات الربط المحكم ذات اساس الجيران الاقرب sp^3 لـ ZnSe [13]

Es ₀	-8.92	Vs _{0p}	5.47
Es ₁	-0.28	Vs _{1p}	4.73
Ep ₀	0.12	Vxy	4.38
Ep ₁	7.42	Vxx	0.96
Vss	-6.14		

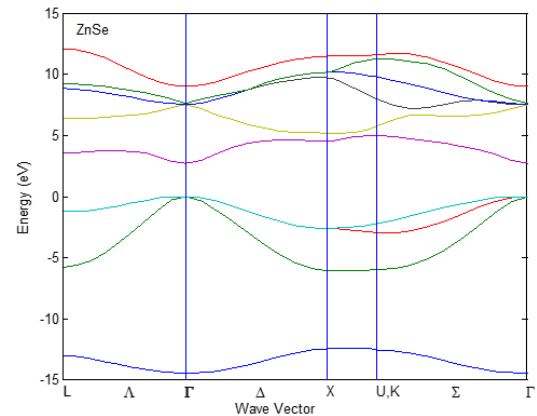
بعد ايجاد عناصر المصفوفة يتم حساب المحدد العام (secular determinant) لكل التفاعلات الممكنة. حيث يمكن تقليل مدى دراسة الحالات باستخدام قيم k ضمن منطقة برليون الاولى فقط. قمنا بحساب حزم الطاقة عند النقاط عالية التناظر في منطقة برليون الاولى في الاتجاهات الخاصة على طول المسار $(\Gamma \rightarrow X \rightarrow (U, K) \rightarrow \Gamma)$ حيث المسار Λ يقع بين نقطة L والنقطة Γ والمسار Δ يقع بين النقطة Γ والنقطة X والمسار Σ' بين النقطة X والنقطة U والمسار Σ يقع بين النقطة K والنقطة Γ كما في الشكل (1). تم اعداد برنامج حاسوبي لتشكيل نقاط لمتجه الموجة بين نقاط التناظر العالي والمسارات التي تم تحديدها ومن ثم حساب القيم الذاتية لـ H لكل نقطة من نقاط المسار وايجاد قيم الطاقة المقابلة لها، وتم استخدام نموذج sp^3s^* والمصفوفة H هنا تتألف من (10×10) عناصر [12] وقد اجريت نفس الحسابات على النموذج الاخر sp^3 حيث تتألف المصفوفة H من (8×8) عناصر [14] وحساب قيم الطاقة لكل نقطة تقع على المسار داخل المنطقة المختزلة عالية التناظر. يبين الشكل (2) حزم الطاقة لـ $ZB-ZnSe$ sp^3s^* والشكل (3) حزم الطاقة لـ $ZB-ZnSe$ sp^3 . نلاحظ من الشكل (2) و(3) ان النموذجين يصفان حزمة التكافؤ بشكل جيد مع وجود فروق بين قيم الحزمة عند النقاط $(\Gamma$ و L و X و K) حيث نجد ازاحة نحو الاسفل في حالة النموذج sp^3s^* اكثر مما هي عليه في حالة النموذج sp^3 ، اما بالنسبة لحزم التوصيل فتظهر حزم اضافية في النموذج sp^3s^* وهناك ازاحة نحو الاسفل بالنسبة للنموذج sp^3s^* مقارنة مع حالة النموذج sp^3 .



الشكل (1) منطقة برليون الاولى والمنطقة المختزلة لـ Fcc



الشكل (3) تركيب الحزمة لـ $ZB-ZnSe$ للنموذج sp^3



الشكل (2) تركيب الحزمة لـ $ZB-ZnSe$ للنموذج sp^3s^*

يوضح الجدول (3) طول الاصرة (d) مقاسة بالأنجستروم (A^0) وطاقات التركيب مقاسة بالإلكترون فولت (eV) لنموذج sp^3s^* و $ZB-ZnSe$ ومقارنتها مع النتائج المحصلة من قبل Vogl [8] ونموذج sp^3 $ZB-ZnSe$ ومقارنتها مع النتائج المحسوبة من قبل Cohen [13] حيث وجدنا تطابق كبير بين النتائج التي حصلنا عليها في هذا البحث وبين النتائج المحصلة من قبل Vogl و Cohen [9] و [13].

الجدول (3) طول الاصرة ($d A^0$) وطاقات التركيب (E eV) عند النقاط عالية التناظر لـ sp^3 و sp^3s^* .

ZnSe	Vogl	Present work	Cohen	Present work
d	2.45	2.45	2.45	2.45
Γ_1^v	-14.50	-14.4999	-12.1	-12.1075
Γ_1^c	2.68	2.6799	2.9	2.9075
Γ_{15}^c	7.50	7.5000	7.5	7.5441
X_1^v	-12.50	-12.5117	-10.6	-10.5821
X_3^v	-5.60	-6.0789	-4.8	-4.8142
X_5^v	-2.65	-2.6500	-1.9	-1.9315
X_1^c	4.5400	4.5400	4.7	4.6542
X_3^c	5.1700	5.1700	9.0	9.0821

من الحسابات قمنا بإجراء مقارنة بين قيم فجوة الطاقة E_{gap} لـ $ZB-ZnSe sp^3s^*$ و $ZB-ZnSe sp^3$ من نتائج تركيب الحزمة والتي حصلنا عليها باستخدام البرنامج الحاسوبي الذي تم اعداده في الدراسة، ويبين الجدول (4) قيم فجوة الطاقة المباشرة وغير المباشرة عند النقاط (Γ و L و X و K) العالية التناظر.

الجدول (4) المقارنة بين قيم $E_{gap}(eV)$ عند نقاط التناظر لـ sp^3 و sp^3s^* .

$E_{gap}(eV)$	Sp^3	Sp^3s^*
$E_{gap}(\Gamma)$	2.9075	2.6799
$E_{gap}(L)$	3.8808	3.5788
$E_{gap}(X)$	4.6542	4.5400
$E_{gap}(K)$	4.5868	4.9204

من خلال الحسابات التي تم إجراؤها في الدراسة لحساب شكل الحزمة في اتجاهات التناظر العالية يمكننا ان ندرس تأثير الضغط الاستاتيكي المسلط على البلورة، من الناحية الفيزيائية فان زيادة الضغط تؤدي الى انكماش في ثابت الشبكة، وتعطى العلاقة بين ثابت الشبكة عند تسليط الضغط بدلالة عامل المرونة الحجمي بالشكل التالي [15]:

$$a_p = a_o \left(1 + \frac{PB'}{B_s} \right)^{\frac{-1}{3B'}} \quad (19)$$

حيث a_p ثابت الشبكة تحت تأثير الضغط a_o ثابت الشبكة عند الضغط الجوي و P تمثل الضغط اما B_s معامل المرونة الحجمي و B' مشتقة معامل المرونة الحجمي بالنسبة للضغط، يمكن تحديد تغيير طول الاصرة مع ثابت الشبكة بتغيير الضغط باستخدام العلاقة الاتية:

$$d_p = d_o \left(\frac{a_o}{a_p} \right) \quad (20)$$

d_p طول الاصرة تحت تأثير الضغط d_o طول الاصرة عند الضغط الجوي لغرض حساب عناصر المصفوفة يجب ان نحسب أولاً معاملات التشابك (Overlap parameters) وفق العلاقة [16].

$$V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta}(0) \left(\frac{d_p}{d_o} \right)^{n(\alpha\beta)} \quad (21)$$

حيث ان $V_{\alpha\beta}$ و $V_{\alpha\beta}(0)$ تمثل معاملات الربط المحكم تحت الضغط وعند الضغط الجوي الاعتيادي على التوالي. α و β تمثل نوع المدار لمعاملات الربط المحكم، و n هو معامل الانكسار. يوضح الجدول (6) نتائج تغير قيم ثابت الشبكة a وطول الاصرة d مع الضغط التي تم الحصول عليها من تطبيق المعادلة (19) وبعد اخذ القيم المدرجة في الجدول (6) عند الضغط الجوي الاعتيادي تم حساب معاملات التشابك باستخدام المعادلة (21) تحت تأثير الضغط الذي بدوره يؤثر على قيم عناصر المصفوفة المستخدمة في حساب شكل حزمة الطاقة اضافة الى تغيير في قيم ثابت الشبكة وطول الاصرة مع زيادة الضغط وهذا يؤدي الى تغير في قيم حزمة الطاقة ويبين الجدول (6) قيم عناصر المصفوفة تحت تأثير الضغط لـ $ZnSe$.

الجدول (5) قيم طول الاصرة (d_p) وثابت الشبيكة (a_p) عند ضغوط مختلفة لـ ZnSe .

P(Gpa)	a_p (Å)	d_p (Å)
0	5.6692 ^(a)	2.4542 ^(a)
5	5.4877	2.3762
10	5.3838	2.3312
15	5.2982	2.2942
20	5.2229	2.2616
25	5.1547	2.2320
30	5.0917	2.2047
35	5.0328	2.1793
40	4.9774	2.1552

a. Ref,[17]

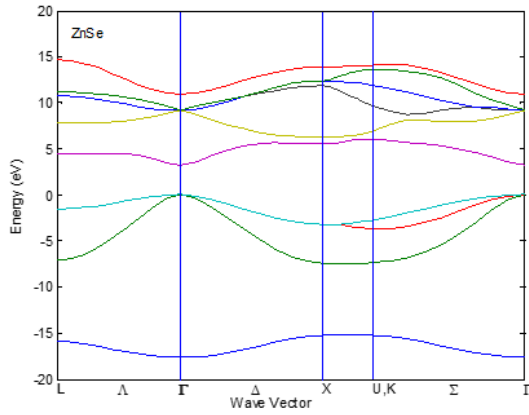
الجدول (6) قيم عناصر المصفوفة عند ضغوط مختلفة.

Matrix elements	Pressure p(Gpa)				
	0	10	20	30	40
Esa	-11.8383	- 13.4025	-14.4160	-15.3250	16.1846-
Epa	1.5072	1.7064	1.8354	1.9511	2.0606
Esc	0.0183	0.0207	0.0223	0.0237	0.0250
Epc	5.9928	6.7846	7.2977	7.7578	8.1930
Es*a	7.5872	8.5897	9.2393	9.8218	10.3728
Es*c	8.9928	10.1810	10.9509	11.6414	12.2944
Vss	-6.2163	-7.0377	-7.5699	-8.0472	8.4985-
Vxx	3.0054	3.4025	3.6598	3.8906	4.1088
Vxy	5.9942	6.7862	7.2994	7.7596	8.1949
Vsp	3.4980	3.9602	4.2597	4.5283	4.7823
Vps	6.3191	7.1541	7.6951	8.1802	8.6391
Vs*p	2.5891	2.9312	3.1529	3.3517	3.5397
Vps*	3.9533	4.4757	4.8141	5.1177	5.4047

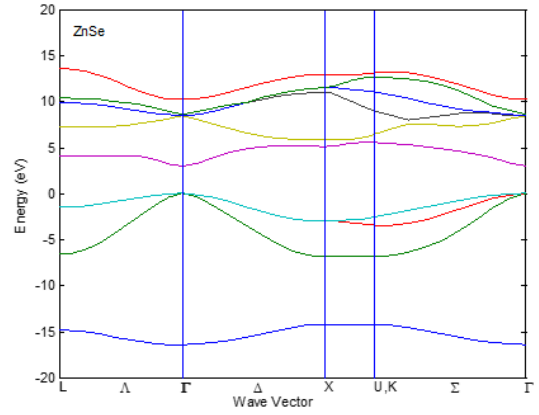
لغرض بيان تأثير الضغط على شكل تركيب حزم الطاقة لـ ZnSe قمنا باستخدام قيم عناصر المصفوفة تحت تأثير الضغط المدرجة في الجدول (7). وتم الحصول على النتائج الموضحة في الاشكال (4)، (5)، (6)، (7) عند ضغوط مختلفة. من الاشكال (4)، (5)، (6)، (7) يمكن ملاحظة انه بزيادة الضغط تبدأ حزم التوصيل بالاتساع نحو الاعلى في حين تتسع حزم التكافؤ نحو الاسفل ويزداد هذا الاتساع مع زيادة الضغط ولغرض ملاحظة هذه النقطة بشكل واضح تم حساب فجوة الطاقة عند النقاط Γ و L و X و K إذ حسبت فجوة الطاقة المباشرة عند النقطة Γ وبيين الجدول (7) تغير فجوة الطاقة مع زيادة الضغط للمدى من $p = 0$ الى $p = 40$ Gpa عند النقاط عالية التناظر، كذلك تم تحديد فجوة الطاقة غير المباشرة بين النقطة Γ والنقطة L والنقطة Γ والنقطة X والنقطة Γ والنقطة K. يبين الشكل (8) تغيير فجوة الطاقة عند هذه النقاط حيث تزداد فجوة الطاقة بشكل تدريجي مع زيادة الضغط ولمعرفة طبيعة هذه العلاقة لفجوة الطاقة مع الضغط والتي تكون بشكل علاقة من الدرجة الثانية

$$E_g(p) = \gamma + \beta p + \alpha p^2 \quad (22)$$

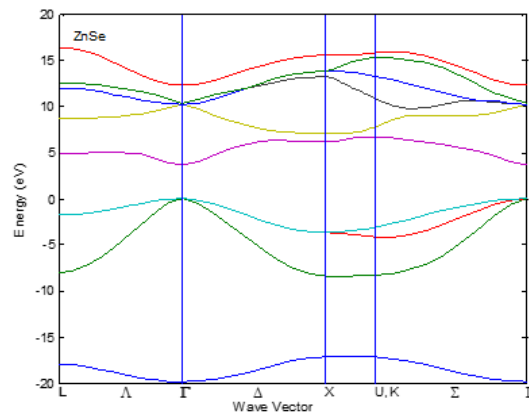
اذ ان α و β و γ هي معاملات يمكن حسابها عن طريق موائمة النتائج التي تم الحصول عليها من حسابات تركيب الحزمة عند الضغوط المختلفة بتطبيق طريقة مربعات الصغرى لمتعدد حدود من الدرجة الثانية، والمعامل γ يساوي $E_g(0) = \gamma$.



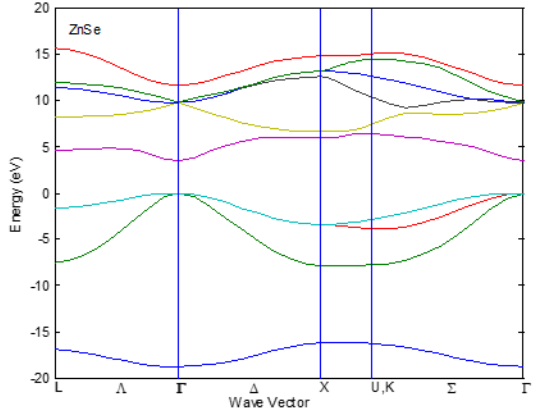
الشكل (5) : تركيب الحزمة لـ ZnSe عند الضغط (20 Gpa)



الشكل (4) : تركيب الحزمة لـ ZnSe عند الضغط (10 Gpa)



الشكل (7) : تركيب الحزمة لـ ZnSe عند الضغط (40 Gpa)

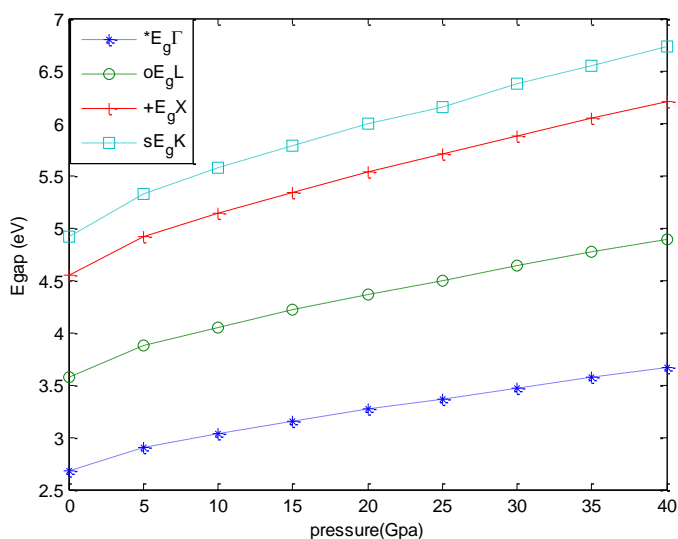


الشكل (6) : تركيب الحزمة لـ ZnSe عند الضغط (30 Gpa)

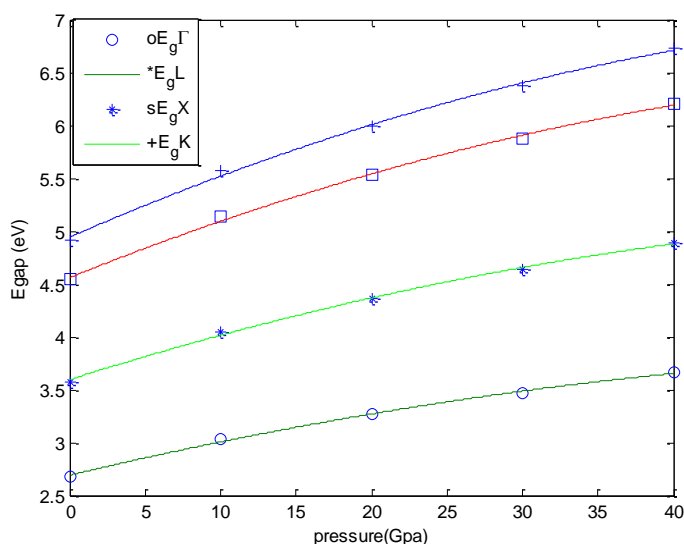
الجدول (7) تغير فجوة الطاقة مع تغيير قيم الضغط عند النقاط عالية التناظر.

P(Gpa)	$E_g(\Gamma\Gamma)$	$E_g(\Gamma L)$	$E_g(\Gamma X)$	$E_g(\Gamma K)$
0	2.6799	3.5788	4.5400	4.9204
5	2.8979	3.8699	4.9092	5.3206
10	3.0341	4.0517	5.1399	5.5705
15	3.1531	4.2108	5.3417	5.7893
20	3.2635	4.3771	5.5286	5.9918
25	3.3683	4.4980	5.7061	6.1841
30	3.4693	4.6329	5.8771	6.3695
35	3.5676	4.7642	6.0437	6.5501
40	3.6638	4.8927	6.2068	6.7269

تم موازنة النتائج التي حصلنا عليها في الجدول (7) لكل من الفجوات المباشرة وغير المباشرة للحصول على معاملات الموازنة تحت تأثير الضغط، حيث استخدمت طريقة المربعات الصغرى لمتعدد حدود من المرتبة الثانية وحسب المعادلة (22). يبين الشكل (9) تغيير فجوة الطاقة مع الضغط، اما الجدول (8) فيبين قيم معاملات الموازنة α و β و γ التي تم حسابها والتي احتسبت وأظهرت تطابقا جيدا مع الحسابات التي قمنا بها باستخدام طريقة الربط المحكم التجريبية .



الشكل (8) تغيير فجوة الطاقة لبلورة ZnSe مع الضغط.



الشكل (9) تغيير فجوة الطاقة مع الضغط من مؤامة البيانات

الجدول (8) حساب قيم α و β و γ عند نقاط التناظر العالية

High symmetry points	α	β	γ
Γ	0.0338	-0.0002	2.6925
L	0.0452	-0.0003	3.5956
X	0.0573	-0.0004	4.5614
K	0.0621	-0.0004	4.9436

المناقشة

وجدنا تطابقا جيدا بين النتائج التي حصلنا في هذا البحث لتركيبة الحزم الالكترونية عند مقارنتها مع النتائج المحصلة لكل من Vogl وجماعته [8] و Chadi و Cohen [13] بدون تأثير الضغط. عند تسليط الضغط تظهر زحزحة في تركيب حزم الطاقة، حيث تزاح حزم التكافؤ نحو الاسفل بينما تزاح حزم التوصيل نحو الاعلى وظهور اتساع في فجوة الطاقة مع زيادة الضغط وهذا يشمل جميع نقاط التناظر. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها في البحث تطابقا مع ما وجدته Zhao وجماعته [18]. كذلك وجد ان اعظم اتساع يظهر نتيجة تأثير الضغط عند نقطة التماثل Γ مقارنة بنقاط التماثل الاخرى. تبين النتائج التي حصلنا عليها في حساب فجوات الطاقة عند النقاط عالية التماثل تعطي توافقا جيدا مع نتائج الابحاث المنشورة الاخرى [9]، [13]. عند مقارنة قيم فجوة الطاقة

المحسوبة حسب النموذج sp^3 و النموذج sp^3s^* وجدنا قيم فجوة الطاقة للنموذج sp^3 اكبر من النموذج sp^3s^* عند نقاط التناظر Γ و X و L ووجد ان افضل تقارب بين قيم فجوة الطاقة عند النقطة (X) في حين وجدنا قيمة فجوة الطاقة عند النقطة (K) للنموذج sp^3s^* اكبر من قيمة فجوة الطاقة للنموذج sp^3 بمقدار فرق (0.3336 eV).

شكر و تقدير

يتقدم الباحثان بالشكر والتقدير الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة وقسم الفيزياء على دعم البحث.

المصادر

- [1]-Aschroft N.W.& Mermin N.D., "solid state physics" , Hoh Saunders:Tokyo (1981).
- [2]-Zurich E., "Band Structure Effects and Quantum Transport.", Ph. D. dissertation (2010).
- [3]- Gallaway, J. " Quantum theory of solid state" part A, Academic press, INC. New York (1974).
- [4]- Yu P. Y.and Cardona;"Fundamentals of semiconductors"; Springer Verlag, Berlin:1-775 (1999)
- [5]-Slater J. C. and Koster G. F., Phys. Rev.,**94**, 6:1498-1524 (1954).
- [6] Bloch F., Z. Phys., **52**, :555–600, (1928).
- [7]- Vurgaftman, I., Meyer, J.R. J. Appl. Phys. **89**, 11: 5815-5875 (2001).
- [8]- Vogl, P.; Hjalmarson, H.P.; Dow, J.D. J. Phys. Chem. Solids, **44**, 5: 365-378 (1983).
- [9]- Hang, L.K.; Chun, H.M.; Zhong, Z.Z.; Peng, Z.Z. Chin. Phys. Lett. **16**, 6: 437-439 (1999).
- [10]- Leu, P.; Cai, W.,(pdf), ME 364. Stanford University:1-16 (2004).
- [11] Austin B. J.. Heine V. and Sham L. J.. Phys. Rev.**127**, 276-282 (1962).
- [12]- Gopir, G.; Zulkifli, N.O.; Othman, A. P., Solid State Science and Technology **13**, 1 & 2, 234-243 (2005).
- [13]- Chadi D. J. and Cohen M. L.; Phys. Stat. Sol. (b); 68: 405-419 (1975).
- [14] Salcedo-Reyes JC., Universitas Scientiarum. **13**(2):198-207, (2008).
- [15]- Adachi, S. Properties of group IV, III-V and II-VI semiconductors, Wiley, N.Y., Chap (2005).
- [16]- Contreras-Solorio, D. A, Reyes Villagrana R.A. and Madrigal Melchor J., *Revista Mexicana de Física* 53.7: 132-135 (2007).
- [17]- Adachi, S." Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors". Vol. 28. John Wiley & Sons, (2009).
- [18]- Zhao, C.Z., Wei, T., Sun, X.D., Wang, S.S. and Lu, K.Q., *Physica B: Condensed Matter* **494**:71-74 (2016).