Journal of Education and Science (ISSN 1812-125X), Vol: 30, No: 4, 2021 (1-14)

Calculation of The Electronic Energy Band Structure of GaAs Crystal Using the Semiempirical Tight Binding Method

Ismail Th. T. Yahya[1*], Mumtaz M. S. Hussien[2]

[1*,2]Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul, Mosul, IRAQ

E-mail: [1*]ismael.esp126@student.uomosul.edu.iq, [2]momtaz_hussien@uomosul.edu.iq

(Received February 02, 2021; Accepted March 30, 2021; Available online September 01, 2021)

DOI: 10.33899/edusj.2021.129475.1140, © 2021, 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 paper, the semi-empirical tight binding method for the nearest neighbors in the first Brillouin zone has been used to calculate the energy band structure of GaAs crystal which have zinc blend ZB structure, the band structure has been calculated by using sp^3 model which have 9 parameters and sp^3s^* which have 13 parameters, both these models are used to calculate the main characteristic of both valence and conduction bands. The matrix elements were determined using the method followed by Cohen and Vogl, by identifying points in the wave vector space within the reduced Brillouin zone between the points of high symmetry and calculating the eigenvalues of all these points by building a computer program in MATLAB to form the energy band structure. The effective mass m^* along the direction [111] for the lowest conduction bands has been calculated. A comparison between the sp^3 model used by Cohen and the sp^3s^* model used by Vogl has been made. The energies of the band structure at points the high symmetry Γ and X obtained from the study were compared with the results of the published research. The results showed that there is a difference in the energy gap between sp^3 and sp^3s^* models and there is good agreement between the band energies at high symmetry points between these two models and the published results.

Keywords: band structure of GaAs, tight binding method, calculation of effective mass m^*.

حساب تركيب حزمة الطاقة الالكترونية لبلورة GaAs بأستخدام طريقة الربط المحكم شبه التجريبية

اسماعيل ثمين طليع يحيى[1*]، ممتاز محمد صالح حسين[2]

[1*،2]قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

الملخص

في هذا البحث تم استخدام طريقة الربط المحكم شبه التجريبية للجيران الاقرب في منطقة برليون الاولى في حساب حزم الطاقة لبلورة GaAs والتي تمتلك تركيب المشبك الخارصيني Zinc blende ZB حيث تم حساب شكل الحزم الالكترونية بأستخدام النموذج sp^3 الذي يمتلك 9 معلمات واستخدام النموذج sp^3s^* والذي يمتلك 13 من المعلمات التي تستخدم في حساب الخصائص الرئيسية لحزم التوصيل والتكافؤ. تم تحديد عناصر المصفوفة باستخدام الطريقة التي اتبعها كل من Cohen و Vogl، بواسطة تحديد نقاط في فضاء متجه الموجة داخل منطقة برليون المختزلة بين نقاط التماثل العالي وحساب القيم الذاتية لكل هذه النقاط من خلال

بناء برنامج حاسوبي بلغة MATLAB لتشكيل حزمة الطاقة. وتم حساب الكتلة الفعالة m^* على طول اتجاه التماثل [111] لأدنى حزمة للتوصيل، وكذلك اجريت مقارنة للنتائج التي تم الحصول عليها بأستخدام النموذج sp^3 الذي اتبعه Cohen والنموذج sp^3s^* الذي اتبعه Vogl. قورنت النتائج طاقات تركيب الحزمة في نقاط التماثل العالية Γ وX التي تم الحصول عليها من الدراسة مع نتائج البحوث المنشورة وبينت النتائج ان هناك فرق في فجوة الطاقة بين النموذج sp^3 وsp^3s^*، وتوافق في طاقات تركيب الحزمة في نقاط التماثل العالية بين هذين النموذجين والدراسات السابقة.

الكلمات الدالة: تركيب حزم الطاقة لـ GaAs، طريقة الربط المحكم، حساب الكتلة الفعالة m^*.

المقدمة

يعتبر حساب تركيب حزم الطاقة في المواد شبه الموصلة من المسائل الضرورية في فيزياء الحالة الصلبة, اذ يمكن معرفة شكل حزمة الطاقة والدوال الموجية المقابلة لها من معرفة خصائص هذه المواد, ومن ضمن هذه الخصائص التوصيلية الالكترونية والحرارية والخصائص البصرية والخصائص الطيفية الاخرى, وتعتبر هذه الخصائص مهمة في تفسير العديد من المسائل التي تتميز بها المادة الصلبة. يمكن تحديد حزم الطاقة في المادة الصلبة عن طريق حل معادلة شرودينكر (Schrödinger) باستخدام تقريب الإلكترون المنفرد داخل المادة الصلبة التي تحدث فيها العديد من التفاعلات بين الالكترونات والذرات [1]. هناك العديد من الطرائق التي تستخدم لحساب تركيب حزمة الطاقة، اذ تختلف دقة الحسابات باستخدام هذه الطرائق من مادة الى اخرى فقد تكون هذه الطريقة جيدة في وصف تركيب الحزمة لبعض المواد الصلبة في حين تكون غير دقيقة في حساب تركيب حزمة الطاقة لمواد اخرى [2]. لذلك يجب تحديد الطريقة المناسبة لحساب شكل حزمة الطاقة لمادة معينة. تصنف طرائق حساب تركيب حزمة الطاقة الى فئتين رئيسيتين: الفئة الاولى تشمل الطرائق البدائية ab initio مثل نظرية Hartree – Fock ونظرية دالة الكثافة Density function theory DFT من خلال هذه الطرائق يتم حساب تركيب الحزمة الالكترونية بدون الحاجة إلى معاملات ملائمة تجريبية [3]. أما الفئة الثانية فتشمل العديد من الطرائق التجريبية Empirical methods منها طريقة الموجة المستوية المتعامدة Orthogonalized plane wave OPW ، طريقة الربط المحكم التي تسمى ايضاً بطريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية Linear combination of atomic orbitals LCAO أو طريقة بلوخ، طريقة k.p المستندة الى نظرية الاضطراب Perturbation، وطريقة الجهد الكاذب Pseudo potential. يتم حساب التركيب الالكتروني من خلال هذه الطرائق بواسطة حل معادلة شرودينكر للإلكترون المنفرد One– electron Schrödinger equation [4]. لذلك تكون الطرائق التجريبية (الفئة الثانية) هي اقل تكلفة حاسوبياً من الطرائق البدائية (الفئة الاولى) التي تستخدم في تكوين الحزمة الالكترونية في المادة الصلبة [5].

تم استخدام طريقة الربط المحكم Tight binding TB على نطاق واسع خلال العقود القليلة الماضية لدراسة أشباه الموصلات. يعطي هذا النموذج طبيعة أكثر واقعية مقارنة بالطرائق الاخرى بسبب بساطته وقدرته على وصف خصائص الاواصر الكيميائية [6]. تعتبر طريقة TB مناسبة للتعامل مع الأنظمة الأكبر مقارنة بالطرائق التي تستخدم نموذج الموجات المستوية في حساب تركيب حزمة الطاقة بسبب انخفاض التكاليف الحسابية. تم وصف طريقة الربط المحكم (TB) بأستخدام نموذج Slater and Koster على أنها مخطط استكمالي استخدم بكثرة في مدى واسع يمتد من المعادن الانتقالية الى بلورات شبه الموصلة.

تم تطويرها لتصبح تقنية اساسية في توضيح التركيب الإلكتروني للمواد الصلبة [7]. اذ يجب استخدام الحد الأدنى من الأساس الذري sp^3 بالنسبة لأشباه الموصلات رباعية السطوح وتكون التفاعلات بين الذرات المتجاورة الأقرب هي الضرورية فقط. يعطي نموذج sp^3 وصفاً جيداً للتركيب الإلكتروني لحزمة التكافؤ اكثر من حزمة التوصيل أضاف Vogl وجماعته مداراً ذرياً وهمياً s^* إلى الأساس الذري sp^3 للحصول على تقدير دقيق لفجوة الحزمة [8]. فأدى ذلك الى ضبط المعلمات الإلكترونية المختلفة لنموذج sp^3s^* TB ، اذ اصبح من الممكن محاكاة الطاقات القصوى لحزمة التوصيل والتكافؤ، وبالتالي الحصول على فجوة الحزمة الصحيحة. الا ان هذا النموذج فشل في حساب تشتت حزمة الطاقة حتى بالنسبة لأدنى حزمة غير مشغولة. وذلك نتيجة اعتبار تضمين المدار s^* ونقاط قوة المعلمة الإلكترونية المرتبطة به هي مجرد معلمات مخصصة بدون أي أساس [9]. وعلى الرغم من ذلك، فإن جميع الدراسات تقريباً في الحصول على معلمات TB لوصف التراكيب الإلكترونية لأشباه الموصلات رباعية السطوح هذه قد سارت بهذا الاتجاه. يعد نموذج sp^3s^* العالمي مفيداً اذ يحتاج فقط الى معرفة المسافة بين الذرات للحصول على معلمات التفاعل، ولكن قابليتها للتطبيق تكون محدودة لأنها لا تعطي وصفاً جيداً للجزء غير المشغول من حزمة الطاقة [9]. تهدف الدراسة الحالية الى حساب تركيب الحزمة لبلورة GaAs من خلال بناء برنامج حاسوبي وباستخدام النموذجين واجراء مقارنة بين هذه النماذج من خلال شكل الحزمة وفجوة الطاقة بين نقاط التناظر العالية وحساب الكتلة الفعالة بالاتجاه [111] بشكل مباشر من حساب حزم الطاقة.

نظرية الربط المحكم

تعد طريقة الربط المحكم من اهم الطرائق التي تستخدم في وصف التركيب الالكتروني في الجزيئات والمواد الصلبة ويعتبر Slater and Koster من وضع المبادئ الأساسية لهذه الطريقة بعد ان قام بتعديل الطريقة التي اقترحها Bloch. اذ تم استخدمها لوصف حزم الطاقة للأنظمة الدورية من خلال تقديمه صورة مفهومة للأواصر الكيميائية. تمتاز هذه الطريقة بأنها تكون دقيقة جداً في حساب حزم الطاقة لإلكترونات التكافؤ واقل دقة لحزم الطاقة لإلكترونات التوصيل في البلورات ذات تركيب المشبك الخارصيني ZB, وكذلك تمتاز باحتوائها على عدد قليل من معاملات التشابك مقارنة بالطرائق الاخرى [10].

يعبر نموذج الربط المحكم التجريبي Empirical tight binding method ETBM عن الحالات الإلكترونية كمجموعات خطية من المدارات الذرية (s, p, d...) [11]. لا يتم تقييم عناصر مصفوفة هاميلتون بين الحالات المدارية الذرية بشكل مباشر ولكن بدلاً من ذلك يتم تقديمها كمعلمات حرة يتم تحديدها بالاعتماد على تركيب فجوات وانحناءات حزم الطاقة والكتل الفعالة في النقاط الحرجة في منطقة برليون Brillouin zone BZ. يتطلب في نموذج الرط المحكم التجريبي تحديد تكاملات التشابك من حيث فجوات حزم الطاقة المباشرة وغير المباشرة المقاسة أو الكتل الفعالة في المادة السائبة اعتماداً على عدد المستويات والجيران الاقرب المستخدمة لتمثيل هذه الحالات [12]. يحتوي مثلاً أساس sp^3s^* مع مخطط الجيران الاقرب من المرتبة الثانية Second nearest neighbor 2NN يحتوي على 27 معلمة لتركيب ZB، والطاقات والكتل الفعالة التي تم الحصول عليها من المصفوفة القطرية وحزم الطاقة الناتجة هي دوال غير خطية لهذه المعلمات، والتي يمكن بناءها عن طريق التجربة والخطأ [13]. يؤخذ على طريقة الربط المحكم عدم وجود علاقة واضحة بين معلمات الإدخال والكميات المحددة تجريبياً والذي يعتبر من العيوب

الشائعة في هذه الطريقة لأجراء حسابات معقدة لتركيب حزم الطاقة. يمكن أيضاً تطبيق ETBM على حسابات تركيب شبيكة الحزم الفائقة [14].

بأستخدام نظرية Slater and Koster للربط المحكم شبه التجريبي لنموذج sp^3 تم فرض معادلة شرودينكر على شكل مصفوفة بالصيغة التالية [15]:

$$\sum_{\beta}[H_{\alpha\beta}(k) - S_{\alpha\beta}(k)E]u_{\beta} = 0 \qquad (1)$$

حيث تمثل E القيمة الذاتية للطاقة لمصفوفة هاميلتون، α و β تمثل نوع المدار لمعاملات الربط المحكم $H_{\alpha\beta} = \langle\chi_{\alpha}(k)|H|\chi_{\beta}(k)\rangle$ و $S_{\alpha\beta} = \langle\chi_{\alpha}(k)|\chi_{\beta}(k)\rangle$ هي تكامل التشابك بين المدارات الشبيهة بالذرات مع α و β التي تتوافق مع المدارات الذرية المتمثلة بالكاتيون (c) والأنيون (a) على التوالي. χ_{α} هي الدالة الأساسية المكونة من مزيج خطي من المدارات الذرية للكاتيون والأنيون. و χ_{β} هو معامل دالة الموجة. التفاعل بين المدارات s^a و s^c في أشباه الموصلات المركبة التي لها تركيب ZB الموضحة في الشكل (1) يكتب بالصيغة الاتية [15]:

$$\langle s^c|H|s^a\rangle = E_{ss}\sum_{n=1}^{4} e^{ik.r_n} = E_{ss}(e^{ik.r_1} + e^{ik.r_2} + e^{ik.r_3} + e^{ik.r_4}) \qquad (2)$$

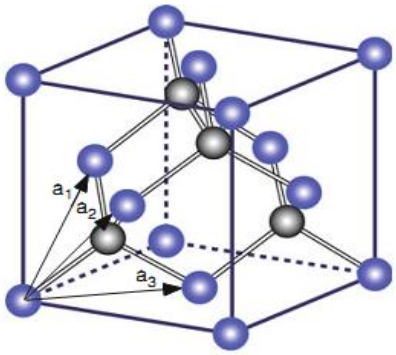
اذ تمثل r_1، r_2، r_3 و r_4 متجهات الإزاحة للجيران الاقرب Nearest neighbor NN وتساوي:

$$r_1 = (a/4)(+1,+1,+1)$$

$$r_2 = (a/4)(+1,-1,-1)$$

$$r_3 = (a/4)(-1,+1,-1)$$

$$r_4 = (a/4)(-1,-1,+1)$$



الشكل (1) وحدة الخلية لتركيب بلورة كبريتيد الزنك

بينما يمثل a ثابت الشبيكة. يمكن وصف التفاعل بين المدارات s و $p_x p_z$ p_y لذرة الكاتيون الأولى وذرات الأنيون الثانية بالصيغ الاتية [16]:

$$\langle s^c|H|s^a\rangle = E_{ss}(e^{ik.r_1} + e^{ik.r_2} + e^{ik.r_3} + e^{ik.r_4}) = E_{ss}g_0(k) \quad (3)$$

$$\langle s^c|H|p_x^a\rangle = E_{sp}(e^{ik.r_1} - e^{ik.r_2} + e^{ik.r_3} - e^{ik.r_4}) = E_{sp}g_1(k) \quad (4)$$

$$\langle s^c|H|p_y^a\rangle = E_{sp}(e^{ik.r_1} - e^{ik.r_2} - e^{ik.r_3} + e^{ik.r_4}) = E_{sp}g_2(k) \quad (5)$$

$$\langle s^c|H|p_z^a\rangle = E_{sp}(e^{ik.r_1} + e^{ik.r_2} - e^{ik.r_3} - e^{ik.r_4}) = E_{sp}g_3(k) \quad (6)$$

تمثل التفاعلات بين المدارات p نفسها لذرات الكاتيون والأنيون بعناصر المصفوفة القطرية وتحسب بالصيغ الاتية:

$$\langle p_x^c|H|p_x^a\rangle = E_{xx}g_0(k) \quad (7)$$

$$\langle p_y^c|H|p_y^a\rangle = E_{xx}g_0(k) \quad (8)$$

$$\langle p_z^c|H|p_z^a\rangle = E_{xx}g_0(k) \quad (9)$$

تمثل التفاعلات بين المدارات p المختلفة لذرات الكاتيون والأنيون عناصر المصفوفة غير القطرية ويتم حسابها من خلال الصيغ الاتية [15]:

$$\langle p_x^c|H|p_y^a\rangle = \langle p_y^c|H|p_x^a\rangle = E_{xy}g_3(k) \quad (10)$$

$$\langle p_x^c|H|p_z^a\rangle = \langle p_z^c|H|p_x^a\rangle = E_{xy}g_2(k) \quad (11)$$

$$\langle p_y^c|H|p_z^a\rangle = \langle p_z^c|H|p_y^a\rangle = E_{xy}g_1(k) \quad (12)$$

تتضمن مصفوفة هاميلتون (8×8) في نموذج الربط المحكم التجريبية الاساس sp^3 جميع عناصر التفاعل وتعطى بالصيغة الاتية [12]:

$$H = \begin{bmatrix} E_{so} & V_{ss}g_o & 0 & 0 & 0 & V_{s_op}g_1 & V_{s_op}g_2 & V_{s_op}g_3 \\ V_{ss}g_o^* & E_{s1} & -V_{s_1p}g_1^* & -V_{s_1p}g_2^* & -V_{s_1p}g_3^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -V_{s_1p}g_1 & E_{p_o} & 0 & 0 & V_{xx}g_o & V_{xy}g_3 & V_{xy}g_1 \\ 0 & -V_{s_1p}g_2 & 0 & E_{p_o} & 0 & V_{xy}g_3 & V_{xx}g_o & V_{xy}g_1 \\ 0 & -V_{s_1p}g_3 & 0 & 0 & E_{p_o} & V_{xy}g_1 & V_{xy}g_2 & V_{xx}g_o \\ V_{s_op}g_1^* & 0 & V_{xx}g_o^* & V_{xy}g_3^* & V_{xy}g_1^* & E_{p_1} & 0 & 0 \\ V_{s_op}g_2^* & 0 & V_{xy}g_3^* & V_{xx}g_o^* & V_{xy}g_2^* & 0 & E_{p_1} & 0 \\ V_{s_op}g_3^* & 0 & V_{xy}g_1^* & V_{xy}g_1^* & V_{xx}g_o^* & 0 & 0 & E_{p_1} \end{bmatrix} \quad (13)$$

تمثل g_i^* المرافق المعقد لعنصر مصفوفة g_i، وتمثل E_{ss}, E_{xx}، E_{s_op}، E_{s_1p} و E_{xy} عناصر مصفوفة الانتقال وتعرف بمصطلحات القفز. وتمثل القيم $g_o(k)$ $g_1(k)$، $g_2(k)$ و $g_3(k)$ مجاميع بلوخ وتعطى حسب نموذج sp^3 بالصيغ الاتية [12]:

$$g_0(k) = +cos\left(\pi\frac{k_1}{2}\right)cos\left(\pi\frac{k_2}{2}\right)cos\left(\pi\frac{k_3}{2}\right) - isin\left(\pi\frac{k_1}{2}\right)sin\left(\pi\frac{k_2}{2}\right)sin\left(\pi\frac{k_3}{2}\right) \quad (14)$$

$$g_1(k) = -cos\left(\pi\frac{k_1}{2}\right)sin\left(\pi\frac{k_2}{2}\right)sin\left(\pi\frac{k_3}{2}\right) + isin\left(\pi\frac{k_1}{2}\right)cos\left(\pi\frac{k_2}{2}\right)cos\left(\pi\frac{k_3}{2}\right) \quad (15)$$

$$g_2(k) = -sin\left(\pi\frac{k_1}{2}\right)cos\left(\pi\frac{k_2}{2}\right)sin\left(\pi\frac{k_3}{2}\right) + icos\left(\pi\frac{k_1}{2}\right)sin\left(\pi\frac{k_2}{2}\right)cos\left(\pi\frac{k_3}{2}\right) \quad (16)$$

$$g_3(k) = -sin\left(\pi\frac{k_1}{2}\right)sin\left(\pi\frac{k_2}{2}\right)cos\left(\pi\frac{k_3}{2}\right) + icos\left(\pi\frac{k_1}{2}\right)cos\left(\pi\frac{k_2}{2}\right)sin\left(\pi\frac{k_3}{2}\right) \quad (17)$$

تعطي طريقة Slater and Koster في نموذج الربط المحكم sp^3s^* وصفاً جيداً لمنحنيات تشتت حزمة التكافؤ، إلا أن منحنيات تشتت حزمة التوصيل لم يتم وصفها بدقة، لا سيما فجوة الحزمة غير المباشرة عند نقطة التناظر X التي لا تعطي نتائج دقيقة. قدم Vogl وجماعته للتغلب على هذه المشكلة نموذجاً للربط المحكم sp^3s^* وذلك بتضمين تأثير الحالة d المثارة [17]. يتم في هذا النموذج وصف كل ذرة ليس فقط بمدار تكافؤها الخارجي s وثلاثة مدارات p وانما بالمدار المثار الوهمي s^* لمراعاة تأثير الحالات الأعلى. يؤدي احتساب تفاعلات الجيران الاقرب من المرتبة الثانية (2NN) لذرات الكاتيون و الانيون الى تحسين دقة نظرية الربط المحكم التجريبية (ETBM) لنموذج sp^3s^* في تحديد ميزات تركيب حزمة التوصيل عند نقطتي التناظر العاليتين X وL. يمكن حساب منحنيات تشتت حزمة التوصيل بدقة عند نقطة التناظر X العالية عن طريق إضافة الحالة المثارة مع اقتران $s - p$ إلى القاعدة المدارية sp^3s^*. بالإضافة الى ذلك فإن تضمين تفاعلات الجيران الاقرب من المرتبة الثانية (2NN) لذرات الكاتيون والأنيون في مجموعة الأساس ينتج عنه ملائمة أفضل لمنحنى تشتت حزمة التوصيل عند نقطة التناظر L [16].

يتم في مصفوفة هاميلتون (10×10) لنموذج الربط المحكم شبه التجريبية sp^3s^* وصف كل ذرة كاتيون وذرة أنيون من خلال مدار التكافؤ الخارجي، والمدارات الثلاثة الخارجية، والمدار الوهمي المثار المضاف. اذ تم اضافة معلمتين لتفاعلات الجيران الاقرب من الرتبة الثانية (2NN) في مصفوفة هاميلتون في نموذج الربط المحكم وتعطى بالصيغة الاتية [17]:

$$H = \begin{bmatrix} E_{sa} & V_{ss}g_0 & 0 & 0 & 0 & V_{sa,pc}g_1 & V_{sa,pc}g_2 & V_{sa,pc}g_3 & 0 & 0 \\ V_{ss}g_0^* & E_{sc} & -V_{pa,sc}g_1^* & -V_{pa,sc}g_2^* & -V_{pa,sc}g_3^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -V_{pa,sc}g_1 & E_{pa} & 0 & 0 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_3 & V_{xy}g_2 & 0 & -V_{pa,s^*c}g_1 \\ 0 & -V_{pa,sc}g_2 & 0 & E_{pa} & 0 & V_{xy}g_3 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_1 & 0 & -V_{pa,s^*c}g_2 \\ 0 & -V_{pa,sc}g_3 & 0 & 0 & E_{pa} & V_{xy}g_2 & V_{xy}g_1 & V_{xx}g_0 & 0 & -V_{pa,s^*c}g_3 \\ V_{sa,pc}g_1^* & 0 & V_{xx}g_0^* & V_{xy}g_3^* & V_{xy}g_2^* & E_{pc} & 0 & 0 & V_{s^*a,pc}g_1 & 0 \\ V_{sa,pc}g_2^* & 0 & V_{xy}g_3^* & V_{xx}g_0^* & V_{xy}g_1^* & 0 & E_{pc} & 0 & V_{s^*a,pc}g_2 & 0 \\ V_{sa,pc}g_2^* & 0 & V_{xy}g_2^* & V_{xy}g_1^* & V_{xx}g_0^* & 0 & 0 & E_{pc} & V_{s^*a,pc}g_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{s^*a,pc}g_1^* & V_{s^*a,pc}g_2^* & V_{s^*a,pc}g_3^* & E_{s^*a} & V_{s^*s^*}g_0 \\ 0 & 0 & -V_{pa,s^*c}g_1^* & -V_{pa,s^*c}g_2^* & -V_{pa,s^*c}g_3^* & 0 & 0 & 0 & V_{s^*s^*}g_0^* & E_{s^*a} \end{bmatrix} \quad (18)$$

حيث E_s^a، E_s^c، E_p^a، E_p^c، $E_{s^*}^a$، وE_{s^*p} تعرف بانها الطاقات الذرية الموجودة في الموقع لذرات الكاتيونات والأنيونات. $\varepsilon_{sx} = \varepsilon(sc(a), p_x c(a))$ و $\varepsilon_{xy} = \varepsilon\left(p_x c(a), p_y c(a)\right)$ هما عنصرا مصفوفة الانتقال في للجيران الاقرب من المرتبة الثانية (2NN) لذرات الكاتيون والأنيون. اذ تشير كل من s وp إلى حالات الأساس، ويشير a وc إلى الأنيون (على سبيل المثال As، Sb.وN) والكاتيون (على سبيل المثالAl ، Ga وIn) على التوالي. يتم هنا وصف كل ذرة كاتيون وأنيون من خلال مدارات التكافؤ الخارجية لكل دوران: s، p_x، p_y، p_z، ومدار إضافي s^* وهو حالة مدارية مثارة، تعطى مجاميع بلوخ حسب نموذج sp^3s^* بالصيغ الاتية [17]:

$$g_0(k) = +cos\left(a\frac{k_1}{4}\right)cos\left(a\frac{k_2}{4}\right)cos\left(a\frac{k_3}{4}\right) - isin\left(a\frac{k_1}{4}\right)sin\left(a\frac{k_2}{4}\right)sin\left(a\frac{k_3}{4}\right) \quad (19)$$

$$g_1(k) = -cos\left(a\frac{k_1}{4}\right)sin\left(a\frac{k_2}{4}\right)sin\left(a\frac{k_3}{4}\right) + isin\left(a\frac{k_1}{4}\right)cos\left(a\frac{k_2}{4}\right)cos\left(a\frac{k_3}{4}\right) \quad (20)$$

$$g_2(k) = -sin\left(a\frac{k_1}{4}\right)cos\left(a\frac{k_2}{4}\right)sin\left(a\frac{k_3}{4}\right) + icos\left(a\frac{k_1}{4}\right)sin\left(a\frac{k_2}{4}\right)cos\left(a\frac{k_3}{4}\right) \quad (21)$$

$$g_3(k) = -sin\left(a\frac{k_1}{4}\right)sin\left(a\frac{k_2}{4}\right)cos\left(a\frac{k_3}{4}\right) + icos\left(a\frac{k_1}{4}\right)cos\left(a\frac{k_2}{4}\right)sin\left(a\frac{k_3}{4}\right) \quad (22)$$

يوضح الجدول (1) قيم المعلمات التجريبية لمصفوفة هاميلتون بوحدة eV لبلورة GaAs لنموذج sp^3s^* الذي يحتوي على 13 معلمة ونموذج sp^3 الذي يحتوي على 9 معلمات [12, 17].

الجدول (1) المعلمات التجريبية لمصفوفة هاميلتون بوحدة eV لبلورة GaAs

Parameters	[17]sp^3s^*	sp^3 [12]
E_{sa}	−8.3431	−6.01
E_{pa}	1.0414	0.19
E_{sc}	−2.6569	−4.79
E_{pc}	3.6686	4.58
E_{s^*a}	8.5914	
E_{s^*c}	6.7386	
V_{ss}	−6.4513	−7.00
V_{xx}	1.9546	0.93
V_{xy}	5.0779	4.72
V_{sapc}	4.4800	7.28
V_{pasc}	5.7839	3.70
V_{s^*apc}	4.8422	
V_{pas^*c}	4.8077	

الحسابات والنتائج

لحساب عناصر المصفوفة يتم حساب معاملات التشابك (Overlap parameters) اولاً باستخدام العلاقة الاتية [16]:

$$V_{ll'm} = \eta_{ll'm}\frac{\hbar^2}{m_e d^2} \quad (23)$$

اذ يمثل d: طول الآصرة بين الذرات، و $\hbar$: هو h $(\hbar = h/2\pi)$ ثابت بلانك، m_e: كتلة الإلكترون و $\eta_{ll'm}$: عامل هندسي للتركيب رباعي الوجه، ويأخذ القيم $\eta_{pp\sigma} = 3.24,\ \eta_{pp\pi} = -0.9\eta_{sp\sigma} = 1.88,$ $\eta_{ss\sigma} = -1.39,$. ان الميزة الاساسية لطريقة الربط المحكم تتمثل في حساب عناصر مصفوفة الهاميلتون التي ترتبط مع معاملات التشابك بالعلاقات الاتية :

$$V_{ss} = 4V_{ss\sigma} \quad (24)$$

$$V_{sp} = 4\,V_{sp\sigma}/\sqrt{3} \quad (25)$$

$$V_{xx} = \left(4\,V_{pp\sigma}/3\right) + \left(8\,V_{pp\pi}/3\right) \quad (26)$$

$$V_{xy} = \left(4V_{pp\sigma}/3\right) - \left(4V_{pp\pi}/3\right) \tag{27}$$

وبعد حساب عناصر المصفوفة يتم إيجاد المحدد العام (Secular determinant) لكل التفاعلات الممكنة بين مدارات s و p للذرات المتجاورة المتمركزة على كل ذرة في البلورة باستخدام طريقة الربط المحكم. يعبر عن محدد نموذج sp^3 بالصيغة الاتية [12]:

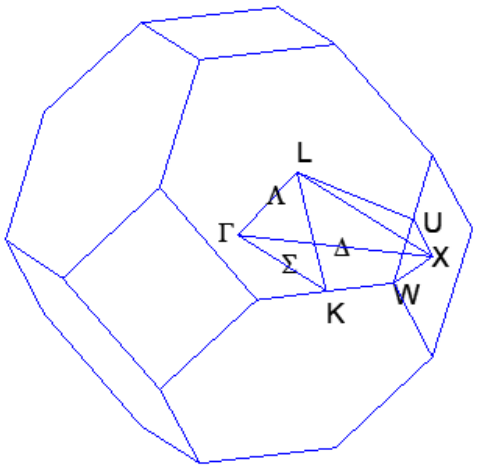
$$\begin{vmatrix} E_{so}-E(k) & V_{ss}g_o & 0 & 0 & 0 & V_{s_op}g_1 & V_{s_op}g_2 & V_{s_op}g_3 \\ V_{ss}g_o^* & E_{s1}-E(k) & -V_{s_1p}g_1^* & -V_{s_1p}g_2^* & -V_{s_1p}g_3^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -V_{s_1p}g_1 & E_{p_o}-E(k) & 0 & 0 & V_{xx}g_o & V_{xy}g_3 & V_{xy}g_1 \\ 0 & -V_{s_1p}g_2 & 0 & E_{p_o}-E(k) & 0 & V_{xy}g_3 & V_{xx}g_o & V_{xy}g_1 \\ 0 & -V_{s_1p}g_3 & 0 & 0 & E_{p_o}-E(k) & V_{xy}g_1 & V_{xy}g_2 & V_{xx}g_o \\ V_{s_op}g_1^* & 0 & V_{xx}g_o^* & V_{xy}g_3^* & V_{xy}g_1^* & E_{p_1}-E(k) & 0 & 0 \\ V_{s_op}g_2^* & 0 & V_{xy}g_3^* & V_{xx}g_o^* & V_{xy}g_2^* & 0 & E_{p_1}-E(k) & 0 \\ V_{s_op}g_3^* & 0 & V_{xy}g_1^* & V_{xy}g_1^* & V_{xx}g_o^* & 0 & 0 & E_{p_1}-E(k) \end{vmatrix} = 0$$

بينما المحدد لنموذج sp^3s^* يعبر عنه بالصيغة الاتية [17]:

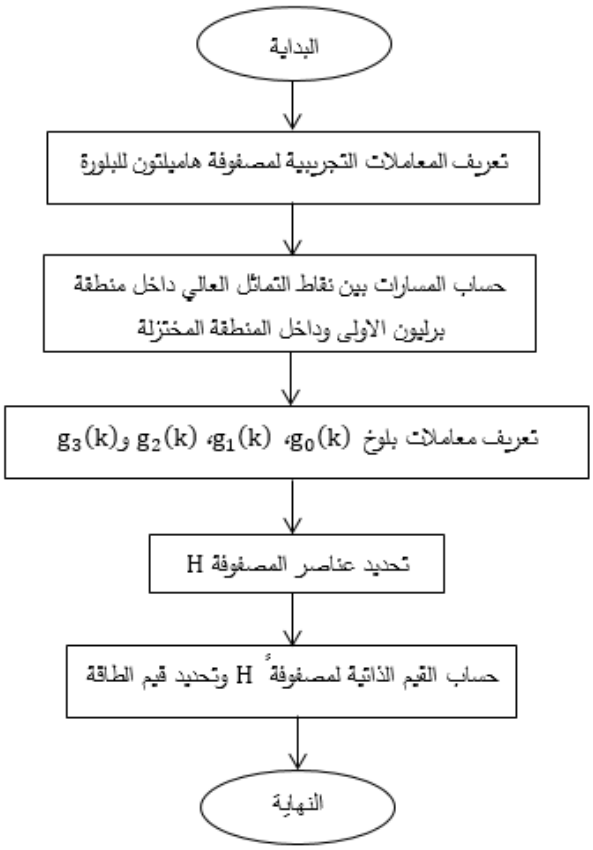
$$\begin{vmatrix} E_{sa}-E(k) & V_{ss}g_0 & 0 & 0 & 0 & V_{sa,pc}g_1 & V_{sa,pc}g_2 & V_{sa,pc}g_3 & 0 & 0 \\ V_{ss}g_0^* & E_{sc}-E(k) & -V_{pa,sc}g_1^* & -V_{pa,sc}g_2^* & -V_{pa,sc}g_3^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -V_{pa,sc}g_1 & E_{pa}-E(k) & 0 & 0 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_3 & V_{xy}g_2 & 0 & -V_{pa,s^*c}g_1 \\ 0 & -V_{pa,sc}g_2 & 0 & E_{pa}-E(k) & 0 & V_{xy}g_3 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_1 & 0 & -V_{pa,s^*c}g_2 \\ 0 & -V_{pa,sc}g_3 & 0 & 0 & E_{pa}-E(k) & V_{xy}g_2 & V_{xy}g_1 & V_{xx}g_0 & 0 & -V_{pa,s^*c}g_3 \\ V_{sa,pc}g_1^* & 0 & V_{xx}g_0^* & V_{xy}g_3^* & V_{xy}g_2^* & E_{pc}-E(k) & 0 & 0 & V_{s^*a,pc}g_1 & 0 \\ V_{sa,pc}g_2^* & 0 & V_{xy}g_3^* & V_{xx}g_0^* & V_{xy}g_1^* & 0 & E_{pc}-E(k) & 0 & V_{s^*a,pc}g_2 & 0 \\ V_{sa,pc}g_2^* & 0 & V_{xy}g_2^* & V_{xy}g_1^* & V_{xx}g_0^* & 0 & 0 & E_{pc}-E(k) & V_{s^*a,pc}g_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{s^*a,pc}g_1^* & V_{s^*a,pc}g_2^* & V_{s^*a,pc}g_3^* & E_{s^*a}-E(k) & V_{s^*s^*}g_0 \\ 0 & 0 & -V_{pa,s^*c}g_1^* & -V_{pa,s^*c}g_2^* & -V_{pa,s^*c}g_3^* & 0 & 0 & 0 & V_{s^*s^*}g_0^* & E_{s^*a}-E(k) \end{vmatrix} = 0$$

في الفضاء المقلوب يمكن تعريف منطقة برليون الأولى بأنها المنطقة الأقرب لنقطة شبيكة معينة من أي نقطة شبيكة أخرى (أي تمثل الحجم الاصغر) تدعى النقاط التي تملك تناظر عالي في منطقة برليون بالنقاط الحرجة، فمثلا نقاط التناظر العالية لشبيكة بلورية مكعبة FCC هي L, Γ, X, U, K, W ويكون مركز منطقة برليون هو النقطة Γ [18]. يمكن تحديد عدد من المسارات في منطقة برليون الأولى بين نقاط التناظر العالية فالمسار Λ بين النقطة Γ والنقطة L وهذا المسار يمثل الاتجاه [111] في منطقة برليون الأولى. اما المسار Δ بين النقطة Γ والنقطة X ويمثل الاتجاه [010]، والمسار Σ بين النقطة Γ والنقطة K ويمثل الاتجاه [110]. ويبين الشكل (2) هذه المسارات ونقاط التناظر العالية في منطقة برليون الأولى.

في هذه الدراسة قمنا بحساب حزم الطاقة عند النقاط عالية التماثل في منطقة برليون الاولى وذلك من خلال برنامج حاسوبي تم إعداده بلغة MATLAB. حيث يقوم البرنامج بإيجاد منظومة النقاط داخل منطقة بريليون الاولى وداخل المنطقة المختزلة على مسارات بين نقاط التماثل العالي، تشمل هذه المسارات الاتجاهات الخاصة المرتبة بالنقاط $L \to \Gamma,\ \Gamma \to X,\ X \to (U,K),\ (U,K) \to \Gamma$. اذ تم حساب النقاط البينية بين نقاط التناظر العالية بطريقة هندسية وذلك بتقسيم المسافة بين اي نقطتين الى عدد من المسافات المتساوية في اربع مناطق تم تحديدها بين نقاط التناظر العالية. هذه القيم تمثل قيم متجة الموجة والتي تدخل في حساب عناصر المصفوفة H، لكل قيمة من قيم متجة الموجة يتم حساب القييم الذاتية للمصفوفة H والتي تمثل قيم الطاقة المقابلة لمتجه الموجة. يبين الشكل (3) المخطط الانسيابي للبرنامج الخاص بحساب تركيب الحزمة.



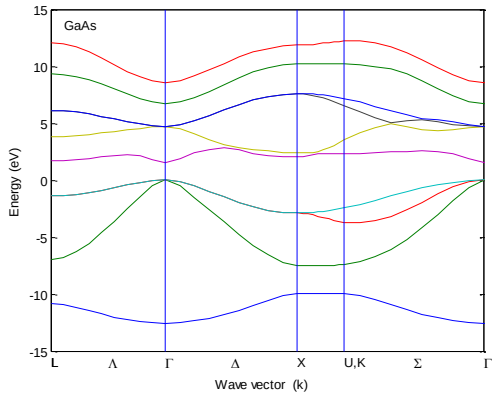
الشكل (2) منطقة برليون الأولى لشبيكة بلورية مكعبة ممركزة الوجه FCC مع بعض نقاط التناظر العالي



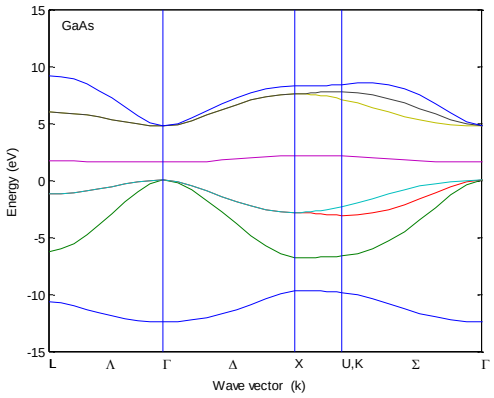
الشكل (3) مخطط الخوارزمية لحساب القيم الذاتية للمصفوفة هاميلتون وتحديد قيم الطاقة.

توضح الاشكال (4) و(5) شكل حزم الطاقة المحسوبة باستخدام النموذج sp^3s^* والنموذج sp^3 على التوالي، اذ اظهرت النتائج وصفاً جيداً لحزمة التكافؤ باستخدام هذين النموذجين مع ظهور بعض الفوارق بين قيم الطاقة عند النقاط عالية التناظر وكما

مبينة في الجدول (2)، اذ يوضح هذا الجدول طاقات الحزم عند نقاط التماثل التي تم الحصول عليها من الحسابات في الدراسة الحالية ومقارنتها مع نتائج (Cohen[12] ، Vogl[17] وKlimeck[13]). كما اظهرت النتائج بالنسبة لحزمة التوصيل ان نموذج sp^3s^* يعطي نتائج افضل من النموذج sp^3 حيث تظهر عدة حزم اضافية في حزم التوصيل نتيجة لزيادة حجم مصفوفة الهاميلتون H. يبين الجدول (3) فجوة الطاقة لبلورة GaAs عند نقاط التماثل Γ، X و L ولنموذجي sp^3 و sp^3s^* مقارنة مع اعمال سابقة.



الشكل (4) تركيب حزمة الطاقة لبلورة GaAs نموذج sp^3s^*



الشكل (5) تركيب حزمة الطاقة لبلورة GaAs نموذج sp^3

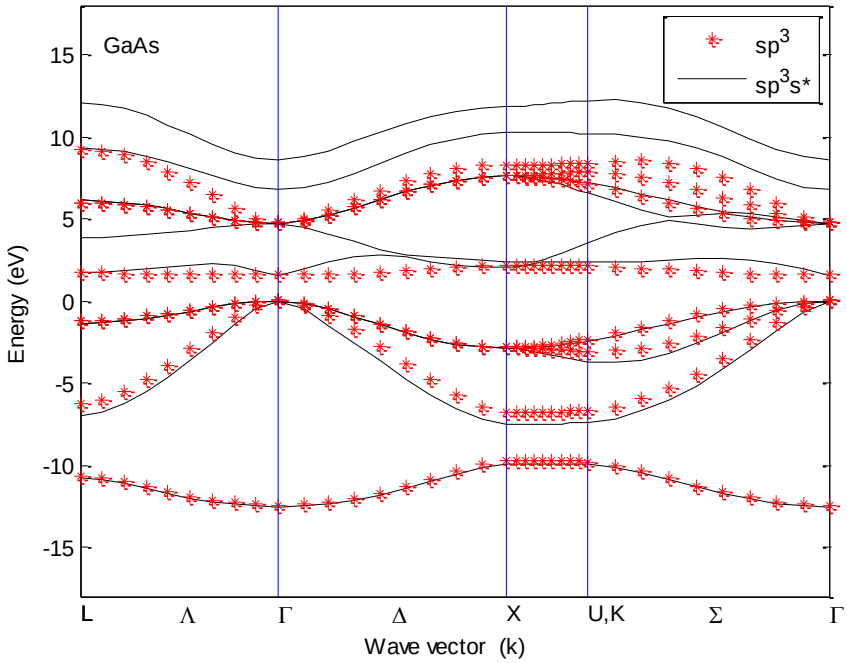
الجدول (2) طاقات تركيب حزمة الطاقة في نقاط التماثل لتركيب ZB بوحدة eV لبلورة GaAs

parameters	sp^3	sp^3s^*	sp^3s^* [17]	sp^3s^* [13]	sp^3 [12]
Γ_1^v	−12.427	−12.5500	−12.55	−13.100	−12.4
Γ_1^c	1.6265	1.5500	1.55	1.424	1.6
Γ_{15}^c	4.779	4.7100	4.71	4.865	4.8
X_1^v	−9.7149	−9.9655	−9.83	−4.710	−9.7
X_3^v	−6.7598	−7.4958	−6.88	−3.151	−6.8
X_5^v	−2.8175	−2.8901	−2.89	−3.023	−2.8
X_1^c	2.1598	2.0300	2.03	1.932	2.2
X_3^c	7.5975	2.3800	2.38	2.117	

الجدول (3) فجوة الطاقة لبلورة GaAs في نقاط التماثل Γ، X و L

Band Gap (eV)	sp^3s^*	sp^3	Others works	
			[19]	[20]
E_g^Γ	1.5500	1.6250	1.519	1.538
E_g^X	2.0300	2.1598	1.981	2.049
E_g^L	1.6902	1.7000	1.815	1.889

يبين الشكل (6) المقارنة بين تركيب الحزمة باستخدام النموذجين $\mathbf{sp^3}$ و $\mathbf{sp^3s^*}$ اذ يلاحظ ان هناك تجانس اكثر في حزمة التكافؤ، اما حزمة التوصيل فتظهر فروق واضحة بين الحزمة الاولى والحزمة الثانية مع ظهور حزم جديدة نتيجة اختلاف حجم مصفوفة هاميلتون **H** نتيجة اضافة التفاعلات الاضافية في النموذج $\mathbf{sp^3s^*}$.



الشكل (6) مقارنة تركيب حزمة الطاقة لبلورة GaAs بين نموذج $\mathbf{sp^3}$ ونموذج $\mathbf{sp^3s^*}$

حساب الكتلة الفعالة

يتم حساب الكتلة الفعالة m^* لبلورة GaAs بشكل مباشرة من خلال حساب تركيب الحزمة التي تعطي العلاقة بين الطاقة E ومتجه الموجة k لحزمة التوصيل وحزمة التكافؤ. يمكن بصورة عامة وصف معظم أشباه الموصلات بأنها تحتوي في حزمة التوصيل على منخفض طاقة واحدة كحد ادنى عند $k = 0$ بالإضافة الى العديد من منخفضات الطاقة المكافئة لحزمة الطاقة عندما $k \neq 0$، في حين هناك ثلاثة حزم طاقة عليا قريبة من حافة حزمة التكافؤ عند $k = 0$. لحساب الكتلة الفعالة نشتق الطاقة مرتين بالنسبة إلى متجه الموجة k، اذ تعطى الكتلة الفعالة بالعلاقة الاتية [20]:

$$m^* = \hbar^2 . \left[\frac{d^2E}{dk^2}\right]^{-1} \tag{28}$$

اذ تم حساب الكتلة الفعالة m^* على طول اتجاه محور التماثل [111] لأدنى حزمة للتوصيل في GaAs بأستخدام طريقة الربط المحكم للنموذجين sp^3 و sp^3s^* و والمبينة في الشكلين (7) و(8) وتم تسجيل نتائج الكتلة الفعالة للإلكترون في مركز منطقة برليون الاولى

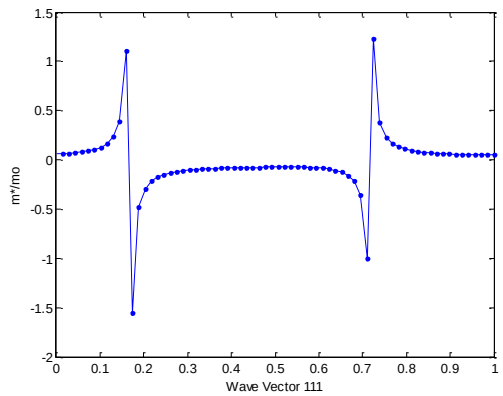
Γ في الجدول (4)، وذلك من خلال حل المعادلة (28) واستخدام برنامج حاسوبي تم اعداده في هذه الدراسة بلغة (MATLAB) اذ يتم تحديد الحزمة المطلوبة في اتجاه معين وحساب المشتقة الثانية للطاقة بالنسبة لمتجه الموجة عدديا وحسب العلاقة الاتية [20]

$$\left.\frac{d^2E}{dk^2}\right|_i \approx \frac{E_{i-1} - 2E_i + E_{i+1}}{(\Delta k)^2} \qquad (29)$$

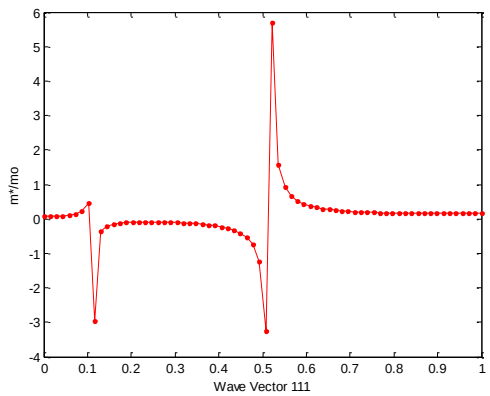
اذ تم تحديد قيم مختلفة لـ Δk للوصول الى افضل قيمة لحساب الكتلة الفعالة، وقيمة Δk المستخدمة في الحسابات كانت 0.03. تكون علاقة التشتت تربيعية بالنسبة للجسيم الحر وعليه إن الكتلة الفعالة ستكون ثابتة وتساوي الكتلة الحقيقية. في حين يكون الوضع أكثر تعقيداً في البلورة اذ لا تكون علاقة التشتت تربيعية ولا تتحقق عند زيادة متجه الموجة k وبذلك تصبح الكتلة غير ثابتة وتكون دالة لمتجه الموجة [21].

الجدول (4) الكتلة الفعالة m^* لحزمة التوصيل في الاتجاه [111] لبلورة GaAs نموذج sp^3s^* ونموذج sp^3

	This work		Others works	
	sp^3s^*	sp^3		
$m_e^*(\Gamma)/m_o$	0.0626	0.0735	0.067[13]	0.067[19]

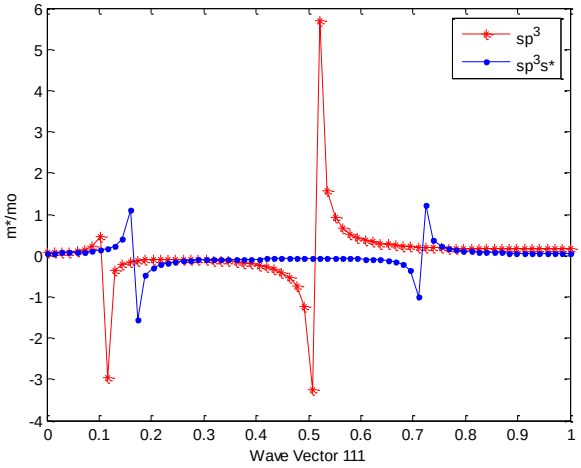


الشكل (7) الكتلة الفعالة m^* لحزمة التوصيل في الاتجاه [111] لبلورة GaAs نموذج sp^3s^* باستخدام طريقة الربط المحكم



الشكل (8) الكتلة الفعالة m^* لحزمة التوصيل في الاتجاه [111] لبلورة GaAs نموذج sp^3 باستخدام طريقة الربط المحكم

تم اجراء مقارنة الكتلة الفعالة m^* على طول اتجاه التماثل [111] في GaAs بواسطة طريقة الربط المحكم باستخدام نموذج sp^3 ونموذج sp^3s^* حيث نلاحظ وجود نقطتين للانقلاب لكل نموذج وكما موضح في الشكل (9). عند نقاط الانقلاب هذه تتغير قيمة الكتلة الفعالة كثيرا وتتحول من القيم الموجبة الى السالبة (او بالعكس) وسبب ذلك يعود الى شكل سطح الطاقة في فضاء متجه الموجة الذي يتغيير من التحدب الى التقعر (او من التقعر الى التحدب).



الشكل (8) مقارنة الكتلة الفعالة m^* في الاتجاه [111] لبلورة GaAs بين نموذج sp^3 ونموذج sp^3s^* باستخدام طريقة الربط المحكم

المناقشة والاستنتاجات

تم باستخدام طريقة الربط المحكم حساب تركيب حزمة الطاقة الالكترونية في شبه موصل مركب GaAs باستخدام نموذج sp^3 و sp^3s^* اذ تم مقارنة النتائج مع بحوث اخرى وقد تم استنتاج ما يلي:

هناك توافق في كلا النموذجين المستخدمين في دراسة تراكيب حزم التكافؤ والتوصيل بالرغم من اختلاف الاستراتيجية في النموذجين. تكون فجوة الحزمة 1.5500 eV و 1.6250 eV بأستخدام النموذجين sp^3s^* و sp^3 على التوالي. اظهرت حسابات فجوة الطاقة بين النقاط عالية التناظر Γ و X و L ان النموذج sp^3s^* اعطى نتائج ادق واكثر تطابقا مع النتائج المنشورة في فجوة الطاقة عند النقطة Γ والنقطة X واقل تطابقا عند النقطة L . كما بينت الحسابات ان كلا النموذجين يعطي فجوة طاقة مباشرة عند النقطة Γ اي عندما $k = 0$ وفجوات طاقة غير مباشرة عند $k \neq 0$ ، واظهر كلا النموذجين تطابقا واضحا في وصف حزمة التكافؤ. تكون الكتلة الفعالة عند حافة منطقة بريليون الاولى عند النقطة Γ والتي تمثل مركز المنطقة المختزلة ذات قيمة ثابتة تقريبا اذ كانت تساوي 0.0626 و 0.0735 في كلا النموذجين sp^3s^* و sp^3 على التوالي.

شكر و تقدير

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

المصادر

1. Galsin, J.S., Solid State Physics: An Introduction to Theory. Academic Press (2019).
2. Callaway, J., Quantum theory of the solid state. Academic Press (2013).
3. Balkanski, M., R.F. Wallis, and R.F. Wallis, Semiconductor physics and applications. Vol. 8: Oxford University Press (2000).

4. Martin, R.M., Electronic structure: basic theory and practical methods. Cambridge university press (2020).
5. Cardona, M. and Y.Y. Peter, Fundamentals of semiconductors. Springer (2005).
6. Voon, L.C.L.Y., Electronic and Optical Properties of Semiconductors: A Study Based on the Empirical Tight Binding Model. Universal-Publishers (1997).
7. Löwdin, P.O., J. Chem. Phys., **19**(11): p. 1396-1401 (1951).
8. Harrison, W.A., Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond. Courier Corporation (2012).
9. Cohen, M.L. and J.R. Chelikowsky, Electronic structure and optical properties of semiconductors. Vol. 75. Springer Science & Business Media (2012).
10. Paxton, A.T., J. NIC Series, **42**: p. 145-176 (2009).
11. Slater, J.C. and Koster G.F., Phys. Rev. **94**(6): p. 1498-1524 (1954).
12. CHADI, D., Phys. Stat. Sol., **68**: p. 405-419 (1975).
13. Klimeck, G., Bowen, R. C., Boykin, T. B. and Cwik, T. A., J. Superlattices Microstructures, **27**: p. 519-524 (2000).
14. Smith, D. and Mailhiot, C., Rev. Mod. Phys., **62**(1): p. 173-234 (1990).
15. Ünlü, H., Karim, M. R., Gürel, H. H. and Akinci, Ö., Advances in Low-Dimensional Semiconductor Structures, in Low Dimensional Semiconductor Structures., Springer. p. 1-17 (2013).
16. Harrison, W.A., Elementary electronic structure (revised edition). World Scientific Publishing Company (2004).
17. Vogl, P., Hjalmarson, H. P. and Dow, J. D., J. Phys. Chem. Sol., **44**(5): p. 365-378 (1983).
18. Dresselhaus, M., Dresselhaus, G., Cronin, S., Souza, F. A.G., Solid State Properties. Springer (2018).
19. Vurgaftman, I., Meyer, J.áR. and Ram-Mohan, L.áR., J. Applied. Phys., **89**(11): p. 5815-5875 (2001).
20. Gopir, G., Zulkifli, N. and Othman, A. P., Solid State Science and Technology **13**, 1 & 2, 234-243 (2005).
21. Kittel, C., Introduction to solid state physics, eight editions, library of congress cataloging. (2005).