

نموذج رياضي لحساب تأثير الضغط في الخواص الالكترونية لبلورة السيليكون

١ - المقدمة

نظراً لما يحتله السيليكون من أهمية في المجالات الصناعية والتقنية، فقد قام العديد من الباحثين بدراسة خواصه الفيزيائية في الحالة الاعتيادية وفي حالة تعرضه للاجهادات [1-15] وذلك لأمكان تعرض السيليكون المستعمل في الأجهزة الالكترونية الحساسة الى اجهادات عالية في تطبيقات دراسة أعماق البحار أو عند التعرض إلى موجات الصدمة أو في اختبارات تحمل الطائرات والسفن للصدمات. ونظراً لصعوبة دراسة خواص البلورة عند تسليط ضغوط عالية عليها إما من الناحية العملية أو من الناحية الاقتصادية، فقد جرت العديد من الدراسات النظرية وباستعمال طرائق مختلفة منها (الطريقة العنقودية وطريقة دالة الكثافة الإلكترونية) وحققنا الطريقة الاخيرة نتائج جيدة جداً لحساب الخواص الفيزيائية نظرياً. ولكن هذه الطريقة تحتاج إلى برامج متطورة نوعاً ما وتحتاج وقتاً طويلاً لإجراء الحسابات، لذا لجأنا الى طريقة أخرى وهي طريقة وحدة الخلية الكبيرة لنرى مدى امكانية تطبيقها ودقتها لحساب الخواص الفيزيائية، وذلك بعد ادخال التقريب (متوسط الأهمال الجزئي لتداخل المدارات الذرية (INDO)) بدلاً من التقريب (الأهمال الكلي لتداخل المدارات الذرية (CNDO)) وذلك لأنها اكثر دقة في الحسابات عند استعمالها لحساب خواص البلورات والجزيئات التي تكون قشرها الخارجية نصف ممثلة.

٢ - الأسس النظرية

عند صياغة معادلة شرودنكر للتركيب البلوري فإننا سنواجه مشكلة و هي العدد اللانهائي للذرات و الإلكترونات و بذلك تكون عملية حساب التكاملات الثنائية و حل المعادلات الآتية مسألة مستحيلة كون عدديهما غير محددين، لذلك لا بد من استعمال طرائق تقريبية لصياغة المعادلة. ومن هذه الطرائق هي الطريقة العنقودية (Cluster method) [16,17] حيث يتم إجراء تركيب نظري بلوري مشابه للبلورة قيد الدراسة و بعدد ذرات محدود و بعد تطبيق هذه الطريقة وجد نوعان من المشاكل، أولهما العدد الكبير للتكاملات الالكترونية الثنائية والمشكلة الأخرى هي وجود أوامر غير مرتبطة أو أوامر عالقة. وهناك طريقة أخرى هي طريقة دالة الكثافة الإلكترونية التي تستعمل بشكل واسع لدراسة الخواص الفيزيائية للبلورات [18-20]، حيث انه بحسب هذه الطريقة تعامل جميع الإلكترونات على انها تولد دالة كثافة الكترونية بدلاً من التعامل مع كل الكترون بمفرده كما في هذا البحث.

و للتخلص من هذه المشكلة تم اقتراح طريقة جديدة لصياغة المعادلة و هي طريقة وحدة الخلية الكبيرة (Large Unit Cell) (LUC) [21,22] ، إذ يتم اخذ تركيب بلوري معين متناظر إما أن يكون الخلية الابتدائية وإما الخلية البرافيزية أو مضاعفاتها ، و تعدّ الدالة الموجية الكلية ناتجة عن جمع خطي للمدارات الذرية لخلية وحدة واحدة فقط، و تتفاعل مع باقي الدوال الموجية للخلايا المحيطة بالخلية المحددة.

قبل أن نشق المعادلة التفاضلية لوصف حركة الإلكترون في البلورة باستعمال نظرية مجال التوافق الذاتي فإن هناك مجموعة خواص تمتلكها الدالة الكلية للنظام، وهذه الخواص هي كالاتي:

١- أن تكون الدالة ذات تناظر انتقالي أي تخضع لشرط بلوخ [٢٢]

$$\psi_{\alpha}(k_{\lambda}, r + R_{\mu}) = \exp(ik_{\lambda}, R_{\mu}) \psi_{\alpha}(k_{\lambda}, r + R_{\mu}) \quad (1)$$

حيث R_{μ} متجه التناظر ويعطى بالمعادلة $(R_{\mu} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3)$ حيث n_3, n_2, n_1 تمثل ثوابت صحيحة و a_1, a_2, a_3 تمثل متجهات التناظر الأساسية لخلية الوحدة الكبيرة، وهذا يضمن دورية الكثافة الالكترونية للبلورة .
٢- تمتلك الدالة دورية البلورة أي ان الدالة تعيد نفسها بعد كل دورة .

$$\psi_{\alpha}(k_{\lambda}, r + N) = \psi_{\alpha}(k_{\lambda}, r) \quad (2)$$

حيث N تمثل متجه لعدد N من الخلايا ، هذا الشرط يحدد قيم المتجه الموجي k المسموح بها و عددها N^3 حيث عددها N لكل اتجاه .
٣- أن تكون المدارات البلورية ناتجة من جمع خطي للمدارات الجزيئية .

$$\psi_{\alpha} = \sum_{\mu=1}^{Cells} \exp(ik_{\lambda}, R_{\mu}) X_{\mu}(k_{\lambda}, r - R_{\mu}) \quad (3)$$

وبسبب التناظر الانتقالي فإنه بتحديد المدار لأحدى البلورات ، يتم تحديد المدارات لكل البلورات الأخرى ، وإن المدار الجزيئي يتم كتابته على انه مجموع خطي للمدارات الذرية :

$$X_{\alpha}(k_{\lambda}, r - R_{\mu}) = \sum_P^{basis} c_{p\alpha}(k_{\lambda}) \phi_p(r - R_{\mu}) \quad (4)$$

و بذلك فإنّ المدار البلوري للألكترون الواحد يمكن أن يكتب بالصورة :

$$\psi_{\alpha}(k_{\lambda}, r) = \sum_{\mu} \sum_P^{cells basis} \exp(ik_{\lambda}, R_{\mu}) c_{p\alpha}(k_{\lambda}) \phi_p(r - R_{\mu}) \quad (5)$$

حيث أن ϕ_p المدار الذري ويتم اختياره من قبل الباحث . في هذا البحث تم اخذ مدارات سليتر ، ويمكن كتابة المؤثر الهاملتوني الكلي للبلورات بالصيغة:

$$(6) H = \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{a=1}^{na} \frac{Z_a e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{aa}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{ab}}$$

حيث n_a تمثل عدد الذرات ، Z_a, Z_b شحنات القلبيين الأيونيين R_{ab} المسافة بين الذرتين .

و بذلك فإنّ معادلات هارترى فوك للبلورة لقيم حقيقية للعدد الموجي k تكتب بالصورة :

$$\sum_P (F_{pq}(k_{\lambda}) - \epsilon_{\alpha}(k_{\lambda}) S_{pq}(k_{\lambda})) c_{p\alpha}(k_{\lambda}) = 0 \quad (7)$$

حيث $\epsilon_{\alpha}(k)$ طاقة المدار و

$$F_{pq}(k_{\lambda}) = \sum_{\mu} F_{op, \mu q} \exp(ik_{\lambda} \cdot R_{\mu}) \quad (8)$$

$$S_{pq}(k_{\lambda}) = \sum_{\mu} S_{op, \mu q} \exp(ik_{\lambda} \cdot R_{\mu}) \quad (9)$$

حيث إنّ العنصر (ϕ_q, ϕ_p) في أي مصفوفة يمثل تفاعل المدارين ϕ_p و ϕ_q عندما يكون ϕ_p على البلورة

$\mu=0$ و ϕ_q يتخذ مواقع متماثلة في جميع البلورات المحيطة الأخرى و بضمنها البلورة $\mu=0$ ، حيث إنّ

المصفوفتين أعلاه تكتب كالآتي :

$$F_{op, \mu q} = H_{Op, \mu q} + G_{op, \mu q} \quad (10)$$

حيث

$$H_{op,\mu q} = \langle \phi_p^o(1) | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{\alpha} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1\alpha}} | \phi_p^{\mu}(1) \rangle \quad (11)$$

$$G_{OP,\mu q} = \sum_{\nu,\lambda}^{allcells} \sum_{r,s}^{allbasis} P_{rs}^{\nu\lambda} [(\phi_p^0 \phi_q^{\mu} / \phi_r^{\nu} \phi_s^{\lambda}) - \frac{1}{2} (\phi_p^0 \phi_r^{\nu} / \phi_s^{\lambda} \phi_q^{\mu})] \quad (12)$$

حيث

$$\phi_q^{\mu} = \phi_a(r - R_{\mu}) \quad (13)$$

$$P_{rs}^{\nu\lambda} = 2 \sum P_{rs}(k') \exp(ik \cdot (R_{\lambda} - R_{\nu})) \quad (14)$$

و

$$P_{rs}(K') = 2 \sum c_{r\alpha}^*(k') c_{s\alpha}(k') \quad (15)$$

و

$$S_{op,\mu q} = \langle \phi_p(r - R_0) | \phi_q(r - R_{\mu}) \rangle \quad (16)$$

و يوضع k=0 و إجراء تقريبات (INDO) الآتية :

$$S_{op,\mu q} = \delta_{O\mu} \delta_{Pq} \quad (17)$$

و التكامل

$$(\phi_p^o \phi_q^{\mu} / \phi_r^{\nu} \phi_s^{\lambda}) = \delta_{o\mu} \delta_{pq} \delta_{\nu\lambda} \delta_{rs} \gamma_{AB}^{ov} \quad (18)$$

حيث γ_{AB} تعطى بالمعادلة الآتية:

$$\gamma_{AB} = \int \phi_u^2(r_1) \phi_v^2(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (19)$$

ماعدات التكاملات التي تكون فيها (p,q) على نفس الذرة :

$$(\phi_p^o \phi_q^o / \phi_p^o \phi_q^o) = SF \quad (20)$$

حيث SF احد تكاملات سليتر G^1, F^2, F^0 . وبذلك نحصل على معادلات هاريتري - فوك الآتية :

$$F_{pp}(o) = U_{op,op} - \sum_{B \neq A} \sum Z_B \gamma_{AB}^{ov} + \sum_{\nu} \beta_A^o (S_{op,\nu q} - \delta_{ov}) + \sum_r \sum_{\nu} p_{rr}(o) \gamma_{AB}^{ov} \\ - \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq o} P_{pp}(o) \gamma_{AB}^{ov} - \frac{1}{2} \sum_r \sum_{on A} P_{rr}(o) (\phi_p^o \phi_r^o / \phi_p^o \phi_r^o) \quad (21)$$

$$F_{Pq}(0) = \sum_r \beta_{AB}^o S_{op,\nu q} - \frac{1}{2} P_{pq}(o) \sum \gamma_{AB}^{ov} \quad (22)$$

حيث ϕ_p و ϕ_q على ذرتين مختلفتين :

$$F_{pq}(0) = \sum_{v \neq 0} \beta_A^o S_{op,vq} - \frac{1}{2} P_{pq}(o) \sum_{v \neq 0} \gamma_{AB}^{OV} + \frac{1}{2} P_{pq}(o) [3(\phi_p^o \phi_q^o / \phi_p^o \phi_q^o) - (\phi_p^o \phi_p^o / \phi_q^o \phi_q^o)] \quad (23)$$

ويعد إدخال تصحيحات مادلونك نحصل على

$$F_{pp}(o) = U_{op,op} - \sum_{B \neq A} \sum Z_B \gamma_{AB}^{OV} + \sum_v \beta_A^o (S_{op,vq} - \delta_{ov}) + \sum_r \sum_v P_{rr}(o) f(x) \gamma_{AB}^{OV} - \frac{1}{2} \sum_{v \neq o} P_{pp}(o) \gamma_{AB}^{OV} - \frac{1}{2} \sum_{r \neq A} P_{rr}(o) (\phi_p^o \phi_r^o / \phi_p^o \phi_r^o) \quad (24)$$

$$F_{pq}(0) = \sum_r \beta_{AB}^o S_{op,vq} - \frac{1}{2} P_{pq}(o) \sum f(x) \gamma_{AB}^{OV} \quad (25)$$

حيث ϕ_p و ϕ_q على ذرتين مختلفتين :

$$F_{pq}(0) = \sum_{v \neq 0} \beta_A^o S_{op,vq} - \frac{1}{2} P_{pq}(o) \sum_{v \neq 0} f(x) \gamma_{AB}^{OV} + \frac{1}{2} P_{pq}(o) [3(\phi_p^o \phi_q^o / \phi_p^o \phi_q^o) - (\phi_p^o \phi_p^o / \phi_q^o \phi_q^o)] \quad (26)$$

حيث ϕ_p و ϕ_q على نفس الذرة. و

$$(27) \quad f(x) =$$

$$x = \frac{\pi R_{0AB}}{a} \quad (28)$$

حيث a ثابت الشبكة

$$P_{pq} = 2 \sum_i c_{pi} c_{qi} \quad (29)$$

وإن المعادلات المذكورة أنفاً هي التي تمت برمجتها لغرض استعمالها في هذا البحث.

٣- طريقة الحسابات

إنّ خلية الوحدة قد تكون مضاعفات صحيحة للخلية الابتدائية المختارة ،و بذلك تضمن وجود عدد اكبر من نقاط التناظر ، و تكون الحسابات أكثر دقة عندما تكون خلية الوحدة اكبر بحسب طريقة هاتري- فوك .إلاّ

أنّ مسألة أخرى ستظهر وهي كثرة الحسابات مما يؤدي إلى وجود أخطاء دورية في الأرقام التي تحسب بالحاسبة الالكترونية، لذلك فضلنا استعمال الخلية بثمان ذرات.

إنّ الاختلاف الأساس بين الطرائق شبه التجريبية و الطرائق الأولية (ab initio methods) هو تعويض بعض القيم التجريبية في الصياغة النظرية للمعادلة وإنّ فشل النموذج أو نجاحه يعتمد بشكل كبير على طريقة اختيار هذه الثوابت عند وضعها في النموذج النظري [١].

$$\text{أ-طاقات المدار } \frac{1}{2}(I_s + A_s) \text{ والمدار } \frac{1}{2}(I_p + A_p)$$

تختلف قيم هذه الثوابت في الحالة البلورية عن قيمها في الحالة الذرية فعند استعمال القيم الذرية لهذه الثوابت نلاحظ أنّ فجوة الطاقة تكون ضعف قيمتها و حزمة التكافؤ تلت قيمتها [٢١] . و من النقاط المهمة انه كلما زاد العدد الذري للعنصر اقتربت القيمتان البلورية والذرية و صار الفرق بين القيم اقل ، حيث انه $(1/2(I_s+A_s))$ للمدارات الذرية تكون اكثر سالبيه من قيمتها في المدارات البلورية و العكس صحيح بالنسبة للقيمة $(1/2(I_p+A_p))$ و يرجع السبب في ذلك إلى حالة التهجين للتركيب الماسي إذ إنّ حالة التهجين فيه هي SP^3 مما يعني أنّ المدار s يكون نصف مشبع و هذا يجعل طاقة تأين الإلكترون اقل إذ إنّ القشرة المفتوحة تكون دائماً ذات طاقة تأين أقل من القشرة المغلقة زيادةً على أنّ الإلكترونات في حالة توزيع بلوري، إذ إنّ جزء من هذه الإلكترونات يكون بين الذرتين و هذا التوزيع يحدد قيم الفرق بين $(1/2(I_s+A_s))$ و $(1/2(I_p+A_p))$ التي تكون دائماً اقل في الحالة البلورية عنها في الحالة الذرية .

ب- طاقة الترابط β

تم عدّ طاقة الترابط β ثابتة و لا تتغير بتغير الضغط و عموماً تكون قيمة β في الحالة البلورية اقل من قيمتها للحالة الجزيئية و يرجع السبب في ذلك إلى أنّ الحالة البلورية يكون عدد الأواصر فيها اكثر زيادةً على تعدد الاتجاهات لتوزيع الإلكترون على حين يكون في الحالة الجزيئية كل من التوزيع وعدد الأواصر محدداً . و كانت القيمة المستعملة في هذا البحث قريبة من تلك التي استعملت في طريقة (CNDO) المصدر [١] .

ج- الأس المداري γ

يحدد الأس المداري مقدار التوزيع الشحني في المدارات الذرية والجزيئية والصلبة، وتحدد قيمة الأس المداري للحالة الذرية من خلال قواعد سليتر [٢٣] كما اوضحنا سابقاً ، إن قيمة الأس المداري في الحالة الصلبة من المتوقع أن يكون اقل من الحالة الذرية بسبب زيادة الحجب الإلكتروني ، إن قيم γ تدخل في حساب جميع التكاملات لذلك فان اختيارها يجب أن يكون بدقة وبحذر .

الجدول (٢-٤) يوضح قيم الثوابت التجريبية $(1/2(I_s+A_s))$ و $(1/2(I_p+A_p))$ و β و γ لطريقة (CNDO) وطريقة (INDO) وكذلك القيم المختارة بهذا البحث .

جدول ١ : الثوابت التجريبية المستعملة في هذا البحث قياساً بقيم مستعملة في بحوث أخرى

الثابت	INDO[٢٤]	CNDO[٣]	هذا البحث
$1/2(Is+As)$	٧.٢٥ الكترون فولت	٦.٣ الكترون فولت	٧.٢٥ الكترون فولت
$1/2(Ip+Ap)$	٤.٩٥ الكترون فولت	٤.٥ الكترون فولت	٥.٠٠ الكترون فولت
β	-٥.٤٥ الكترون فولت	-٦.٤ الكترون فولت	-١٦.٢ لكترون فولت
ζ	١.٦٣٥ بالوحدات الذرية	١.٥٤ بالوحدات الذرية	١.٥٩ بالوحدات الذرية

وقد تمت كتابة برمجيات خاصة لهذا البحث بلغة فورتران ٩٠ تتضمن اجراء الخطوات الآتية:

- ١- إدخال المواقع الشبكية للذرات و قيم الثوابت الخاصة لكل ذرة .
 - ٢- حساب مصفوفة هاملتون (H) و مصفوفة التداخل و التكاملات الإلكترونية و خزنها .
 - ٣- حساب مصفوفة فوك - هاملتون من التخمين الأولى للدالة الموجية .
 - ٤- جعل المصفوفة في الخطوة -٤- قطرية و استعمال مصفوفة فوك القطرية لحساب مصفوفة الكثافة .
 - ٥- استعمال مصفوفة الكثافة لحساب الطاقة الإلكترونية الكلية .
 - ٦- استعمال المتجهات الذاتية لحساب مصفوفة فوك .
 - ٧- تعاد الخطوتان (٤،٥) و توازن القيم الجديدة مع قيم الخطوة رقم -٧- .
 - ٨- إذا كان الفرق بين الطاقة الإلكترونية في الخطوتين (٦،٧) اكبر من ثابت المقارنة تعاد الخطوات ٤،٥،٦،
أما إذا كان اقل فتسجل قيمة الطاقة النهائية و طول الشبكية و تخزن النتائج .
- إذ يتم تكرار الخطوات أعلاه لقيم مختلفة لطول ثابت الشبكية و متى ما حصلنا على اقل طاقة مقابل ثابت الشبكية كان ذلك طول ثابت الشبكة لنقطة الاستقرار ، و بعد تحديد ثابت الشبكية للاستقرار يحسب الضغط بدلالة ثابت الشبكية و تحسب الخصائص الفيزيائية للبلورة من خلال البرنامج السابق بأضافة الخطوة الاتية :
- ٩- إذا كان الفرق بقيم الطاقة الإلكترونية في الخطوة ٩ اقل من ثابت المقارنة (10^{-8} الكترون فولت) يتم حساب تصحيحات الترابط للحزم البلورية والخصائص الفيزيائية للبلورة.

٤- النتائج

٤-١ طاقة الترابط

تعرف طاقة الترابط الكلية للبلورة على أنها الطاقة اللازمة لتحويل البلورة إلى ذرات حرة أو الطاقة الناتجة عند تكوين البلورة من الذرات الحرة، وقد تم حساب الطاقة الكلية للبلورة بوساطة مصفوفة فوك و بطرح قيمة الطاقة الكلية للذرات الحرة نحصل على طاقة الترابط الكلية أي :

$$E_{coht} = E_{tot} - NE_{atom} \quad (30)$$

حيث E_{Coht} طاقة الترابط الكلية للخلية الواحدة ، و E_{tot} الطاقة الكلية للبلورة للخلية الواحدة ، N عدد الذرات في الخلية الواحدة E_{atom} طاقة الذرة الواحدة .

أما حساب طاقة الترابط لكل ذرة في البلورة فيتم من خلال قسمة طاقة الترابط الكلي على عدد الذرات في البلورة التي يكون عددها هنا ٨ ذرات حسب المعادلة :

$$E_{coh} = \frac{E_{coht}}{8} \quad (31)$$

أما حساب الطاقة للذرة الواحدة فقد تم بطريقة (INDO) حسب العلاقة :

$$E_{alon}(S^m, P^n) = \frac{m}{2}(I_s + A_s) + \frac{n}{2}(I_p + A_p) + (Z - \frac{1}{2})F^0 + \frac{1}{2}(m+n)(m+n-1)F^0 + \frac{1}{6}mnG^1 + \frac{1}{25}n(n-1)F^2 \quad (32)$$

حيث m عدد الإلكترونات في المدار s و n عدد الإلكترونات في المدار p و F^0 و G^1 و F^2 هي قيم تكاملات سليتر .

إذ تم عدّ ($1/2(I_p+A_s), 1/2(I_s+A_s)$) ثوابتاً ويعمل الضغط على تغير قيم F^0, G^1, F^2 و الجدول (٣-١) يوضح طاقات الترابط مقابل كل قيمة ضغط ، والنتائج مقارنة مع القيم المستخرجة من معادلة (Murnaghan) التجريبية.

٤-٢ حزم الطاقة

يمكن تحديد حزم الطاقة من خلال تحديد قيم الطاقة لنقاط التناظر و إنّ قيمة الطاقة لنقاط التناظر تحدد بجعل مصفوفة فوك قطرية و إنّ كل عنصر في القطر سوف يمثل طاقة مستوى طاقة او نقطة تناظر إذ يتم تحديد نوع التناظر من خلال ثوابت الدالة C_{ui} و عند معرفة نوع النقاط و طاقات نقاط التناظر تحسب فجوة الطاقة و عرض حزمة التكافؤ و كذلك عرض حزمة التوصيل، والجدول يوضح قيم حزم الطاقة لضغوط مختلفة.

٤-٣ حالة التهجين

يتم حساب التهجين للمدار s من خلال حساب قيم معاملات المدار c_{uv} من مصفوفة الكثافة و إنّ قيم التهجين للمدار p تحسب من معرفة عدد الإلكترونات في الذرة وهو ٤ يطرح منه تهجين المدار s وبذلك تحدد قيمة تهجين المدار p ، و الجدول ٢ يوضح قيم التهجين عند ضغوط مختلفة .

الجدول ٢ : حالة التهجين عند ضغوط مختلفة.

الضغط (كيلو جو)	حالة التهجين (قبل تصحيحات الترابط)	حالة التهجين (بعد تصحيحات الترابط)
٠	$s^{1.1547} p^{2.8453}$	$s^{1.1566} p^{2.8434}$
١٠	$s^{1.1514} p^{2.8495}$	$s^{1.1552} p^{2.8448}$
٢٠	$s^{1.1480} p^{2.8520}$	$s^{1.1526} p^{2.8474}$
٣٠	$s^{1.1449} p^{2.8551}$	$s^{1.1479} p^{2.8521}$
٤٠	$s^{1.1417} p^{2.8583}$	$s^{1.1434} p^{2.8566}$
٥٠	$s^{1.1384} p^{2.8616}$	$s^{1.1418} p^{2.8582}$
٦٠	$s^{1.1352} p^{2.8648}$	$s^{1.1398} p^{2.8602}$
٧٠	$s^{1.1320} p^{2.8680}$	$s^{1.1360} p^{2.8640}$
٨٠	$s^{1.1288} p^{2.8712}$	$s^{1.1322} p^{2.8678}$
٩٠	$s^{1.1255} p^{2.8745}$	$s^{1.1308} p^{2.8692}$
١٠٠	$s^{1.1223} p^{2.8777}$	$s^{1.1273} p^{2.8727}$
١١٠	$s^{1.1191} p^{2.8809}$	$s^{1.1237} p^{2.8763}$
١٢٠	$s^{1.1159} p^{2.8841}$	$s^{1.1191} p^{2.8819}$
١٣٠	$s^{1.1127} p^{2.8873}$	$s^{1.1169} p^{2.8831}$
١٤٠	$s^{1.0195} p^{2.9805}$	$s^{1.1144} p^{2.8856}$

٤-٤ عامل تشكيا الأشعة السينية

يتم حساب عامل تشكيل الأشعة السينية من المعادلة الآتية :

$$s = \sum_{i=1}^N \int f(r_i) e^{-iG \cdot r_j} \quad (33)$$

حيث N عدد النقاط في الشبكة البلورية، (r_j) المواقع الشبكية للذرات، G متجه الشبكة المقلوبة، و f عامل التشييت الذري و يحسب من المعادلة الآتية :

$$f(r) = \int n(r-r_j) e^{iG(r-r_j)} \quad (34)$$

حيث $n(r-r_j)$ دالة التركيز الإلكتروني للبلورة و تحسب من العلاقة :

$$n(r-r_j) = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \psi_{\mu} \psi_{\nu} \quad (35)$$

حيث يتم أيضاً إضافة شحنات القلوب الايونية .و الجداول (٣-٤) — (٣-٦) توضح قيم عامل تركيب الأشعة السينية مقابل معاملات ميلر لمستويات الانعكاس عند ضغوط مختلفة .

٥- المناقشة

٥-١ طاقة الترابط

يوجد نوعان من القوى المؤثرة في البلورة ، قوى تحاول تجزئة البلورة إلى ذرات و قوى تحاول جعل البلورة أكثر تماسكاً. ويحصل استقرار في البلورة متى ما كان مجموع النوعين من القوى مساوياً للصفر ، وكلما كانت القوى المحاولة لربط البلورة أقوى كانت طاقة الترابط أقوى. وقد تم عدّ قيم $\frac{1}{2}(I_s + A_s)$ و $\frac{1}{2}(I_p + A_p)$ ثابتة وإنّ زيادة قيم هذه الثوابت تجعل طاقة ترابط البلورة اكبر (أي زيادة مقدار سلبيتها) زيادةً على ذلك فإن طاقات التكاملات التبادلية التي يتم حسابها بطريقة (INDO) تعمل أيضاً على جعل طاقة الترابط البلوري اكبر إذ إنّ قيم هذه التكاملات أُهملت في طريقة (CNDO) ، أمّا في هذه الطريقة فإنها تؤثر بشكل ملحوظ على قيم هذه التكاملات التي تحسب على مركز واحد وهي لا تحسب على مركزين أو أكثر. و من القوى الأخرى التي تزيد طاقة الترابط هي قوى فاندرفالز بين القلوب الأيونية اذا تذكرنا انه في هذه الطريقة شبه التجريبية اعتبرنا أنّ الإلكترونات الداخلية تشكل مع النواة قلب أيوني و هذا يؤدي الى توليد ثنائي قطب كهربائي يعمل على زيادة الترابط بين القلوب الأيونية و إنّ هذه القيم لذرة السليكون (إذا افترضنا أنّ القلب الأيوني نفس تركيب ذرة الاركون) هي بحدود ٠.٠٢ إلكترون فولت زيادةً على تصحيحات الترابط التي تحسب للبلورة إذ إنّ هذه الحسابات تزيد طاقة الترابط المحتملة إذ تم استعمال طريقة (تفاعلات الشكل) (CI) لحساب تصحيحات الترابط و أدى ذلك إلى زيادة طاقة الترابط .

أمّا القوى التي تحاول تجزئة البلورة فهي : قوى التناثر بين القلوب الأيونية التي تم حسابها هنا لحد الذرة المجاورة الرابعة أي اهمال طاقات التناثر الناتجة من ذرات بعيدة و التي يكون تأثيرها قليلاً ، زيادةً على التناثر الإلكتروني الذي يحصل بين الإلكترونات.

هذا عندما تكون البلورة في الحالة الاعتيادية أمّا عندما تكون البلورة معرضة إلى ضغط فهذا يبرز مجموعة من الاشكالات لم تؤخذ بنظر الاعتبار في هذا البحث و هي :

١- عدم تغيير قيم الثوابت $(\frac{1}{2}(I_s + A_s) , \frac{1}{2}(I_p + A_p) , \beta , \gamma)$ إذ إنّ من المتوقع عند زيادة الضغط حصول زيادة في طاقة $\frac{1}{2}(I_s + A_s)$ و انخفاض في باقي القيم نتيجة للتناثر بين الإلكترونات الداخلية من جهة والقلوب الأيونية من جهة أخرى على الرغم من زيادة التجاذب المتوقع بين الإلكترونات و القلوب الأيونية .

٢- عند اقتراب القلوب الأيونية فإننا نتوقع حصول تداخل في القلوب الأيونية و بذلك تتداخل المدارات الداخلية للقلوب الأيونية وتؤدي الى زيادة في طاقة الترابط التي تكون على أية حال اصغر من الطاقة التناثرية بين الذرات في البلورة بصورة عامة .

٣- اهمال حصول انتقال الكتروني الى مستويات اعلى فمثلاً انتقالاً الكترون في المستوى 3p إلى مستويات أخرى مثل 3d على الرغم من أنّ حسابات التهجين تبدي انتقال من المستوى 3s الى المستوى 3p وهو اقل احتمالاً لأنّ فرق الطاقة بين 3s و 3p أعلى من فرق الطاقة بين 3p و 3d .

لذلك فإن قيم الضغط العالية تسبب حصول أخطاء باستعمال هذا النموذج و إنّ من الأفضل استعمال الطرائق الأولية لحساب تأثير الضغط .

٥-٢ حزم الطاقة

تحصل فجوة الطاقة عندما يفقد اضعف الكترون ارتباطه متخذاً دالة جديدة في حركته و تكون طاقة الإلكترون موجبة و هناك نوعان من فجوات الطاقة هي فجوة الطاقة المباشرة وفجوة الطاقة غير المباشرة إذ تم في هذا البحث حساب فجوة الطاقة المباشرة ، و إنّ قيم فجوة الطاقة المحسوبة بطريقة (INDO) تعطي نتائج أقرب للقيمة العملية من باقي الطرائق التقريبية الأخرى التي تستعمل نموذج هارترلي-فوك. إنّ سبب كون النتائج النظرية لقيم فجوة الطاقة تكون اكبر من قيم فجوة الطاقة العملية يعود إلى ما يأتي:

أ- عدّ قيم β و γ لكل من المدارين s و p بنفس القيم إذ إنّ فيها فجوة الطاقة ، تتناسب مع $\beta S_{\mu\nu}$ حيث $S_{\mu\nu}$ مصفوفة التداخل التي تتناسب بدورها مع γ ، إنّ الاختلاف بين قيم γ للمدارين s و p هو بحدود ١٢ % [٢٥].

ب- إهمال تأثير القلوب الايونية على التوزيع الإلكتروني في الحالة البلورية اضافة الى زيادة هذا التأثير أيضاً عند زيادة الضغط المسلط على البلورة .

ت- عدم اتخاذ مستويات أخرى مثل 3d ، 4s أي اعتماد مدارات محددة فقط بالمدارات التكافؤية إذ إنّ فجوة الطاقة ستكون اقل عند استعمال مدارات اخرى و قد أجرى ذلك على بلورة الكربون ووجد انخفاض في فجوة الطاقة النظرية [٢٦].

والجدول ٣ يوضح قيم فجوة الطاقة العملية مقارنة بفجوة الطاقة المحسوبة نظرياً في هذا البحث.

إنّ قيم عرض حزم الطاقة كما هي موضحة في الجدول ٣ تكون في الظروف الاعتيادية قريبة من النتائج العملية، أمّا عند زيادة الضغط فنلاحظ أنّ عرض كل من حزمة التكافؤ و فجوة الطاقة يزداد بينما ينخفض عرض حزمة التوصيل ،ويمكن إيضاح ذلك كما يأتي :

عند زيادة الضغط تتقارب الإلكترونات من القلوب الايونية، وهذا يسبب زيادة في قوة التجاذب بين القلوب الايونية والإلكترونات بحسب قانون كولوم (على الرغم من ان القلوب الايونية يزداد التناثر فيما بينها) وان المستوي الاوطأ لحزمة التكافؤ يكون أكثر تأثراً من المستوي الأعلى لحزمة التكافؤ، وبذلك نجد ان طاقة المستوي الاوطأ تنخفض بمقدار اكبر من طاقة المستوي الأعلى، وهذا هو سبب العرض في حزمة التكافؤ.

وعلى الرغم من أنّ نفس الأسلوب في المناقشة يمكن تطبيقه على حزمة التوصيل، إلّا أنّ هناك نقصان في عرض حزمة التوصيل، أي أنّ المستوي الأعلى لحزمة التوصيل تنخفض طاقته أكثر من المستوي الاوطأ لهذه الحزمة، ويرجع السبب في ذلك إلى حصول تناثر بين إلكترونات التكافؤ وإلكترونات التوصيل مما يؤدي إلى رفع طاقة المستوي الاوطأ لحزمة التوصيل.

الجدول ٣ : قيم حزم الطاقة العملية عند ضغط صفر جو ودرجة حرارة صفر كلفن

الخاصية	هذا البحث	المصدر [١]	العملي [٢]
فجوة الطاقة (eV)	٤.٣٤٢٢	٧.٠٠	٣.٤٤
حزمة التكافؤ (eV)	١٣.٤١٥٦	١٣,٢	١٢.٤
حزمة التوصيل (eV)	٣.٣٧٢٢	-----	-----

٣-٥ حالة التهجين

يلاحظ من النتائج التي تم الحصول عليها من هذا البحث أنّ التهجين للمدار s ينقص والتهجين للمدار p يزداد بزيادة الضغط المسلط، وهذا متوقع إذ ينتج بسبب التناثر بين الإلكترونات إلا أنّ المشكلة كما ذكرنا سابقاً هي احتمالية الانتقال إلى مستويات أعلى مثل 3d و 4s و هذا الانتقال ذو احتمالية عالية و لم يؤخذ بنظر الاعتبار

و إنّ حالة التهجين تعد مقياساً لموصلية المادة و إنّ المادة تكون أكثر توصيلاً عندما تكون اقرب لحالة التهجين s^2p^2 في حالة عناصر الزمرة IV إذ يلاحظ من الجدول الدوري أنه بزيادة العدد الذري للزمرة تزداد قابلية المادة للتوصيل و تكون حالة التهجين اقرب لهذا التوزيع كلما زاد العدد الذري [٢٤]، و من النتائج التي تم الحصول عليها في هذا البحث هو انخفاض حالة التهجين للمدار s وزيادة في حالة التهجين للمدار p مما يعني زيادة في قيمة فجوة الطاقة و انخفاض في قابلية التوصيل مما يعني أنّ السليكون يتحول إلى مادة أكثر عزلاً بزيادة الضغط المسلط عليه.

٤-٥ عامل تشكيل الأشعة السينية

تبين النتائج في الجدول (٣-٤) أن القيم المحسوبة نظرياً تكون قريبة جداً من القيمة العملية [٢٧] وهذا يؤكد جودة طريقة هاتري-فوك لحساب عامل تشكيل الأشعة السينية. و من الناحية العملية تحسب قيم هذا العامل، و منه تحدد شكل حزمة التكافؤ و هنا بالعكس من تحديد حزمة التكافؤ نظرياً نحسب عامل تشكيل الأشعة السينية، مما يؤكد على أنّ حساب حزمة التكافؤ يكون ذا دقة جيدة، ويلاحظ أيضاً من بقية الجداول (٣-٥) و (٣-٦) أن الضغط لا يؤثر كثيراً على قيم حساب عامل التشكيل، ويرجع السبب إلى إهمال تأثير الضغط على القلوب الايونية واختصار تأثيره فقط على حزمة التكافؤ التي قد تسبب أخطاء طفيفة بسبب قلة تأثير الضغوط على القلب الأيوني.

٦- الاستنتاجات

- ١- بزيادة الضغط يزداد تأثير التكاملات المهملة- مما يحتم وجوب تقييد قيمة الضغط المراد حساب الخواص عنده. إذ يظهر ذلك واضحاً عندما يكون الضغط أكثر من ٣٠ كيلو جو.

- ٢- بزيادة الضغط ولحد ١٠ كيلو جو مثلاً فإن جميع قيم الخواص المحسوبة لا تتغير لحد المرتبة الثالثة بعد الفارزة مما يعني ثبوت تلك الخاصية قياساً بالناحية العملية.
- ٣- ظهور مقدار طاقة الترابط بقيمة قريبة من القيمة العملية عند إضافة تصحيحات الترابط يدل على جودة النموذج المستعمل لاستخراج القيم، وتتنبأ الطريقة أيضاً بنقصان قيمة طاقة الترابط مع زيادة الضغط وهذا يتناسب مع النتائج العملية.
- ٤- يمكن التنبؤ بحصول تغير طوري عند قيمة معينة للضغط بصورة غير مباشرة إلا أنه لا يمكن تحديد الشكل الطوري الجديد بصورة صحيحة .
- ٥- وجود تركيز للإلكترونات في المناطق القريبة من النويات يؤكد أن طريقة الجمع الخطي للمدارات ذات كفاءة جيدة، ومما يدعم هذا هو كون القيم المستخرجة لعامل الأشعة السينية هي قريبة من النتائج العملية لذلك فإن تركيز الإلكترونات أو دالة التوزيع الإلكتروني قريبة من الدالة الحقيقية ، لذلك فإن طريقة الجمع الخطي تعد طريقة جيدة وكفوءة لإجراء الحسابات، واستعمال طرائق التقريب لا تؤثر كثيراً على النتائج النهائية .
- ٦- يميل السليكون لان يكون أكثر عزلاً عند زيادة قيمة الضغط عليه ويظهر هذا من زيادة قيمة فجوة الطاقة حيث إن التوصيلية تتناقص أسياً مع زيادة فجوة الطاقة.

شكر وتقدير

أنجز هذا البحث بتعزير من قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة بابل.

المصادر

- 1- J.Crain,S.J.Clark,G,J.Ackland,M.C.Payne,V.Milman ,P.D.Hatton andB.J.Reid, J. Phys.Rev. B,V49,5329,(1979).
- 2- A.Harker and F.Larkins ,J. Phys.Rev. B,V12,2497,(1979).
- 3- M. Yin and M. L.Cohen ,J.Phys.Rev. B,V 26, 5668,(1982).
- 4- P.E.Van Camp, V.E.Van Dover and J.T.Dever. J.Phys.Rev. B ,V38, 675,(1988).
- 5- Noraki Hamada ,Miaogy Hwang and A.J.Freeman ,J. Phys.Rev.B V41,3620,(1979).
- 6- Vincenzo Fiorentini, Phys.Rev. B,V46,2086 (1992).
- 7- P.E.Van Camp, V.E.Van Doren and J.T.Devreese. Phys. Rev. B 34, 1314 (1986).
- 8- M. I. McMahon and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B 47, 8337 (1993).
- 9- M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, and K. Takemura, Phys. Rev. Lett. 82, 1197 (1999).
- 10- Xuejun Zhu, S. Fahy, and Steven G. Louie, Phys. Rev. B 39, 7840 (1989).
- 11- Murat Durandurdu and D. A. Drabold, Phys. Rev. B 67, 212101 (2003).
- 12- C. Raffy, J. Furthmaller , and F. Bechstedt, Phys. Rev. B 66, 075201 (2002).
- 13- Scott A. Centoni, Babak Sadigh, George H. Gilmer, Thomas J. Lenosky, TomAjs DAaz de la Rubia, and Charles B. Musgrave, Phys. Rev. B 72, 195206 (2005).
- 14- Tetsuya Morishita, Phys. Rev. Lett. 93, 055503 (2004).
- 15- Dominik Daisenberger, Mark Wilson, Paul F. McMillan, Raul Quesada Cabrera, Martin C. Wilding, and Denis Machon, Phys. Rev. B 75, 224118 (2007).
- 16 - F. Larkins , J . Phys.C, Solid State Physics , V4 , 3065 ,(1971).

- 17- A . Maiah Wood , J .Phys .C, Solid State Physics, V II , 2703 , (1978).
- 18-Y.Mori,T.Ikai, R.Teranishi and K.Takarub, J.Phys.Stat.Sol (b),V 235 , 302,(2003).
- 19- A.Benzair and H.Aourag, J.Phys.Stat.Sol (b), V 231 , 411,(2002)
- 20- T.Bredow, R.A.Evarestov and K.Jug, J.Phys.Stat.Sol (b),V222 , 495,(2000).
- 21- R . Evarestov. and V. Lovchikov, J.Phys.State.Sol (b), V 79 , 743 (1977).
- 22- A.Harker and F.Larkins ,J. Phys.Rev B.,V12,2491,(1979).
- 23- John A. Pople and David L. Beveridg ,”Approximate Molecular Orbital Theory,Mc.Grow.Hill,(1970).
- 24- Muder Ahmed ,”Self Consistent Field CalculationS of Covalent Semiconductors,Ph.D thesis ,Baghdad University (1997).
- 25- E.Clementi and C.Roetti, Atomic and Nuclear Data Tables ,V(14), (1974).
- 26- G. Painter,D.Ellis and A.Lubnsky,J .Phys.Rev B ,V4, 3610 ,(1971).
- 27- D. Stukel and R. Euwema, Phys. Rev. B **1**, 1635 (1970).