

بررسی تغییر شکل تک‌محوره در تهی‌جای الماس توسط مدل هابارد

محسن بابامرادی^{۱*}، محمد منفرد^۲، محمدعلی وساقی^۳

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

^۲دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۳قطب علمی سیستم‌های پیچیده و ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

در این مقاله به کمک مدل هابارد تعمیم یافته تنش محوری در راستای [۰۰۱] در شبکه تهی‌جای الماس مورد مطالعه قرار گرفته است. این تنش منجر به تغییر مکان اتم‌های کرین اطراف تهی‌جا شده و تقارن را به D_{2d} کاهش می‌دهد. نتایج به دست آمده از این مدل و به کمک خوشه $C_{70}H_{70}$ در نرم‌افزار گاوسین نشان می‌دهد که ترازهای انرژی T (با تبهگنی فضایی سه‌گانه) به ترازهای انرژی E (با تبهگنی فضایی دوگانه) و A (بدون تبهگنی فضایی) تبدیل می‌شوند. همچنین مشاهده شده است که خط جذبی GRI در تهی‌جای خنثی (V^0) در اثر جابه‌جایی اتم‌های اطراف تهی‌جا در شبکه الماس، تغییر قابل توجهی می‌کند و در خط جذبی ND1 در تهی‌جای منفی (V^-)، تغییر اندکی مشاهده می‌شود که با داده‌های تجربی در توافق است. با توجه به کارهای گسترده‌ای که در این زمینه انجام می‌شود نتایج به دست آمده می‌تواند در تفسیر داده‌های تجربی راه‌گشا باشد.

کلیدواژگان: تهی‌جای الماس، هامیلتونی هابارد تعمیم یافته، تغییر شکل تک‌محوری

مقدمه

ساده‌ترین و بنیادی‌ترین نقص شبکه‌ای الماس است. مراکز رنگی در الماس به این ناراستی مربوط است و کارهای تجربی بسیاری بر روی این دسته از مواد انجام شده است [۳-۸]. در کنار کارهای تجربی، مطالعات نظری برای مطالعه ساختار الکترونی و محاسبه خط جذب GRI و اثر تغییر شکل شبکه در تهی‌جای الماس انجام شده است. هود^۱ و همکاران روش QMC^۲ را برای محاسبه خواص الکترونی تهی‌جای خنثی به کار برده و انرژی تشکیل و مهاجرت نقص تهی‌جا در

الماس و خواص جالب فیزیکی آن مانند رسانندگی گرمایی خیلی خوب و گاف انرژی بالا، توجهات زیادی را در مدت ۵۰ سال اخیر در قسمت تجربی و نظری به خود جلب کرده است [۱]. همچنین نقص‌ها و ناراستی‌های ایجاد شده در الماس کاربرد آن را به‌طور فزاینده‌ای افزایش داده است. الماس تحت تابش، اولین بار در سال ۱۹۵۰ به صورت علمی مورد مطالعه قرار گرفت [۲] و بعد از آن تحقیقات سرعت بیشتری گرفت. به دلیل اهمیت ناخالصی‌ها در الماس، بیشتر مطالعات بر روی ناخالصی‌های الماس صورت گرفته است. در میان تمام ناراستی‌های الماس، تهی‌جا

* نویسنده مسئول: babamoradi@iust.ac.ir

¹ Hood

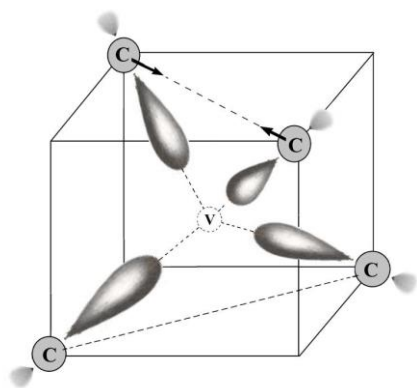
² Quantum Monte Carlo

روش محاسبه

هامیلتونی هابارد تعمیم یافته که شامل جملات برهم کنش الکترون-الکترون می شود را برای تهی جای الماس در نظر گرفتیم. هامیلتونی مورد استفاده به صورت زیر است [۱۴]:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijklm\sigma\sigma'} V_{ijklm\sigma\sigma'} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma'}^\dagger C_{m\sigma} C_{l\sigma} \quad ۱$$

اندیس های i, j, l و m مربوط به اوربیتال های اتمی اتم های اطراف V^0 می باشند و مطابق شکل ۱ از یک تا چهار تغییر می کنند.



شکل ۱. نمایش تهی جای الماس و تغییرات شبکه تک محوره بر روی اتم های اطراف تهی جا.

که σ و σ' اندیس های مربوط به اسپین هستند که می توانند بالا و پایین باشند، همچنین C و C^\dagger به ترتیب عملگرهای فنا و خلق می باشند. t_{ij} که بیانگر جملات جهشی و برهم کنش الکترون-یون می باشد، برحسب یکاهای اتمی به صورت زیر تعریف می شود [۱۴]:

$$t_{ij} = \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_j(r) d^3r \quad ۲$$

پارامترهای برهم کنش کولنی در رابطه ۱ یعنی V_{ijklm} برحسب یکاهای اتمی به صورت زیر تعریف می شوند [۱۴]:

الماس را محاسبه کردند [۹]. پیکاردو^۱ و دیگران یک مدل تحلیلی برای شرح تغییر شکل مکانیکی الماس تک بلور پیشنهاد داده اند [۱۰]. کارهای تجربی در مورد جابه جای اتم ها توسط فوجیتا^۲ و دیگران روی تک بلور ساخته شده به روش CVD انجام شده است [۱۱]. لازلو^۳ و همکاران به کمک روش TBDFT^۴ انرژی و شکل واهلش تهی جاهای الماس را برای تعداد زیادی تهی جا در خوشه الماس (تا ۱۴ تهی جا) محاسبه کردند [۱۲]. در همین راستا برای مطالعه تهی جای الماس و محاسبات ترازهای انرژی الماس، حیدری ثانی و همکاران به کمک هامیلتونی هابارد تعمیم یافته تهی جای الماس را مورد مطالعه قرار دادند [۱۳ و ۱۴]. محاسبات آنها بر پایه نظریه تابعی چگالی بوده است. علامت و اندازه واهلش اتم های همسایه تهی جا یکی از مسائل چالش برانگیز برای تهی جا بود که آنها این مسئله را به خوبی توضیح داده اند [۱۵]. اثر تنش و فشار روی تهی جا یکی از مسائل مهمی است که کارهای تجربی و نظری گسترده ای در این زمینه انجام شده است [۲۰-۱۶]. نتایج داده های تجربی نشان می دهد که تغییر شکل الماس منجر به تغییر رنگ الماس از رنگ سبز به سمت رنگ قهوه ای می شود [۲۱]. مطالعه در مورد اثر فشار بر شبکه تهی جای الماس به کمک توابع موج بس ذره ای و مدل هابارد تعمیم یافته تا به حال انجام نشده است. در این مقاله تلاش شده است تا به کمک رهیافت مدل هابارد تعمیم یافته، توصیفی برای اثر تغییر شکل و در نتیجه شکافتگی و جابه جایی خطوط جذب اپتیکی الماس، ارائه شود و توجیهی برای تغییر رنگ الماس به دست آوریم. نتایج ما تأثیر تنش در تهی جای الماس روی ترازهای انرژی و گذارهای اپتیکی را پیش بینی می کند. همچنین به کمک این مدل می توان سایر داده های تجربی در این زمینه را تحلیل کرد.

³ Laszlo

⁴Tight Binding Density Functional Theory

¹ Piccardo

² Fujita

شده‌اند (HOMO) روی اتم‌های همسایه تا همسایگی چهارم بسط داده شدند. نتایج آزمایش EPR [۶] نشان می‌دهد که با دقت بالایی تمام الکترون‌های جفت نشده تهی جای الماس در نزدیک‌ترین اتم‌های همسایه تهی جای‌گزیده شده‌اند. با توجه به این نتایج می‌توان از دنباله ضعیف تابع موج الکترون V^0 روی چهارمین همسایه و اتم‌های بعد از آن صرف نظر کرد. در نهایت تابع موج ساخته شده بهنجار شد و به کمک آن پارامترهای هامیلتونی به روش مونت کارلو محاسبه شد و از روی مقادیر ویژه و توابع ویژه آن، حالت‌های الکترونی تهی جای الماس به دست آمد. جزئیات کامل مراحل محاسبه در مراجع [۱۳-۱۵] توضیح داده شده است.

تهی جای خشی (V^0) دارای چهار الکترون جفت نشده می‌باشد. با در نظر گرفتن اسپین الکترون‌ها در فضای فاخ، پایه‌های بس ذره‌ای الکترونی در فضای هیلبرت به صورت زیر می‌باشند:

$$|\psi_i\rangle = |a_{i1}, a_{i2}, a_{i3}, a_{i4}, a_{i5}, a_{i6}, a_{i7}, a_{i8}\rangle \quad 4$$

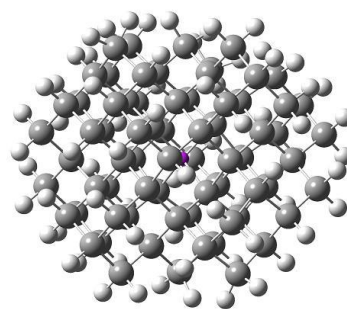
که a_{i1} تا a_{i8} برابر -1 ، $+1$ یا صفر می‌باشند (به ترتیب برای الکترون با اسپین پایین، بالا و بدون الکترون در جایگاه i). این اعداد وضعیت اشغال را در چهار همسایه V^0 مشخص می‌کنند. محاسبات هامیلتونی در رابطه ۴ بر اساس پایه‌های S_z صورت گرفته است. ویژه تابع هامیلتونی $|\Psi_i\rangle$ ترکیبی از مجموعه پایه‌های $|\psi_i\rangle$ رابطه ۴ می‌باشد.

$$|\Psi_j\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_{ji} |\psi_i\rangle \quad 5$$

برای V^0 در فضای فاخ $C(8,4) = 70$ حالت وجود دارد. بنابراین اندیس i در رابطه ۵ از ۱ تا ۷۰ تغییر می‌کند. به طور مشابه برای V^- در فضای فاخ

$$V_{ijlm} = \int \psi_i^*(r) \psi_j^*(r') \frac{1}{r-r'} \psi_l(r) \psi_m(r') d^3r d^3r' \quad 3$$

$\psi_i(r)$ و $\psi_j(r)$ اوربیتال‌های تک اتمی V^0 به دست آمده از روش نظریه تابعی چگالی^۱ (DFT) می‌باشند. V_{ijlm} با اندیس‌های یکسان ($V_{iiii}=U_i$) برهم کنش کولنی مستقیم e-e در داخل یک جایگاه است. V_{ijlm} با زوج اندیس‌های یکسان ($V_{ijij}=V_{ij}$) برهم کنش کولنی e-e بین دو جایگاه i و j است و سایر V_{ijlm} ها برهم کنش تبدلی e-e (X_{ijlm}) می‌باشند. ابتدا توابع موج تک الکترونی V^0 به کمک تابع B3LYP و با مجموعه پایه‌های 3-21G در برنامه گوسین محاسبه شد. جزئیات این محاسبات و توضیح روابط در مرجع شماره ۱۳ و ۱۴ آمده است. برای این منظور خوشه مولکولی الماس با اتم‌های هیدروژن در سطح خوشه به صورت $C_{70}H_{70}$ همراه با یک V^0 در مرکز خوشه که در شکل شماره ۲ نشان داده شده است، در نظر گرفته شد.

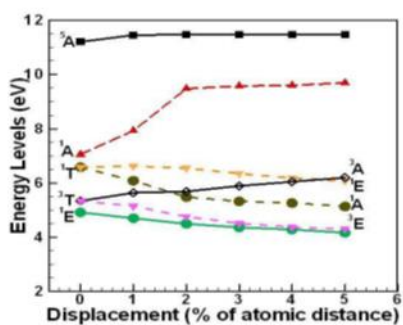


شکل ۲. خوشه $C_{70}H_{70}$ به کار رفته برای به دست آوردن توابع موج مورد نیاز محاسبه پارامترهای هامیلتونی هاباراد تعمیم یافته.

واهلش اتم‌ها برای بهینه‌سازی یعنی به دست آوردن کمینه انرژی خوشه نشان داد که اتم‌های همسایه V^0 ، 8/7 درصد به سمت بیرون واهلش می‌یابند. توابع موج تک الکترونی $\psi_i(r)$ مربوط به اتم‌های همسایه V^0 که از اوربیتال آخرین تراز انرژی پرشده خوشه استخراج

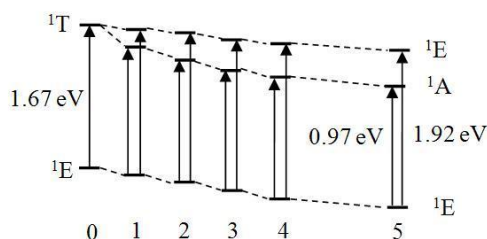
¹ Density Functional Theory

درصد فاصله اتم‌های کربن اطراف تهی جا کاهش می‌یابد و در نتیجه اختلاف آن با حالت پایه خیلی کم می‌شود. از آنجایی که اسپین حالت 3E غیر صفر است، احتمال مشاهده الکترون‌های این حالت به وسیله آزمایش EPR وجود دارد. چراکه به دلیل فاصله کم این تراز و تراز پایه در دماهای معمولی احتمال برانگیختگی الکترون‌های تراز پایه وجود خواهد داشت. تأثیرات جابه‌جایی و جمعیت حالت 3E در گذارهای اپتیکی نیز قابل مشاهده خواهد بود. این الکترون‌ها با اسپین‌های مخالف صفر در نظریه اطلاعات کوانتومی و بیت‌های کوانتومی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.



شکل ۳. تغییرات ترازهای انرژی تهی جای خنثی بر حسب درصد تغییر مکان اتم‌های اطراف تهی جا بر اثر تنش تک محوری.

اثر مهم دیگر ناشی از این جابه‌جایی اتم‌های همسایه تهی جا، تغییر گذار اپتیکی معروف GR1 (1E به 1T) به دو گذار (1E به 1A و 1E به 1E) می‌باشد (مطابق شکل ۴).



شکل ۴. تغییرات خط اپتیکی GR1 در شبکه الماس تهی جای خنثی بر حسب درصد تغییرات مکان اتم‌های کربن اطراف تهی جا.

در اینجا مشاهده می‌شود که با تغییر درصد جابه‌جایی، حتی خیلی کوچک، به دلیل شکافتگی تراز 1T این

$C(8,5)=56$ حالت وجود دارد. در این مقاله فرض شده است جابه‌جایی اتم‌های همسایه تهی جا ناشی از تنش به صورت تک محوره می‌باشد (مطابق شکل ۱). تقارن در شبکه الماس تهی جای بدون تنش T_d می‌باشد که این امر موجب کاهش پارامتر هابارد تعمیم یافته به ۸ پارامتر می‌شود [۱۴]. تغییر شکل نشان داده شده در شکل ۱ تقارن سیستم را تغییر می‌دهد و ۲۴ پارامتر t_{ij} و V_{ijlm} به جای ۸ پارامتر در حالت مختل نشده برای V^0 و V^- خواهیم داشت که در جدول شماره ۱ این پارامترها آمده است.

جدول ۱. پارامترهای هامیلتونی هابارد تعمیم یافته با توجه به تقارن مسأله.

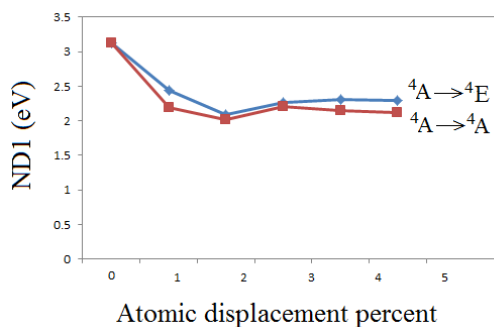
t_{ij}	t	$t_{11}, t_{22}, t_{12}, t_{13}, t_{24}$
V_{ijlm}	U	V_{1111}, V_{2222}
	V	$V_{1212}, V_{1313}, V_{2424}$
	X	$V_{1221}, V_{2442}, V_{1112}, V_{1113}, V_{2224}, V_{1123}, V_{1124}, V_{2213}, V_{2214}, V_{1213}, V_{1214}, V_{2123}, V_{2124}, V_{1234}$

اثر جابه‌جایی اتم‌های همسایه از صفر تا ۰.۵٪ فاصله بین اتمی، روی حالت‌های الکترونی V^0 و V^- مورد بررسی قرار گرفت. با این روش انرژی حالت‌های الکترونی هر یک از جابه‌جایی‌ها محاسبه شد.

حالت الکترونی V^0

اثر جابه‌جایی اتم‌های کربن اطراف تهی جا روی ترازهای انرژی در شکل ۳ نشان داده شده است. حالت پایه با جابه‌جایی اتم‌ها به آرامی تغییر می‌کند و همواره به عنوان حالت پایه باقی می‌ماند. هر جابه‌جایی در مکان اتم‌های کربن اطراف تهی جا با توجه به شکل شماره ۱، حتی جابه‌جایی کوچک، باعث شکافتگی حالت 3T (و در حالت کلی برای تمام حالت‌های تبهگن سه گانه فضایی) به حالت 3A و 3E می‌شود. انرژی حالت 3E ناشی از این شکافتگی به میزان قابل توجهی با افزایش

2E (یکی از ترازهای شکافته شده از تراز 2T) از دو تراز 4E و 4A (شکافته شده از تراز 4T) که می‌تواند در گذارهای اپتیکی از ترازهای مختلف خود را نشان دهد. دوم اینکه خط جذبی ND1 برای تهی‌جای منفی که از تراز 4A به تراز 4T اتفاق می‌افتد، همانند خط جذبی GR1 شکافته می‌شود. این شکافتگی و تبدیل شدن خط جذبی ND1 به دو خط جذبی اپتیکی در شکل ۶ آمده است.



شکل ۶. تغییرات خط اپتیکی ND1 در شبکه الماس تهی‌جای منفی برحسب درصد تغییرات اتم‌های کربن اطراف تهی‌جا.

مقدار این جذب اپتیکی برای دو شکافتگی تقریباً نزدیک به هم است و با جابه‌جایی اتم‌های همسایه تهی‌جا در اثر تنش، کاهش می‌یابد. کاهش انرژی در آزمایش‌های اپتیکی قابل مشاهده خواهد بود و همچنین مانند حالت تهی‌جای خنثی، مشاهده سایر شکافتگی ترازها در اثر تغییر شبکه که منجر به گذارهای مختلف اپتیکی می‌شود نیازمند اندازه‌گیری‌های دقیق می‌باشد.

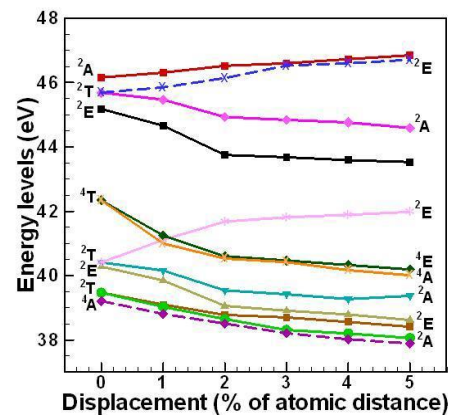
نتیجه‌گیری

استفاده از مدل هابارد تعمیم یافته برای تهی‌جای الماس تحت تنش تک‌محوری نشان می‌دهد که ترازهای انرژی $(V^0$ و $V^-)$ با تبهگنی سه‌گانه (T) به ترازهایی با تبهگنی دوگانه (E) و بدون تبهگنی (A) به دلیل کاهش تقارن سیستم شکافته شده و ترازهای انرژی با تبهگنی دوگانه (E) و بدون تبهگنی (A)

تبدیل خط GR1 به دو حالت قابل مشاهده است و می‌توان در آزمایش آن را اندازه‌گیری نمود. این افزایش اندازه انرژی گذار یعنی کاهش طول موج، تطابق خوبی با داده‌های تجربی در مورد تغییر شکل الماس که عمدتاً با تغییر رنگ الماس همراه است دارد [۲۱]. نکته بعدی تغییر ترتیب ترازها می‌باشد که به دلیل تغییر اسپین حالت‌ها، باعث تغییر اندازه گذارهای مختلف اپتیکی شده و حتی برای گذارهای مشخصی در درصدهای به‌خصوصی مقادیر گذار اپتیکی نزدیک به صفر شود. که می‌توان از این نتایج در پیش‌بینی داده‌های تجربی استفاده نمود.

حالت الکترونی V^-

ترازهای انرژی V^- پس از جابه‌جایی اتم‌های اطراف تهی‌جا در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. تغییرات ترازهای انرژی تهی‌جای منفی برحسب درصد تغییر اتم‌های اطراف تهی‌جا بر اثر تنش تک‌محوری.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر چند انرژی حالت 4A با افزایش درصد جابه‌جایی کاهش پیدا می‌کند اما همچنان به‌عنوان حالت پایه باقی مانده است. ترازهای انرژی با تبهگنی فضایی سه‌گانه (T) مانند حالت تهی‌جای خنثی به ترازهایی با تبهگنی فضایی دوگانه (E) و بدون تبهگنی (A) شکافته شده‌اند. علاوه بر این شکافتگی که به دلیل کاهش تقارن سیستم می‌باشد دو خصوصیت دیگر نیز مورد توجه است، اول عبور تراز

Defect in Diamond, *Physical Review Letters* 91 (2003) 076403.

[10] M. Piccardo, F. Bosia, P. Olivero and N. Pugno, An analytical model for the mechanical deformation of locally graphitized diamond, *Diamond and Related Materials* 48(2014) 73.

[11] N. Fujita, A.T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg and P. R. Briddon, Theoretical studies on $\langle 100 \rangle$ dislocations in single crystal CVD diamond, *Physica Status Solidi A* 203 12 (2006) 3070–3075

[12] I. Laszlo, M. Kertesz, B. Slepetz and Y. Gogotsi, Simulations of large multi-atom vacancies in diamond, *Diamond and Related Materials* 19 (2010) 1153-1162.

[13] M. HeidariSaani, M.A. Vesaghi, K. Esfarjani, A. Shafiekhani, Details of a theoretical model for electronic structure of the diamond vacancies, *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 2125-2130.

[14] M. HeidariSaani, M.A. Vesaghi, K. Esfarjani, and A. Shafiekhani, Generalized Hubbard model for many-electron states of the diamond vacancies: A non-CI approach, *physica status solidi B* 243 (2006) 1269–1275.

[15] M. HeidariSaani, M.A. Vesaghi, K. Esfarjani, T. GhodsElahi, M. Sayari, H. Hashemi and N. Gorjizadeh, Lattice relaxation in many-electron states of the diamond vacancy, *Physical Review B* 71 (2005) 035202.

[16] A.J. Haq, P.R. Munroe, M. Hoffman, P.J. Martin and A. Bendavid, Effect of coating thickness on the deformation behaviour of diamond-like carbon–silicon system, *Thin Solid Films* 518 (2010) 2021–2028.

[17] A. Danescu, Hyper-pre-stress vs. strain-gradient for surface relaxation in diamond-like structures, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (2012) 623–642.

[18] M. Petrovic, A. Ivankovic and N. Murphy, The mechanical properties of polycrystalline diamond as a function of strain rate and temperature, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 3021–3027.

[19] J. Schaufler, K. Durst, O. Massler and M. Göken, In-situ investigation on the deformation and damage behaviour of diamond-like carbon

شکافته نمی‌شوند. گذارهای اپتیکی GR1 و ND1 برای دو حالت تهی‌جای خنثی و تهی‌جای منفی با تغییر مقدار تنش محوری، هر چند ناچیز، به دو گذار اپتیکی شکافته می‌شوند. که در سازگاری خوبی با تغییر رنگ الماس در اثر تغییر شکل می‌باشد. همچنین ترتیب ترازهای دو حالت تهی‌جای خنثی و تهی‌جای منفی تغییرات قابل ملاحظه‌ای می‌کند که می‌تواند به‌عنوان مسائل پیش رو مورد تحقیق قرار بگیرد.

مرجع‌ها

[1] J.E. Field, The properties of natural and synthetic diamond. Academic Press, London, (1992).

[2] C.A. Coulson, M.J. Kearsley, Colour Centres in Irradiated Diamonds I, Proceeding Royal Society London 241 (1957) 433-454.

[3] C.D. Clark, J. Walker, The Neutral Vacancy in Diamond, Proceeding Royal Society London, Ser. A 234 (1973) 241-257.

[4] K. Iakoubovskii, S. Dannefaert, A. Stesmans, Evidence for vacancy-interstitial pairs in Ib-type diamond, *Physical Review B* 71 (2005) 233201.

[5] J.A. Vanwyk, O.D. Tucker, M.E. Newton, J. M. Baker, G. S. Woods, and P. Spear, Magnetic-resonance measurements on the 5A_2 excited state of the neutral vacancy in diamond, *Physical Review B* 52 (1995) 12657.

[6] J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida, S.C. Lawson, S. Yamasaki, H. Itoh, and Y. Morita, EPR identification of the negatively charged vacancy in diamond, *Physical Review B* 45 (1992) 1436.

[7] I.N. Douglas, W.A. Runciman, The magnetic circular dichroism spectrum of the GR1 line in irradiated diamonds, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 10 (1977) 2253.

[8] J.E. Lowther, J.A. Vanwyk, Strongly perturbed negative-vacancy-related centers in diamond, *Physical Review B* 49 (1994) 11010.

[9] R.Q. Hood, P.R.C. Kent, R.J. Needs and P. R. Briddon, Quantum Monte Carlo Study of the Optical and Diffusive Properties of the Vacancy

coated thin films under uniaxial loading, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1681–1685.

[20] D. Howell, S. Piaolo, D.P. Dobson, I.G. Wood, A.P. Jones, N. Walte, D.J. Frost, D. Fisher, W.L. Griffin, Quantitative characterization of plastic deformation of single diamond crystals: A high pressure high temperature (HPHT) experimental deformation study combined with electron backscatter diffraction (EBSD), *Diamond and Related Materials* 30 (2012) 20–30.

[21] L.S. Hounscome, R. Jones, P.M. Martineau, D. Fisher, M.J. Shaw, P.R. Briddon, S. Öberg, Origin of brown coloration in diamond, *Physical Review B* 73 (2006) 125203.