

رسانایی و ابرسانایی توسط تهی جاهای الماسی

سید اکبر جعفری، مجتبی اعلائی، محسن امینی، فرهاد شهبازی و هادی اکبرزاده

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

چکیده

در این مقاله در قالب رهیافت نظریه ابرسانایی مبتنی بر نوارهای ناخالصی به بررسی آرایشهای مختلف در الماس می‌پردازیم تا به این سوال پاسخ دهیم که کدام عنصر بیشترین چگالی حالات فاز نرمال را برای نوار ناخالصی ایجاد می‌کند. محاسبات اصل اولیه ما نشان می‌دهد که تهی جاهای کربنی با غلظت از حدود چند درصد قادرند نوار ناخالصی با بیشترین تعداد حالات در سطح فرمی را ایجاد کنند. در ادامه برای بررسی اثرات بی نظمی و جایگزیدگی اندرسون در این نوار ناخالصی، یک مدل ساده تک نواری برای این مواد می‌نویسیم. مطالعات اولیه ما نشان می‌دهد که اگر بین تهی جاها هیچ همبستگی وجود نداشته باشد بسیار قبل از رسیدن غلظت تهی جاها به محدوده درصد، کل نوار ناخالصی جایگزیده می‌شود و لذا امکان ابرسانایی در دماهای پایین منتفی می‌شود. برای دست یافتن به حالت‌های گسترده ناخالصی لازم است المان ماتریس انتقال بین تهی جاهای الماسی نیز در نظر گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: ابرسانایی باند ناخالصی، الماس با آرایش بور، جایگزیدگی اندرسون، مدل تنگ بست، تهی جای کربنی

۱. مقدمه

الماس دارای ویژگیهای خاصی است که آن را به صورت یک جواهر ممتاز کرده است. این ماده سختترین ماده طبیعت است که فقط با الماس قابل خراشیدن و بریدن است و رسانندگی گرمایی کربن بیش از هر ماده دیگری است [۱ و ۲]. اگر کربن در معرض تابش ذرات گوناگون (مانند الکترون، نوترون یا ذره آلفا) قرار داده شود و سپس بازپخت^۱ شود برخی از پیوندهای sp^3 آسیب دیده آن تعمیر می‌شوند و رنگهای بدیعی برای الماس پدید می‌آورد که ناشی از مراکز رنگ^۲ می‌باشد [۳].

از نظر خواص الکتریکی، الماس یک نیمه رسانا است که خواص الکتریکی آن نسبت به نیمه رساناهایی مانند Ge، Si و GaAs برتری دارد. اما استفاده از الماس به دلیل محدودیتهای

مربوط به اندازه کنترل خواص آن محدود گردیده است. اما امکان ساخت الماس در فاز بخار توسط تکنیکهای دما و فشار بالا موجب تسهیل در استفاده از الماس برای برخی کاربردهای خاص الکترونیکی گردیده است. این روشها امکان نشان دادن الماس بر روی سطوح نسبتاً بزرگ را فراهم می‌آورند. لایه‌های نازک خالص و همچنین آلاییده الماس خواص جالب توجهی دارند.

اکیموف و همکاران [۴] و سپس تاکانو و همکاران [۵] موفق شدند با استفاده از روش CVD^۳ غلظت بالایی از بور را در الماس آلاییده کنند. آرایش با بور در غلظتهای کم که نوعاً در حدود $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ باعث به وجود آمدن ترازهای پذیرنده در الماس می‌شود که آن را به نیمه رسانای نوع p تبدیل می‌کند [۶]. افزایش غلظت $[B]/[C] > 5000 \text{ ppm}$ در فاز گازی باعث به وجود آمدن رسانش فلزی در الماس می‌شود

۱. Annealed

۲. Color center

۳. Chemical Vapor Deposition

جدول ۱. نمونه‌گیری نقاط k برای ابرسلولهای به کار رفته در این مقاله.

ابر سلول	شبکه نقاط k	تعداد نقاط اتمی	a
$2 \times 2 \times 2$	$6 \times 6 \times 6$	16	1/16
$3 \times 3 \times 3$	$4 \times 4 \times 4$	54	1/54
$4 \times 4 \times 4$	$3 \times 3 \times 3$	128	1/128

شکلها وجود دارد نشان داده شده است. نمودار (d) کربن خالص را نشان می‌دهد که برای تمامی ابرسلولهای به کار رفته چگالی حالات به دست آمده بر یکدیگر منطبق هستند و یک گاف تمیز نزدیک ۵ الکترون ولت به دست می‌آید. نمودارهای (b) و (c) به ترتیب ناخالصیهای بور و آلومینیوم را نشان می‌دهند. همان طوری که ملاحظه می‌شود، ترازهای پذیرنده بور و آلومینیوم که می‌توانستند در غلظتهای کم وجود داشته باشند در غلظتهای از مرتبه درصد به صورت نوارهای پذیرنده در می‌آیند که در شانه بالایی نوار ظرفیت یک نوار نسبتاً پهن با پهنایی از مرتبه ۱ الکترون ولت به دست می‌دهند. آنچه که از شکل برمی‌آید احتمالاً آرایش کربن با آلومینیوم در مقایسه با آرایش با بور چگالی حالات بیشتری در سطح فرمی ایجاد می‌کند. اگر فرض کنیم که جفتیدگی الکترون-فونون I در نظریه BCS، یا ثابت تبادلی مغناطیسی J در نظریه RVB عمدتاً توسط میزبان کربنی تعیین می‌شوند و با تغییر ناخالصی از بور به آلومینیوم تغییر قابل توجهی نمی‌کنند، در آن صورت در قالب هر دو نظریه، این چگالی حالات فاز فلزی در سطح فرمی است که دمای گذار ابرسانایی را تعیین می‌کند:

$$k_B T_c^{RVB} \approx \frac{W}{2} \exp\left(-\frac{1}{r_0 J}\right),$$

$$k_B T_c^{BCS} \approx \hbar \omega_D \exp\left(-\frac{1}{r_0 I}\right).$$

بنابراین اولین پیش بینی ساده این محاسبه آن است که اگر الماس را به جای بور، با آلومینیوم آلوده کنند، احتمالاً دمای گذاری بالاتر از $T_c \approx 4K$ داشته باشد.

به طور مشابه ردیفهای ۵ و ۶ از شکل ۱ بالا نحوه پیدایش نوارهای ناخالصی گیرنده در اثر آرایش با نیتروژن و فسفر را

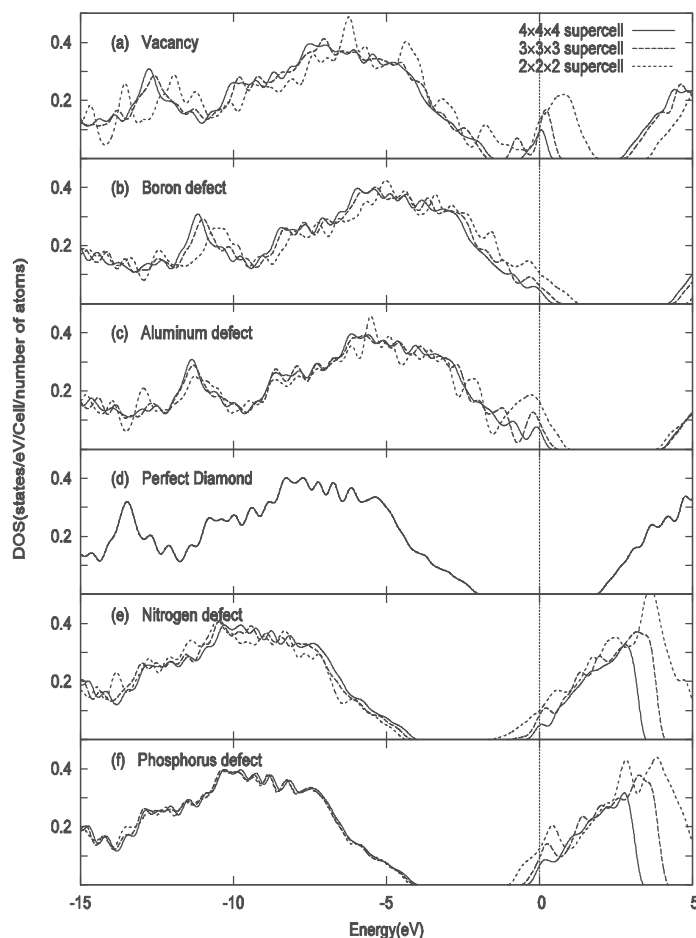
[۷]. اگر میزان آرایش از این نیز بیشتر شده و به مرز 10^{21} cm^{-3} ، یعنی حدود چند درصد برسد؛ در دماهای پایین ابرسانا می‌شود [۴ و ۵]. افزایش غلظت بور، اتمهای بور را به هم نزدیکتر می‌کند و باعث بیشتر شدن همپوشانی آنها می‌شود. بنابراین تراز پذیرنده هویت یک نوار انرژی را کسب می‌کند [۸ و ۹]. این تراز فلزی می‌تواند در صورت پایتتر آمدن دما باعث بروز ابرسانایی در الماسی که آرایش سنگین به بور دارد شود [۹ و ۱۵].

بعد از کشف ابرسانایی و نوارهای رسانش در الماس آلوده به بور، محققانی اثرات آرایش بور، آلومینیوم و فسفر را در سیلیسیوم که در جدول تناوبی درست در زیر کربن قرار دارد بررسی کردند [۱۶ و ۱۷]. آزمایش نشان داده است که اگر سیلیسیوم با بور آلوده شود، دمای گذار آن $T_c = 0/35 \text{ K}$ می‌باشد. بنابراین میزبان کربن با دمای $T_c = 4 \text{ K}$ مناسبتر از میزبان سیلیسیوم به نظر می‌رسد. از این رو در این پژوهش، ما ماده میزبان را الماس انتخاب می‌کنیم و آن را با عناصر $X = B, N, P, Al, \text{ Vacancy}$ آرایش سنگین می‌دهیم تا ترکیب $X_a C_{1-a}$ با ۱-۶٪ تا ۱۰٪ a حاصل شود.

۲. روش محاسبه

در این مقاله از روش شبه پتانسیل موج تخت از کد محاسباتی Quantum-ESPRESSO [۱۸] استفاده نموده‌ایم. تقریب به کار رفته عبارت است از تقریب چگالی موضعی به انضمام GGA. تابعی تبادلی به کار رفته عبارت است از PBE [۱۹] و از شبه پتانسیل فوق نرم برای توصیف برهمکنش الکترون-یون استفاده نموده‌ایم [۲۰]. انرژی قطع در بسط توابع موج 25 Ry در نظر گرفته شده است و برای بسط چگالی بار قطع 150 Ry به کار رفته است. ابرسلولهای به کار رفته در ترکیب $X_a C_{1-a}$ در جدول ۱ خلاصه شده است.

محاسبات ساختار نواری برای سه حالت مذکور در جدول ۱ در شکل ۱ آمده است: انرژی فرمی برای همه محاسبات در صفر در نظر گرفته شده است که با خط قائمی که در همه



شکل ۱. چگالی حالت‌های محاسبه شده برای ناخالصیهای مختلف با درصد‌های مختلف در بازه ۱ الی ۶ درصد. خط قرمز توپر متناظر با شبکه ۱۲۸ نقطه‌ای است، در حالی که خط چین سبز و نقطه چین به ترتیب متناظر با شبکه‌هایی با ۵۴ و ۱۶ نقطه می‌باشند.

نسبتاً جایگزیده هستند و بسته به غلظت a تهی جا، پهنای نوار حاصل از کسری از eV تا حدود $1eV$ متغیر است، بنابراین جمله انرژی جنبشی این نوارها در مقایسه با انرژی کولنی U کم است و لذا اثرات همبستگی الکترونی در این نوارها زیاد خواهد بود. این مسئله در آرایش بور در الماس مورد توجه باسکاران قرار گرفته است که وی مدل $t-J$ همراه با بی نظمی را برای این ترکیبات پیشنهاد کرده است [۹]. بنابراین چالش اصلی آن است که اثرات U بزرگ را نیز به نحوی در محاسبات بگنجانیم تا مطمئن شویم بزرگ بودن U باعث شکافتگی مات-هابارد^۱ نوار ناخالصی نمی‌شود. لذا بایستی غلظت تهی

نشان می‌دهند. اما در این میان، بیشترین چگالی حالات سطح فرمی و تمیزترین نوار ناخالصی متعلق به تهی جاهای کربن است که در نمودار (a) شکل ۱ نشان داده شده است. مزیت استفاده از نوارهای تهی جا برای رسانش و احتمالاً ابررسانش در دماهای پایین، آن است که علاوه بر روشهای ساخت دما و فشار بالا، می‌توان از بمباران توسط ذرات پر انرژی $E \approx 20MeV$ نیز استفاده کرد.

۳. اثرات بی نظمی و همبستگی کولنی

در محاسبات اصل اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی که شرح آن گذشت، به دو سوال اساسی جواب نداده‌ایم: (۱) سوال نخست آن است که چون اربیتالهای مربوط به ناخالصی کربن

۱. Mott-Hubbard

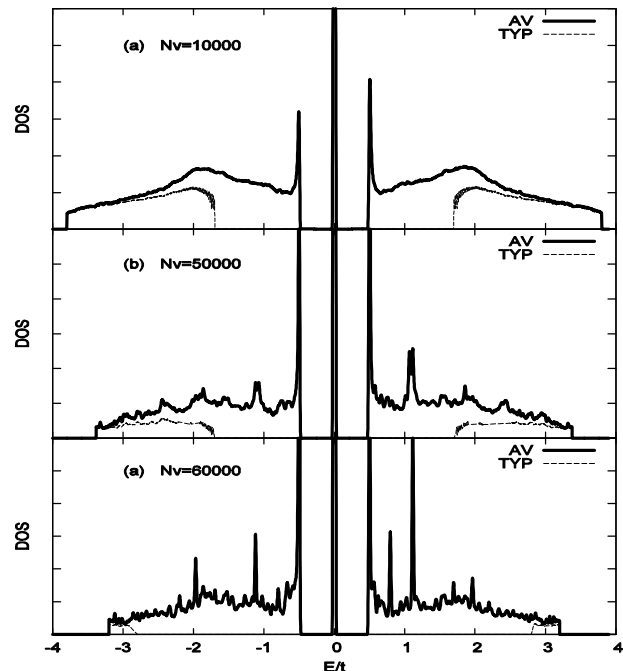
دست می‌دهد. به منظور باز کردن گاف مناسب در طیف این مدل، به زیر شبکه A، یک پتانسیل یونی Δ و به زیر شبکه B، یک پتانسیل یونی $-\Delta$ اضافه می‌کنیم.

نتایج این محاسبات برای $L=10^6$ سایت با N_V تهی جا در شکل ۲ آمده است. نمودار (a) در شکل ۲ نشان می‌دهد که پارامتر نظم (خط چین) در غلظتی از مرتبه یک هزارم صفر شده است و حالت‌های ناخالصی ایجاد شده بلافاصله جایگزیده شده‌اند. در نمودار (b) شکل دیده می‌شود که در غلظت ۵ هزارم بخش‌های پر انرژی طیف الماس نیز شروع به جایگزیده شدن می‌کنند. در نهایت نیز همان طوری که از نمودار (c) شکل پیداست در $\frac{N_V}{L} \approx 6 \times 10^{-3}$ تمامی طیف الماس در حال جایگزیده شدن است که به معنای رخ دادن تراوش^۲ کوانتومی است. بنابراین مدل ساده انگارانه فوق قادر نیست رسانش فلزی و شکل‌گیری نوار ناخالصی فلزی در رژیم ۶٪ را توصیف کند.

آنچه که در این میان وارد نشده است، همبستگی بین ناخالصیهاست. با زیاد شدن غلظت ناخالصیها (تهی جاها)، اربیتالهای ناخالصی شروع به همپوشانی می‌کنند و نواری با پهنای یک الکترون ولت برای غلظت ۶ درصد را به دست می‌دهند که در شکل ۱ قابل مشاهده است. اما علت اینکه در شکل ۲ چنین نوار پهنی شکل نمی‌گیرد آن است که همپوشانی بین اربیتالهای ناخالصی در مدل تنگابست به کار رفته در محاسبه ما در نظر گرفته نشده است.

۴. نتیجه‌گیری

محاسبات اصل اولیه ما نشان می‌دهد که ایجاد تهی جاها در الماس در غلظتهایی از حدود چند درصد، بهتر از آرایش با عناصر ستونهای همجوار با کربن قادر است نوار انرژی ناخالصی ایجاد کند که می‌تواند منجر به رسانش فلزی شود. همچنین اگر هیچ‌گونه همبستگی بین تهی جاها با کربن وجود نداشته باشد حالت‌های به وجود آمده سریع جایگزیده می‌گردند.



شکل ۲. چگالی حالت‌های متوسط و نوعی برای مدل تنگابست الماس با تهی جا. در این شکل N_V تعداد تهی جاها در شبکه‌ای متشکل از یک میلیون سایت الماس را نشان می‌دهد.

جاها از کمینه‌ای که در پهنای نوار متناظر با آن گذار فلز-عایق مات روی می‌دهد بیشتر باشد. اما غلظت تهی جاها را نمی‌توان به صورت نامحدود زیاد کرد. در اینجا چالش دوم پیش می‌آید: (۲) اگر غلظت ناخالصیها از حد معینی بیشتر باشد، پرکولاسیون کوانتومی رخ می‌دهد که در آن تمامی طیف کربن در اثر بی‌نظمی حاصل جایگزیده می‌شود.

برای پرداختن به این مسئله، از روش KPM استفاده نموده ایم تا اثرات بی‌نظمی را در یک مدل تنگابست الماس مطالعه کنیم. مدل به کار رفته عبارت است از دو شبکه fcc سیاه و سفید (A,B) که در هم فرو رفته‌اند تا شبکه الماسی را ایجاد کنند. در این شبکه دویخشی^۱ انتگرال پرش فقط بین دو زیر شبکه A و B ناصفر است و پرش داخل یک زیر شبکه را صرف نظر می‌کنیم. چنین شبکه‌ای تعمیمی از گرافین خواهد بود که یک شبه گاف با چگالی حالات خطی در سطح فرمی به

مراجع

10. KW Lee and W E Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 237003; *Phys. Rev. B* **73** (2006) 075105.
11. Yu G Pogorelov, V M Loktev, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 075213.
12. J Nakamura, et. al., *Phys. Rev. B* **70** (2004) 245111.
13. X Blase, C Adessi, D Connetable, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 237004.
14. H Mukuda et. al., *Phys. Rev. B* **75** (2007) 033301.
15. T Shirakawa, S Horiuchi, H Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 014711.
16. E Bourgeois, X Blase, *App. Phys. Lett.* **90** (2007) 142511.
17. E Bustarret et. al., *Nature* **444** (2006) 465.
18. www.pwscf.org
19. J P Perdew, K Burke, Ernzerhof, *M. Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
20. D Vanderbilt *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892.
1. J E Field, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press (1999).
2. G Davies, (Ed.) *Properties and Growth of Diamond*, INSPEC (1994).
3. A T Collins in: *The Physics of Diamond*, IOS Press, Edited by A Paoletti and A Tucciarone (1997).
4. E A Ekimov, V A Sidorov, E D Bauer, N N Melnik, N J Curro, J D Thompson and S M Stishov: *Nature* **428** (2004) 542.
5. Y Takano, M Nagao, I Sakaguchi, M Tachiki, T Hatano, K Kobayashi, H Umezawa and H Kawarada: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 2851.
6. R Kalish in: *The Physics of Diamond*, IOS Press, Edited by A Paoletti and A Tucciarone (1997).
7. A Deneuve in: *The Physics of Diamond*, IOS Press Edited by A Paoletti and A Tucciarone (1997).
8. Dan Wu, et. al., *Phys. Rev. B* **73** (2006) 012501.
9. G Baskaran, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **7** (2007) S49-S53.