

First principle study of the plasmon modes of diamond under pressure through energy loss spectrum

Toktam Morshedloo^{*,1,2}, Ali Kazempour^{1,2}

¹Department of Physics, Payame Noor University, POBOX 119395-3697, Tehran, Iran

²Nano Structured Coatings Institute of Yazd Payame Noor university, PO Code: 89431-74559, Yazd, Iran

Received: 03.09.2018 Final revised: 04.02.2020 Accepted: 09.05.2020

Doi: [10.22055/JRMBS.2020.15557](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15557)

Abstract

In this paper by using first principle method we address the variation of bulk plasmon frequencies of diamond crystal underlying hydrostatic pressure in the rang 0-100 GPa. Further, optical properties such as reflectivity coefficient is also calculated. Based on electronic structure, density of transition probability and electron energy loss function results show that by increasing the pressure to 100 GPa, plasmon excitation shifts to higher energies about 4 eV in the near ultra-violet regime along with increasing the electronic band gap. That is while enhancing the pressure would reduce the plasmon lifetimes via the formation of electron-hole pair. Our finding shows that the modulation of all optical features such as collective plasmonic excitations are possible by manipulation and control of dielectric function by external probes such as mechanical pressure.

Keywords: Time Dependent Density Function Theory (TDDFT), Plasmon excitation, Full Width at Half Maximum (FWHM), Electron Energy Loss Function (EELS), Reflection constant, Diamond

* Corresponding Author: t.morshedloo@gmail.com



مطالعه ابتدا به ساکن تغییر مدهای پلاسمونی الماس تحت اعمال فشار از

روش طیف افت انرژی

تکتم مرشدلو^{1,2*}، علی کاظم پور^{1,2}

¹دانشکده فیزیک دانشگاه پیام نور، کدپستی 119395-3697، تهران، ایران

²پژوهشکده پوشش‌های نانو ساختار، دانشگاه پیام نور، کدپستی 89431-74559، یزد، ایران

دریافت: 1397/06/12 ویرایش نهایی: 1398/11/15 پذیرش: 1399/02/20

Doi: [10.22055/JRMBS.2020.15557](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15557)

چکیده

در این مقاله با استفاده از نظریه تابعی چگالی به بررسی رفتار و تغییرات بسامدهای پلاسمونی انبوه‌ای ایجاد شده در بلور الماس تحت اعمال فشارهای هیدرواستاتیک در بازه 0 تا 100 گیگا پاسکال می‌پردازیم. علاوه بر این، خصوصیت اپتیکی دیگری نظیر ضریب بازتاب نیز محاسبه می‌شود. نتایج ساختار الکترونی، چگالی احتمال گذار و طیف افت انرژی نشان می‌دهند که با افزایش فشار هیدرواستاتیک تا 100 گیگا پاسکال علاوه بر باز شدن گاف انرژی، جابه‌جایی برانگیختگی پلاسمونی تا حدود 4 الکترون ولت به انرژی‌های بالاتر در محدوده فرابنفش نزدیک اتفاق می‌افتد. این در حالی است که با افزایش فشار، طول عمر پایداری پلاسمون‌ها از طریق تولید زوج الکترون-حفره، کاهش می‌یابد. این مطالعه نشان می‌دهد که تغییر در تمام ویژگی‌های اپتیکی الماس از جمله تابش‌های دسته جمعی پلاسمونی از طریق دست‌کاری و کنترل تابع دی‌الکتریک توسط محرک‌های خارجی نظیر فشار مکانیکی امکان پذیر می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان، برانگیختگی پلاسمونی، پهنای قله در نیم ارتفاع، تابع افت انرژی الکترون، ضریب بازتاب، الماس

مقدمه

زیادی در زمینه ارتباط بین انرژی پلاسمون مشخصه ماده و مشخصات فیزیکی و مکانیکی انجام شده و به‌عنوان مثال نشان داده شده است که اعمال فشار بر انرژی پلاسمون اثر داشته و رابطه مستقیمی بین انرژی پلاسمون و مدول یانگ وجود دارد [1]. علاوه بر کارهای نظری، آزمایش‌های تجربی گوناگونی در زمینه تغییر انرژی پلاسمون با دما و فشار انجام شده است [4]. اندازه‌گیری‌های تجربی تأیید می‌کنند که افزایش دما، انرژی پلاسمون مشخصه را کاهش می‌دهد در

برانگیختگی‌های پلاسمونی که از نوسانات دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت در پاسخ به میدان الکتریکی اعمالی سرچشمه می‌گیرند [1]، پاسخ مواد به امواج الکترومغناطیس را از طریق اثر گذاری بر دی‌الکتریک ذاتی، خصوصیات انعکاسی و استتارکنندگی، کنترل می‌کنند [2]. از آنجایی که انرژی پلاسمون به چگالی الکترون‌های ظرفیت بستگی دارد، بنابراین می‌تواند نمایشی از ساختار الکترونی ماده باشد [1,3]. مطالعات

* نویسنده مسئول: t.morshedloo@gmail.com

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کربنیو کامنز تخصصی 4.0 بین‌المللی می‌باشد



فشار هیدرواستاتیکی کنترل نمود [10]، از این رو بررسی تغییر انرژی پلاسمونی الماس و در نتیجه خواص الکترونی و اپتیکی آن با اعمال فشارهای بالا از طریق EELS می‌تواند بسیار مفید و فرصت‌های بهره‌برداری بسیاری در اختیار تکنولوژی قرار دهد [6,10]. در این مقاله با استفاده از نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان TDDFT به مطالعه خواص پلاسمونی و اپتیکی الماس تحت فشار پرداخته می‌شود و از طریق شبیه‌سازی طیف افت انرژی الکترونی در تکانه‌های انتقالی مختلف، رابطه پایداری پلاسمون به دست می‌آید. سپس خواص الکترونی و اپتیکی و تغییرات آنها در اثر اعمال فشار بررسی می‌شود. این تحقیق به ترتیب در بخش‌های ذیل ارائه می‌گردد. در بخش دوم جزئیات محاسبات بیان و در بخش سوم نتایج ارائه و روی یافته‌ها بحث و استنتاج صورت می‌گیرد. در پایان نتیجه‌گیری کلی بیان می‌شود.

جزئیات محاسبه

محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی DFT و به‌کارگیری تقریب چگالی موضعی LDA برای تابعی همبستگی-تبادلی براساس رویه Perdew-Zunger توسط کد کوآنتوم اسپرسو (QE) انجام می‌شود [12,13]. با وجود اینکه شبه‌پتانسیل LDA گاف نواری را کمتر از مقدار تجربی تخمین می‌زند (4/3 eV) ولی نتایج مربوط به طیف EELS با تجربه توافق قابل ملاحظه‌ای دارد [6]. انرژی پلاسمون در فشار صفر با تقریب GGA نیز محاسبه شده است که تقریباً با نتایج LDA همخوانی دارد [4] ولی این تقریب انرژی گاف را اندکی بهبود می‌بخشد. از آنجایی که در این مطالعه انرژی پلاسمون مورد توجه می‌باشد و از طرفی محاسبات LDA مشخصات ساختاری از

حالی که تحت اعمال فشارهای بالا، افزایش انرژی پلاسمون گزارش شده است [1,5]. علت اصلی تغییرات انرژی پلاسمون توسط دما و فشار، از طریق تغییر در چگالی الکترون ظرفیت قابل توضیح می‌باشد [1,5]. بنابراین فهم اثر پارامترهای فیزیکی روی انرژی پلاسمون برای مطالعه خصوصیات مربوط به ساختار الکترونی ماده می‌تواند مفید باشد [1]. بررسی انرژی پلاسمون همچنین به علت زمینه‌های کاربردی مختلف آن در عرصه دستکاری نور همچون فوتولتاییک توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [6]. طیف سنجی افت انرژی الکترونی یا EELS، توزیع انرژی الکترون‌های پراکنده شده حاصل از الکترون‌های فرودی که به هدف به صورت غیر الاستیک برخورد کرده‌اند و انرژی خود را از دست داده‌اند را اندازه‌گیری می‌کند. این اتلاف انرژی در انرژی‌های پایین، خود را به صورت برانگیختگی‌های دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت ماده و یا به عبارتی پلاسمون نشان می‌دهد [6]. همچنین سطح مقطع پرتوی الکترونی پراکنده شده در EELS با قسمت موهومی عکس تابع دی‌الکتریک به‌طور مستقیم رابطه دارد و بنابراین برای بررسی بسیاری از خصوصیات الکترونی و اپتیکی ماده مناسب می‌باشد [7,8,9]. از این رو در این تحقیق به منظور مطالعه دینامیک و انرژی پلاسمون از آن استفاده می‌شود.

الماس به‌عنوان یکی از معروف‌ترین آلوتروپ‌های کربن به دلیل رفتار نارسانا گونه و توانایی تحمل فشار هیدرواستاتیکی بالا به علت داشتن سختی زیاد، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [10] و به دلیل گاف بزرگش نمونه مناسب جهت تولید طیف پلاسمونی در انرژی‌های پایین است [6,11]. از طرفی از آنجایی که خواص الکترونی مواد نظیر ساختار الکترونی و پیوند بین اتم‌ها را می‌توان از طریق اعمال

الاستیک پرتوی X طراحی شده است [7]. نحوه محاسبه افت انرژی الکترون به این صورت است که در آزمایش EEL، یک الکترون با بردار موج \vec{k}_i و انرژی $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$ به طور غیرالاستیک با الکترون‌ها و یون‌های نمونه هدف برخورد می‌کند به طوری که بردار موج و انرژی الکترون به $\vec{k}_f = \vec{k}_i - \vec{Q}$ و $E_f = E_i - \hbar\omega$ تغییر می‌کند. \vec{Q} و $\hbar\omega$ به ترتیب تکانه و انرژی منتقل شده به نمونه هستند. مشتق مرتبه دوم سطح مقطع برخورد عبارت است از:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = S(\vec{Q}, \omega) \quad 2$$

که $S(\vec{Q}, \omega)$ فاکتور ساختار دینامیکی (بر واحد حجم) نمونه هدف است و A

$$A = \left(\frac{4\pi e}{Q^2}\right)^2 \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} \frac{k_f}{k_i} \quad 3$$

می‌باشد. e و m به ترتیب بار و جرم الکترون هستند. براساس نظریه افت و خیز-اتلاف، فاکتور ساختار دینامیکی که افت و خیزهای چگالی بار سیستم را توصیف می‌کند به قسمت موهومی پذیرفتاری چگالی بار $\chi(\vec{Q}, \vec{Q}, \omega)$ مربوط می‌شود و انرژی اتلاف را توسط رابطه 4 توضیح می‌دهد.

$$S(\vec{Q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi} \text{Im} \chi(\vec{Q}, \vec{Q}, \omega) \quad 4$$

قطب‌های $\chi(\vec{Q}, \vec{Q}, \omega)$ مربوط به بسامدهای پلاسمون و برانگیختگی‌های تک‌ذره‌ای هستند. در جامدهای دوره‌ای، تکانه انتقال یافته \vec{Q} ، برحسب جمع مؤلفه غیر کاهشی که در داخل منطقه اول بریلوئن (BZ) قرار می‌گیرد \vec{q} و یک بردار شبکه وارون \vec{G} بیان می‌شود

قبیل پارامتر شبکه، یانگ مدول و ... را در تطابق بهتری با تجربه می‌دهد، از این رو روش LDA انتخاب شده است. پارامتر تعادلی شبکه در ساختار بدون فشار از طریق تغییر پارامتر شبکه با درصد کم حول مقدار تجربی (تا حدود 0/02) و واهلش سلول و در نهایت رسم نمودار انرژی برحسب حجم و به دست آوردن کمینه نمودار محاسبه شده است. پارامتر شبکه تعادلی الماس بعد از انجام محاسبات 3/51 به دست آمد. انرژی قطع امواج-تخت بعد از بهینه‌سازی 60 Ry در نظر گرفته شد. در محاسبه خصوصیات الکترونی از قبیل ساختار نواری، چگالی حالت‌های کلی DOS و جزئی PDOS و چگالی احتمال گذار از یک نوار به نوار دیگر (JDOS)، انتگرال‌گیری روی ناحیه اول بریلوئن به روش منخورست-پک و به کارگیری شبکه نقاط k $24 \times 24 \times 24$ انجام می‌شود. JDOS از طریق رابطه 1 محاسبه می‌گردد [14]:

$$\text{JDOS}(\omega) = \sum_{n\epsilon v} \sum_{n'\epsilon c} \frac{\Omega}{(v\pi)^3} \int d^3\vec{k} \delta(E_{\vec{k},n'} - E_{\vec{k},n} - \hbar\omega) [f(E_{\vec{k},n}) - f(E_{\vec{k},n'})] \quad 1$$

Ω حجم سلول شبکه، n و n' به ترتیب متعلق به نوارهای ظرفیت و هدایت می‌باشند. $E_{\vec{k},n}$ ویژه‌مقادیر همیلتونین و $f(E_{\vec{k},n})$ تابع توزیع فرمی می‌باشد. طیف افت انرژی الکترون EELS از طریق کد TURBOEELS که زیرمجموعه‌ای از کد کوآنتوم اسپرسو است محاسبه می‌شود. این کد بر اساس رهیافت Liouville-Lanczos برای تئوری تابعی چگالی وابسته به زمان خطی شده، جهت شبیه‌سازی طیف افت انرژی الکترونی و طیف پراکندگی غیر

10، 30، 50 و 100 تولید شود. فشارهای حاصل از کاهش حجم با نتایج تجربی دسترس پذیر به دست آمده از پراش پرتو X سازگاری دارد [17,18]. در این محدوده فشار اعمالی که رژیم خطی می باشد، گذار فاز ساختاری رخ نداده و تقارن ساختار الماسی حفظ می شود [17]. تغییرات تابع افت انرژی الکترون EELS و خصوصیات اپتیکی الماس تحت فشارهای مختلف بررسی می شود.

نتایج و بحث

ساختار نواری الکترونی الماس در فشارهای مختلف محاسبه و جهت بررسی اثر اعمال فشار، نمودار ساختار نواری الکترونی برای فشارهای 0، 50 و 100 GPa در شکل 1 نمایش داده شده است. در اثر اعمال فشار هیدرواستاتیک علاوه بر جابه جایی نوارها به سمت انرژی های بالاتر، افزایش گاف نواری نیز رخ می دهد. این افزایش به طور دقیق در مرحله بعد از روی نمودار چگالی حالت های الکترونی تعیین می شود. پهنای نوارها نیز در اثر اعمال فشار، افزایش می یابد. علت این تغییرات را می توان افزایش همپوشانی اوربیتال ها در اثر کاهش حجم (افزایش فشار) و در نتیجه افزایش انرژی جنبشی الکترون ها بیان کرد. به طور کلی به دلیل پایداری تقارن ساختار بلوری سیستم در فشارهای مورد مطالعه، تغییری در تقارن و شکل نوارهای الکترونی اتفاق نمی افتد. شکل 2 نمودار چگالی حالت های همبسته JDOS و نمودار ضمیمه آن چگالی حالت های الکترونی در فشارهای مختلف را نمایش می دهد. JDOS که چگالی احتمال گذار در هر انرژی را نشان می دهد به طور مستقیم با گذارهای بین نواری در ارتباط می باشد. قله اول نمودار JDOS الماس تحت فشار

$\vec{Q} = \vec{q} + \vec{G}$ سطح مقطع برخورد اغلب برحسب وارون ماتریس دی الکترونیک به صورت 5 تعریف می شود:

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}; \omega) = \delta_{G,G'} + \frac{4\pi e^2}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}; \omega) \quad 5$$

که عناصر قطری، تابع دی الکترونیک وارون و منفی قسمت موهومی آن $L = -\text{Im}[\hat{\epsilon}^{-1}(\vec{q}, \omega)]$ تابع اتلاف نامیده می شود. این تابع اتلاف در رابطه 6 صدق می کند.

$$\int_0^\infty \text{Im}[\epsilon^{-1}(\vec{Q}, \omega)] \omega d\omega = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad 6$$

که $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n/m}$ بسامد پلاسما درود و n متوسط چگالی الکترون می باشد [7,8]. اثرات میدان موضعی بلور (CLFEs) و اثرات میدان موضعی تبدلی-همبستگی (XCLFs) که مربوط به توزیع چگالی بار ناهمسانگرد است [15,16]، به طور دقیق در کد TURBOEELS در نظر گرفته می شود. علاوه بر این تابع دی الکترونیک در حد $\vec{q} \rightarrow 0$ یعنی $\hat{\epsilon}(0, \omega)$ محاسبه و ضریب انعکاس R از رابطه 7 به دست می آید [2]:

$$R = \frac{(1-n)^2 + \kappa^2}{(1+n)^2 + \kappa^2} \quad 7$$

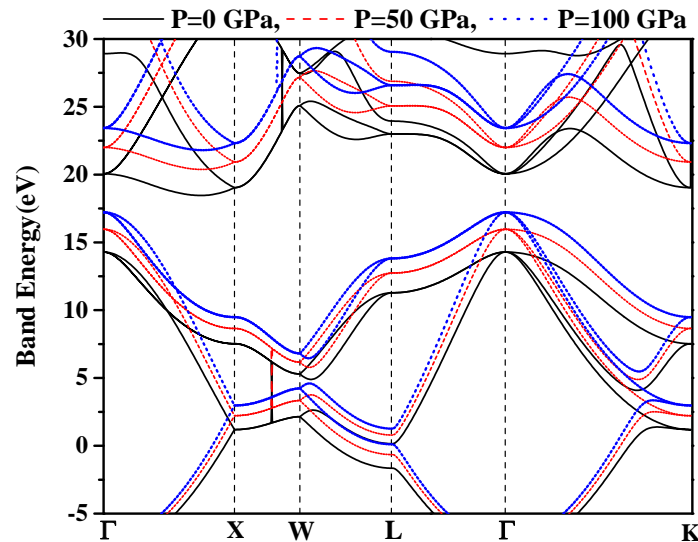
که n و κ عبارتند از:

$$\kappa = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad 8$$

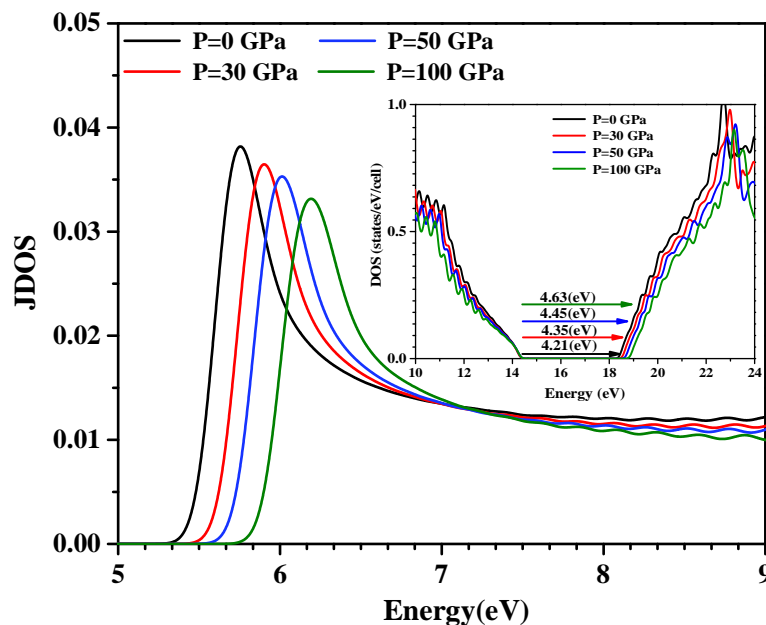
$$n = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{و}$$

جهت اعمال فشارهای هیدرواستاتیک مختلف، کافی است که پارامتر تعادلی شبکه را با درصد مختلف در سه بعد کاهش داده تا بلور الماس تحت فشارهای GPa

در 0 GPa در 5/8 eV رخ می‌دهد که این قله با اعمال فشار به انرژی‌های بالاتر جابه‌جا می‌شود به طوری که در فشار 100 GPa در انرژی 6/19 eV قرار می‌گیرد.



شکل 1. نمودار ساختار نواری الکترونی الماس در فشارهای 0، 50 و 100 GPa



شکل 2. نمودار چگالی حالت‌های همبسته JDOS و نمودار چگالی حالت‌های الکترونی DOS در ضمیمه آن

ساختار نواری مشاهده شد با افزایش فشار نوارهای ظرفیت و هدایت به انرژی‌های بالاتر جابه‌جا می‌شوند

علت این جابه‌جایی را می‌توان در تغییر ساختار نوار الکترونی در اثر فشار جستجو کرد. همان‌طور که در

می‌رسد. بنابراین از آنجایی که $\epsilon_2 \propto \frac{JDOS}{\omega^2}$ می‌باشد [19]، جذب نور با انرژی کمتر از 5/32 eV در فشار 0 GPa رخ نمی‌دهد و با افزایش فشار آستانه انرژی جذب، افزایش می‌یابد که با افزایش گاف الکترونی همخوانی دارد. قله‌های بعدی، انرژی‌های جذب ناشی از گذارهای بین نواری بعدی را نشان می‌دهند که با افزایش فشار به انرژی‌های بالاتر جابه‌جا می‌شوند. این جابه‌جایی، نتیجه‌ای از جابه‌جایی ساختار نواری الکترونی به انرژی‌های بالاتر می‌باشد. در نمودار JDOS می‌توان به بررسی و محاسبه برانگیختگی‌های تک‌ذره‌ای بین نواری توسط تابش فوتون پرداخت. اما طیف سنجی افت انرژی الکترونی EELS، توزیع انرژی الکترون‌های پراکنده شده حاصل از الکترون‌های فرودی که با هدف به صورت غیر الاستیک برهم‌کنش کرده و انرژی خود را از دست داده‌اند را ارائه می‌دهد و از طریق آن خواص اپتوالکتریک سیستم بررسی می‌شود. این تابع اتلاف در انرژی‌های پایین خود را به صورت برانگیختگی دسته جمعی الکترون‌ها یا پلاسمون نشان و اطلاعاتی در مورد امواج طولی چگالی بار با بردار موج محدود ارائه می‌دهد [10,20]. پراکندگی تابع EELS (بسامدهای پلاسمون) الماس یعنی $-\text{Im}[\epsilon^{-1}(q,\omega)]$ برحسب تکانه‌های انتقالی در مسیر $\Gamma - X$ در فشارهای مختلف از طریق محاسبه تابع دی‌الکتریک به دست آمده و نتایج برای فشارهای 0 و 100 GPa در شکل 3 نمایش داده شده است. قله پلاسمونی در شکل با فلش مشخص شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در اثر افزایش فشار، قله به انرژی‌های بالاتر انتقال یافته و در گستره بیشتری از q (تکانه انتقال یافته) رخ می‌دهد. از آنجایی که براساس مدل الکترون آزاد، انرژی پلاسمون با چگالی

و علاوه بر آن با توجه به نمودار ضمیمه که چگالی حالت‌های الکترونی را تحت فشارهای مختلف نشان می‌دهد، گاف انرژی با افزایش فشار افزایش می‌یابد، بنابراین انرژی لازم برای گذار بین نواری افزایش می‌یابد. گاف انرژی از 4/21 eV در فشار صفر به 4/63 eV در فشار 100 GPa افزایش می‌یابد. مقدار بزرگی گاف نواری در فشارهای مختلف در جدول 1 جمع آوری شده است. برای مقایسه بهتر چگالی حالت‌های الکترونی در فشارهای مختلف، نمودارهای چگالی حالت‌های نوار ظرفیت در بالاترین نقطه بر هم منطبق شده‌اند.

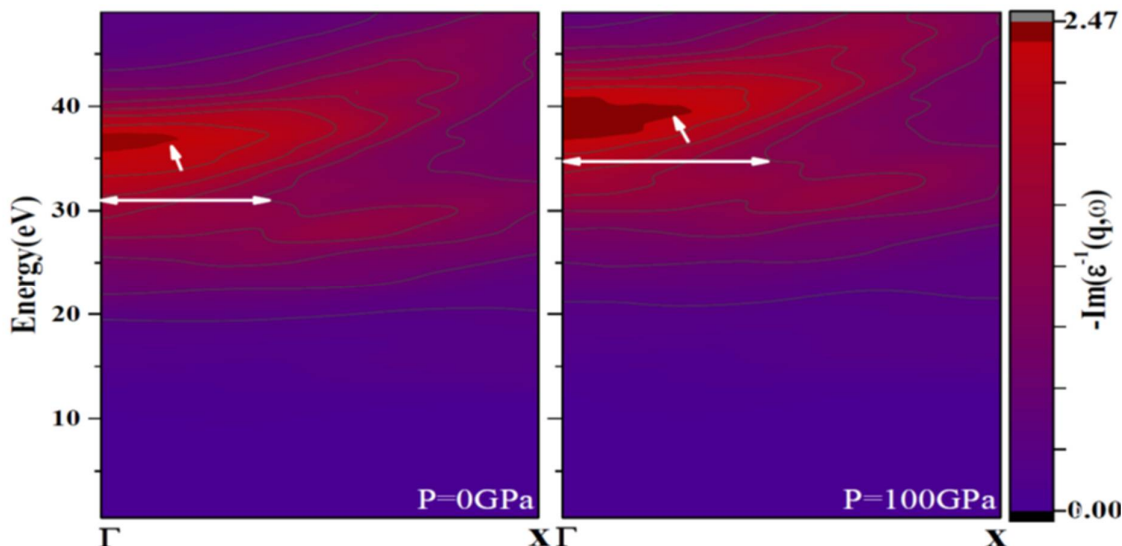
جدول 1. مقدار بزرگی گاف نواری الکترونی (Energy Gap) و پهنای قله پلاسمونی در نیم ماکزیمم (FWHM) بر مبنای نمودار EELS در فشارهای مختلف

P[GPa]	Energy Gap[eV]	FWHM[eV]
0	4/12	14/23
10	4/26	14/38
30	4/35	14/81
50	4/45	14/96
100	4/63	15/41

در JDOS، اعمال فشار ضمن جابه‌جا کردن قله، ارتفاع قله را نیز کاهش می‌دهد که حاکی از کاهش احتمال گذار بین نواری با افزایش فشار می‌باشد. با توجه به نمودار DOS در یک انرژی معین نسبت به بالاترین نقطه نوار ظرفیت اشغال شده، چگالی حالت‌های نوار هدایت با افزایش فشار کاهش می‌یابد، این می‌تواند علتی برای کاهش احتمال گذار با افزایش فشار باشد. شروع قله اول JDOS که گذارهای مرتبه اول را نشان می‌دهد در فشار 0 GPa، در 5/32 eV رخ می‌دهد و با افزایش فشار به 5/75 eV در فشار 100 GPa

پلاسمون افزایش می‌یابد [2]. علاوه بر تغییر انرژی قله پلاسمونی در اثر افزایش فشار، پهنای قله نیز تغییر می‌کند و همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش می‌یابد.

حامل‌های بار متناسب است [10,20]، بنابراین با افزایش فشار در اثر کاهش حجم بلور، یک افزایش چگالی بار در بلور القاء می‌شود و در نتیجه انرژی قله



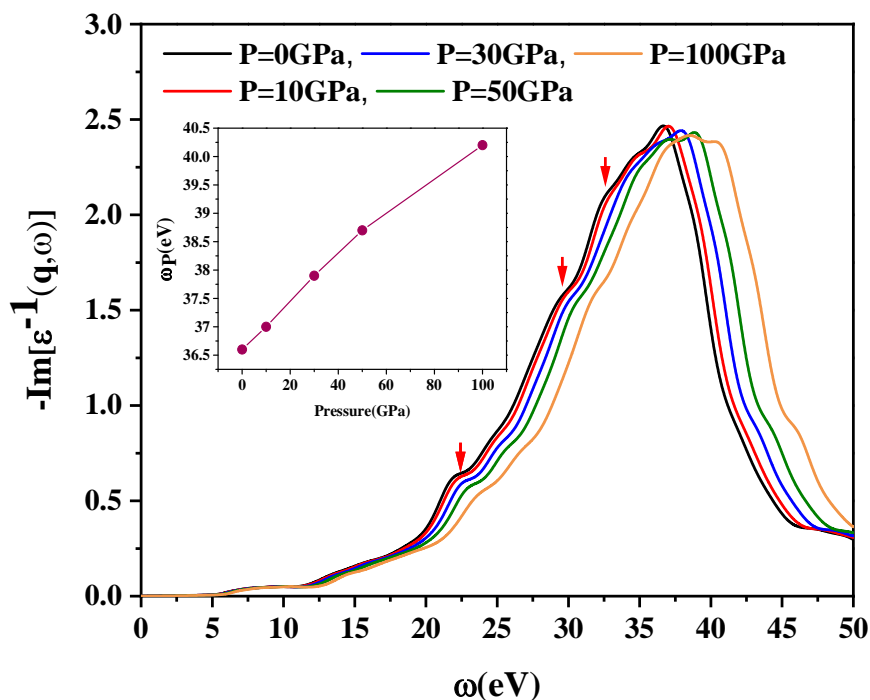
شکل 3. تابع افت انرژی EELS الماس برای q های مختلف در راستای تقارنی Γ -X و برحسب انرژی‌های مختلف در فشار 0 و 100 GPa.

نیم‌پهنای $14/2\text{eV}$ ، قله دیگری در 22eV و دو شانه در 28 و 32 الکترون ولت مشاهده می‌شود. در اندازه‌گیری‌های تجربی قله اصلی در $33/2\text{eV}$ با نیم‌پهنای 13eV [4] و قله کوچک‌تر در 22eV گزارش شده است ولی دو شانه به‌علت پهن‌شدگی نتایج تجربی در نمودار EELS تجربی مشاهده نمی‌شود [6]. دو مطالعه دیگر به‌صورت نظری انرژی پلاسمون الماس در فشار صفر را محاسبه کرده‌اند. در مدل الکترون آزاد، انرژی پلاسمون $8/5\text{eV}$ و در محاسبه DFT با پتانسیل کامل و تقریب GGA انرژی پلاسمون $35/6\text{eV}$ با نیم‌پهنای $12/4\text{eV}$ به‌دست آمده است [4]. قله و شانه‌ها در اثر افزایش فشار به انرژی‌های بالاتر جابه‌جا می‌شوند و همچنین از شدت آنها کاسته می‌شود به‌طوری‌که در فشار 100 GPa این قله و دو شانه تقریباً از بین می‌روند. با داشتن قسمت حقیقی و موهومی تابع

جهت مشاهده و تعیین دقیق انرژی قله پلاسمونی، در نمودار شکل 4 تابع EELS را برحسب انرژی برای تکانه انتقالی $q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ رسم و نحوه تغییر انرژی قله پلاسمون برحسب فشار در ضمیمه شکل، نمایش داده شده است. نیم‌پهنای یعنی پهنای قله پلاسمونی در نیم بیشینه (FWHM) براساس این نمودار در فشارهای مختلف اندازه‌گیری و در جدول 1 ارائه شده است. همان‌طور که بیان شد با افزایش فشار، انرژی پلاسمون و پهنای قله افزایش می‌یابد ولی در عین حال این برانگیختگی‌ها در محدوده فرابنفش نزدیک باقی می‌مانند. این افزایش پهنای قله، دلالت بر کاهش طول عمر پلاسمون دارد که علت آنرا افزایش برانگیختگی‌های الکترون-حفره در اثر افزایش فشار پیشنهاد کرده‌اند [1,10,20]. در نمودار EELS مربوط به فشار صفر، علاوه بر قله اصلی در $36/6\text{eV}$ با

فشارهای مختلف را نشان می‌دهد و نمودار قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مربوط به فشار 0 و 100 گیگا پاسکال در آن ضمیمه شده است.

دی‌الکتریک، علاوه بر خصوصیت اپتوالکتریکی EELS می‌توان ضریب اپتیکی بازتاب را طبق رابطه 7 محاسبه کرد. شکل 5 نمودار ضریب بازتاب تحت



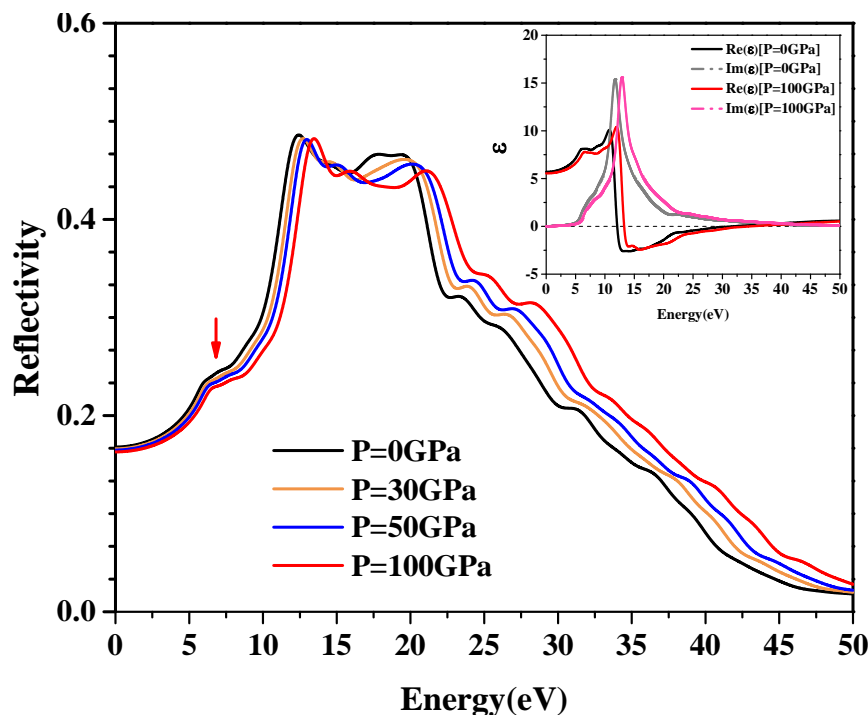
شکل 4. تابع EELS برحسب انرژی برای تکانه انتقالی $q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ و انرژی پلاسمون برحسب فشار در ضمیمه شکل

در گستره انرژی 0-5 eV بازتاب اپتیکی کمی مشاهده می‌شود. اگر به ثابت دی‌الکتریک توجه کنیم متوجه می‌شویم در این فاصله، $\text{Re } \epsilon$ مثبت و $\text{Im } \epsilon$ صفر است که نشان دهنده عبور نور در این ناحیه می‌باشد. در فاصله انرژی 5-10 eV، $\text{Re } \epsilon$ و $\text{Im } \epsilon$ کمی افزایش می‌یابند. با افزایش $\text{Im } \epsilon$ میرایی نور بیشتر شده و بازتاب افزایش می‌یابد به طوری که در نمودار بازتاب در این بازه شانه‌ای مشاهده می‌شود. در نزدیکی 10 eV، $\text{Re } \epsilon$ صفر می‌شود و $\text{Im } \epsilon$ قله می‌زند که حاکی از گذارهای بین نواری و میرایی نور در ماده است. این دلالت بر افزایش بازتاب نور می‌کند که با قله ظاهر شده در نمودار ضریب بازتاب در این انرژی هم‌خوانی دارد.

در گستره انرژی 10-40 eV، $\text{Re } \epsilon$ از مقدار منفی به سمت صفر میل می‌کند و همچنان بازتاب رخ می‌دهد ولی در حال کاهش می‌باشد. در حدود 40 eV، $\text{Im } \epsilon$ به سمت صفر میل می‌کند و $\text{Re } \epsilon$ کوچک و از منفی به مثبت تغییر علامت می‌دهد که نشان دهنده برانگیختگی پلاسمون در سیستم است و در نتیجه بازتاب کم می‌شود. با صفر شدن $\text{Im } \epsilon$ و مثبت شدن $\text{Re } \epsilon$ از میزان بازتاب کاهش یافته و به صفر میل می‌کند که نشان دهنده شفافیت نمونه در ناحیه UV است. در اثر اعمال فشار تا 100 GPa، شکل و نحوه رفتار نمودارهای مربوط به $\text{Re } \epsilon$ و $\text{Im } \epsilon$ چندان تغییر نمی‌کنند و فقط قله‌ها کمی به سمت انرژی‌های بالاتر

برانگیختگی‌های پلاسمونی در انرژی‌های بالاتر می‌شود. براساس روابط 7 و 8 ضریب بازتاب به تابع دی‌الکتریک بستگی دارد و هرگاه $\text{Im } \epsilon$ بیشینه شود چون بیشترین میزان میرایی موج در ماده رخ می‌دهد،

جابه‌جا می‌شوند و باعث جابه‌جایی جزئی نمودار بازتاب به سمت انرژی‌های بالاتر می‌شود. این جابه‌جایی ناشی از تغییر ساختار نوار الکترونی در اثر اعمال فشار می‌باشد که منجر به گذار بین نواری و



شکل 5. نمودار ضریب بازتاب تحت فشارهای مختلف و نمودار قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک الماس در فشار 0 و 100 GPa در ضمیمه شکل.

در این تحقیق به بررسی اثر افزایش فشارهای بالای هیرواستاتیک به‌عنوان یک محرک خارجی بر برانگیختگی‌های پلاسمونی انبوه‌ای و طول عمر آنها پرداختیم. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش فشار پلاسمون‌ها در انرژی‌های بالاتری برانگیخته می‌شوند ولی به‌دلیل تغییر در ساختار نواری و افزایش برهم‌کنش الکترون-الکترون، طول عمر پایداری این تابش‌ها از طریق اتلاف به‌واسطه تولید زوج الکترون-حفره کاهش می‌یابد. از سویی آستانه بازتاب نیز به‌واسطه اعمال فشار جابه‌جا می‌شود. این مطالعه مسیر تولید بسامدهای

بازتاب به مقدار حداکثری خود می‌رسد. همان‌طور که در قسمت‌های قبل بیان شد، افزایش فشار باعث جابه‌جایی ساختار نوارهای الکترونی و همچنین جابه‌جایی قله تابع چگالی احتمال گذار JDOS به انرژی‌های بیشتر و افزایش گاف انرژی می‌شود. این عوامل باعث جابه‌جایی قله $\text{Im } \epsilon$ به انرژی‌های بالاتر می‌شوند (ضمیمه شکل 5)، زیرا قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک، نشان دهنده میزان گذارهای بین نواری می‌باشد. از این رو نمودار بازتاب نیز به انرژی‌های بالاتر جابه‌جا می‌شود.

نتیجه‌گیری

100 eV, *Physical Review B* **95** (2017) 094301.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.094301>

[9] F. Caruso, F. Giustino, Theory of electron-plasmon coupling in semiconductors, *Physical Review B* **94** (2016) 115208.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.115208>

[10] A. Kazempour, T. Morshedloo, Pressure dependency of electron-phonon renormalization in diamond, *Diamond & Related Materials* **70** (2016) 132. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.10.015>

[11] I. Aharonovich, A.D. Greentree, S. Prawer, Diamond photonics, *Nature Photonics* **5** (2011) 397. <https://www.nature.com/articles/nphoton.2011.54>

[12] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* **23** (1981) 5048. <https://journals.aps.org/prb/issues/23/10>

[13] Quantum-ESPRESSO is a community project for high-quality quantum-simulation software, based on density-functional theory, and coordinated by Paolo Giannozzi. See <http://www.quantum-espresso.org>.

[14] A. Benassi; PWscf's Epsilon. x User's Manual. Vol. 3. Tech. Rep., Physics Department, Universita degli Studi di Modena e Reggio Emilia, and INFN, 2008. <http://docplayer.net/49540858-P-w-scf-s-epsilon-x-user-s-manual.html>

[15] H.C. Weissker, J. Serrano, S. Huotari, E. Luppi, M. Cazzaniga, F. Bruneval, F. Sottile, G. Monaco, V. Olevano, L. Reining, Dynamic structure factor and dielectric function of silicon for finite momentum transfer: Inelastic x-ray scattering experiments and ab initio calculations, *Physical Review B* **81** (2010) 085104.

پلاسمونی جدید از طریق محرک‌های مکانیکی را هموار می‌کند.

مرجع‌ها

[1] M. Attarian Shandiz, R. Gauvin, Density functional and theoretical study of the temperature and pressure dependency of the plasmon energy of solids, *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 163501. <https://doi.org/10.1063/1.4898388>

[2] A. Catellani, A. Calzolari, Plasmonic properties of refractory titanium nitride, *Physical Review B* **95** (2017) 115145. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.115145>

[3] M.L. Brongersma, N.J. Halas, P. Nordlander, *Nature nanotechnology* **10** (2015), 25–34. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25559968>

[4] V.J. Keast, Ab initio calculations of plasmons and interband transitions in the low-loss electron energy-loss spectrum, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **143** (2005) 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.04.005>

[5] R. Kushal, J. Vorberger. *Journal of Physics: Condensed Matter* **32** **9** (2019) 095401. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab558e>

[6] A. Kazempour, Plasmon scattering in electron and hole doped diamond, T. Morshedloo, *Superlattices and Microstructures* **114** (2018) 386. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.01.003>

[7] I. Timrov, N. Vast, R. Gebauer, S. Baroni, *Computer Physics Communications* **196** (2015) 460. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.05.021>

[8] I. Timrov, M. Markov, T. Gorni, M. Raynaud, O. Motornyi, R. Gebauer, S. Baroni, N. Vast, Ab initio study of electron energy loss spectra of bulk bismuth up to

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085104>

[16] S. Waidmann, M. Knupfer, B. Arnold, J. Fink, A. Fleszar, W. Hanke, Local-field effects and anisotropic plasmon dispersion in diamond, *Physical Review B* **61** (2000) 10149.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10149>

[17] F. Occelli, P. Loubeyre, R. Letoulec, Properties of diamond under hydrostatic pressures up to 140 GPa, *Nature Material* **2** (2003) 151-154.

<https://doi.org/10.1038/nmat831>

[18] I.V. Alexandrov, A.P. Goncharov, I.N. Makarenko, A.N. Zisman, E.V. Jakovenko, S.M. Stishov, Diamond and cubic boron nitride under high pressure: Raman scattering, equation of state and high pressure, *High Press* **1** (1989) 333.

<https://doi.org/10.1080/08957958908202491>

[19] X.D. Fan, J.L. Peng, L.A. Bursill, Joint Density of States of Wide-Band-Gap Materials by Electron Energy Loss Spectroscopy, *Modern physics letters B* **12** (1998) 541.

<https://doi.org/10.1142/S0217984998000640>

[20] I. Loa, K. Syassen, G. Monaco, G. Vanko, M. Krisch, M. Hanfland, Plasmons in Sodium under Pressure: Increasing Departure from Nearly Free-Electron Behavior, *Physical Review Letters* **107** (2011) 086402.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.086402>