

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

1 و 2 تکتم مرشدلو، 1 و 2 علی کاظم‌پور

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

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

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

مقدمه

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 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

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 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

الماس تحت فشار پرداخته می‌شود و از طریق شبیه‌سازی طیف افت انرژی الکترونی در تکانه‌های انتقالی مختلف، رابطه پاشندگی 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 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 در صد 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

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 به طور 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 به عنوان 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 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 بهره برداری 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

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

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

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 $\vec{Q} = \vec{q} + \vec{G}$. سطح مقطع برخورد اغلب برحسب وارون ماتریس دی‌الکتریک به صورت 5 تعریف می‌شود:

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

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

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 به‌کارگیری شبکه نقاط k $24 \times 24 \times 24$ انجام می‌شود. JDOS از طریق رابطه 1 محاسبه می‌گردد [14]:

$$\text{JDOS}(\omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n\epsilon\nu} \sum_{n'\epsilon c} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} \delta(E_{\vec{k}, n'} - E_{\vec{k}, n} - \hbar\omega) [f(E_{\vec{k}, n}) - f(E_{\vec{k}, n'})] \quad 1$$

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 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 $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$ به‌طور غیرالاستیک با الکترون‌ها و یون‌های نمونه هدف برخورد می‌کند به‌طوری 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

و خصوصیات اپتیکی الماس تحت فشارهای مختلف بررسی می‌شود.

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 جابه‌جایی نوارها به سمت انرژی‌های بالاتر، افزایش گاف نواری نیز رخ می‌دهد. این افزایش به‌طور دقیق در مرحله بعد از روی نمودار چگالی حالت‌های الکترونی تعیین می‌شود. پهنای نوارها نیز در اثر اعمال فشار، افزایش می‌یابد. علت این تغییرات را می‌توان افزایش همپوشانی اوربیتال‌ها در اثر کاهش حجم (افزایش فشار) و در نتیجه افزایش انرژی جنبشی الکترون‌ها بیان کرد. به‌طور کلی به‌دلیل پایداری تقارن ساختار بلوری سیستم در فشارهای مورد مطالعه، تغییری در تقارن و شکل نوارهای الکترونی اتفاق نمی‌افتد. شکل 2 نمودار چگالی حالت‌های همبسته JDOS و نمودار ضمیمه آن چگالی حالت‌های الکترونی در فشارهای مختلف را نمایش می‌دهد. JDOS که چگالی احتمال گذار در هر انرژی را نشان می‌دهد به‌طور مستقیم با گذارهای بین نواری در ارتباط می‌باشد. قله اول نمودار JDOS الماس تحت فشار 0 GPa در 5/8 eV رخ می‌دهد که این قله با اعمال فشار به انرژی‌های بالاتر جابه‌جا می‌شود به‌طوری که در فشار 100 GPa در انرژی 6/19 eV قرار می‌گیرد.

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

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

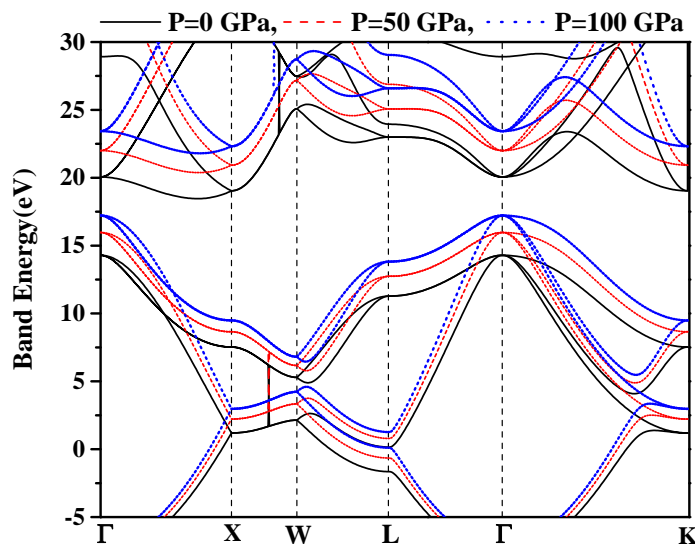
$$R = \frac{(1-n)^2 + \kappa^2}{(1+n)^2 + \kappa^2} \quad 7$$

که n و κ عبارتند از:

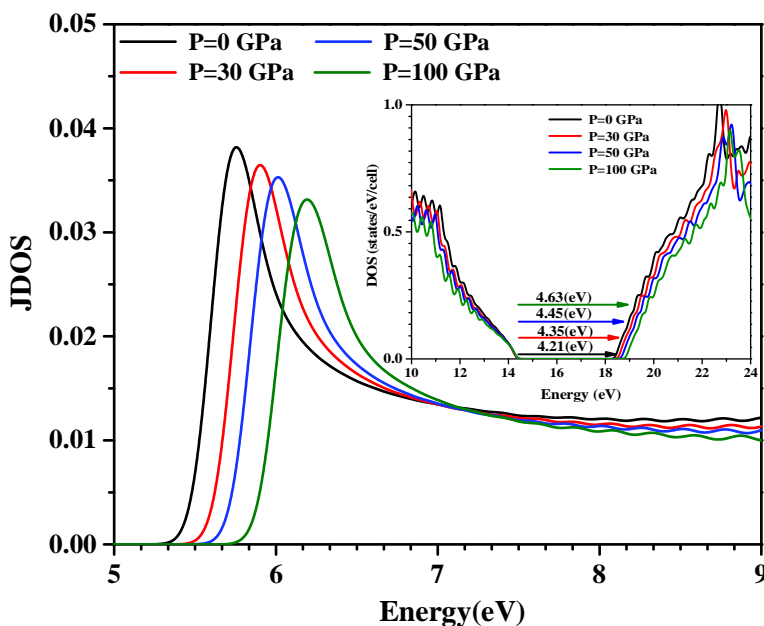
$$\kappa = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad 8$$

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

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 10, 30, 50 و 100 GPa تولید شود. فشارهای حاصل از کاهش حجم با نتایج تجربی دسترس پذیر به‌دست آمده از پراش پرتو X سازگاری دارد [17,18]. در این محدوده فشار اعمالی که رژیم خطی می‌باشد، گذار فاز ساختاری رخ نداده و تقارن ساختار الماسی حفظ می‌شود [17]. تغییرات تابع افت انرژی الکترون EELS



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

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

علت این جابه‌جایی را می‌توان در تغییر ساختار نواری الکترونی در اثر فشار جستجو کرد. همان‌طور که در ساختار نواری مشاهده شد با افزایش فشار نواری ظرفیت و هدایت به انرژی‌های بالاتر جابه‌جا می‌شوند و علاوه بر آن با توجه به نمودار ضمیمه که چگالی حالت‌های الکترونی را تحت فشارهای مختلف نشان

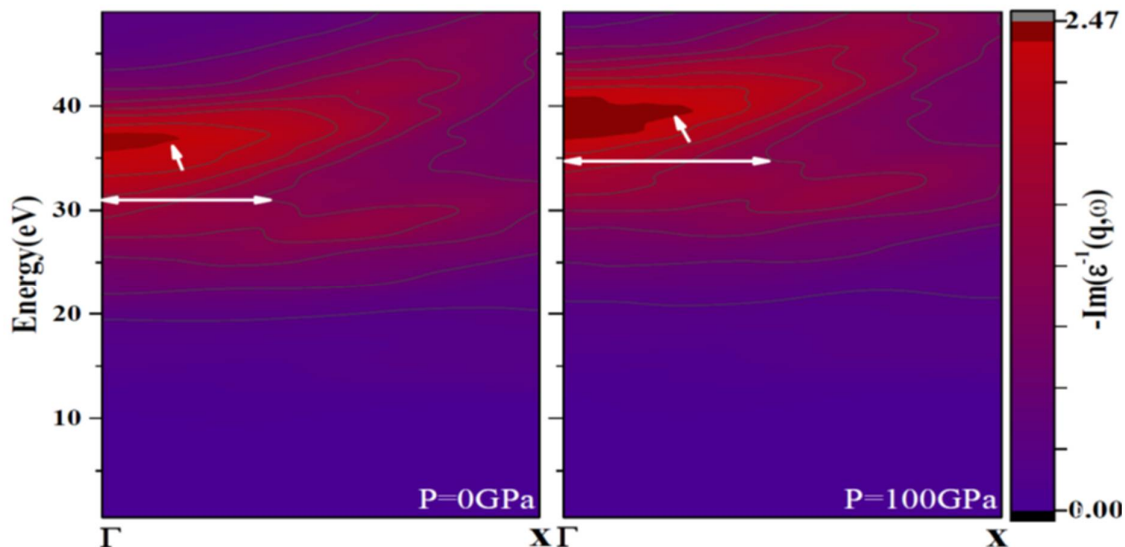
جابه‌جایی، نتیجه‌ای از جابه‌جایی ساختار نواری الکترونی به انرژی‌های بالاتر می‌باشد. در نمودار JDOS می‌توان به بررسی و محاسبه برانگیختگی‌های تک‌ذره‌ای بین نواری توسط تابش فوتون پرداخت. اما طیف سنجی افت انرژی الکترونی EELS توزیع انرژی الکترون‌های پراکنده شده حاصل از الکترون‌های فرودی که با هدف به صورت 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 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 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.

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

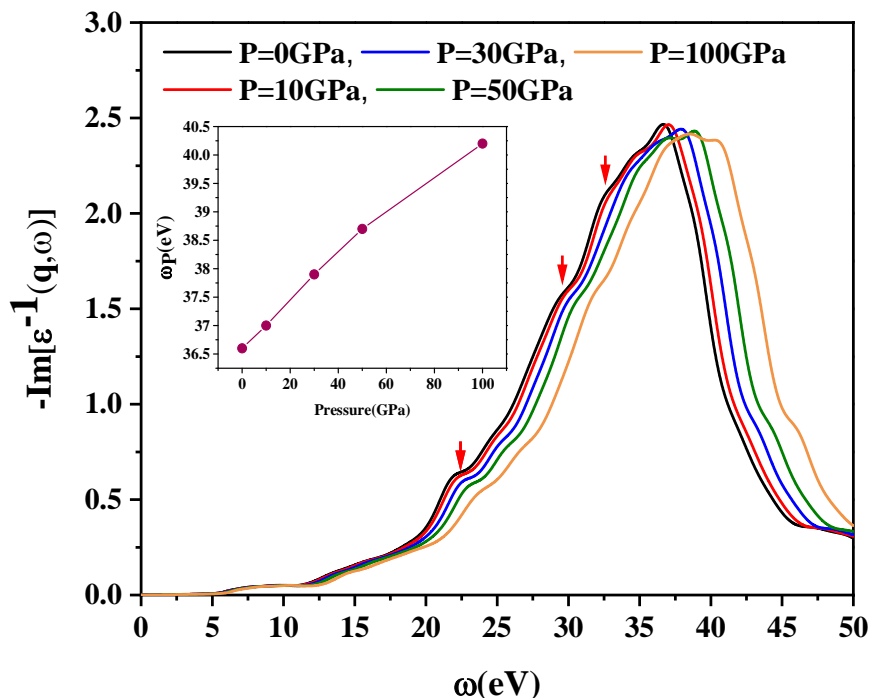
در JDOS اعمال فشار ضمن جابه‌جا کردن قله، ارتفاع قله را نیز کاهش می‌دهد که حاکی از کاهش احتمال گذار بین نواری با افزایش فشار می‌باشد. با توجه به نمودار DOS در یک انرژی معین نسبت به بالاترین نقطه نوار ظرفیت اشغال شده، چگالی حالت‌های نوار هدایت با افزایش فشار کاهش می‌یابد، این می‌تواند علتی برای کاهش احتمال 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 می‌رسد. بنابراین از آنجایی که $\epsilon_2 \propto \frac{\text{JDOS}}{\omega^2}$ 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



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 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 پلاسما الماس در فشار صفر را محاسبه کرده‌اند. در مدل الکترون آزاد، انرژی پلاسما 8/5eV و در محاسبه DFT با پتانسیل کامل و تقریب GGA انرژی پلاسما 35/6eV با نیم‌پهنای 12/4eV به‌دست آمده است [4]. قله و شانه‌ها در اثر افزایش فشار به انرژی‌های بالاتر جابه‌جا می‌شوند و همچنین از شدت آنها کاسته می‌شود به‌طوری که در فشار 100GPa این قله و دو شانه تقریباً از بین می‌روند. با داشتن قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، علاوه بر خصوصیت اپتوالکتریکی EELS، می‌توان ضریب اپتیکی بازتاب را طبق رابطه 7 محاسبه کرد. شکل 5 نمودار ضریب بازتاب تحت 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.

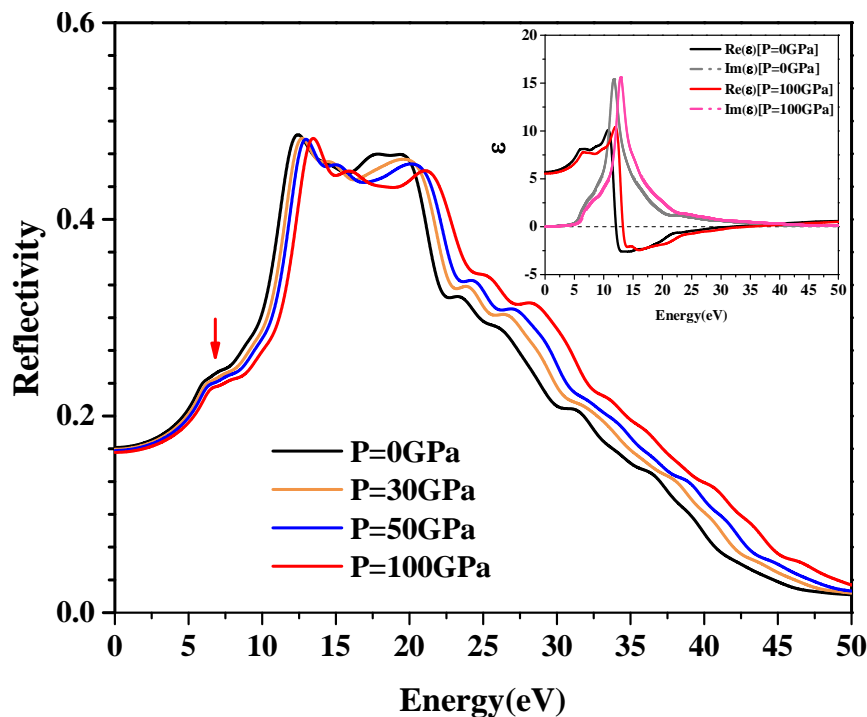
جهت مشاهده و تعیین دقیق انرژی قله پلاسما، در نمودار شکل 4 تابع EELS را برحسب انرژی برای تکانه انتقالی $q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ رسم و نحوه تغییر انرژی قله پلاسما برحسب فشار در ضمیمه شکل، نمایش داده شده است. نیم‌پهنای قله پلاسما در نیم‌بیشینه (FWHM) براساس این نمودار در فشارهای مختلف اندازه‌گیری و در جدول 1 ارائه شده است. همان‌طور که بیان شد با افزایش فشار، انرژی پلاسما 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 پلاسما 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 36/6eV با نیم‌پهنای 14/2eV، قله دیگری در 22eV و دو شانه در 28 و 32 الکترون ولت مشاهده می‌شود. در اندازه‌گیری‌های تجربی قله اصلی در 33/2eV با



شکل 4. تابع EELS برحسب انرژی برای تکانه انتقالی $q=0,01 \text{ \AA}^{-1}$ و انرژی پلاسمون برحسب فشار در ضمیمه شکل

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 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 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،

در گستره انرژی 0-5eV 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 10eV، $\text{Re } \epsilon$ 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 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 40eV، $\text{Im } \epsilon$ به سمت صفر میل می‌کند و $\text{Re } \epsilon$ کوچک و از منفی به مثبت



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.

پلاسمون‌ها در انرژی‌های بالاتری برانگیخته می‌شوند ولی به دلیل تغییر در ساختار نواری و افزایش برهم‌کنش الکترون-الکترون، طول عمر پایداری این تابش‌ها از طریق اتلاف به واسطه تولید زوج الکترون-حفره کاهش می‌یابد. از سویی آستانه بازتاب نیز به واسطه اعمال فشار جابه‌جا می‌شود. این مطالعه مسیر تولید بسامدهای پلاسمونی جدید از طریق محرک‌های مکانیکی را هموار می‌کند.

مرجع‌ها

[1] M. Attarian Shandiz, R. Gauvin, *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 163501. <https://doi.org/10.1063/1.4898388>

[2] A. Catellani, A. Calzolari, *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**

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

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

- 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, Università 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, *Physical Review B* **81** (2010) 085104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085104>
- [16] S. Waidmann, M. Knupfer, B. Arnold, J. Fink, A. Fleszar, W. Hanke, *Physical Review B* **61** (2000) 10149. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10149>
- [17] F. Occelli, P. Loubeyre, R. Letoulec; *Nature Material* **2** (2003) 151. <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, *High Press I* (1989) 333. <https://doi.org/10.1080/08957958908202491>
- [19] X.D. Fan, J.L. Peng, L.A. Bursill; *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, *Physical Review Letters* **107** (2011) 086402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.086402>
- (2015), 25–34. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25559968>
- [4] V.J. Keast, *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, 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, *Physical Review B* **95** (2017) 094301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.094301>
- [9] F. Caruso, F. Giustino, *Physical Review B* **94** (2016) 115208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.115208>
- [10] A. Kazempour, T. Morshedloo; *Diamond & Related Materials* **70** (2016) 132. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.10.015>
- [11] I. Aharonovich, A.D. Greentree, S. Praver, *Nature Photonics* **5** (2011) 397. <https://www.nature.com/articles/nphoton.2011.54>
- [12] J.P. Perdew, A. Zunger; *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