

## بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و فونونی ایندیم نیتريد در فاز

### ساختاری ورتسایت

حمدا. صالحی\*، نادیا نواصر، پیمان امیری

گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

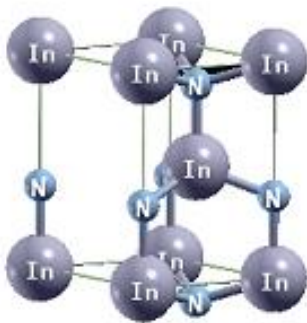
#### چکیده

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و فونونی ایندیم نیتريد مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش شبه‌پتانسیل، در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم-اسپرسو انجام شده است. در محاسبات برای جمله تبادلی همبستگی تقریب‌های LDA، GGA و PBE0 به کار گرفته شده است. نتایج نشان می‌دهد که ایندیم نیتريد در فاز ساختاری هگزاگونال یک گاف نواری مستقیم در نقطه  $\Gamma$  به اندازه  $2/2$  الکترون ولت دارد که بیشترین سهم در نوار ظرفیت مربوط به اربیتال S اتم نیتروژن و در نوار رسانش مربوط به اربیتال‌های S و P اتم ایندیم است. نتایج به دست آمده از طیف فونونی بیانگر این است که از بسامد  $209,885 \text{ cm}^{-1}$  تا  $453,112 \text{ cm}^{-1}$  هیچ مد فونونی صوتی و نوری و هیچ حالتی مشاهده نمی‌شود.

کلیدواژگان: نظریه تابعی چگالی، ایندیم نیتريد، گاف نواری، مد فونونی.

#### مقدمه

در سال‌های اخیر نیتريد ایندیوم (InN) به عنوان نیم‌رسانای III-V، به علت داشتن گاف انرژی مستقیم در حدود  $0.7-1.8$  الکترون‌ولت و ویژگی‌های منحصر به فرد مانند جرم مؤثر کوچک، تحرک الکترونی بالا، ثابت پیزوالکتریک بالا، پایداری شیمیایی خوب، ترکیبی فعال در قطعات الکتریکی و اپتوالکتریکی مانند سنسورهای گرمایی، دیودهای گسیل نورو دیودهای لیزری که در محدوده طیفی ماوراءبنفش، آبی و سبز کار می‌کنند، شناخته شده است [۱]. ساختارهای معمول ایندیوم نیتريد ورتسایت و بلندروی هستند و در فشارهای بالا یک گذار از ساختار ورتسایت به سنگ نمک دارد. شکل ۱ فاز ساختاری نمک طعام این ترکیب را نشان می‌دهد که با نرم‌افزار xcrsden رسم شده‌اند.



شکل ۱. سلول واحد ایندیم نیتريد در فاز ساختاری هگزاگونال.

#### روش انجام محاسبات

محاسبات ساختار الکترونی با استفاده از روش ابتدا به ساکن در چارچوب نظریه تابعی چگالی توسط کد کوانتوم اسپرسو با شبه‌پتانسیل در پایه موج تخت انجام شدند [۲]. در این بسته محاسباتی معادلات تک‌ذره‌ای کوهن-شم با استفاده از روش شبه‌پتانسیل و بسط توابع موج الکترون‌های ظرفیت برحسب امواج تخت حل می‌گردد [۳]. از آنجا که در روش تابعی چگالی با استفاده از موج تخت، حجم محاسبات بالاست بنابراین

تقریب LDA نسبت به تقریب GGA کوچک‌تر هستند. بنابراین در این تقریب بلور سخت‌تر است و از آنجا که مدول حجمی معیاری از سختی بلور است مقدار بیشتری دارد.

جدول ۱. مقادیر محاسبه شده برای پارامترهای ساختاری، مدول حجمی و مشتق آن، در کار حاضر همراه با نتایج دیگران.

فاز ساختاری	پارامترهای محاسبه شده	GGA	LDA	نتایج تجربی [۴]
ورسین	$B_0$ (GPa)	۱۴۰٫۷۰	۱۷۲٫۳۰	۱۴۶٫۲۰
	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۵۵	۰٫۲۶۱	-
	$B'_0$	۴٫۷۳	۶٫۱۸	-
	$a$ (Å)	۳٫۵۲	۳٫۴۵	۳٫۵۵
	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۰۰۳	۰٫۰۰۱۰	-
	$c$ (Å)	۵٫۶۷	۵٫۵۵	۵٫۷۱
	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۰۰۴	۰٫۰۰۱۶	-

## ویژگی‌های الکترونی

### ساختار نواری

از ساختار نواری می‌توان اطلاعاتی در مورد ماهیت بلور از لحاظ رسانا یا نارسانا بودن، اندازه گاف انرژی در صورت وجود و نوع آن را به دست آورد. گاف نواری یکی از سودمندترین جنبه‌های ساختار نواری است و به مقدار زیادی روی ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی تأثیر می‌گذارد. چگالی حالت‌ها و ساختار نواری از حل معادلات کوهن شم و محاسبه ویژه مقادیر انرژی در نقاطی از منطقه اول بریلوئن به دست می‌آیند. به دلیل شرایط دشوار رشد ایندیم نیتريد محاسبه گاف نواری آن مشکل است، و نظریه تابعی چگالی مقدار

انتخاب شبه پتانسیلی که بتواند خواص بلور را توصیف کند و حجم محاسبات را کاهش دهد، از اهمیت بسیاری برخوردار است. در اینجا از شبه پتانسیل‌های بارپایسته<sup>۱</sup> با تقریب‌های شیب تعمیم یافته (GGA) و چگالی موضعی (LDA) استفاده شده است. پارامترهای اولیه شبکه بلوری از داده‌های تجربی به صورت  $a=3.55$ ,  $c=5.71$  آنگستروم استفاده شد [۴]. پس از انجام آزمون‌های همگرایی لازم، انرژی قطع موج ۹۰ ریدبرگ و مش یکنواخت  $8 \times 8 \times 5$  برای انجام محاسبات در نظر گرفته شد.

## نتایج

### ویژگی‌های ساختاری

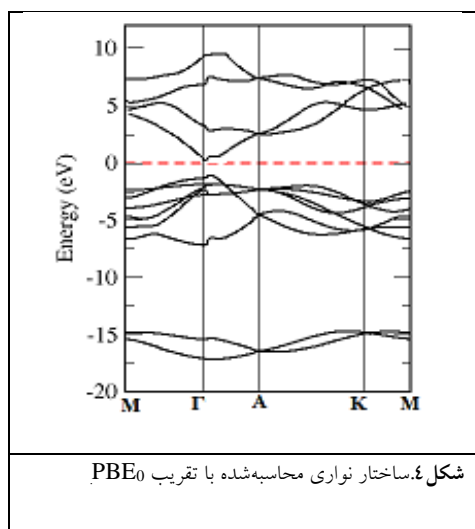
مدول حجمی معیاری از سختی بلور است، به بیان دیگر مدول حجمی تمایل اجسام به تغییر شکل در همه جهات را زمانی که نیروی ثابت در تمام جهات وارد می‌شود بیان می‌کنند. چنانچه فشار در واحد حجم به اندازه  $dP$  افزایش یابد حجم مورد نظر به اندازه  $dV$  کاهش می‌یابد. از نسبت این دو عبارت، می‌توان مدول حجمی را به صورت زیر نوشت [۵].

$$B = -V \frac{dP}{dV}, V = V_0 \quad ۱$$

هرچه این کمیت بیشتر باشد بلور سخت‌تر و خاصیت تراکم‌پذیری آن کمتر است و در نتیجه انتظار داریم اتم‌ها در فاصله دورتری از هم قرار داشته باشند. ثابت شبکه تعادلی و مدول حجمی ( $B_0$ ) با به کارگیری معادله مورناگون در منحنی انرژی بر حسب حجم به دست آمده است. نتایج حاصل از ثابت‌های شبکه، مدول حجمی و مشتق آن در جدول ۱ آورده شده است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود مقدار مدول حجمی در تقریب LDA نسبت به تقریب GGA بزرگ‌تر است که دور از انتظار نمی‌باشد. زیرا مقادیر ثابت‌های شبکه در

<sup>1</sup> Norm Conserving



در جدول ۲ گاف نواری محاسبه‌شده برای تقریب‌های مختلف همراه با دیگر نتایج جهت مقایسه آورده شده‌است.

جدول ۲. گاف نواری محاسبه‌شده ترکیب InN در تقریب‌های مختلف و مقایسه با نتایج تجربی.

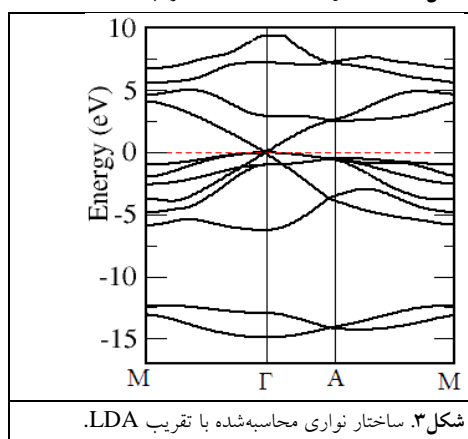
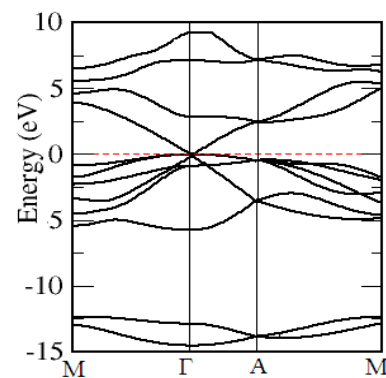
نتایج تجربی] [۸،۹	کار نظری [۶،۷]	PBE0	LDA	GGA	کمیت
۰،۷-۱،۸۹	۰،۸۲ ۱،۷-	۲،۲	۰،۰	۰،۰	مقدار گاف نواری (برحسب الکترون ولت)

### چگالی حالت‌های الکترونی

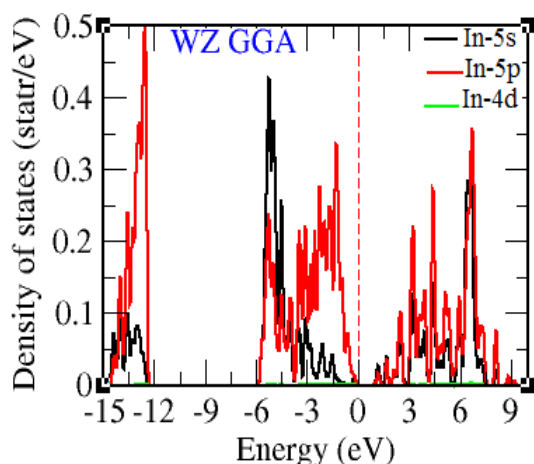
این تابع در فرآیندهای الکترونی به‌ویژه در پدیده‌های تراپردی بسیار مهم است. با استفاده از آن برای الکترون‌های یک بلور علاوه بر محاسبه مقدار گاف نواری می‌توان سهم مربوط به اربیتال هریک از اتم‌های شرکت‌کننده در ترکیب را به‌درستی تعیین نمود. در شکل‌های ۵ و ۶ طیف چگالی حالت‌های کل برحسب انرژی در تقریب‌های مختلف در گستره ۱۶- تا ۱۰ الکترون‌ولت رسم شده است. در این شکل‌ها صفر انرژی، مقیاس تراز فرمی است و با نقطه‌چین نشان داده شده است. مهم‌ترین پارامتری که می‌توان از نمودار چگالی حالت‌های کلی استخراج کرد گاف نواری است،

گاف نواری را کوچکتر از مقادیر تجربی محاسبه می‌کند. برای رفع این مشکل تقریب‌های جدیدی برای تابع تبدلی-همبستگی وارد این نظریه شده است، از جمله این تقریب‌ها می‌توان تقریب‌های هیبریدی تابع تبدلی-همبستگی، مانند PBE0، را نام برد.

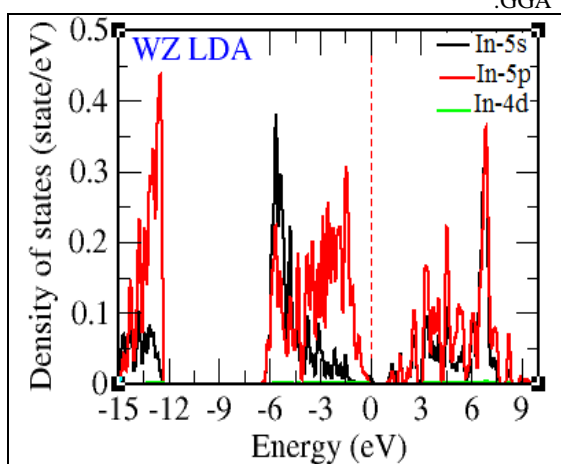
نمودارهای ۲ و ۳ ساختار نواری را با استفاده از تقریب‌های GGA و LDA بدون استفاده از تقریب PBE0 رسم شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود هیچ گاف نواری در نزدیکی تراز فرمی وجود ندارد. اما در نمودار ۴ با استفاده از تقریب PBE0 یک گاف نواری مستقیم در نقطه  $\Gamma$  نشان می‌دهد. وجود گاف تأییدی بر ویژگی نیم‌رسانایی ترکیب ایندیم نیتريد دارد. تطابق آن با نتایج تجربی در اکثر کارهای پژوهشی مورد توجه می‌باشد. در تمامی نمودارها تراز فرمی بر روی انرژی صفر قرار دارد که در نمودارها با نقطه‌چین نشان داده شده است.



آنچه از این نمودارها، برمی‌آید این است که اربیتال‌های s و p مربوط به اتم ایندیم و اربیتال p اتم نیتروژن نقش عمده‌ای را در ایجاد نوارهای انرژی در اطراف تراز فرمی ایفا می‌کنند. با توجه به چگالی حالت‌های جزئی، اربیتال d اتم In به علت پر بودن، سهم ناچیزی را در چگالی حالت‌های کلی و جزئی داراست. مشارکت عمده اربیتال p اتم نیتروژن و s اتم ایندیم در نوار ظرفیت است. اما مشارکت اربیتال‌های p اتم نیتروژن در نوار ظرفیت بیشتر از اربیتال‌های p اتم ایندیم است که نشان دهنده هیبرید شدن این دو اربیتال می‌باشد و یک پیوند کووالانسی را نشان می‌دهد و از این طریق می‌توان نتیجه گرفت که ایندیم نیتريد دارای پیوند یونی کووالانسی می‌باشد.

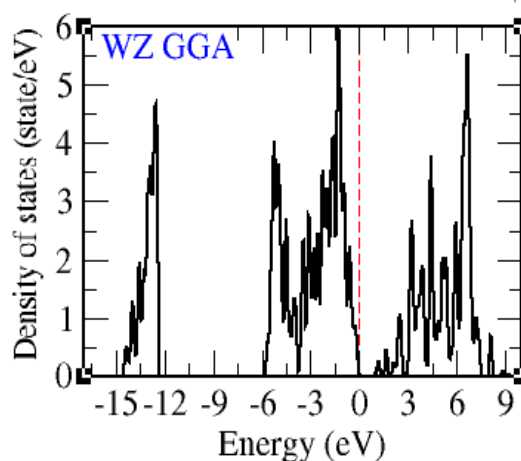


شکل ۷. نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم ایندیم با استفاده از تقریب GGA.

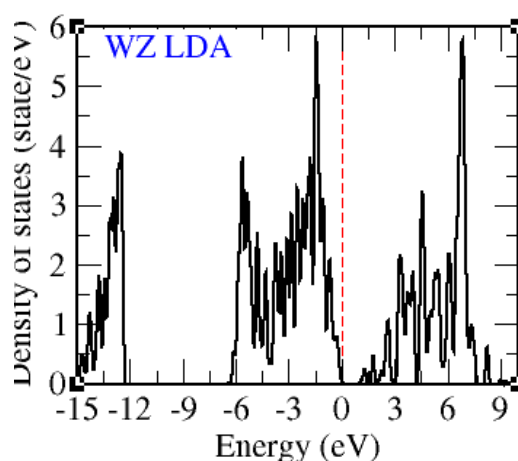


شکل ۸. نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم ایندیم با استفاده از تقریب LDA.

در تقریب‌های LDA و GGA گاف مشاهده نمی‌شود، که دور از انتظار نمی‌باشد. ب توجه به شکل اربیتال d اتم ایندیم سهم ناچیزی رادر چگالی حالت‌های کلی داراست. بیشترین سهم در نوار رسانش مربوط به اربیتال s اتم N و s، p اتم In می‌باشد. در نوار ظرفیت اربیتال‌های p و s اتم N نقش پررنگ‌تری را دارند. همان‌طور که مشاهده می‌شود چگالی حالت‌های الکترونی، که بر صفر انرژی منطبق است، برابر با صفر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب نیم‌رساناست.



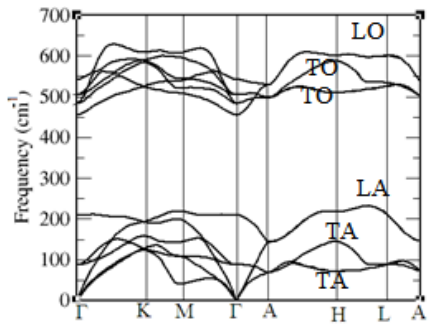
شکل ۵. نمودار چگالی حالت‌های کل ایندیم با استفاده از تقریب GGA.



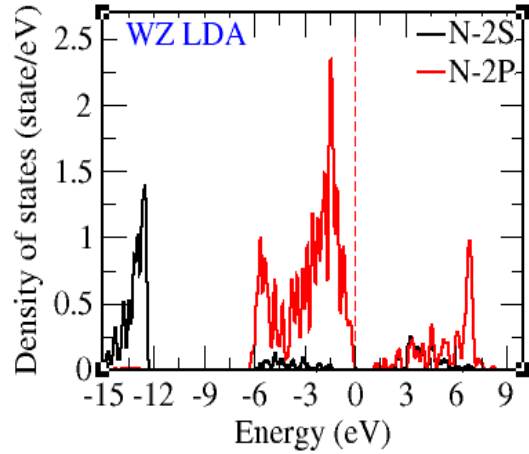
شکل ۶. نمودار چگالی حالت‌های کل ایندیم با استفاده از تقریب LDA.

شکل‌های ۷ تا ۱۰ طیف چگالی حالت‌های جزئی برحسب انرژی در تقریب‌های LDA و GGA در گستره انرژی ۱۵- تا ۱۰ الکترون‌ولت رسم شده است.

آمده این تعداد شاخه‌ها مشاهده می‌شود. شاخه پایینی که در نقطه  $\Gamma$  مقدار صفر به خود می‌گیرند، شاخه‌های آکوستیکی هستند. از این شاخه‌های آکوستیکی شاخه‌ای که بالاترین فرکانس را نسبت به دو شاخه دیگر دارد، شاخه طولی و دو شاخه دیگر عرضی هستند. در یک جامد، فونون‌های صوتی عرضی با طول موج بلند امواج صوتی برشی هستند، در حالی که فونون‌های صوتی طولی مربوط به موج‌های صوتی تراکمی‌اند. به دلیل اینکه معمولاً برش دادن یک بلور راحت‌تر از فشرده کردن آن است، فونون‌های صوتی عرضی (TA) با سرعت پایین‌تری نسبت به فونون‌های صوتی طولی (LA) حرکت می‌کنند. ۹ شاخه باقیمانده شاخه‌های اپتیکی می‌باشند. از این شاخه‌ها ۶ شاخه عرضی و ۳ شاخه دیگر طولی می‌باشد. با توجه به شکل، ۳ شاخه بالایی که فرکانس آنها از دیگر شاخه‌ها بیشتر است نوری طولی (LO) می‌باشند و ۶ شاخه دیگر شاخه‌های نوری عرضی (TO) هستند.



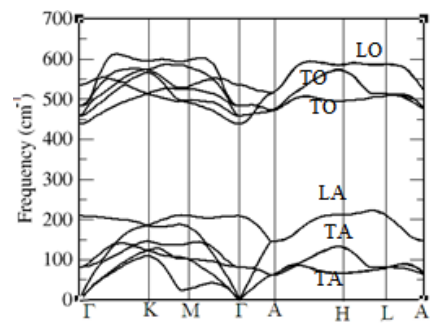
شکل ۹. نمودار چگالی حالت جزئی اتم نیتروژن با استفاده از تقریب GGA.



شکل ۱۰. نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم نیتروژن با استفاده از تقریب LDA.

### طیف فونونی

در شکل ۱۱ نمودارهای پراکندگی فونونی در راستای بیشترین تقارن ترکیب ایندیم نیتريد در ساختار ورتسایت با استفاده از تقریب‌های LDA و GGA رسم شده‌اند. تعداد شاخه‌ها در منحنی پاشندگی بستگی به تعداد اتم‌های پایه دارد. اگر پایه  $p$  اتمی باشد تعداد کل شاخه‌ها  $3p$  است. از این تعداد تنها ۳ تا آکوستیکی و از این میان دو شاخه عرضی و یک شاخه طولی است. تعداد شاخه‌های اپتیکی نیز  $3(p-1)$  است که از این تعداد (p-1) شاخه طولی (LO) و  $2(p-1)$  شاخه عرضی (TO) می‌باشد. انتظار می‌رود که تعداد شاخه‌های نمودار پراکندگی این ترکیب به دلیل داشتن چهار اتم در حالت پایه برابر ۱۲ باشد، که با توجه به نتایج به دست



شکل ۱۱. نمودار پراکندگی فونونی در فاز ورتسایت با تقریب الف: GGA و ب: LDA.

- [7] J. Furthmuller, F. Bechstedt, Band structures and optical spectra of InN polymorphs: Influence of quasi particle and excitonic effects, *Physical Review B* 72, (2005) 205106.
- [8] P. Carrier, S.H. Wei, *Applied Physics*. 97, (2005) 033707.
- [9] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley, England, (2005).

## نتیجه‌گیری

در این مقاله ساختار نواری ترکیب ایندیم نیتريد در فاز ساختاری هگزاگونال با استفاده از نظریه تابعی چگالی با استفاده از تقریب‌های LDA، GGA و PBE<sub>0</sub> محاسبه شد. نتایج ساختار نواری و چگالی حالت‌های به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که ایندیم نیتريد یک گاف نواری مستقیم در نقطه  $\Gamma$  به اندازه  $2/2$  الکترون‌ولت دارد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که بیشترین سهم در نوار ظرفیت مربوط به اربیتال s اتم نیتروژن و در نوار رسانش مربوط به اربیتال‌های p و s اتم ایندیم است. علاوه بر این نتایج طیف فونونی بیانگر این است که از بسامد  $209,885\text{cm}^{-1}$  تا  $453,112\text{cm}^{-1}$  هیچ مد فونونی صوتی و نوری مشاهده نمی‌شود. بنابراین در این ناحیه هیچ موجی نمی‌تواند در ماده منتشر گردد.

## مراجع

- [1] H. Lu, W.J. Schaff, L.F. Eastman, Surface chemical modification of InN for sensor application *Applied Physics* 96 (2004)3577-3579.
- [2] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Condensed Matter* 21 (2009) 395502.
- [3] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Shluter, Pseudopotentials that work: From H to Pu, *Physical Review B* 26 (1982)4199.
- [4] Z. Qian, W. Shen, H. Ogawa, Q. Guo, Experimental studies of lattice dynamical properties in indium nitride, *Condensed Matter* 16, (2004)R381.

[5] ز. جاودانی، بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی با استفاده از نظریه تابعی چگالی  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  ترکیب مونوفريت استرانسیوم، پایان‌نامه کارشناسی ارشد؛ دانشگاه شهید چمران اهواز (۱۳۹۱).

- [6] F. Bechstedt, J. Furthmüller, Do we know the fundamental energy gap of InN, *Journal of crystal Growth* 246, (2002)315.

## **Investigation of structural, electronic and phononic properties of InN in wurtzite phase**

**Hamdollah Salehi\*, Nadiya Navaser, Peyman Amiri**

Physics Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran

### **Abstract**

In this paper, the structural, electronic and phononic properties of InN in a wurtzite structure have been studied. The calculations have been performed using a pseudopotential method in the framework of Density Functional Theory (DFT) by PWscf package with LDA, GGA and PBE0 approximations for the exchange and correlation potential terms. The Calculated band gap for InN in the hexagonal phase is equal to 2.2 eV, which mostly contributes to the valence band and to the conduction band of the s-orbital nitrogen atom and orbital s and p indium atoms. The phonon spectrum shows a frequency gap in 209.885 to 453.112  $\text{cm}^{-1}$  that in this range with have complete reflection.

**Keywords:** InN, band gap, phononic mode, density functional theory

---

\*Corresponding Author: salehi\_h@scu.ac.ir