

بررسی ویژگی‌های فونونی، دینامیکی و گرمایی ایندیم نیتريد در فازهای مختلف

حمداالله صالحی^{*}، نادیا نواصر، پیمان امیری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۱۰، پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۱۳

چکیده

در این مقاله ویژگی‌های فونونی، دینامیکی و گرمایی ایندیم نیتريد در دو فاز مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل، در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم-اسپرسو انجام شده‌اند. در محاسبات برای جمله تبادلی همبستگی تقریب‌های چگالی موضعی؛ شیب تعمیم‌یافته و پی‌پی‌ای ۰ به کار گرفته شده‌اند. بررسی ویژگی‌های فونونی نشان می‌دهند که در این ترکیب در دو فاز ورتسایت (Wz) و بلندروی (Zb) گاف بسامدی وجود دارد. از مطالعه خواص گرمایی مشخص می‌شود که افت ظرفیت گرمایی در دماهای پایین، به صورت T^3 است. در دماهای بالا نیز ظرفیت گرمایی به قانون دولن-پتی نزدیک می‌شود. نتایج به دست آمده از طیف فونونی بیانگر این هستند 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 و پایدارترین فاز؛ فاز ورتسایت می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: نظریه تابعی چگالی، ایندیم نیتريد، گاف بسامدی، مد فونونی.

۱. مقدمه

ایندیم نیتريد از دو عنصر ایندیم و نیتروژن تشکیل شده است که با یکدیگر پیوندی کووالانسی تشکیل داده‌اند. در سال‌های اخیر نیتريد ایندیم (InN) به عنوان نیم‌رسانای III-V، به علت داشتن گاف انرژی مستقیم در حدود ۰٫۷ تا ۱٫۸ الکترون‌ولت و ویژگی‌های منحصر به فرد مانند جرم مؤثر کوچک، تحرک الکترونی بالا، ثابت پیزوالکتریک بالا، پایداری شیمیایی خوب، ترکیبی فعال در قطعات الکترونیکی و اپتوالکتریک مانند حسگرهای گرمایی، دیودهای گسیل نور و دیودهای لیزری که در محدوده طیفی فرابنفش، آبی و سبز کار می‌کنند، شناخته شده است [۱-۳]. ساختارهای معمول ایندیم نیتريد؛ ورتسایت و بلندروی هستند و در فشارهای بالا یک گذار از ساختار ورتسایت به سنگ نمکی دارد. اما پایدارترین ساختار ترمودینامیکی آن، ساختار ورتسایت می‌باشد. ایندیم نیتريد وقتی که در فشارهای بالا قرار می‌گیرد به صورت نمک طعام متبلور می‌شود [۴]. اولین گزارش از

سنتز ایندیم نیتريد توسط جوزا و همکاران در سال ۱۹۳۸ منتشر شد. آن‌ها با احیای $(\text{NH}_4)_2\text{InFe}_2$ آن را به صورت بلوری سنتز کردند. هدف از این مطالعه، اندازه‌گیری ثابت‌های شبکه و بررسی خواص نوری بود [۵]. بین سال‌های ۱۹۵۶ تا ۱۹۶۳ تلاش‌های بسیاری توسط گروه‌های دیگر انجام شد [۶-۷]. به علت انرژی کوچک پیوند In-N (۱٫۹۳ الکترون‌ولت)، ایندیم نیتريد یکی از ناپایدارترین مواد در بین گروه نیتريد‌های سه ظرفیتی است.

مطالعات تجربی اولیه گاف نواری که توسط تانسل و فولی در سال ۱۹۸۶ انجام شد گاف نواری مستقیم به اندازه ۱٫۹ الکترون‌ولت را نشان می‌دهد [۸]. در سال ۲۰۰۱ دویدوف و همکاران برای فیلم‌های ایندیم نیتريد رشد داده شده به روش روآراستی پرتو ملکولی (ایم‌بی‌ای)^۱ گاف نواری حدود یک الکترون‌ولت را گزارش کردند [۹]. این مقدار توسط گزارش‌های جی وو و همکاران دنبال شد [۱۰]. حداقل تا سال ۲۰۰۴، مقدار مشخصی برای گاف نواری بیان نشد.

^{*} نویسنده پاسخگو: salehi_h@scu.ac.ir

^۱ MBE; Molecular Beam Epitaxy

یاخته‌های (سلول‌های) خورشیدی و ترانزیستورهای اثر میدان کاربرد دارند. از طرف دیگر لازمه بررسی خواص دینامیکی، آشنایی با فونون و ویژگی‌های آن است. لذا در این کار ویژگی‌های فونونی، دینامیکی و گرمایی ایندیم نیتريد در فازهای بلندروی و ورتسایت مورد بررسی قرار می‌گیرد. هم‌چنین لازم به توضیح است که فونون‌های صوتی در یک جامد به دو دسته فونون‌های صوتی عرضی و طولی تقسیم می‌شوند و با استفاده از آن می‌توان ماهیت پیوندها را در بلورها مشخص نمود که می‌توانند در مجموعه مباحث ریاضیات در صوتيات، آوافیزیک و آواشیمی مورد بررسی قرار گیرند. لذا در این پژوهش با بررسی مباحث مربوط به فونون‌ها؛ ویژگی‌های دینامیکی مانند آنتروپی، ظرفیت گرمایی و غیره بررسی شدند که خود بیانگر چگونگی ارتباط بین آوا (آوافیزیک) با دیگر ویژگی‌های سامانه است. هم‌چنین برای اطلاعات بیش‌تر می‌توان به مراجع [۱۷-۱۹] مراجعه نمود. هم‌چنین در حالت کلی بسامد یک مد ارتعاشی در یک بلور به بردار موج آن بستگی دارد. مدهای فونونی به وسیله بسامد ارتعاشی $\omega(k)$ قابل توصیف و تشخیص هستند. برای محاسبه دینامیک شبکه رهیافت‌های گوناگونی مانند، رهیافت دی‌الکتریک، روش فونون منجمد و نظریه تابعی چگالی اختلالی وجود دارد. یکی از بهترین راه‌های محاسبه بسامد فونونی در بلورها، استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی است. چون در این رهیافت برای رفتارهایی از جامدات مانند آثار هماهنگی که تابع تغییرات مراتب بالایی از انرژی هستند، جواب‌های دقیقی به‌دست می‌آید [۲۰]. منحنی‌های پراکندگی فونونی در بلورها در راستای جهت‌های با تقارن بالای منطقه اول بریلوئن را می‌توان به‌صورت دقیق با استفاده از پراش نوترونی غیرکلاسیکی و پراش پرتو ایکس اندازه‌گیری نمود. اتم‌های یک بلور در دمای صفر مطلق حول موقعیت تعادلی‌شان ارتعاش می‌کنند. با افزایش دمای بلور اتم‌ها انرژی حرارتی کسب کرده و دامنه ارتعاشات آن‌ها حول موقعیت تعادلی‌شان افزایش می‌یابد. به حرکت اتم‌ها حول موقعیت تعادلی‌شان ارتعاش‌های شبکه گفته می‌شوند. این حرکت کاملاً موج گونه است. هر موج با بسامد ω و بردار موج معین $\vec{k}$ مشخص می‌شود. برای یک موج معین با بسامد ω

برای مدت‌ها تصور می‌شد که ایندیم نیتريد دارای گاف نواری به اندازه ۲ الکترون ولت است چون نمی‌توانستند لایه‌های این ترکیب را با کیفیت شفاف تولید کنند. اما اخیراً رشد ایندیم نیتريد با کیفیت بالا توسط لایه نشانی فاز بخار فلز- ماده آلی و رشد روآراستی پرتوی ملکولی انجام شده است که به حل موضوع گاف نواری آن کمک می‌کند و آن را نزدیک به ۰/۷ الکترون ولت و در ناحیه فروسرخ قرار می‌دهد. آلیاژ کردن ایندیم نیتريد امکان تولید نور با هر رنگی را فراهم می‌کند. بدین طریق می‌توان ابزارهای الکترونی نوری که در دامنه کامل طیف مرئی کار می‌کنند را تولید کرد [۱۱]. محاسبه ویژگی‌های کشسانی تحت اثر فشار در سال ۲۰۰۴ توسط کانن و همکاران با استفاده از روش امواج تخت بهبودیافته خطی با پتانسیل کامل با اوربیتال‌های جایگزیده^۱ و کد محاسباتی وین۲کی^۲ صورت گرفته است [۱۲].

بجست و همکاران در سال ۲۰۰۶ نیز فاز ورتسایت این ترکیب را بررسی و گاف نواری را با استفاده از روش LDA + SIC حدود ۱/۷ الکترون‌ولت به‌دست آوردند [۱۳]. در سال ۲۰۰۸ خواص الکترونی و جرم مؤثر الکترونی ایندیم نیتريد تحت فشار مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش فشار، گاف نواری و جرم مؤثر الکترونی ایندیم نیتريد افزایش می‌یابند [۱۴]. در سال ۲۰۰۶ ساختار نانولوله‌های مختلف ایندیم نیتريد با قطرهای مختلف با استفاده از نظریه تابعی چگالی و بسته محاسباتی اسپرسو مطالعه و نتایج حاکی از آن بود که با افزایش قطر، گاف انرژی و انرژی کرنش کم‌تر می‌شود. در سال ۲۰۱۲ جانوتی و همکاران با استفاده از تقریب هیبریدی اچ‌اس‌ای^۳ ساختار نواری ایندیم نیتريد را با کد محاسباتی وِسپ^۴ محاسبه و گاف نواری ۰/۶ الکترون‌ولت را به‌دست آوردند [۱۵]. هم‌چنین در سال ۲۰۱۹ ویژگی‌های نانوساختاری آن نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶]. نانوساختارهای گروه نیتريد‌های سه ظرفیتی به‌طور وسیعی در ابزار نوری و الکترونیکی مانند لیزرها،

^۱ Full potential augmented plane-wave plus local orbitals method (FP-LAPW+LO)

^۲ Wien2k

^۳ HSE

^۴ Vasp

کوچک‌ترین «کوانتوم» انرژی ارتعاش، $\hbar\omega$ فونون نامیده می‌شود. 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 صوتی و از این سه تا همیشه دو شاخه عرضی (TA) و یک شاخه طولی (LA) است. تعداد شاخه‌های نوری نیز $3(p-1)$ هستند که از این تعداد $(p-1)$ شاخه طولی (LO) و $2(p-1)$ عرضی (TO) می‌باشند. 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 این که معمولاً برش دادن یک بلور راحت‌تر از فشردن آن است، فونون‌های TA با سرعت پایین‌تری نسبت به فونون‌های LA حرکت می‌کنند. علاوه بر این مدهای فونونی در حالت کلی به دو دسته صوتی و نوری تقسیم می‌شوند که در نقطه گاما بسامدهای صوتی به صفر می‌رسد. هم‌چنین هدف در این کار بررسی ویژگی‌های فونونی، دینامیکی و گرمایی (ظرفیت گرمایی و آنتروپی) ایندیم نیتريد در دو فاز ورتسایت و بلندروی با استفاده از نظریه تابعی چگالی و کد محاسباتی کوانتوم-اسپرسو می‌باشد.

۲. مواد و روش‌ها

محاسبات با استفاده از روش ابتدا به ساکن در چارچوب نظریه تابعی چگالی توسط کد کوانتوم اسپرسو با شبه‌پتانسیل در پایه موج تخت انجام شدند [۴]. در این بسته محاسباتی معادلات تک‌ذره‌ای کوهن-شم با استفاده از روش شبه‌پتانسیل و بسط توابع موج الکترون‌های ظرفیت بر حسب امواج تخت حل می‌گردد [۲۱]. از آنجا که در روش تابعی چگالی با استفاده از موج تخت، حجم محاسبات بالا است بنابراین انتخاب شبه‌پتانسیلی که بتواند خواص بلور را توصیف کند و حجم محاسبات را کاهش دهد، از اهمیت بسیاری برخوردار است. در این جا از شبه‌پتانسیل‌های بار پایسته با تقریب‌های شیب تعمیم‌یافته (جی‌جی‌ای)^۱ و چگالی موضعی (ل‌دی‌ای)^۲ استفاده شده است. برای شبه‌سنج‌های اولیه شبکه بلوری

از داده‌های تجربی به صورت $a = 3.55$ و $c = 5.71$ آنستروم استفاده شد [۲۲]. 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. اوربیتال‌های ظرفیت در نظر گرفته شده در شبه‌پتانسیل‌های مورد استفاده برای بررسی ویژگی‌های این ترکیب، برای اتم‌های In و N به ترتیب $5p^1$ ؛ $5s^2$ ؛ $4d^1$ و $2p^2$ ؛ $2s^2$ می‌باشند. در شکل ۱ ساختار ایندیم نیتريد در فاز ورتسایت و بلندروی با استفاده از نرم‌افزار^۳ رسم شده است. هم‌چنین برای محاسبه خواص فونونی می‌توان از کد محاسباتی فونون استفاده نمود که این کد بسامدهای فونونی و ویژه‌بردارها را در یک بردار موج کلی با استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی و ثابت‌های نیروی بین اتمی در فضای حقیقی محاسبه می‌کند و کد محاسباتی تقریب شبه‌همانگ کیواچ‌ای^۴ از خروجی‌های به‌دست‌آمده از محاسبات فونونی برای محاسبه ویژگی‌های خواص گرمایی استفاده می‌کند. این کد بر پایه تقریب شبه‌همانگ می‌باشد. از نقص‌های تقریب همانگ نامحدود شدن هدایت گرمایی و نامحدود شدن طول عمر فونون‌ها است. ساده‌ترین روش برای در نظر گرفتن آثار غیرهمانگ و رفع این نقص‌ها، لحاظ کردن وابستگی بسامد به شبه‌سنج حجم است (تقریب شبه‌همانگ). در تقریب شبه‌همانگ با کمک ماتریس‌های دینامیکی، طیف بسامدهای فونونی غیرهمانگ به‌دست آمده و سپس ظرفیت گرمایی ویژه محاسبه می‌شود که برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه از کد کیواچ‌ای که مبتنی بر این تقریب است استفاده می‌شود.

هم‌چنین در این پژوهش برای بررسی ویژگی‌های گرمایی از تقریب شبه‌همانگ، کیواچ‌ای، استفاده می‌شود. همان‌طور که قبلاً بیان شد اتم‌ها در یک جامد حول نقطه تعادل شبکه‌ای خود در حال ارتعاش هستند و نقش عمده‌ای را در خواص گرمایی مواد ایفا می‌کنند. در تقریب همانگ، بسامد فونون‌ها وابسته به فاصله اتم‌ها نیست و گرمای ویژه در حجم ثابت و فشار ثابت با هم یکسان هستند. ساده‌ترین روش برای تصحیح نقص‌های تقریب

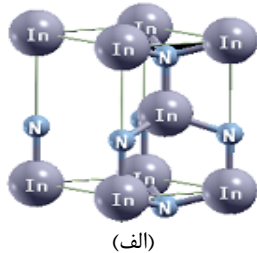
³ Xcrysden

⁴ QHA

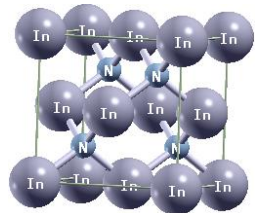
¹ GGA

² LDA

بلندروی مورد محاسبه قرار می‌گیرند. همچنین از رابطه ۳ برمی‌آید، ظرفیت گرمایی با مشتق آنتروپی نسبت به دما و یا به عبارتی با شیب نمودار تغییرات آنتروپی نسبت به دما رابطه مستقیمی دارد. پس انتظار می‌رود که مقدار ظرفیت گرمایی نیز همانند آنتروپی با افزایش دما، افزایش یابد.



(الف)



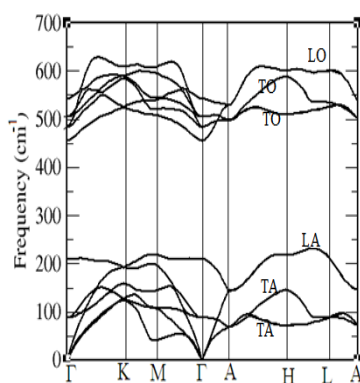
(ب)

شکل ۱ ساختار بلوری ترکیب ایندیم نیتريد در فاز (الف) ورتسایت و (ب) بلندروی.

۳. نتایج

۳-۱. بررسی ویژگی‌های دینامیکی

در شکل ۲ نمودارهای پراکندگی فونونی در راستای بیش‌ترین تقارن ترکیب ایندیم نیتريد در فاز ورتسایت با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته رسم شده‌اند.



شکل ۲ ساختار فونونی برای ترکیب ایندیم نیتريد در ساختار ورتسایت با استفاده از تقریب جی‌جی‌ای.

ساختار فونونی ایندیم نیتريد در فاز بلندروی در شکل ۳ در راستای خطوط تقارنی بالا رسم شده‌اند. چون دارای دو

هماهنگ تقریب شبه‌هماهنگ است. در تقریب کیواچ‌ای انرژی آزاد هلمهولتز از رابطه ۱ به‌دست می‌آید [۲۳]:

$$F(V, T) = U(V) + \frac{1}{\beta} \sum_{q,j} \ln \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\hbar \omega_j(q, V)}{K_B T} \right] \right\} \quad (1)$$

که جمله اول انرژی شبکه، جمله دوم توزیع انرژی نوسانی نقطه صفر و جمله سوم توزیع نوسانی می‌باشند. از معادله ۱ و قوانین ترمودینامیکی می‌توان ویژگی‌های گرمایی از جمله انرژی آزاد نوسانی، آنتروپی، ظرفیت گرمایی و غیره را به‌دست آورد.

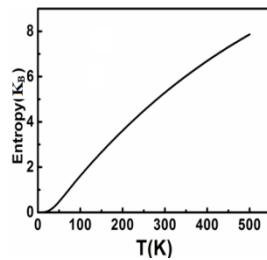
یکی از ویژگی‌های گرمایی جامدات ظرفیت گرمایی ویژه شبکه است. ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، C_V برای یک سامانه از نظر فیزیکی، میزان گرمایی است که سامانه در حجم ثابت با محیط مبادله می‌کند تا دمایش یک درجه سلسیوس یا یک کلوین تغییر کند. از لحاظ ریاضی، به‌صورت نسبت گرمای مبادله‌شده به تغییرات دما تعریف می‌شود. ظرفیت گرمایی ویژه می‌تواند تحت شرایط فشار ثابت یا حجم ثابت اندازه‌گیری شود. اختلاف میان C_V و C_P برای جامدات و مایعات بسیار کوچک می‌باشد. ظرفیت گرمایی در حجم ثابت نسبت به ظرفیت گرمایی در فشار ثابت کمیت مفیدتری است، زیرا از آن می‌توان انرژی سامانه را به‌دست آورد. طبق قانون اول ترمودینامیک می‌توان نوشت [۲۳]:

$$dQ = dU - dW = dU - p dV \quad (2)$$

چنان‌چه حجم ثابت باشد، گرمای ویژه در حجم ثابت به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

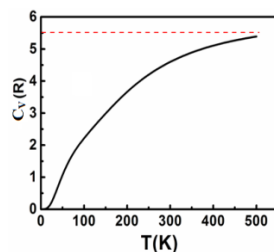
$$C_V = \left[\frac{\partial Q}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_V \quad (3)$$

تجربه نشان می‌دهد که، در دمای بالا C_V به یک مقدار اشباع می‌رسد که در آن‌جا مستقل از دما است و برای تمام جامدات مقدار آن برابر $3R$ می‌باشد که این را قانون دولن-پتی می‌نامند [۲۲]. در دماهای پایین C_V به تدریج کاهش پیدا می‌کند تا این که در دمای صفر مطلق مقدار آن به سمت صفر میل می‌کند و در نزدیکی صفر مطلق کاهش C_V بر حسب دما به‌صورت T^3 است. در ادامه با استفاده از این تقریب، ویژگی‌های گرمایی و دینامیکی ترکیب ایندیم نیتريد از جمله، انرژی آزاد نوسانی، آنتروپی و ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت در فاز پایدار



شکل ۵ نمودار تغییرات آنترپی بر حسب دما برای ترکیب ایندیم نیتريد در ساختار بلندروی با تقریب جی‌جی‌ای.

همان‌گونه که بیان شد، ظرفیت گرمایی یکی از بارزترین ویژگی‌های گرمایی یک ترکیب در کاربرد آن می‌باشد. شکل ۶ با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته، نمودار تغییرات ظرفیت گرمایی نسبت به دما را نشان می‌دهد.

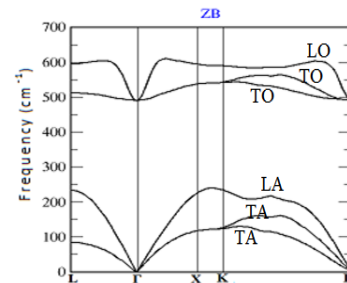


شکل ۶ نمودار تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت برای ترکیب ایندیم نیتريد در ساختار بلندروی با تقریب جی‌جی‌ای.

۴. بحث

در این پژوهش ویژگی‌های فونونی، دینامیکی و گرمایی ایندیم نیتريد در فازهای مختلف با استفاده از روش شبه‌پتانسیل، در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم-اسپرسو انجام شده است. با توجه به شکل ۲ که نمودارهای پراکندگی فونونی ترکیب ایندیم نیتريد در فاز ورتسایت با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته است، 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 آمده این تعداد شاخه‌ها مشاهده می‌شود. سه شاخه پایینی که در نقطه Γ مقدار صفر به خود می‌گیرند، شاخه‌های صوتی هستند. از این شاخه‌های صوتی شاخه‌ای که بالاترین بسامد 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،

اتم در یاخته بسیط است لذا دارای شش مُد فونونی می‌باشد که از این شش شاخه سه شاخه مربوط به مُدهای صوتی و سه شاخه دیگر نوری می‌باشند. گاف بسامدی حدود 260 cm^{-1} می‌باشد.

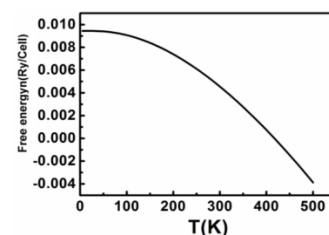


شکل ۳ نمودار ساختار فونونی برای ترکیب ایندیم نیتريد در ساختار بلندروی با استفاده از تقریب جی‌جی‌ای.

۳-۲. خواص گرمایی

در این پژوهش برای بررسی ویژگی‌های گرمایی از تقریب شبه‌هماهنگ، کیواچ‌ای^۱، استفاده می‌شود که در ادامه با استفاده از این تقریب، ویژگی‌های گرمایی و دینامیکی ترکیب ایندیم نیتريد از جمله، انرژی آزاد نوسانی، آنترپی و ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت در فاز پایدار بلندروی مورد محاسبه قرار می‌گیرند.

نمودار تغییرات اندازه انرژی آزاد نوسانی نقطه صفر برای ایندیم نیتريد در فاز پایدار بلندروی در فشار صفر با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته در شکل ۴ بر حسب دما رسم شده است.



شکل ۴ نمودار تغییرات انرژی آزاد نوسانی بر حسب دما برای ترکیب ایندیم نیتريد در ساختار بلندروی با تقریب جی‌جی‌ای.

در شکل ۵ نمودار تغییرات آنترپی بر حسب دما با استفاده از تقریب جی‌جی‌ای رسم شده است.

^۱ QHA

مسطح است، (۲) انرژی آن‌ها بسیار کم‌تر از انرژی فونون‌های صوتی طولی در نزدیکی مرز منطقه است. این امر را می‌توان به طبیعت پیوندها در این بلورها نسبت داد. از شکل‌های ۲ و ۳ چنین برمی‌آید که در حد $\bar{k} \rightarrow 0$ یعنی در حد طول موج‌های بلند هر سه شاخه صوتی صفر می‌شوند و با افزایش بردار موج، ابتدا منحنی پاشندگی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. محدوده بسامد میان بالاترین مد صوتی و پایین‌ترین مد نوری منطقه ممنوعه نامیده می‌شود، به طوری که در این ناحیه هیچ مد فونونی صوتی و نوری منتشر نخواهد شد. همان‌طور که از نمودار پاشندگی مشاهده می‌شود در این ساختار منطقه ممنوعه برای ساختار ورتسایت بین بسامد 21.0 cm^{-1} تا 45.0 cm^{-1} و برای ساختار بلندروی بین بسامد 24.0 cm^{-1} تا 51.0 cm^{-1} می‌باشد.

همچنین اندازه انرژی آزاد نوسانی نقطه صفر برای ایندیم نیتريد در فاز پایدار بلندروی در فشار صفر با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته برابر با 0.092 Ry/Cell می‌باشد. با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که مقدار این انرژی از حدود دمای ۵۰ کلوین به سرعت کاهش می‌یابد و در ۳۰۰ کلوین دمای اتاق برابر 0.04 Ry/Cell می‌شود.

علاوه بر این با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود که مقدار آنتروپی با افزایش دما، افزایش می‌یابد. از این نمودار چنین برداشت می‌شود که مقدار آنتروپی از دمای حدود ۲۵ کلوین به سرعت افزایش می‌یابد و در دمای ۳۰۰ کلوین که دمای اتاق در نظر گرفته می‌شود، به مقدار 5.853 K_B می‌رسد. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش دما آنتروپی سامانه در حال افزایش است و ظرفیت گرمایی ویژه نیز باید افزایش یابد. در دماهای پایین ظرفیت گرمایی به‌طور قابل ملاحظه‌ای افت می‌کند و ظرفیت گرمایی در دماهای بسیار پایین با توان اول دما متناسب می‌باشد که این امر با واقعیت‌های تجربی در تطابق است.

با توجه به قانون دولن-پتی در دماهای بالا مقدار ظرفیت گرمایی ویژه، به یک مقدار اشباع می‌رسد، که با توجه به محاسبات انجام‌شده، این مقدار اشباع برای تقریب شیب تعمیم‌یافته، برابر با $5.710 R$ می‌شود. در دماهای پایین، مقدار ظرفیت گرمایی به‌طور قابل ملاحظه‌ای افت می‌کند

در حالی که فونون‌های صوتی طولی مربوط به موج‌های صوتی تراکمی‌اند. به دلیل این که معمولاً برش دادن یک بلور راحت‌تر از فشردن آن است، فونون‌های TA با سرعت پایین‌تری نسبت به فونون‌های LA حرکت می‌کنند. نه شاخه باقیمانده شاخه‌های نوری می‌باشند؛ که در این‌جا نیز شاخه‌ای که بالاترین بسامد را نسبت به دو شاخه دیگر دارد شاخه طولی و دو شاخه دیگر عرضی هستند. از این شاخه‌ها شش شاخه عرضی و سه شاخه دیگر طولی می‌باشند. با توجه به شکل، سه شاخه بالایی که بسامد آن‌ها از دیگر شاخه‌ها بیش‌تر است شاخه نوری طولی (LO) می‌باشند و شش شاخه دیگر شاخه‌های نوری عرضی (TO) هستند. این ساختار در محدوده بسامدی 21.0 cm^{-1} تا 45.0 cm^{-1} دارای یک منطقه ممنوعه است که یک گاف بسامدی می‌باشد. امواج در این ناحیه به شدت تنکش (تضعیف) می‌شوند و نور نمی‌تواند از این ناحیه عبور کند.

همچنین با توجه به شکل ۳ که ساختار فونونی ایندیم نیتريد در فاز بلندروی است. چون دارای دو اتم در یاخته بسیط است لذا دارای شش مد فونونی می‌باشد که از این شش شاخه سه شاخه مربوط به مدهای صوتی و سه شاخه دیگر نوری می‌باشند. گاف بسامدی حدود 26.0 cm^{-1} می‌باشد. هر سه مد صوتی از نقطه گاما با بسامد صفر شروع می‌شود و با افزایش بردار موج، ابتدا منحنی پاشندگی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. محدوده بسامد بین بالاترین مد صوتی و پایین‌ترین مد نوری منطقه ممنوعه می‌باشد که هیچ مد فونونی صوتی و نوری با چنین بسامدی در این محدوده نمی‌تواند انتشار یابد، حضور این مقدار گاف به علت اختلاف جرم اتمی دو اتم می‌باشد. در یک جامد فونون‌های صوتی عرضی با طول موج بلند (TA) امواج صوتی برشی هستند در حالی که فونون‌های صوتی طولی (LA) مربوط به موج‌های صوتی تراکمی می‌باشند. چون معمولاً برش دادن یک بلور راحت‌تر از فشردن آن است یا متراکم کردن آن است فونون‌های صوتی عرضی با سرعت پایین‌تری نسبت به فونون‌های صوتی طولی حرکت می‌کنند. دو ویژگی خاص فونون‌های صوتی عرضی در این‌جا عبارتند از: (۱) شیب منحنی‌های پراکندگی آن‌ها نزدیک مرز منطقه نسبتاً

- and thermoelectric properties of six different phases of indium nitride,” *Journal of Material Science* 53, pp. 8302-8313, 2018.
- [4] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Condensed Matter* 21, pp. 395502, 2009.
- [5] R. Juza, H. Hahn, Z. Anorg. A. Chem, “Über die Kristallstrukturen von Cu₃N, 6a₃N und In₃N Metallarnide und Metallnitride,” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 239, pp. 282-287, 1938.
- [6] T. Renner, Z. Anorg. Allg chem, “Herstellung der Nitride von Bor, Aluminium, Galium and Indium nach dem Aufwachsverfahren,” *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 298, no.1-2, pp.22-38, 1958.
- [7] J. Pastrank L. Souckova, “Herstellung dunner Schichten Von, Aluminium, Galium, Sowie Indium nitride Unter einer Gasentadung,” *Physica Status Solidi*, vol. 3, no. 2, pp. 71-74, 1963.
- [8] T.L. Tansley, C.P. Foley, “Optical band gap of InN,” *Journal of Applied Physica*, vol. 59, pp. 3241, 1986. □
- [9] V.Y. Davydov, “Effects of narrow band gap on the properties of InN,” *Physical Review*, vol. 66, pp. 201403, 2002.
- [10] J. Wu, W. Walukiewicz, I. Lapskera, K.M. Yu, J. W.Ager, E. Haller, H. Lu, W. J.Schaff, Y. Saito, Y.Nanish, “Unusual Properties of the fundamental band gap of InN,” *Applied Physical Letter*, vol. 80, pp. 3967, 2002.
- [11] A.M. Sanchez, “Electronic structure and optical properties of III-N nanowires,” *University of Valencia, Theses*, 2010.
- [12] B.Kanoun, A.E. Merad, G.Merad, J.Cibert, “Prediction study of elastic properties under pressure effect for zincblende BN, AlN, GaN and InN,” *Solid state electronic s*, vol. 48, pp. 1601-1606, 2004.
- [13] F. Bechstedt, J. Furthmüller, P. Hahn, F. Fuchs, “Nonparabolicity and excitations in optical absorption of InN,” *Journal of crystal growth*, vol. 288, pp. 294-2979, 2006 .
- [14] I. Gorcyca, "Electron structure and effective masses of InN under pressure," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, pp. 013704, 2008.
- [15] A. Janotti, J. Lyons, C. Van de Walle, “Hybrid functional calculations of native point defects in InN,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 209, pp.65, 2012.
- [16] P. Rajak, M. Islam, J.J. Jiménez, J.M. Manuel, P. Aseev, Z. Gačević, E. Calleja, R. García, F.M. Morales, S. Bhattacharyya, “Unravelling the polarity of InN quantum dots using a modified approach

و با نسبت T^3 رفتار می‌کند، تا جایی که در دمای صفر مطلق مقدار آن به صفر میل می‌کند، که با واقعیات تجربی سازگاری خوبی دارند [۲۴].

۵. نتیجه‌گیری

در این مقاله ویژگی‌های فونونی و گرمایی ترکیب ایندیم نیتريد در دو فاز ساختاری با استفاده از نظریه تابعی چگالی و تقریب‌های l -دی‌ای و جی‌جی‌ای محاسبه شدند. محاسبات با استفاده از روش شبه‌پتانسیل و کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شد. نتایج به‌دست‌آمده بیانگر این هستند که ظرفیت گرمایی این ترکیب در دماهای پایین طبق تجربه متناسب با توان سوم دما می‌باشد و در دماهای بالا به یک مقدار اشباع رسیده که به دما وابسته نیست که این امر با واقعیات تجربی سازگار است. همچنین ویژگی‌های فونونی نشان می‌دهند که در این ترکیب دو فاز ورتسایت (Wz) و بلندروی (Zb) دارای گاف بسامدی هستند. علاوه بر این نتایج طیف فونونی بیانگر این هستند که از بسامد $290,885\text{cm}^{-1}$ تا $453,112\text{cm}^{-1}$ هیچ مُد فونونی صوتی و نوری مشاهده نمی‌شود. بنابراین در این ناحیه هیچ موجی نمی‌تواند در ماده منتشر گردد. نتایج به‌دست‌آمده در بسیاری از موارد با دیگر داده‌های موجود سازگاری خوبی دارند. در کل نتایج بیانگر آن هستند که محاسبات با تقریب شیب تعمیم‌یافته و شبه‌پتانسیل بار پایسته در چارچوب نظریه تابعی چگالی سازگاری خوبی با نتایج تجربی دارند.

۶. تقدیر و تشکر

بدینوسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید چمران اهواز تقدیر و تشکر می‌گردد.

فهرست منابع

- [1] H. Lu, W.J. Schaff, L.F. Eastman, “Surface chemical modification of InN for sensor application,” *Applied Physics*, vol. 96, pp. 3577-3579, 2004.
- [2] Z.G. Qian, W. Z. Shen, H. Ogawa, Q.X. Guo, “Experimental studies of lattice dynamical properties in indium nitride,” *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, pp. 415, 2004.
- [3] V. Kumar, R. Debesh, R. Roy, “Structure, bonding, stability, electronic, thermodynamic

- of negative-spherical-aberration imaging,” *Nanoscale*, vol. 28, 2019
- [17] S.D. Dabhi, P.K. Jha, “First-principles study for thermodynamic properties of wurtzite indium pnictides,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 124, pp. 1341-1347, 2016.
- [18] V. Kumar, D.R. Roy, “Structure, bonding, stability, electronic, thermodynamic and thermoelectric properties of six different phases of indium nitride,” *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 11, 2018.
- [19] S. Daoud. “Empirical prediction of thermal properties, microhardness and sound velocity of cubic zinc-blende AlN,” *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 22, no. 4, pp. 404-409, 2019.
- [20] Z. Javdani, “Investigation of Structural and Magnetic Properties Using SrFe₂O₄ Density Functional Theory of Stanisium Monophyte Composition,” Master Thesis, Shahid Chamran University of Ahvaz, 2012, (In Persian).
- [21] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Shluter, “Pseudopotentials that work: From H to Pu,” *Physical Review*, vol. 26, pp. 4199, 1982.
- [22] Z. Qian, W. Shen, H. Ogawa, Q. Guo, “Experimental studies of latic dynamica properties in indium nitride,” *Condensed Matter*, vol. 16, pp. R381, 2004.
- [23] S.W. Koch, “Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors,” World Scientific Publishing Company Incorporated, 1994.
- [24] P.Y. Yu, M. Cardona, “Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties,” Springer, 1996.

(Research Article)
Investigation of phononic, dynamic and thermal properties of indium nitride in different phases

H. Salehi*, N. Razavizadeh, P. Amiri

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

Received: 2019/11/01, Accepted: 2020/10/04

Abstract

In this paper, the phonon, dynamic and thermal properties of indium nitride in two phases are investigated. The calculations are performed using the pseudopotential method in the framework of density functional theory and by using the quantum-espresso Package. In the calculations, the exchange-correlation terms of LDA, GGA and PBE0 approximation are used. Investigation of phononic properties shows that in this combination in the two phases Wz and Zb there is a frequency gap. From the study of thermal properties we find that the heat capacity drop is at low temperatures is as follows T^3 . At high temperatures, the heat capacity is also close to the Dulan-Petty law. The results from the phonon spectrum indicate that from the frequency of 209.885 to 453.112 cm^{-1} there is no acoustic and optical phonon modes and the most stable phase; Phase is the Wz.

Keywords: Density functional theory, Indium Nitride, Frequency gap, Phononic mode.

pp. 12-19 (In Persian)

* Corresponding author E-mail: salehi_h@scu.ac.ir