

پیش بینی گاف انرژی نیمه رساناهای بر پایه نیتريد با استفاده از یادگیری ماشین

کاووس عباسی^۱، انوشیروان غفاری پور^{۲*}، جعفر جلیلیان^۱

^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

^۲ گروه ریاضی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۱۷

تاریخ چاپ: ۱۴۰۳/۱۱/۲۰

شاپای چاپی: 2588-493x

شاپای الکترونیکی: 2588-4921

* نویسنده مسئول

ahgaffaripour@yu.ac.ir



چکیده

در این مقاله با استفاده از شبیه سازی کوانتومی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، گاف انرژی ۳۰۰ ترکیب نیتريدی مورد بحث و بررسی قرار گرفت. گاف انرژی ترکیبات با استفاده از دو تقریب GGA-PBE و HSE06 محاسبه شده است. پارامترهای مورد بررسی در مطالعات یادگیری ماشین به دو دسته پارامترهای اتمی و کریستالی دسته بندی شده اند. پارامترهای اتمی عبارتند از شعاع کووالانسی، الکترونگاتیوی، تعداد الکترون های ظرفیت و اولین انرژی یونیزاسیون. بعد از جمع آوری داده های ویژگی های اتمی مدل رگرسیون خطی چندگانه به داده ها برازش داده شد. در ادامه با روش رگرسیون گام به گام با معیار AICC انتخاب متغیر انجام شده است و اندازه اثر ویژگی های مختلف محاسبه شده است. همچنین برای افزایش دقت مدل در پیش بینی HSE، سه ویژگی بلوری نیز در مدل گنجانده شده اند و ۸ مدل مختلف هر کدام با حضور یک یا چند مورد از سه ویژگی بلوری فوق برازش داده شده است. یافته ها نشان می دهد مدلی که هیچکدام از متغیرهای بلوری در آن حضور ندارند دارای ضریب تعیین تعدیل شده (R^2) به میزان به ترتیب 75.45% است که با اضافه شده ویژگی های بلوری، نتایج به میزان قابل توجهی بهبود پیدا می کند. به طور مشخص اضافه شدن متغیر گاف انرژی PBE باعث افزایش R^2 به میزان 99.03% (از 75.45% به 99.03%) دارد.

واژگان کلیدی: گاف انرژی، نظریه تابعی چگالی، نیمه رسانا، یادگیری ماشین، رگرسیون خطی

مقدمه

پیش بینی گاف انرژی نیمه رساناها با استفاده از یادگیری ماشین یکی از حوزه های مهم و نوظهور در علوم مواد و فیزیک حالت جامد است. نیمه رساناها به دلیل کاربردهای گسترده شان در الکترونیک و اپتوالکترونیک همواره مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند. گاف انرژی، که به اختلاف انرژی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش اشاره دارد، یکی از ویژگی های بنیادی این مواد است و نقش

تعیین کننده ای در رفتار الکتریکی و اپتیکی آنها ایفا می کند. پیش بینی دقیق این ویژگی، به ویژه برای مواد جدید و کمتر مطالعه شده، اهمیت زیادی در طراحی و مهندسی مواد پیشرفته دارد. روش های رایج برای محاسبه گاف انرژی معمولاً مبتنی بر شبیه سازی های دقیق کوانتومی نظیر نظریه تابعی چگالی هستند که با وجود دقت بالا، نیازمند زمان و منابع محاسباتی زیادی هستند. این محدودیت ها به ویژه در بررسی

Zn^{2+} و Ba^{2+} و Sr^{2+} ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} و گروه IIB شامل Zn^{2+} و Cd^{2+} هستند. کاتیون‌های $+3$ از عناصر گروه IIIA شامل Al^{3+} ، Ga^{3+} و In^{3+} و گروه IIIB شامل Sc^{3+} و Y^{3+} تشکیل شده‌اند. همچنین، کاتیون‌های $+4$ از عناصر گروه IVA شامل Si^{4+} ، Ge^{4+} و Sn^{4+} و گروه IVB شامل Ti^{4+} ، Zr^{4+} و Hf^{4+} انتخاب شده‌اند.

نحوه جایگذاری این کاتیون‌های در ساختار ابریاخته مورد نظر به صورت زیر می‌باشند. جای‌گذاری کاتیون‌ها به سه نوع تقسیم شده است که در شکل ۱ ارائه شده است. اصول این تقسیم‌بندی به ترتیب زیر است. نوع اول: موقعیت‌های II، III، V و VII توسط کاتیون‌های $+2$ و موقعیت‌های II، IV، VI و VIII توسط کاتیون‌های $+4$ اشغال می‌شوند. نوع دوم: هر هشت موقعیت کاتیونی تنها توسط کاتیون‌های $+3$ اشغال می‌شوند. نوع سوم: موقعیت‌های I و III توسط کاتیون‌های $+2$ ، موقعیت‌های II و IV توسط کاتیون‌های $+4$ و سایر موقعیت‌ها توسط کاتیون‌های $+3$ اشغال می‌شوند. در مجموع، 68115 ترکیب مختلف از نیتريد‌ها ایجاد شدند. از این میان، 300 ترکیب به صورت تصادفی انتخاب شده [3] و گاف آن‌ها با استفاده از روش هیبریدی HSE06 محاسبه شده است. برای ترکیبات نیتريد طراحی شده در این مطالعه، به دلیل الکترون‌گاتیوی بالای اتم نیتروژن، انرژی پیوند سیستم معمولاً بالا است و انتظار می‌رود که ساختارهای نیتريدی در فضای طراحی از نظر ساختاری پایدار باشند. بر اساس محاسبات شبیه‌سازی انجام شده انرژی بستگی ۳۰۰ ماده انتخاب شده به صورت تصادفی همگی منفی هستند. تمامی نتایج محاسباتی در جدول 1 در اطلاعات تکمیلی فهرست شده‌اند.

تعداد زیادی ترکیب شیمیایی یا ساختارهای پیچیده، مشکل‌ساز می‌شوند. در این میان، یادگیری ماشین به عنوان رویکردی قدرتمند و کارآمد مطرح شده است که می‌تواند از داده‌های موجود برای ایجاد مدل‌هایی استفاده کند که با دقت و سرعت بالا گاف انرژی را پیش‌بینی کنند.

مدل‌های یادگیری ماشین، نظیر رگرسیون، شبکه‌های عصبی مصنوعی، و روش‌های مبتنی بر درخت تصمیم، با استفاده از داده‌های تجربی و شبیه‌سازی شده آموزش می‌بینند. این مدل‌ها قادرند الگوهای پیچیده‌ای را که ممکن است در روش‌های تحلیلی سنتی ناشناخته بمانند، شناسایی کنند. علاوه بر این، استفاده از یادگیری ماشین امکان کشف مواد جدید با ویژگی‌های مطلوب را از طریق غربالگری داده‌ها فراهم می‌کند. به عنوان نمونه، مطالعه‌ای توسط Rupp و همکارانش در سال ۲۰۱۲ نشان داده است که مدل‌های یادگیری ماشین می‌توانند با دقت بالا خواص مولکولی، از جمله گاف انرژی ترکیبات را پیش‌بینی کنند [۱]. همچنین، در پژوهشی دیگر، Ren و همکاران با ترکیب یادگیری ماشین و آزمایش‌های با توان بالا توانسته‌اند کشف مواد جدید را بر اساس داده‌های موجود پیش‌بینی کنند و تسریع ببخشند [2].

پیشرفت‌های اخیر در این زمینه نشان‌دهنده پتانسیل بالای این رویکرد در بهبود سرعت و دقت پیش‌بینی‌ها است. با این حال، چالش‌هایی نظیر کیفیت و کمیت داده‌های آموزشی، انتخاب ویژگی‌های مؤثر، و تفسیرپذیری مدل‌ها همچنان وجود دارند. درک و رفع این چالش‌ها می‌تواند مسیر را برای استفاده گسترده و کاربردی از یادگیری ماشین در پیش‌بینی گاف انرژی و سایر ویژگی‌های مواد هموار کند.

۱- روش تحقیق

در این پژوهش ساختار ابریاخته ۱۶ اتمی $2 \times 2 \times 2$ ورتسایت GaN مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. بطوریکه کاتیون‌های مختلفی امکان جایگزینی در ساختار مورد نظر به جای اتم Ga را دارا می‌باشند. این کاتیون‌ها شامل اتم‌های گروه IIA نظیر Be^{2+} ،

برای این ساختارها با استفاده از تقریب HSE06 و PBE محاسبه شدند.

۲- بحث و نتیجه گیری

انرژی تشکیل E_f برای هر ترکیب نیتريدی با استفاده از معادله (۱) به دست آمد. این معادله انرژی ترکیب نیتريد را از انرژی عناصر اولیه‌اش محاسبه می‌کند و به طور کلی برای بررسی پایداری ترکیب‌ها و مقایسه با دیگر ترکیبات به کار می‌رود. که در این معادله E_c انرژی کل ترکیب و E_i انرژی مربوط به عناصر سازنده آن ترکیب است.

$$E_f = E_c - \sum_I^{VIII} E_i \quad (1)$$

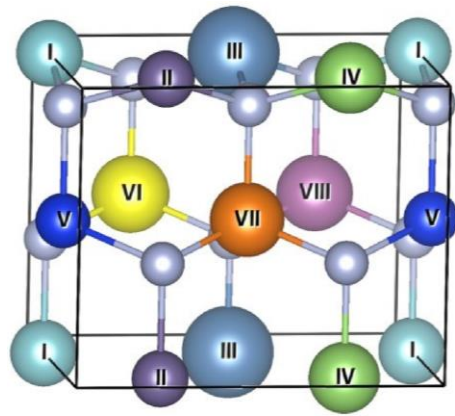
در واقع ΔE_v اختلاف نوارهای انرژی بین دو ماده نیمه‌رسانا را نشان می‌دهد که به وسیله معادله (۲) محاسبه می‌شود.

$$\Delta E_v(XN / GaN) = \Delta E_{v,c'}(XN) - \Delta E_{c'/c}(XN / GaN) + A_v(XN) + A_v(GaN) \quad (2)$$

$$\Delta E_{v,c'}(XN) = E_v(XN) - E_{c'}(XN) \quad (3)$$

$$\Delta E_{v,c}(GaN) = E_v(GaN) - E_c(GaN) \quad (4)$$

E_v انرژی مربوط به نوار ظرفیت در مواد مجزا است، E_c ($E_{c'}$) سطح انرژی مغزه‌ها در مواد مجزا را نشان می‌دهد. اختلاف $\Delta E_{c'/c}$ سطح انرژی مغزه‌ها بین دو ماده در دو طرف یک مدل فصل مشترک ساخته‌شده را توصیف می‌کند، و A_v پتانسیل تغییرشکل نوارظرفیت است. سطح تراز انرژی مغزه‌ها به‌عنوان سطح اوربیتال 1s اتم نیتروژن تنظیم شده است، به دلیل انرژی نسبتاً پایین آن که حدود -370 الکترون‌ولت است. با در نظر گرفتن شباهت‌های هندسی بین نیتريدی‌های ساخته‌شده در فضای ساختاری، برای ساده‌سازی فرض شد که پتانسیل تغییرشکل نوارظرفیت هر ترکیب زمانی که با GaN ورتسایت متصل می‌شود، نادیده گرفته می‌شود؛ یعنی



شکل ۱: ساختار کریستالی ترکیب در نظر گرفته شده و جایگاه‌های تفاوت اتمی برای آلیاژ یون‌های مورد نظر.

محاسبات اصول اولیه با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) و نرم‌افزار شبیه‌سازی کوانتوم اسپرسو [4] انجام گرفت است. توابع موج الکترون‌های ظرفیت در چارچوب مدل موج تخت بسط داده شده و برای اطمینان از دقت بالای محاسبات، انرژی قطع بردار موج الکترونی و بردار بسط چگالی به ترتیب 60 و 300 ریدبرگ در نظر گرفته شده است. برای بهبود دقت محاسبات تبدیلی-همبستگی، از تابع گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) که توسط Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) ارائه شده است و همچنین تقریب تابع هیبریدی HSE06 استفاده گردید [4] همچنین برای بهینه‌سازی ساختارها، تمام سیستم‌ها تا زمانی که نیروهای وارد بر هر اتم به کمتر از 0.01 الکترون‌ولت بر آنگستروم برسد، به طور کامل بهینه‌سازی شدند. برای مشخص بندی فضای وارون، از روش مون‌خورست-پک با ابعاد $8 \times 6 \times 8$ استفاده شده است.

از تابع هیبریدی HSE06 برای محاسبه دقیق گاف انرژی استفاده شده است. برای محاسبه اختلاف انرژی (band offset) ، 300 ابریاخته از ساختارهای نیتريدی در جهت (001) ساخته شدند. این ابریاخته به شکل $(XN)_n / (GaN)_n$ است، که در آن XN نمایانگر هر یک از ۳۰۰ نیتريدی است که به صورت تصادفی انتخاب شده‌اند و n برابر با 5 است. یعنی در هر ابریاخته، 5 لایه نیتريد و گالیم نیتريد به طور متناوب استفاده شده است. در نهایت، گاف انرژی

HSE06 می باشد. هر دوی تقریب های PBE و HSE06 گاف انرژی را پیش بینی می کنند. اما با اختلاف بسیار زیاد. هدف از وارد کردن این پارامتر این بود که محاسبات تقریب PBE برای سنگین ترین ترکیبات هم در زمان بسیار کمی قابل محاسبه می باشد. در حالیکه برای HSE06 می تواند روزها به طول بینجامد. به همین خاطر استفاده از نتایج PBE در روند یادگیری مشاین می تواند کمک شایان توجهی به پیش بینی دقیق تر نتایج یادگیری ماشین شود.

نتایج حاصل از محاسبات یادگیری ماشین بر روی داده های محاسباتی انجام شده را در ادامه می بینیم. بعد از جمع آوری داده های ویژگی های اتمی مدل رگرسیون خطی چندگانه به داده ها برازش داده شد. در ادامه با روش رگرسیون گام به گام با معیار AICc انتخاب متغیر انجام شده است و اندازه اثر ویژگی های مختلف محاسبه شده است. همچنین برای افزایش دقت مدل در پیش بینی HSE06، سه ویژگی بلوری نیز در مدل گنجانده شده اند و ۸ مدل مختلف هر کدام با حضور یک یا چند مورد از سه ویژگی فوق برازش داده شده است. یافته ها نشان می دهد مدلی که هیچکدام از متغیرهای بلوری در آن حضور ندارند دارای ضریب تعیین تعدیل شده (R^2) به میزان 75.45% است که با اضافه شده ویژگی های بلوری، نتایج به میزان قابل توجهی بهبود پیدا می کند. به طور مشخص اضافه شدن متغیر PBE باعث افزایش R^2 به میزان 23.58% (از 74.45% به 99.03%) دارد.

با نگاهی به شکل های ۲ تا ۹ حاصل از رگرسیون خطی داده های شبیه سازی برای پیش بینی گاف انرژی، می بینیم که تقریباً انرژی تشکیل و انرژی لبه نواری در ترکیبات مورد بررسی به عنوان داده های کریستالی ورودی برای پیش بین گاف انرژی تاثیر بسیار ناچیزی دارند. از طرف دیگر زمانی که گاف انرژی حاصل از نتایج PBE به داده های ورودی افزوده می شود، درصد تطابق داده های پیش بینی با نتایج محاسباتی GGA-PBE به 99.03% می رسد. از آنجا که محاسبات

در $A_V(GaN)+A_V(XN)=A_V(GaN)+A_V(XN)=0$ نتیجه، اختلاف نوار بین XN و تسایت و GaN به صورت زیر نوشته می شود:

$$E_{V,C}(XN)-\Delta E_{V,C}(GaN)+\Delta E_{V,C}(XN/GaN).$$

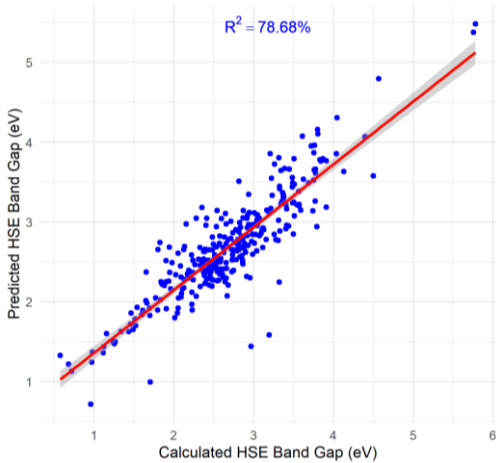
نوارهای محاسبه شده با نتایج گزارش شده است.

انتخاب پارامترهای ورودی برای محاسبات یادگیری ماشین بر اساس ویژگی ها تک عنصری و ویژگی های بلوری ترکیبات انجام شده است. از ویژگی های تک اتمی، شعاع کووالانسی R، الکترونگاتیوی X، تعداد الکترون های ظرفیت V و انرژی یونش اول I، برای تمامی اتم های موجود در هر ترکیب مورد نظر قرار گرفته است. همچنین پارامترهای کریستالی انرژی تشکیل، لبه نواری انرژی و همچنین گاف انرژی حاصل از محاسبات PBE را در گام دوم به عنوان پارامترهای ورودی یادگیری ماشین وارد محاسبات کرده ایم.

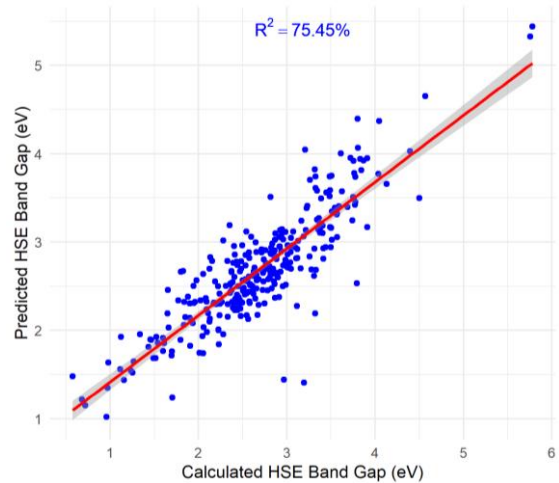
دلیل انتخاب پارامترهای کریستالی مورد مطالعه در این پژوهش به شرح زیر می باشد. انرژی تشکیل بلور معیاری از پایداری ترکیبات می باشد و هر چقدر این کمیت بزرگ تر بوده، به معنی پایداری کریستالی بیشتر ترکیب می باشد. انتخاب این پارامتر به این خاطر بوده است که از لحاظ پایداری هم نقش این ویژگی بلوری مهم در محاسبات یادگیری ماشین بررسی شود. کمیت دیگر انرژی لبه نوار ترکیبات است، که کمیتی مهم و وابسته به گاف انرژی ترکیبات و همچنین عناصر تشکیل دهنده آنها دارد. این کمیت به طریقی به مقدار الکترونگاتیوی تمامی عناصر تشکیل دهنده یک ترکیب وابسته است. به همین خاطر وارد کرده آن علاوه بر مرتبط بودن با مقدار پارامتر الکترونگاتیوی، بیانگر رابطه الکترون خواهی و الکترون دهی عناصر مختلف در ترکیبات می باشد.

در نهایت کمیت گاف انرژی ترکیبات با استفاده از تقریب PBE را به عنوان ویژگی بلوری در محاسبات یادگیری ماشین وارد کرده این هدف اصلی این پژوهش پیش بینی گاف انرژی ترکیبات بصورت دقیق می باشد که در اینجا مبنای و ملاک سنجش ما، تقریب

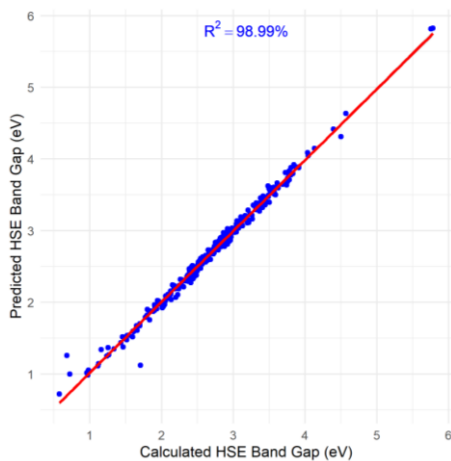
اطلاعات لحاظ زمانی بسیار سریع تر از محاسبات HSE06 صورت می‌پذیرد، لذا می‌توان با داشتن پارامترهای اتمی ترکیبات و مقدار گاف حاصل از تقریب GGA، مقدار گاف دقیق ترکیبات را با استفاده از یادگیری ماشین پیش‌بینی نمود.



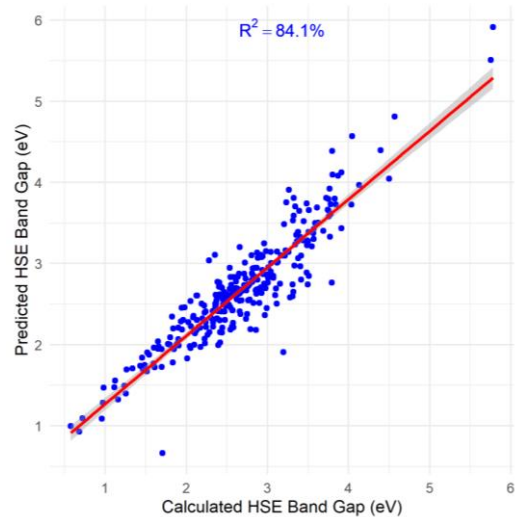
شکل ۴: نتایج حاصل برای یادگیری ماشین در نظر گرفتن تمامی پارامترهای اتمی به علاوه انرژی تشکیل



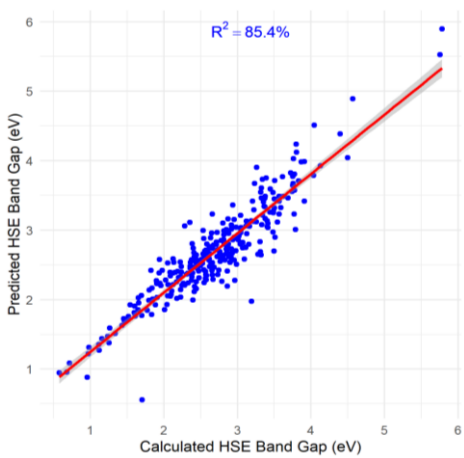
شکل ۲: نتایج حاصل برای یادگیری ماشین با در نظر گرفتن تمامی پارامترهای اتمی



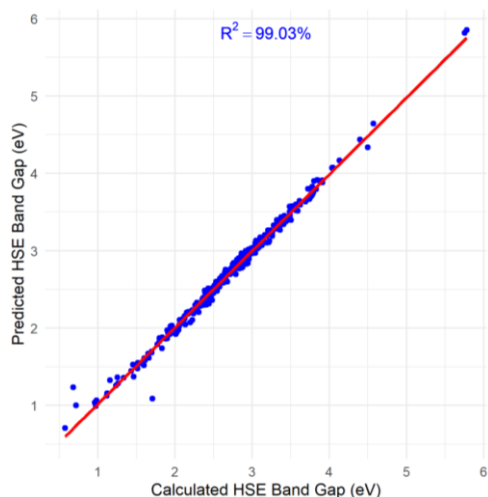
شکل ۵: نتایج حاصل برای یادگیری ماشین در نظر گرفتن تمامی پارامترهای اتمی به علاوه گاف انرژی PBE



شکل ۳: نتایج حاصل برای یادگیری ماشین با در نظر گرفتن تمامی پارامترهای اتمی به علاوه انرژی نواری



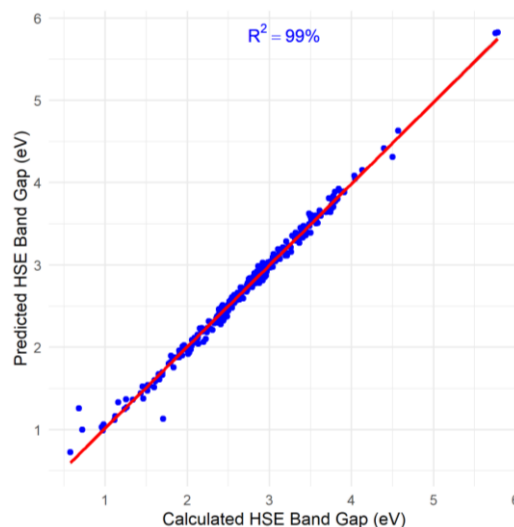
شکل ۶: نتایج حاصل برای یادگیری ماشین در نظر گرفتن تمامی پارامترهای اتمی به علاوه انرژی نواری و انرژی تشکیل



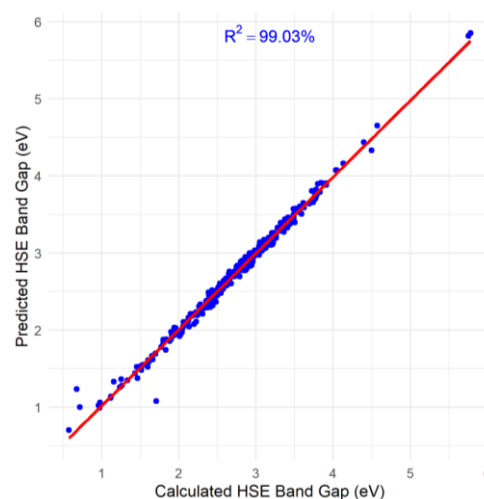
شکل ۹: نتایج حاصل برای یادگیری ماشین در نظر گرفتن تمامی پارامترهای اتمی و کریستالی

۳- نتیجه گیری

با استفاده از روش رگرسیون خطی و استفاده از داده های شبیه سازی کوانتومی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، گاف انرژی ترکیبات پایه نیتريدی پیش بینی شد. گاف انرژی حاصل از نتایج محاسبات HSE06 به عنوان داده مرجع انتخاب شدند. دو دسته داده اولیه ورودی، داده های اتمی و داده های کریستالی انتخاب شدند. نتایج حاصل از یادگیری ماشین نشان داد که پیش بینی گاف انرژی ترکیبات با استفاده از داده های اتمی حدود ۷۵ درصد تطابق با نتایج حاصل از شبیه سازی کوانتومی داشت. این در حالیست که با افزودن مقدار گاف انرژی حاصل از نتایج GGA-PBE، این درصد به مقدار ۹۹٪ درصد رسیده. دلیل این افزایش دقت نتایج یادگیری ماشین با حضور مقدار پارامتر گاف انرژی PBE می تواند این باشد که هر دوی این کمیت های یعنی گاف انرژی PBE به عنوان ورودی و کمیت گاف انرژی HSE06 به عنوان کمیت پیش بینی، کمیت فیزیکی مشابهی را پیش بینی می کنند. به همین خاطر است که



شکل ۷: نتایج حاصل برای یادگیری ماشین در نظر گرفتن تمامی پارامترهای اتمی به علاوه گاف انرژی و انرژی تشکیل



شکل ۸: نتایج حاصل برای یادگیری ماشین در نظر گرفتن تمامی پارامترهای اتمی به علاوه گاف انرژی و انرژی نواری

[۲] F. Ren et al., “Accelerated discovery of metallic glasses through iteration of machine learning and high-throughput experiments,” *Sci. Adv.* vol. 4, 1566, 2012.

[۳] Y. Huang et al., “Band gap and band alignment prediction of nitride based semiconductors using machine learning”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, 3238-3245, 2019.

وارد کردن مقدار **PBE** نتایج را با دقت ۹۹ درصد پیش بینی می‌کند.

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که برای ترکیبات نیمه رسانای نیتریدی می‌توان با داشتن گاف انرژی تقریب **GGA-PBE**، مقدار گاف انرژی دقیق تقریب **HSE06** را پیش بینی نمود.

منابع

[1] K. Hansen et al., “Machine learning predictions of molecular properties: Accurate many-body potentials and nonlocality in chemical space,” *J. Phys. Chem. Lett.* vol. 6 2326–2331, 2015.

Prediction of the Energy Gap of Nitride-Based Semiconductors Using Machine Learning

Article details

Received: 2025/01/5
Accepted: 2025/02/5
Published: 2025/02/9

ISSN: 2588-493x
eISSN: 2588-4821

Correspondence email:
ahgaffaripour@yu.ac.ir



Abstract

In this article, the energy gap of 300 nitride compounds was analyzed and investigated using quantum simulations based on Density Functional Theory (DFT). The energy gaps of the compounds were calculated using two approximations, GGA-PBE and HSE06. The parameters considered in the machine learning studies were categorized into two groups: atomic and crystalline parameters. The atomic parameters include covalent radius, electronegativity, the number of valence electrons, and the first ionization energy. After collecting data on atomic features, a multiple linear regression model was fitted to the data. Subsequently, variable selection was performed using the stepwise regression method with the AICc criterion, and the effect size of various features was calculated. Additionally, to improve the accuracy of the model in predicting HSE06, three crystal features were incorporated into the model, and eight different models were fitted, each including one or more of these crystal features. The findings indicate that the model without any crystal variables has an adjusted coefficient of determination (R^2) of 75.45%. However, with the inclusion of crystal features, the results improve significantly. Specifically, adding the PBE energy gap as a variable increases the R^2 to 99.03% (from 75.45% to 99.03%).

Keywords: Energy Gap, Density Functional Theory, Semiconductor, Machine Learning, Linear Regression.