

ESTUDIOS **AB-INITIO** DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL NITRURO DE VANADIO

AB-INITIO STUDIES OF THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF VANADIUM NITRIDE

Rafael Julián, González Hernandez

Físico, M.Sc., Docente, Departamento de Física, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia.
julian@umng.edu.co

Jairo Arbey, Rodríguez Martínez

Físico, Ph.D., Docente, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C.
jarodriguezm@unal.edu.co

William Rafael, López Perez

Físico, Ph.D., Docente, Departamento de Matemáticas y Física, Universidad del Norte, Barranquilla.
wlopez@uninorte.edu.co

Fecha de recepción: Junio 13 de 2006.

Fecha de aprobación: Junio 06 de 2007.

RESUMEN

En este estudio se presentan las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto nitruro de vanadio VN en las estructuras cloruro de sodio (NaCl), cloruro de cesio (CsCl), blenda de zinc (ZnBl) y wurzita usando cálculos de primeros principios o ab-initio. Se encontró que la fase NaCl es la estructura de cristalización más estable para este compuesto, con parámetro de red $a = 4.12 \text{ \AA}$ y módulo de volumen $B_0 = 305 \text{ GPa}$. Los cálculos se realizaron en el marco de la Teoría del Funcional Densidad (DFT), usando el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (FP-LAPW). Los efectos de intercambio y correlación se trataron dentro de la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), implementada en el método Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

PALABRAS CLAVE: Método LAPW, VN, densidad de estados, estructura de bandas.

ABSTRACT

In this paper, first principles -or ab-initio- calculations of structural and electronic properties of vanadium nitride in the phases sodium chloride, cesium chloride, zincblende and wurtzite are presented. It has been found that NaCl phase is the most stable structure for this compound, with lattice parameter $a = 4.12 \text{ \AA}$ and bulk

modulus $B_0 = 305$ GPa. Calculations were performed in the framework of Density Functional Theory (DFT), using Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Method (FP-LAPW). Exchange and correlation effects were treated with Generalized Gradient Approximation (GGA) implemented in the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) method.

KEY WORDS: LAPW-Method, VN, density of states, band structure.

INTRODUCCIÓN

Desde el nacimiento de la mecánica cuántica en los comienzos de la década del 20, tal vez el avance más espectacular de la física, es la aplicación de esta teoría a la descripción de los fenómenos de la naturaleza que ha sido recompensada por un sinnúmero de éxitos. Sin embargo, la complejidad matemática que surge al intentar aplicar los formalismos de la mecánica cuántica a sistemas atómicos es sobrecogedora. Sólo con el desarrollo de métodos aproximados ha sido posible el estudio de estos sistemas complejos. A pesar de esto, el desarrollo en herramientas de cómputo, soportadas en un riguroso formalismo teórico, hacen posible hoy en día realizar estudios acerca de las propiedades de diversos materiales mediante métodos ab-initio o de primeros principios, conocidos así porque sólo a partir de datos como el tipo de átomos constituyentes y sus posiciones geométricas, permiten obtener información acerca de las propiedades estructurales y electrónicas del material.

Dentro de las corrientes predominantes en cálculos de primeros principios se destaca la desarrollada por Walter Kohn, quien en 1998 recibió el premio Nobel de Química por el desarrollo de la Teoría del Funcional Densidad (DFT – Density Functional Theory) [5], en la cual se basa el estudio realizado en este artículo. Kohn concluye que efectivamente es físicamente imposible conocer la función de onda de un sistema de miles de partículas con una exactitud medianamente aceptable y aún de ser así el número de bits requerido para almacenar función semejante es superior al número de partículas en el universo conocido por muchos órdenes de magnitud. La DFT aparece entonces como una respuesta clara al problema de la incognoscibilidad de la función de onda [5]. Esta teoría, a pesar de que formalmente se deriva de la ecuación de Schrödinger de N partículas, es finalmente expresada sólo en términos de la densidad electrónica en la formulación de Hohenberg-Kohn [3] y en términos de funciones de onda de una partícula en la formulación de Kohn-Sham [4]. Dado que estas funciones lo son de un número pequeño de variables, son calculables y almacenables aún para sistemas con un gran número de partículas. Es por esto que la DFT parece ser el único método viable del que hoy por hoy se dispone para el estudio de sistemas de tamaño moderado a partir de primeros principios.

Para ayudar al entendimiento y el control de los nuevos materiales en la industria, los estudios teóricos se han convertido en una parte fundamental del diseño de los nuevos dispositivos semiconductores de alta temperatura y en recubrimientos duros, por esta razón en los últimos años un número creciente de trabajos basados en cálculos de primeros principios, se han realizado para una gran gama de nuevos materiales, dentro de los que se encuentran los compuestos basados en nitrógeno con elementos de más baja electronegatividad [14].

En la búsqueda de nuevos materiales que sirvan como componentes básicos para estructuras semiconductoras más eficientes, la comunidad científica ha vuelto la cara hacia compuestos basados en los metales de transición principalmente los nitruros. Uno de los compuestos de más interés en la actualidad es el Nitruro de Vanadio (VN), debido a la posibilidad de realizar interfaces de este material con GaN, gracias a la similitud en los parámetros de red de la estructura cristalina de estos dos compuestos [16].

Por otro lado, son muy pocos los trabajos realizados acerca de nitruros de metales de transición, en especial aquellos basados en metales 3d como son: ScN, TiN y VN. Se sabe que estos compuestos cristalizan en una fase estable tipo NaCl y que presentan una combinación única de propiedades físicas como: alto punto de fusión, alto valor de dureza, alta conductividad eléctrica y térmica; características que recientemente han atraído un interés considerable para aplicaciones técnicas como: recubrimientos resistentes a la corrosión, recubrimientos ópticos, contactos eléctricos y barreras de difusión [8]. A pesar de todas estas propiedades, son muy escasos los estudios teóricos realizados acerca del Nitruro de Vanadio; sin embargo, experimentalmente se han producido películas delgadas de VN empleado principalmente la técnica de deposición química por vapor (CVD). Se ha encontrado que éstas películas presentan una alta adherencia, alta resistencia al rayado, impenetrabilidad de solventes comunes y disolución de ácidos. Además, las películas de VN tienen un gran potencial para ser empleadas como reflectores de calor, por ser transparentes en el visible y reflexivos en el infrarrojo [11].

El objetivo de la presente contribución es investigar teóricamente las propiedades estructurales y electrónicas del estado base del compuesto VN en el volumen, utilizando el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas en su versión de Potencial Total (FP-LAPW), con la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), y aprovechando el formalismo que provee la Teoría del Funcional Densidad (DFT), esperando así explicar las diferentes propiedades estructurales y electrónicas que han sido halladas en películas delgadas de éste material[11].

1. MÉTODO DE CÁLCULO

El método Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (LAPW) es un método para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para la densidad de estado base, energía total y los valores propios de un sistema de muchos electrones introduciendo una base la cual es especialmente adaptada al problema. Esta adaptación es llevada a cabo dividiendo la celda unidad en dos regiones: una región (I) de esferas atómicas tipo Muffin-Tin (MT) no traslapadas y centradas en las posiciones atómicas, y una región (II) intersticial entre esferas, en cada una de las cuales se usa una base diferente (ver Figura 1). Esta división permite una descripción exacta de la variación rápida (oscilante) de las funciones de onda, del potencial y la densidad electrónica cerca de los núcleos atómicos; así como una descripción de la parte más suave de estas cantidades entre los átomos [12].

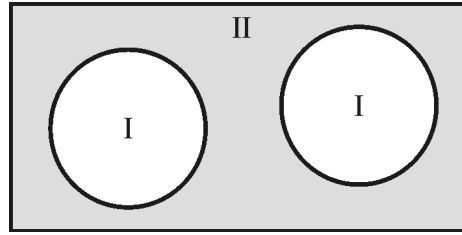


Figura 1. División de la celda unitaria en dos regiones, en LAPW.

En la región intersticial (II) los electrones son aproximadamente «libres», de forma que pueden describirse con ondas planas de la forma $e^{ik \cdot r}$. La elección de una representación computacional eficaz y exacta de las funciones de onda dentro de las esferas de MT ha sido discutida por varios autores [12]. Sin embargo, seleccionar un conjunto de funciones dentro de la esfera de MT (I) descritas como combinaciones lineales de funciones de tipo atómico $U_l(r, \varepsilon_l)Y_{lm}(r)$ y su derivada respecto a la energía $\dot{U}(r, \varepsilon_l)Y_{lm}(r)$, ha mostrado dar muy buenos resultados en cálculos de superficie y de estructuras electrónicas; y se ha impuesto como la técnica predilecta en cálculos de materiales que contienen metales de transición, como en el presente caso. Este tipo de expansión es conocido como método LAPW, donde las funciones de onda de la base se expresan como:

$$\varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in II \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}, \varepsilon_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}, \varepsilon_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & \mathbf{r} \in R_{MT} \end{cases} \quad (1)$$

En la región intersticial \mathbf{K} es un vector de red recíproca y \mathbf{k} es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin. B_{lm} son los coeficientes de expansión para la derivada de la energía, análogos a los A_{lm} . Se empleó el método LAPW, tal como está implementado en el código *wien97* [2].

Los efectos de correlación e intercambio fueron tratados usando la aproximación de Gradiente Generalizado GGA en la parametrización Perdew-Burke-Erzerhof 96 [13], la cual ha mostrado ser muy eficiente para este tipo de cálculos. En todos los casos se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas en las estructuras cloruro de sodio (NaCl), cloruro de cesio (CsCl), blenda de zinc (ZnBI) y wurtzita. Aunque se trabajó con estas estructuras no se puede excluir la posible existencia de otras estructuras estables o metaestables. Debido a que el VN es un material con características metálicas, se empleó un gran número de puntos \mathbf{k} en la zona irreducible de Brillouin: 72 para la estructura NaCl, 84 para la estructura CsCl, 92 para la estructura ZnBI y 60 para la estructura wurtzita. La elección de los valores de radio *Muffin-Tin* para las esferas está condicionada para que no haya traslapamiento de éstas. Adicionalmente, variando la distancia entre esferas se modifica la convergencia debido al tamaño de la base de ondas planas en la zona intersticial. Los radios de las esferas *Muffin-Tin* fueron $R_N=1.6$ y $R_V=1.9$ (en unidades atómicas) para en N y V, respectivamente. Para lograr la convergencia en los valores propios de la energía, la función de onda en la región intersticial se expandió en ondas planas hasta el valor de corte $RK_{max} = R_{MT} \cdot K_{max} = 8$, donde K_{max} es el máximo módulo de los vectores en el espacio recíproco y R_{MT} es el radio de esfera atómico más pequeño, en la ecuación (1).

2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Para cada una de las estructuras estudiadas del VN se realizó el ciclo autoconsistente, que resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham, para diferentes volúmenes, generando así la curva característica de energía vs. volumen para determinar el valor de equilibrio de la constante de red en esta fase. En el caso de la estructura wurtzita se realizó el ciclo autoconsistente, para optimizar independientemente los parámetros: volumen de la celda unitaria V_0 , relación c/a y parámetro interno u .

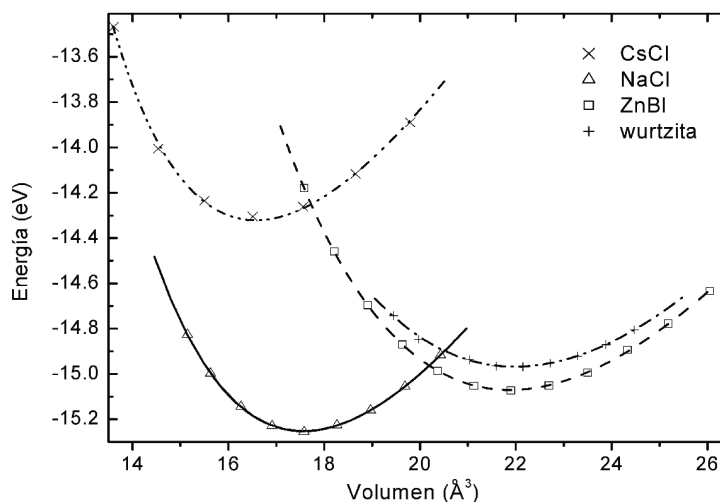


Figura 2. Energía total (en eV/fórmula unidad) versus volumen atómico (en Å³) para cuatro estructuras de VN.

La energía total se calculó para diferentes volúmenes de las celdas de CsCl, ZnBI, NaCl y wurtzita, como se muestran en la Figura 2. Las energías y volúmenes están dadas por fórmula unidad de VN: hay dos en una celda unitaria de wurtzita, y una en los otros casos. Se han tomado como cero la suma de las energías de los átomos neutros de V y N aislados. Por consiguiente, el valor absoluto de la energía en el mínimo de cada curva, da en cada caso, la energía de cohesión de la estructura correspondiente. Se hizo un ajuste a los datos obtenidos de energía contra volumen mediante la ecuación de estado de Murnaghan [10] y a partir de ésta, se determinó la energía de cohesión (E_o), los parámetros de red de la estructura en el equilibrio ($a, c/a$), el módulo de volumen (B_o) y la derivada del módulo de volumen respecto a la presión (B'_o). Los resultados encontrados se muestran en la Tabla I.

Tabla 1. Propiedades estructurales calculadas del VN en las estructuras cloruro de sodio, cloruro de cesio, blenda de zinc y wurtzita. Los valores experimentales [17] están entre paréntesis*.

| Estructura | NaCl | NaCl | CsCl | ZnBI | wurtzita |
|-----------------------|--------|----------|--------|--------|----------|
| a (Å) | 4.12 | (4.126)* | 2.55 | 4.43 | 3.11 |
| c/a | | | | | 1.68 |
| u | | | | | 0.367 |
| V (Å ³) | 17.5 | | 16.6 | 21.8 | 21.9 |
| B_o (GPa) | 305 | (233)* | 324 | 234 | 209 |
| B'_o | 4.74 | | 5.50 | 2.34 | 3.79 |
| E_o (eV) | -15.25 | | -14.32 | -15.07 | -14.96 |

En la Figura 2 se observa que cada estructura considerada es metaestable ya que existe un mínimo para cada curva correspondiente. La fase más estable es la NaCl, ya que posee el valor de mínima energía mucho más bajo de las curvas examinadas. Por otra parte, la diferencia de energía entre los mínimos de las estructuras NaCl y las demás estructuras es relativamente grande, mostrando una poca probabilidad que se realice una transición de fase de NaCl a otra estructura, como experimentalmente se ha observado. Además el parámetro de red a , coincide muy bien con el resultado experimental (ver Tabla 1) indicando un buena aproximación entre el experimento y la teoría.

3. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

En la Figura 3 se muestra la densidad de estados del VN en la estructura NaCl en su punto de mínima energía. El cero de energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Por debajo del nivel de Fermi se encuentran las bandas de valencia y por encima se encuentran las bandas de conducción. En la parte superior de esta figura se muestra la DOS total y las gráficas hacia abajo muestran la DOS discriminada por orbitales. Como observamos en la Figura 3, la posición y la forma de la densidad de estados a lo largo de la energía es muy similar en ambos átomos, esto indica que se presentará una hibridación considerable entre los orbitales atómicos del N y del V.

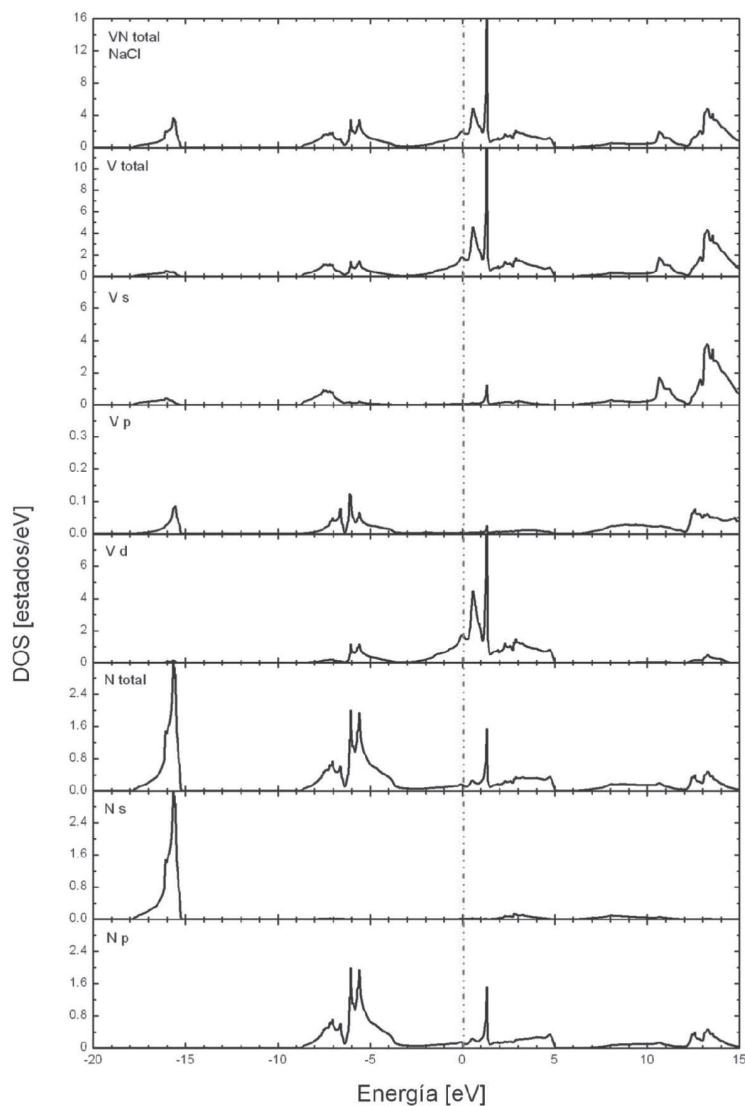


Figura 3. Densidad de estados para el VN en la fase NaCl en el mínimo de energía.

El borde superior de la banda de valencia está conformado principalmente por orbitales p de N y en gran parte por orbitales d de V; estos últimos también conforman el borde inferior de la banda de conducción. Dentro de la banda de valencia se observa la presencia de una brecha grande de energía intrabanda, ~ 6 eV, que separa la parte superior e inferior de la banda de valencia, donde hay una gran densidad de estados provenientes principalmente de orbitales s de N. Estos estados profundos en energía en la banda de valencia son los responsables de emisiones de rayos X [6]. La presencia de estados $-d$ de V y p de N- cercanos al nivel de Fermi disponibles para la conducción, hacen que este compuesto presente características metálicas.

En el estudio de las propiedades electrónicas, también se realizó un estudio de la estructura de bandas de energía para el VN en la fase NaCl en su configuración de equilibrio, como se muestra en la Figura 4. Este gráfico muestra en el eje vertical la energía en eV y en el eje horizontal el número de onda k a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin [13]. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi [6]. Lo primero que se nota es que hay un traslapamiento de bandas en los alrededores del punto X, lo cual revela el carácter metálico del compuesto.

En la banda de valencia aparece una banda estrecha cerca de -16.5 eV. Correlacionando esta relación de dispersión (ver Figura 4) con la DOS de la Figura 3, se observa que esta banda se debe principalmente a orbitales s de N, y que en ambas figuras el ancho es aproximadamente de 2.5 eV. Como se puede apreciar es una banda estrecha donde los electrones están bastante localizados en comparación con las otras bandas. La banda que se encuentra por encima de -8.5 eV es bastante ancha y su composición es la siguiente: entre -7.5 eV y -3 eV se compone principalmente de orbitales p de N y orbitales d de V. Desde -3 eV hacia arriba la composición principal es de orbitales d de V y orbitales p de N. Esta fase (NaCl) del VN también se conoce como fase FCC (face centered cubic). Su grupo de espacio es el $Fm3m$ (# 225). Es del grupo cúbico con 48 operaciones de simetría. Con base en esta información y con el grupo puntual en Γ se puede encontrar algunas de las representaciones irreducibles en Γ .

En el punto Γ en la energía de aproximadamente -16 eV se observa un singlete de orbitales s de N correspondiente a la representación irreducible Γ_1 . En el punto Γ , en la energía aproximadamente de -2 eV se observa un triplete correspondiente a los orbitales p_x , p_y y p_z de N. Además, en este punto la representación irreducible es Γ_{15} . En este mismo punto Γ , en la energía aproximadamente de -1.5 eV se nota otro triplete de orbitales d de V (orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) que corresponde a la representación irreducible Γ_{25} . Por último, en este mismo punto en la energía de aproximadamente -0.7 eV se observa un doblete correspondiente a la representación irreducible Γ_{12} correspondiente a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$.

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este estudio se han presentado las propiedades estructurales y electrónicas del nitruro de vanadio VN. Los cálculos estructurales predicen que la estructura de cristalización más estable para este compuesto es la NaCl, sin posibilidad que se presente una transición de fase a otra estructura. La constante de red calculada fue $a=4.12\text{\AA}$, la cual se aproxima muy bien al parámetro reportado experimentalmente $a=4.126\text{\AA}$. Esto nos indica la alta precisión al aplicar el método LAPW en compuestos donde participan metales de transición.

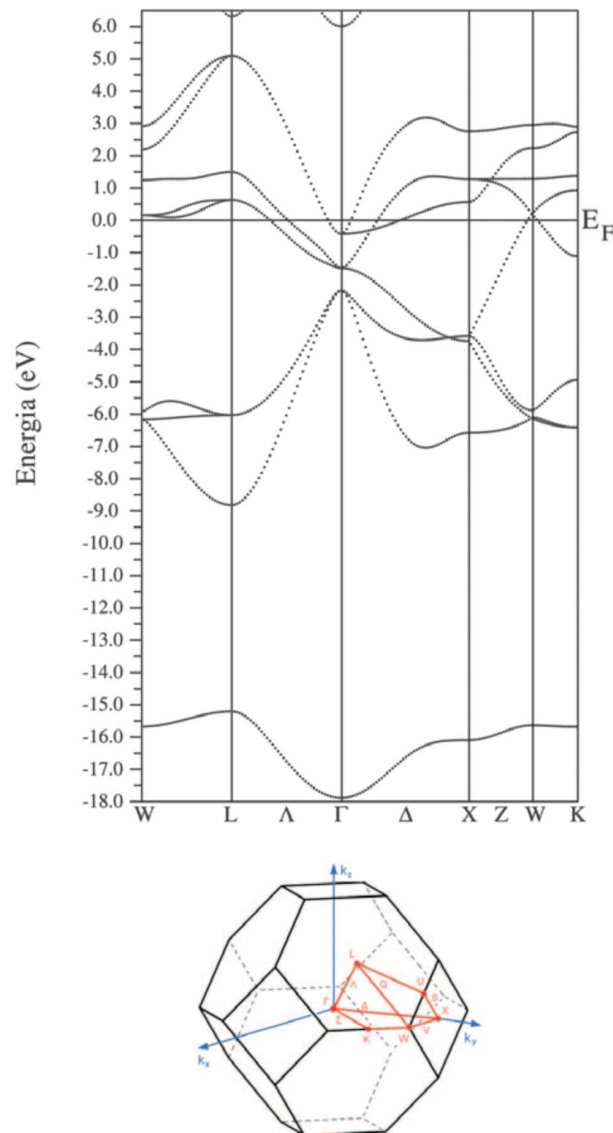


Figura 4. Estructura de Bandas para el VN en la fase NaCl en el mínimo de energía. En la parte inferior se muestra la correspondiente Zona de Brillouin con los puntos de alta simetría.

En cuanto al módulo de volumen (B_0) encontrado, éste coincide con el valor calculado por otros autores [17,15] pero se aleja del valor reportado experimentalmente, esto puede ser atribuido principalmente a la presencia de poros e impurezas no detectadas en la medición experimental [17], por lo que no es posible hacer una comparación adecuada. Sin embargo, se observa que el VN por su alto valor de energía de cohesión y su elevado valor de B_0 , resulta ser un material muy rígido con propiedades maravillosas como alta dureza, alto punto de fusión, excelente conductividad eléctrica y térmica. Estas propiedades hacen de estos compuestos ideales para muchas aplicaciones tecnológicas, como simples metales duros o como capas protectoras. Por otro lado, en microelectrónica pueden ser aplicados como metales cerámicos, para ser usados en interconexiones, alambres que conecten los miles de transistores sobre chips de Si, GaAs o mejor aún GaN.

La estructura de bandas de energía y DOS se compara favorablemente con la obtenida en otros trabajos, tanto teóricos [17,1] como experimentales [7]. La presencia de orbitales cerca al nivel de Fermi indica que este material posee un comportamiento metálico. Analizando la estructura de bandas y DOS, se observa que las bandas de energía que se encuentran en el nivel de Fermi corresponden principalmente a los orbitales d de V. Además se observa una importante hibridación entre los orbitales d del metal de transición y los orbitales p del N, común en otros nitruros [9]. Se espera que los resultados encontrados para nitruros basados en metales de transición sea un punto de partida para posteriores estudios acerca de estos materiales, explorando la posibilidad de general aleaciones y heterojunturas con estos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] BLAHA, P.; SCHWARZ, K. Physical Review B, 36(3): 1420-1426, 1987.
- [2] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; LUITZ, J. WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented PlaneWave Package for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 1999.
- [3] HOHENBERG, P. and KOHN, W. Physical Review, 136 (3B): 864-871, 1964.
- [4] KOHN, W., and SHAM, L. J.. Physical Review, 140 (4A): 1133-138, 1965.
- [5] KOHN Walter. Review Modern Physics, (71): 1253, 1999.
- [6] KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons Inc, USA, (2005).
- [7] KUBEL, F.; FLACK, H. D.; YVON, K. Physical Review B, 36(3): 1415-1419, 1987.

- [8] KRAL, C.; LENGAUER, W.; RAFAJA, D.; ETTMAYER, P. *Journal of Alloys and Compounds*, (265): 215-224, 1998.
- [9] MANCERA, L.; RODRIGUEZ, J.; TAKEUCHI, N.; *Physica Status Solidi*, 241(10): 2424-2428, 2004.
- [10] MURNAGHAN, F. D. *Proceedings National Academy Sciences of United States of America*, 30(9): 244-247, 1944.
- [11] PARKIN, I. and ELWIN, G.; *Journal of Materials Chemistry* (11): 3120-3124, 2001.
- [12] PETERSEN, Max; WAGNER, Frank; HUFNAGEL, Lars; SCHEFFLER, Matthias; BLAHA, Peter. *Computer Physics Communications*, 1 (126): 294-309, 2000.
- [13] PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias; *Physical Review Letters*, 77(18): 3865-3868, 1996.
- [14] PIERSON, H. *Handbook of refractory carbides and nitrides*. Noyes publications. N. J. USA, 1996.
- [15] SIMUNEK, A.; VACKÁR, J. *Physical Review B*, 64(23): 235115, 2001.
- [16] SOUISSI, M.; BCHETNIA, A.; and EL JANI, B. *Journal of Crystal Growth*, 277 (1): 57-63, 2005.
- [17] STAMPFL, C.; VAN DE WALLE, C. G. *Physical Review B*, 9(8): 5521-5533, 1999.

