

## Transición de fase estructural de FCC a BCC en el ScN

### Structural phase transition from FCC to BCC in the ScN

R. González Hernández<sup>1</sup>, W. López Pérez<sup>1</sup>, J. A. Rodríguez Martínez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>GFMC-Dpto de Matemáticas y Física, Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia.

<sup>2</sup>Grupo de estudio de materiales (GEMA) -Dpto de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Recibido 22 de oct. 2007; Aceptado 2 de sep. 2009; Publicado en línea 30 de oct. 2009

#### Resumen

Empleando cálculos de primeros principios, a partir del método de ondas planas aumentadas y linealizadas en la versión de potencial completo (FP-LAPW) dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA), estudiamos las propiedades estructurales y electrónicas del nitruro de escandio (ScN) en las estructuras cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de cesio (CsCl). La estructura NaCl resultó ser la configuración más estable con parámetro de red  $a=4.514$  Å y modulo de volumen  $B=197.06$  GPa. Además, se presenta un mínimo local adicional en la estructura CsCl. Nuestros cálculos predicen una posible transición de fase estructural y electrónica de la fase NaCl (semiconductor indirecto) a la fase CsCl (metálica). Los cálculos de estructuras de bandas se realizaron dentro de la aproximación de Engel-Vosko (EV-GGA). Por otro lado, se calcularon las constantes elásticas del ScN.

**Palabras claves:** GGA, EVGGA, ScN, Transición de fase estructural, Constantes elásticas.

#### Abstract

Using first-principles calculations, by means of the Full Potential Linealized Augmented Plane Wave method (FP-LAPW) with the Gradient Generalized Approximation (GGA) we have studied the structural and electronic properties of scandium nitride (ScN) in the sodium chloride (NaCl) and cesium chloride (CsCl) structures. NaCl is the calculated ground-state structure with  $a=4.514$  Å and bulk modulus  $B=197.06$  GPa. There is an additional local minimum in the CsCl structure. Our calculations have predicted an electronic and structural phase transition from the NaCl structure (indirect semiconductor) to CsCl structure (metallic). We have carried out the band structures calculations in the Engel-Vosko approximation (EVGGA). On the other hand, elastic constants are found from our calculations.

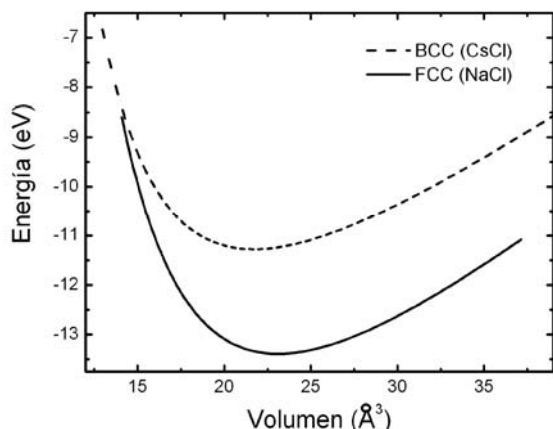
**Key Words:** GGA, EVGGA, LAPW, ScN, Structural phase transition, Elastic constants

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

### 1. Introducción

Los nitruros de metales de transición son llamados frecuentemente compuestos refractarios, debido a que poseen una combinación inusual de propiedades físicas y químicas, que los hacen atractivos no sólo para aplicaciones técnicas, sino además para estudios fundamentales. Estos normalmente tienen: alto punto de fusión, elevado valor de dureza, alta conductividad térmica y eléctrica [1,2]. Esta combinación única de propiedades ha desafiado tanto investigaciones teóricas como experimentales. Por esta razón, recientemente han surgido una gama de nuevos estudios acerca de los nitruros de metales de transición. Se ha encontrado que estos compuestos cristalizan en una estructura estable tipo cloruro de sodio (NaCl), presentando una variedad de propiedades interesantes que los hacen útiles en la fabricación de recubrimientos resistentes a la corrosión, recubrimientos

ópticos y contactos eléctricos [3]. Todos estos nitruros son metálicos a excepción del Nitruro de Escandio (ScN), para el cual, los primeros resultados experimentales sugerían que era un semimetal, tal y como lo predecía la DFT en la aproximación de densidad local (LDA). Sin embargo, trabajos experimentales y teóricos reportados posteriormente, indicaron que el ScN es un semiconductor con gap (brecha) de energía indirecto. En cálculos reportados recientemente para el ScN, empleando la corrección de cuasipartícula y el formalismo de intercambio exacto, se encuentra que el ScN es un semiconductor indirecto con gap de energía de 0,9 y 1,9 respectivamente [4]. En cuanto a la parte estructural, experimentalmente se ha crecido el ScN cristalino sobre tungsteno por el método de sublimación-recondensación, confirmando la estructura cristalina NaCl con una constante de red de 4,501 Å como su fase de cristalización más



**Fig.1** Gráfica de Energía vs Volumen para las fases CsCl y NaCl del ScN

estable [5]. Adicionalmente, teóricamente se ha predicho una posible transición de fase estructural de la estructura NaCl a la CsCl a presiones elevadas, sin embargo, no se ha estudiado la dependencia de las propiedades electrónicas del ScN con la presión.

**2. Método**

Los cálculos se realizaron dentro del formalismo dado en la teoría de la densidad funcional (DFT). Las ecuaciones de Kohn-Sham [6] se solucionaron empleando el método de ondas planas aumentadas y linealizadas en su versión de potencial total (FP-LAPW), tal como está implementado en el código WIEN2k [7], el cual ha mostrado ser muy eficiente para el estudio de las propiedades electrónicas y estructurales de varios sólidos. En el cálculo de las propiedades estructurales los efectos de correlación-intercambio se trataron usando la aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) en la parametrización Perdew-Burke-Erzerhof [8] y solo para las propiedades electrónicas se aplicó la aproximación de Engel-Vosko (EVGGA), el cual realiza una optimización al potencial para mejorar los cálculos de estructura de bandas. El número cuántico máximo  $l$  para la expansión de función de onda dentro de las esferas atómicas se ha limitado hasta  $l_{max}=10$ . Para la expansión de la función de onda en la región intersticial, se seleccionaron ondas planas hasta el valor de corte  $RK_{max} = R_{MT}K_{max} = 7$  ( $R_{MT}$  es el radio de la esfera atómica más pequeño). Los valores de las esferas atómicas ( $R_{MT}$ ) fueron 2.0 bohr y 1.6 bohr para Sc y N, respectivamente. Además, para asegurar la convergencia en energía, se seleccionaron 126 puntos  $k$  en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin.

**3. Resultados y Discusión**

La energía total del ScN se calculó como una función del volumen para las fases estudiadas, los resultados encontrados se muestran en la Fig. 1. Las curvas se obtuvieron ajustando los valores calculados a la ecuación de estado de

**Tabla 1.** Propiedades estructurales del ScN en las fases NaCl y CsCl. <sup>a</sup> Ref [11], <sup>b</sup> Ref [12]

<i>NaCl</i>	<i>Presente</i>	<i>Experimental</i>	<i>Otros trabajos</i>
<i>a</i> (Å)	4.514	4.501 <sup>a</sup>	4.540 <sup>a</sup> , 4.520 <sup>b</sup>
<i>B</i> (GPa)	197.06	182±40 <sup>a</sup>	201 <sup>a</sup> , 201.57 <sup>b</sup>
<i>B'</i>	3.947		3.31 <sup>a</sup> , 3.89 <sup>b</sup>
<i>E<sub>c</sub></i> (eV)	13.42		13.69 <sup>a</sup> , 13.42 <sup>b</sup>
<i>C<sub>11</sub></i>	340.07		
<i>C<sub>12</sub></i>	125.56		
<i>C<sub>44</sub></i>	162.02		
<i>CsCl</i>	<i>Presente</i>		<i>Otros trabajos</i>
<i>a</i> (Å)	2.786		2.81 <sup>a</sup> , 2.79 <sup>b</sup>
<i>B</i> (GPa)	178.24		170 <sup>a</sup> , 178.60 <sup>b</sup>
<i>B'</i>	4.077		3.47 <sup>a</sup> , 4.43 <sup>b</sup>
<i>E<sub>c</sub></i> (eV)	11.34		11.69 <sup>a</sup> , 11.34 <sup>b</sup>

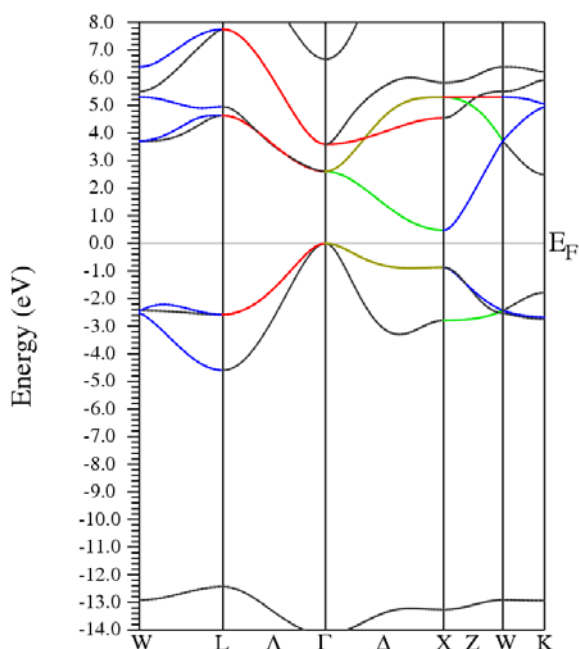
Murnaghan [9]. El valor de la energía de cohesión ( $E_c$ ), la constante de red ( $a$ ), el módulo de volumen ( $B_0$ ) y la derivada con la presión del modulo de volumen ( $B'$ ) se reportan en Tabla 1. Se observa que los resultados están en razonable acuerdo con cálculos experimentales y resultados teóricos anteriores. También se reportan, por primera vez hasta donde es conocido, los valores de las constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  y  $C_{44}$  en la estructura de equilibrio NaCl del ScN, mediante el método discutido en detalle en la Ref. [10].

La Fig 1 indica que la estructura NaCl es la más estable por poseer el mínimo de energía mas bajo de las estructuras consideradas. Sin embargo, nuestros cálculos predicen una posible transición de fase estructural de FCC (NaCl) a BCC (CsCl) para una presión cercana a  $P_T=251$  GPa.

En las Fig. 2 y Fig. 3, se muestran las relaciones de dispersión del ScN en la fase NaCl y la fase CsCl en sus respectivos volúmenes de equilibrio. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. En la fase NaCl, se muestra un gap energía prohibida indirecto de  $\sim 0,80$  eV (máximo de la banda de valencia en  $\Gamma$  y el mínimo de la banda de conducción en X), el cual esta en acuerdo con cálculos realizados con correcciones de cuasipartículas, donde se reporta un gap de energía indirecto de  $\sim 0,9$  eV [4] y recientes investigaciones experimentales, combinando espectroscopia de tunelamiento y absorción óptica, donde se muestra que el ScN tiene un gap indirecto de  $0,9\pm 0,1$  eV [13]. En la fase CsCl, se observa que el ScN se comporta como un material conductor, por la presencia de bandas  $d$ -Sc parcialmente ocupadas que cruzan el nivel de Fermi. Indicando una posible transición en las propiedades electrónicas dependientes de la presión, pues el ScN pasa de semiconductor indirecto (en NaCl) a metal (en CsCl).

**4. Recapitulación y Conclusiones**

Los cálculos estructurales predicen que la estructura de cristalización más estable para el ScN es NaCl, con la posi



**Fig.2** Estructura de bandas para ScN en la fase NaCl en la aproximación EVGGA

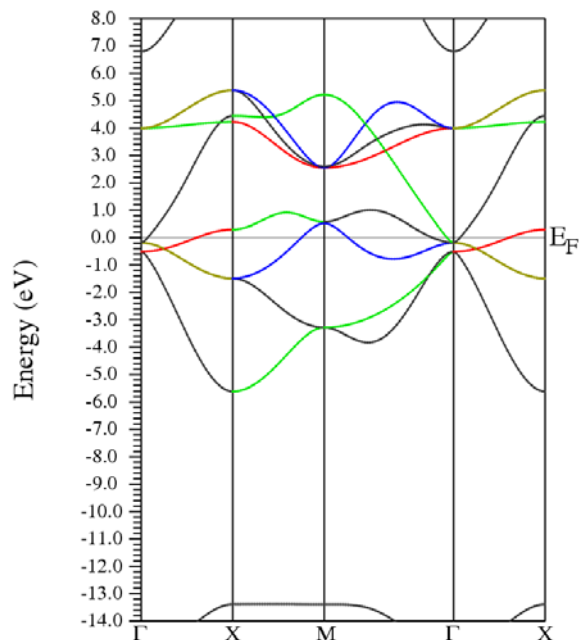
bilidad que se presente una transición de fase a CsCl a una presión aproximada de  $P_1=251$  GPa. Los parámetros calculados coinciden muy bien con los resultados experimentales (ver Tabla 1) indicando una buena aproximación entre el experimento y la teoría. Además de la transición de fase estructural se asocia también una transición electrónica de semiconductor indirecto a metal dependiente de la presión. 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 generar aleaciones y heterojunturas con éstos.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero del Departamento de Matemáticas y Física de la Universidad del Norte. También se desea dar un agradecimiento especial al Dr. Peter Blaha y su equipo de trabajo (Vienna University of Technology Inst. of Physical and Theoretical Chemistry, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Vienna/Austria). Los cálculos se realizaron en el cluster *Hiperlab* de Ciencias Básicas en la Universidad del Norte (Barranquilla, Colombia).

#### REFERENCIAS

- [1] Z Dridi, B Bouhafs, P Ruterana and H Aourag, *Journal Phys: Cond. Matt* 14, 10237 (2002).
- [2] H. Pierson. *Handbook of refractory carbides and nitrides*. Noyes publications. USA, 1996.
- [3] C. Kral, W. Lengauer and P. Ettmayer. *Journal of Alloys and Compounds* 265, 215 (1998).



**Fig.3** Estructura de bandas para ScN en la fase CsCl en la aproximación EVGGA.

- [4] W. R. L. Lambrecht. *Phys. Rev. B* 62,13538. (2000).
- [5] Zheng Gu, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 15(8), 555 (2004).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.* 140, 1133 (1965).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *WIEN2k*, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. ISBN 3-9501031-38-1-2 (2001).
- [8] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [9] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci, USA* 30, 244 (1944).
- [10] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B.* 47, 2493 (1993).
- [11] N. Takeuchi. *Phys. Rev. B.* 65, 045204 (2001).
- [12] A. Maachou, B. Amrani, M. Driz. *Physica B.* 388, 384 (2007).
- [13] Hamad Al-Brithen, Arthur R. Smith, and Daniel Gall. *Phys. Rev. B.* 70, 045303 (2004).