

YInN: nueva perspectiva. Estudio de sus propiedades estructurales y electrónicas desde primeros principios

YInN: new perspective. Study of its structural and electronic properties since first principles

GLADYS PATRICIA ABDEL RAHIM GARZÓN

Licenciada en Física Universidad Distrital Francisco José de Caldas, especialista en Ciencias Físicas de la Universidad Nacional de Colombia, 2002. Actualmente estudia maestría en Ciencias Físicas en la Universidad Nacional de Colombia. Catedrática de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Facultad Tecnológica.

ggabdelr@unal.edu.co

JAIRO ARBEY RODRÍGUEZ M.

Físico y Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad Nacional de Colombia. Docente Universidad Nacional de Colombia categoría Asociado, coinvestigador Grupo de Física de La Materia Condensada de la misma universidad

jairoarbey@gmx.net

Clasificación del artículo: investigación

Fecha de aceptación: junio 27 de 2005

Fecha de recepción: abril 14 de 2005

Palabras clave: energía, densidad, bandas, estabilidad.

Key words: energy, density, bands, stability.

RESUMEN

En este artículo se hace un estudio detallado de la estabilidad estructural y las propiedades electrónicas de $Y_xIn_{1-x}N$ para varias concentraciones de Y en la estructura de la sal (NaCl or B1), usando los métodos de la Density Functional Theory (DFT) y Full-Potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) Para cada concentración de x , en la gráfica de energía en función del volumen por celda unitaria se encontró un mínimo; además, la energía de cohesión es negativa, lo cual indica que el compuesto es estable o metaestable. La estructura de bandas muestra marcados cambios cuando x varía.

ABSTRACT

Using the Density Functional Theory (DFT) method and Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method, we have studied in detail the structural stability and the electronic properties of $Y_xIn_{1-x}N$ for several Y concentration values in the rocksalt-like structure (NaCl ó B1). For each x concentration, we have found a minimum in the graphic of energy versus volume of unitary cell; besides, the cohesion energy is negative, which indicates that the compound is stable or metastable. The band structure shows strong changes when x varies.

1. Introducción

En los últimos años la tecnología ha desarrollado nuevos materiales que presentan propiedades electrónicas y ópticas que se modulan con diferentes parámetros. En este contexto, YInN es un material potencialmente atractivo para la industria, porque está formado por dos materiales: InN y YN que exhiben características muy diferentes en su comportamiento con la presión hidrostática externa. En el primer caso, la brecha óptica del InN aumenta con la presión, mientras que el YN reduce su brecha con el aumento de la presión (Mancera, 2003). Es de esperar, que para ciertas concentraciones de Ytrio, la brecha óptica se mantenga constante al variar la presión. Este comportamiento sería de utilidad en dispositivos que trabajen a presiones altas variables.

El grupo de nitruros III-V (ScN, YN y LaN) está basado en los primeros metales de transición correspondientes al grupo IIIA de la tabla periódica de Mendeleiev. Estos compuestos poseen propiedades físicas de alta dureza, poca fragilidad, estabilidad en alta temperatura, alto punto de fusión y buena conductividad térmica y eléctrica, lo cual significa un uso potencial en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, dispositivos de almacenamiento magnético y recubrimientos duros para herramientas de corte y protección de la corrosión (Hohenberg, 1964; Gubanov, 1994).

En un estudio del módulo de volumen acerca de la dureza de los nitruros con metales de transición, Grossman encontró que el módulo de volumen aumenta en la medida que el compuesto tiene más electrones *d* de valencia y mayor presencia de electrones *f* en las capas internas (Grossman, 1999). En un trabajo previo se encontró que el módulo de volumen para el YN en el estado base de cristalización NaCl es $B_0 = 157$ Gpa, y para el InN en su estado base de cristalización wurtzita es $B_0 = 123$ GPa. Esto indica que el YN es un material más rígido que el InN. Se esperara entonces que, con base en el estudio de Grossman, el InN fuese más duro que el YN, dado que el In

tiene más electrones *d* de valencia que el Y. La razón es que en el YN existe un enlace covalente entre los elementos y hay mayor interacción entre los orbitales 4d del Ytrio y los orbitales 2p del N que entre el mismo tipo de orbitales en el InN (Mancera, 2003).

En el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas del YN también se encontró una posible transición de la estructura NaCl a la estructura CsCl para una presión relativamente baja ($P(T) \approx 138$ Gpa); dado que la fase natural o más estable de energía mínima para el InN es *wurtzita* (Mancera, 2003) se espera, por tanto, que la fase de cristalización natural para el YInN dependa de la concentración. Por ejemplo, si la concentración de Y es alta, debería obtenerse que la fase de cristalización sea NaCl, mientras que si la concentración de Y es baja, entonces la fase de cristalización debe ser *wurtzita*.

En el presente trabajo se estudia la fase NaCl de YInN como base para un estudio posterior, en el cual se determinará a qué concentración de Y sucede el cambio de fase de NaCl a *wurtzita*. También se presenta en detalle el estudio de su estabilidad estructural en la fase NaCl; se mostrarán los gráficos de energía contra volumen a $T = 0$ °K, y de allí se determinarán algunas propiedades termodinámicas y estructurales como el módulo de volumen, $B = -V (\partial P / \partial V)_T$, su derivada, la energía de cohesión y el volumen de la celda unitaria; en cuanto a la estructura electrónica se hace un análisis detallado de las densidades de estado (DOS, por su sigla en inglés), y las curvas de energía contra el número de onda \vec{k} , o relaciones de dispersión. El artículo está organizado así: primero se describe el método usado; en la sección siguiente se muestra el estudio de estabilidad y propiedades electrónicas; por último, se hace un recuento de lo hecho y se plantean algunas conclusiones acerca del YInN.

1.1 Fundamentos de la teoría de densidad funcional

En general, la descripción de las propiedades microscópicas, físicas o químicas de la materia en cualquiera de sus fases (sólida, gaseosa o líquida) es compleja; esto se debe a que siempre se tendrá gran cantidad de partículas interactuantes entre sí. La solución exacta del problema, requiere resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de N electrones y M iones:

$$\left(-\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_i e^2}{|r_j - R_i|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - E \right) \psi(r_1, \dots, r_N) = 0 \quad (1.1)$$

En (1.1) \mathbf{r} y \mathbf{R} son las posiciones electrónicas y atómicas, respectivamente. En esta ecuación se ha utilizado la aproximación de Born-Oppenheimer (Sakurai, 1994) para no considerar, por ahora, la dependencia de las posiciones de los iones en la función de onda ψ^1 . Esta ecuación es insoluble analíticamente, e incluso sus soluciones aproximadas son difíciles de encontrar.

La primera aproximación para la solución numérica está dada por el conjunto de ecuaciones de Hartree (Afken, 1980). Estas ecuaciones reducen el sistema de N electrones a N ecuaciones de un solo electrón. En esta aproximación se considera que el electrón de interés interactúa sólo con un campo promedio debido a los electrones restantes. El tipo de función de onda que se propone es, simplemente, el producto de las funciones de onda de cada uno de los N electrones. Esta función es simétrica bajo el intercambio de dos coordenadas, violando así los principios de antisimetría necesarios en la función de onda que describe a los electrones.

Esta falla se corrige en la aproximación de Hartree-Fock; en ella, la función de onda se toma como el determinante de Slater de las distintas funciones

¹ Más adelante se observará que las posiciones atómicas pueden tomarse como nuevos parámetros variacionales, al minimizar la energía total del sistema con respecto al volumen e indirectamente respecto del parámetro de red.

de onda para un solo electrón. Este determinante se define como:

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = SD\phi_j(r_i, \sigma_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1, \sigma_1) & \phi_1(r_2, \sigma_2) & \dots & \phi_1(r_N, \sigma_N) \\ \phi_2(r_1, \sigma_1) & \phi_2(r_2, \sigma_2) & \dots & \phi_2(r_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1, \sigma_1) & \phi_N(r_2, \sigma_2) & \dots & \phi_N(r_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

En (1.2) σ_i corresponde al espín de la i -ésima partícula.

Al calcular el valor esperado del hamiltoniano con esta nueva función de onda aparece un nuevo término: la energía de intercambio. Este término da cuenta de la energía necesaria para intercambiar de posición dos electrones cualesquiera. Por tanto, al calcular el valor esperado del operador hamiltoniano en la ecuación (1.1), se obtiene la energía total de la configuración electrónica en la aproximación de Hartree-Fock:

$$E_{HF} = E_K + E_H + E_x + E_{ion-e} \quad (1.3)$$

En la ecuación anterior, E_K es la energía cinética de los electrones, E_H es la energía de Hartree (repulsión coulombiana entre electrones), E_x es la energía de intercambio, E_{ion-e} es la energía de interacción entre la configuración electrónica y la red de iones atómicos.

La ecuación (1.1) no da cuenta de todas las posibles interacciones existentes entre los distintos electrones. Un ejemplo de interacción no considerada es la que ocurre entre un par de electrones muy cercanos y con espines paralelos; por el principio de exclusión de Pauli deberán separarse, con lo cual aumentarán la energía cinética del sistema y disminuirán la potencial. Otro fenómeno usual y no considerado, es la aparición de un estado desocupado (hueco) por el movimiento de un electrón,

al cual se ve atraído otro electrón distinto. La energía de correlación, que es la diferencia entre la energía total del sistema y la calculada por el método de Hartree-Fock, es un nuevo término en la ecuación para la energía que da cuenta de interacciones como las anteriormente descritas.

Esta energía de correlación es muy difícil de moldear en sistemas complejos, por lo que son necesarios métodos alternativos como el de teoría de la densidad funcional, o DFT por sus siglas en inglés. Inicialmente este método fue establecido en 1964 (Hohenberg, 1964) sobre dos grandes pilares: el teorema de Hohenberg-Kohn y las ecuaciones de Kohn-Sham. Hohenberg-Kohn demostraron que la energía total² de un gas de electrones fuertemente interactuante, sólo es función de la densidad electrónica $E[\rho]$, y que para el estado base, esta energía es un mínimo; de esta forma se introduce un principio variacional a la teoría.

Matemáticamente, el teorema citado puede expresarse en las dos ecuaciones siguientes:

$$E[\rho] = E_K[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ion-e}[\rho] + E_{ion-ion}[\rho] \quad (1.4)$$

$$\left. \frac{\delta E}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (1.5)$$

En la primera de las anteriores ecuaciones se ha hecho explícita la dependencia funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica $\rho(r)$, y se ha cambiado la energía de intercambio por la energía total de intercambio; por definición, la correlación resulta ser la diferencia entre la energía total y los demás términos de la ecuación:

$$E_{xc} = E - E_K - E_H - E_{ion-e} - E_{ion-ion}$$

La ecuación (1.4) es el funcional de Kohn-Sham y no se conoce su forma funcional exacta, si bien el

teorema de Hohenberg-Kohn garantiza su existencia (Kohn, 1965).

En la segunda ecuación, se declara que la energía es mínima para cierta densidad electrónica ρ , que es la densidad solución para el estado base del sistema.

Utilizando el método variacional de los multiplicadores de Lagrange para minimizar el funcional de la energía, se llega a un conjunto de N ecuaciones diferenciales de un electrón, independientes y no interactuantes. Ellas se denominan ecuaciones de Kohn-Sham, y tienen la misma forma matemática que la ecuación de Schrödinger.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) - E_i \right] \phi_i(\vec{r}) = 0 \quad (1.6)$$

En (1.6) E_i se denomina valor de propio de energía de Kohn-Sham, V_{ion} es el potencial de interacción entre el electrón y cada uno de los átomos de la red, y los operadores V_{xc} y V_H toman la forma:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{potencial de Hartree}$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}(\rho(\vec{r}'))}{\partial \rho(\vec{r}')} \quad \text{potencial de intercambio-correlación}$$

Como se puede observar, el V_{xc} es la derivada funcional de un nuevo funcional denominado energía de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$, cuya forma no se conoce analíticamente pero que más adelante se modelará bajo ciertas aproximaciones.

Hasta aquí la teoría DFT ha reemplazado de manera exacta un sistema de electrones fuertemente interactuantes por otro de electrones no interactuantes. Ahora puede encontrarse la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ usando las funciones de onda de Kohn-Sham,

² Incluyendo la de intercambio y la de correlación.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \varphi_i^* \varphi_i \quad (1.7)$$

Las ecuaciones (1.6) y (1.7) se denominan sistemas de ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham (Kohn, 1965) y su solución brinda la densidad que cumple con la segunda ecuación de Hohenberg-Kohn (1.5), es decir, la densidad que minimiza la energía del sistema. Es autoconsistente, porque conociendo el conjunto de funciones φ_i puede construirse la densidad electrónica gracias a la ecuación (1.7). Con esta densidad se halla el potencial usando la ecuación de Poisson; este potencial corregido se usa de nuevo en las ecuaciones de Kohn-Sham, para obtener otro conjunto de funciones φ_i^* . De esta forma, la solución se obtiene de manera autoconsistente, hasta que la densidad electrónica no cambie apreciablemente o hasta que la energía del sistema converja hacia un valor.

Para terminar, falta conocer la forma del funcional $E_{xc}[\rho]$, el único que no se conoce en forma exacta; sólo se conoce su dependencia de la densidad electrónica, para el caso de un gas uniforme de electrones. La energía de correlación e intercambio se puede aproximar de diversas formas: mediante la Aproximación de Densidad Local (LDA) o Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA). Para los cálculos realizados en este trabajo se usó este último, que ha mostrado ser más eficiente que el LDA y presenta mejores resultados de las propiedades de metales de transición 3d y mejores resultados en el cálculo de las densidades de estados base en átomos ligeros, moléculas, clusters y sólidos compuestos de ellos, aunque también incrementa los parámetros de red de algunos materiales con elementos pesados.

Además, la aproximación GGA es un refinamiento de LDA que define la energía de intercambio y correlación, dado que incluye el gradiente generalizado de la densidad de carga $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Por tanto, la energía de intercambio y correlación en GGA, corresponde a (Perdew, 1996):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) F_{xc}(\rho, \nabla\rho)$$

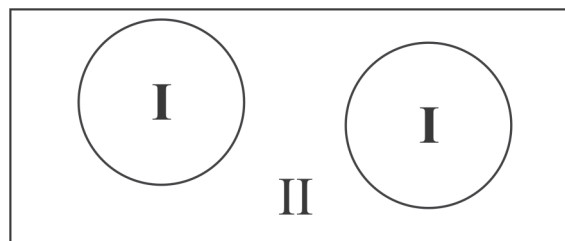
En la ecuación anterior, F_{xc} se construye con el objeto de interpolar el valor de la energía de intercambio y correlación por electrón en cada punto del espacio, conociendo el valor de la densidad y su gradiente en ese punto.

Existen diversos programas sobre DFT y todos se basan en el mismo principio, diferenciándose sólo en la forma en que toman la función inicial y la base para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham. En este trabajo se usará el método LAPW, que considera un conjunto de funciones híbridas entre los conocidos armónicos esféricos y las ondas planas.

1.2 El método de ondas planas aumentadas y linealizadas FP-LAPW

El método LAPW es uno de los muchos que existen para realizar cálculos basados en la teoría de DFT (Blaha, 1999); plantea que el espacio que rodea cada átomo se divide en dos zonas, como se muestra en la figura 1.

Figura 1. Partición de la celda unitaria dentro de esferas atómicas (I) y una región intersticial (II)



La zona I es una esfera centrada en cada uno de los átomos que forma la base de estudio, cuyo radio se elige de tal forma que no existan solapamientos entre esferas; la zona II es la zona intersticial entre las esferas; para cada una de estas zonas se utiliza una base diferente para expresar la función de onda.

Por su parte, el método FP-LAPW es una mejora al método APW elaborada por Andersen; propone que la función de onda en la zona I ya no sea sólo una superposición de las funciones $U(r)Y_{lm}(r)$, sino que además haya superposición de sus derivadas

$\dot{U}_l = \frac{\partial U}{\partial E_{E=E_l}}$ que satisfacen:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r)$$

Esta ecuación resulta de derivar la ecuación de Schrödinger radial con respecto a la energía E_l . De esta forma, la nueva base denominada LAPW (*Linarized Augmented Plane Waves*) es:

$$\varphi_k(\vec{r}) = \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(\vec{r}, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}, E_{1,l}) \right] Y_{lm}(\vec{r})$$

Zona I (1.8)

$$\varphi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}$$

Zona II (1.9)

En (1.8) y (1.9) las funciones base φ_k , representan estados caracterizados por el número de onda \vec{k} de la primera zona de Brillouin. Con estos dos conjuntos de coeficientes en la zona I (A_{lm} y B_{lm}), ya puede garantizarse la continuidad de la función de onda y su derivada en el límite de las dos zonas. La función de onda total será una contribución lineal de estas funciones base:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_k C_k \varphi_k \quad (1.10)$$

En (1.10), los vectores \vec{k} son de la primera zona de Brillouin. Los coeficientes $C_{\vec{k}}$ se determinan mediante el principio variacional de minimización de la energía total.

En forma general, el método expande el potencial de la siguiente forma:

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) \text{ en la zona I}$$

$$V(\vec{r}) = \sum_k V_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \text{ en la zona II}$$

Es decir, en el interior de la zona I se expande el potencial en armónicos esféricos, y en la zona II en ondas planas. Vale la pena señalar que en éste y en

otros métodos, las esferas que limitan la zona I se siguen denominando esferas *muffin-tin*.

2. Método

Para todas las concentraciones de Y, los parámetros son: Y: radio *muffin-tin* = 3,40Å, In: radio *muffin-tin* = 3,46Å y N: radio *muffin-tin* = 3,02Å; además de otros valores utilizados, como:

- $l_{m\acute{a}x} = 10,0$. $l_{m\acute{a}x}$ es el factor que determina el máximo valor de l ; se toma en la función de onda de la ecuación (1.8) que equivale al momento angular dentro de la esfera *muffin-tin*.
- $R_{km\acute{a}x} = 8,0$. $R_{km\acute{a}x}$ determina el tamaño de la base de funciones φ_k que se tomarán en la ecuación (1,9) y es igual a $R_{km\acute{a}x} = R_{mt} \times K_{m\acute{a}x}$, donde $K_{m\acute{a}x}$ es la magnitud del mayor vector \vec{G} y R_m el radio *muffin-tin* de la esfera más pequeña.
- Energía de separación entre estados de coraza y de valencia: $-7,0Ry$.
- El número total de vectores \vec{k} en la primera zona de Brillouin $k = 2.500$.
- Criterio de convergencia en energía de los ciclos autoconsistentes: $0,0001Ry$.
- Parámetro de mezclado: $0,25$ dentro del esquema de Broyden.

Para cada una de las concentraciones se calculó la energía de cohesión (energía total menos energía de cada átomo aislado) para diferentes volúmenes. Los datos fueron ajustados a la ecuación de estado de Murnaghan (Murnaghan, 1994):

$$E(V) = E(V_0) + \left(\frac{B_0 V_0}{B_0'} \right) \left[\left(\frac{V_0/V}{B_0' - 1} \right)^{B_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (1.11)$$

En (1.11), V es el volumen de la celda primitiva, V_0 el volumen de equilibrio, B_0 es el módulo del volumen (módulo de bulk), y B_0' la derivada del módulo B_0 con respecto a la presión para el volumen de

equilibrio. Los coeficientes de esta ecuación se calculan por el método de mínimos cuadrados; así, puede calcularse el volumen de equilibrio y el módulo de volumen; este último es igual al inverso de la compresibilidad $\frac{1}{\kappa}$, la cual se expresa como un indicador de cambio de volumen en respuesta a cambios de presión a temperatura constante e igual a cero $\left(k = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T\right)$.

3. Resultados y discusión

3.1 Propiedades estructurales

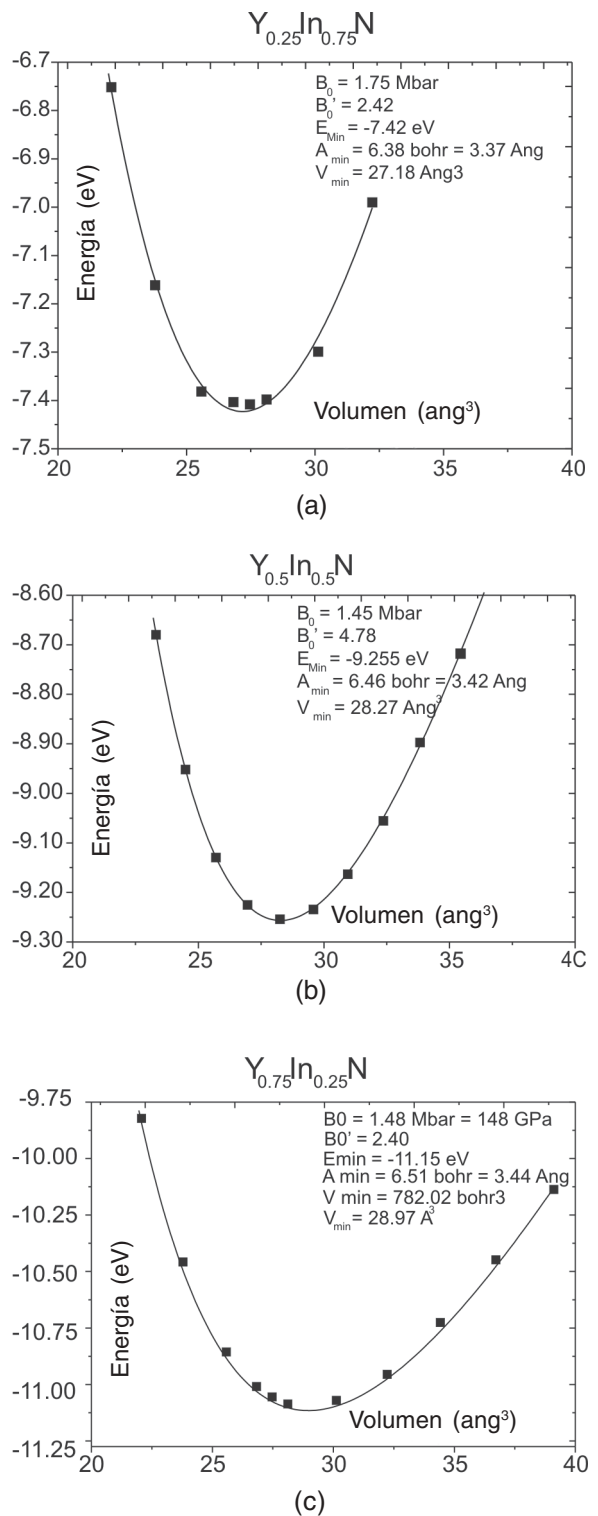
Cálculos preliminares del YN mostraron que la estructura del estado base es NaCl, aunque también existe un mínimo local en la estructura wurtzita con una energía de 0,28 eV/fórmula-unidad más alta que el mínimo de NaCl.

De otra parte, el estado base de la estructura de InN es wurtzita, pero cambia a la estructura NaCl con una presión de aproximadamente 9 GPa (Mancera, 2003). Por tanto, se espera que en la aleación entre YN y InN los resultados de estado base de cristalización se encuentren entre las estructuras NaCl o wurtzita, dependiendo de las concentraciones de Ytrio y de la presión externa.

Los cambios de fases son importantes porque las propiedades del material dependen fuertemente de su estructura. Por ejemplo, YN en la estructura wurtzita (a presión cero $P = 0$), es un semiconductor con un GAP de energía aproximadamente igual a 0,85 eV, pero si $P < P_T$ (i.e. antes de la transición de fase; P_T es la presión a la cual ocurre la transición de fase a NaCl) el comportamiento es metálico (Mancera, 2003).

Con respecto al material YInN, los gráficos de energía de cohesión en función del volumen para la estructura NaCl para las concentraciones $Y_{0.25}In_{0.75}N$, $Y_{0.5}In_{0.5}N$ y $Y_{0.75}In_{0.25}N$ se muestran en la figura 2.

Figura 2. Energía de cohesión en función del volumen de las aleaciones a) $Y_{0.25}In_{0.75}N$; b) $Y_{0.5}In_{0.5}N$ y c) $Y_{0.75}In_{0.25}N$



Al observar estas gráficas es claro que existe un mínimo de energía y que por tanto el material es estable (o al menos metaestable) para cada una de las concentraciones de Ytrio consideradas. El valor del volumen en el mínimo de energía corresponde al volumen de equilibrio, y de allí se deduce la constante de red. Esta última obedece a la ley de Vegard, como se observa en la figura 3; es decir, la constante de red varía linealmente, así (a en Å):

$$a_{YmN} = (3,308 + 0,167x) \text{ \AA} = a_{InN} + (a_{YN} - a_{InN})x$$

En la ecuación anterior, a_{InN} es el parámetro de red del InN y a_{YN} es el parámetro de red del YN. En la gráfica se observa que el parámetro de red a , aumenta con el aumento de la concentración x de Ytrio. Para entender esto recuérdese que el radio covalente de Y es mayor que el de In y N (Y: 1,62Å, N: 0,75Å, In: 1,44Å).

Figura 3. Constante de red de $Y_{1-x}In_xN$ en las diferentes concentraciones de x en la fase NaCl

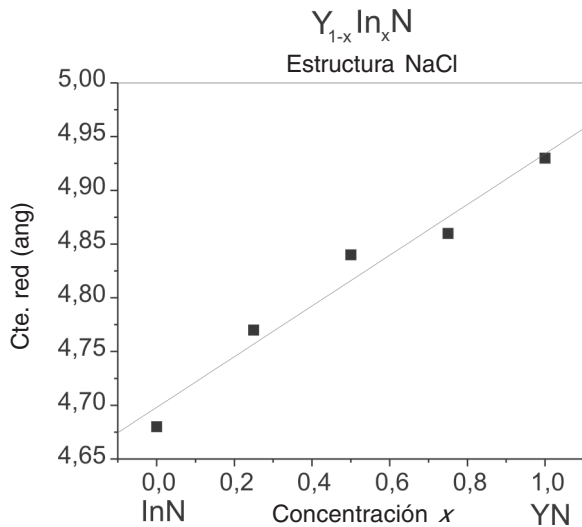
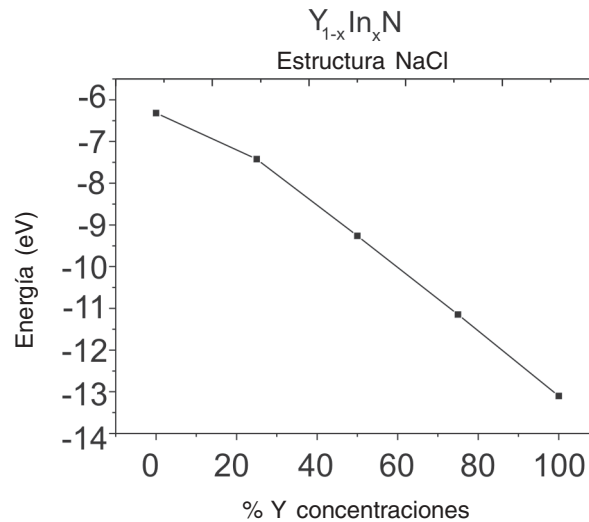


Tabla 1. Parámetros estructurales de las diferentes concentraciones de Y en la estructura NaCl (en todos los casos $c/a = 2,828427$).

Parámetros	InN	$Y_{0.25}In_{0.75}N$	$Y_{0.5}In_{0.5}N$	$Y_{0.75}In_{0.25}N$	YN
a (Å)	3,31	3,37	3,42	3,44	3,49
V (Å ³)	25,61	27,18	28,27	28,97	29,89
B_0 (Gpa)	160	175	145	148	157
E_0 (eV)	-6,32	-7,42	-9,26	-11,15	-13,10

De las gráficas de energía contra volumen se obtienen otros parámetros estructurales como el módulo de volumen (B_0) y su derivada, y la energía de cohesión (E_0) para las diferentes concentraciones x de Ytrio. Estos parámetros estructurales se presentan en la tabla 1; también se observa disminución de la energía de cohesión con la concentración de Y.

Figura 4. Energía de cohesión en función de las concentraciones de Y para $Y_{1-x}In_xN$ en la fase NaCl



La figura 4 muestra la energía de cohesión en función de la concentración de Y, la cual disminuye con el aumento de x . La energía más pequeña se obtiene para una concentración de Ytrio al 100%, dando a entender que este compuesto es más estable que el InN (Mancera, 2003). Esto significa que para deshacer un cristal de YN, se necesita realizar un mayor trabajo que para deshacer un cristal de InN.

3.2 Propiedades electrónicas

En esta sección se describen las propiedades electrónicas de $Y_xIn_{1-x}N$ para las diferentes concentraciones de Y. La figura 5 muestra la estructura de bandas a lo largo de algunas direcciones de alta simetría; en estas figuras se observa la energía de los electrones en función del vector de onda \vec{k} , tomado a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la primera zona de Brillouin para un cristal cúbico centrado en las caras (FCC). Para cada concentración de Ytrio, la estructura de bandas se calcula en las configuraciones en equilibrio (NaCl), usando la constante de red correspondiente al volumen que minimiza la energía de cohesión para cada concentración (véase tabla 1); el cero de la energía se ha elegido en el nivel de Fermi.

En las figuras 5a a 5e se observan las mismas tres regiones principales: la primera debajo de los -10 eV, en especial debido a los electrones 4d del Indio, electrones 2s del nitrógeno y 4p del Ytrio. Otra región entre -7eV y el nivel de Fermi debido a los electrones 2s y 2p del nitrógeno, con una pequeña contribución de los electrones 4p del Ytrio y los electrones 5s y 5p del Indio y, por último, en la región más alta de energía, se observa la contribución de los electrones 4d del Ytrio, electrones 2p del nitrógeno y una pequeña contribución de los electrones 5s y 5p del Indio. De nuevo se observa que al aumentar la concentración del Ytrio hay una fuerte hibridación entre los estados de N, el Ytrio y el In.

En la figura 5a se muestra un GAP de energía indirecto de aproximadamente 1,8 eV, ya que el máximo de energía de la banda de valencia se encuentra en el punto Γ y el mínimo de la banda de conducción en el punto X. Cuando el electrón cae de la banda de conducción a la de valencia desde el punto X hasta el punto Γ , se emite un fotón y se dispersa un fonón; esta dispersión adicional de un fonón hace que semiconductores de GAP indirecto no sean tan apropiados para instrumentos optoelectrónicos, como los semiconductores de GAP directo.

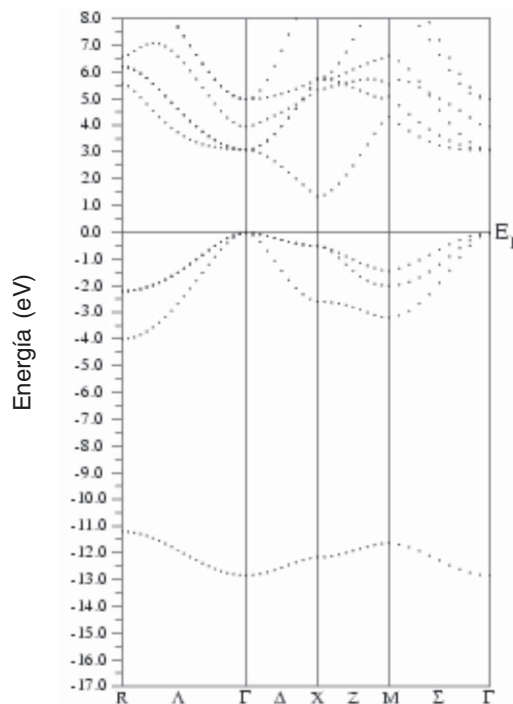
En la figura 5b se observa que el GAP ya se ha vuelto directo en Γ y que su valor ha disminuido casi

a la cuarta parte del GAP del YN; esto indica que entre las concentraciones $x = 0,75$ y $x = 1,0$ de Ytrio, la disminución del GAP es muy importante y, además, en alguna concentración en ese rango de valores debe darse la transición de semiconductor indirecto a directo. En la figuras 5c se observa que el GAP de energía es igual a cero o casi cero; esto significa que para alguna concentración de Ytrio cercana al 0,5, el compuesto se comporta como un semimetal.

A medida que sigue aumentando la concentración de Ytrio el GAP se vuelve negativo, lo que implica que el compuesto comienza a comportarse como un mal metal o metal. En la figura 5e se observa que el InN tiene un comportamiento casi metálico. Como se sabe, la DFT subestima los GAP de energía y, por tanto, se espera que en todos los casos, los GAP experimentales sean mayores.

Las figuras 5b y 5c muestran que el máximo de la bandas de valencia en Γ es triplemente degenerado; en las figuras 5d y 5e el degeneramiento en

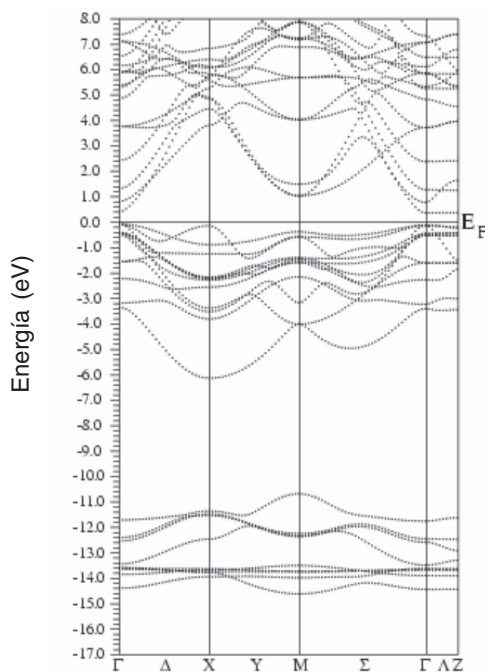
Figura 5. Estructura de bandas para $Y_xIn_{1-x}N$



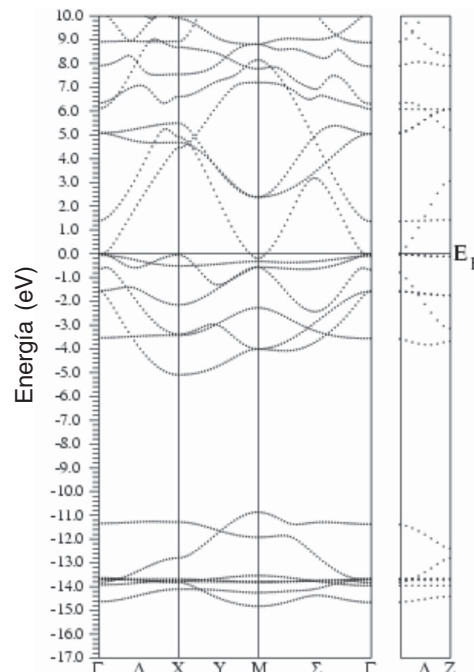
5a. Estructura de bandas de YN.

dicho punto es de orden dos. El triplete se ubica por debajo del nivel de Fermi; este degeneramiento se debe a que en un cristal cúbico, las direccio-

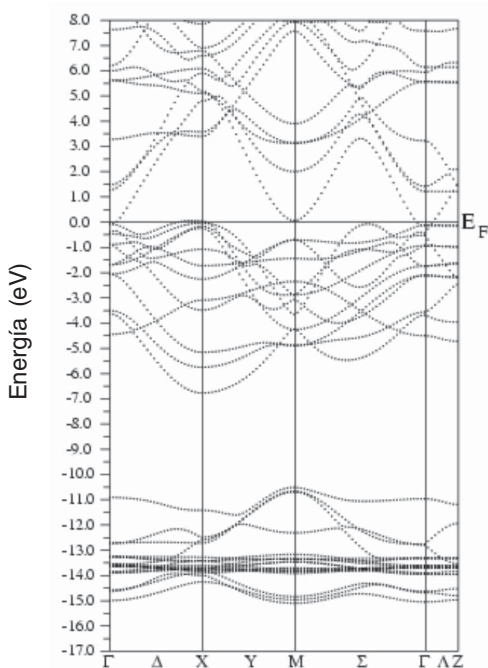
nes x,y,z son completamente equivalentes, como puede comprobarse con la operación de rotación $C3$.



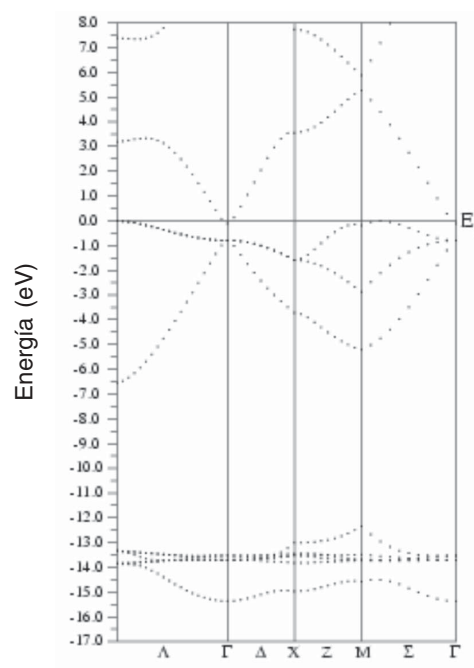
5b. Estructura de bandas de $Y_{0.75}In_{0.25}N$



5c. Estructura de bandas de $Y_{0.5}In_{0.5}N$



5d. Estructura de bandas de $Y_{0.25}In_{0.75}N$



5e. Estructura de bandas de InN en NaCl

4. Recapitulación y conclusiones

Desde primeros principios se ha calculado la energía total usando el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (FP-LAPW) en la estructura NaCl del compuesto $Y_xIn_{1-x}N$ para las diferentes concentraciones de Y. En este artículo se muestran los resultados de las propiedades estructurales y electrónicas para $Y_{0,25}In_{0,75}N$, $Y_{0,5}In_{0,5}N$ y $Y_{0,75}In_{0,25}N$.

En conclusión, se observa que la estructura de bandas depende fuertemente de la concentración de Ytrio, y que es posible modular el GAP de este material desde el GAP del YN hasta cero. También se observa que hay transición desde semiconductor indirecto (YN) hacia semiconductor directo, cuando la concentración de Y es de aproximadamente 0,5, y se concluye que el parámetro de red obedece la ley lineal de Vegard de manera aproximada. Otro hecho importante es que la energía de cohesión disminuye con el aumento de la concentración de Ytrio.

Referencias bibliográficas

- [1] AFKEN, G (1980). *Mathematical Methods for Physics*, Addison Wesley.
- [2] BLAHA, P. K; SCHWARZ, and J. LUITZ (1999). WIEN97, *A full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria). ISBN 3-9501031-0-4.
- [3] GROSSMAN, J; A. MIZEL; M. COTÉ; M. COHEN y S. LOUIE (1999) *Transition Metals and its Carbides and Nitrides: Trends in Electronic and Structural Properties*. Phys. Rev. B 60.
- [4] GUBANOV, V. A; A.L. IVANOVSKY; V.P. ZHUKOV (1994). *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides*. Cambridge University Press.
- [5] HOHENBERG, P y W. KOHN (1964). *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev. 136(3B), 864.
- [6] KOHN, W. L. J. SHAM. (1965). *Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev. 140(4A), 1163.
- [7] MANCERA, R. L; RODRÍGUEZ, J. A. y TAKEUCHI, N (2003). *Estudio mediante FP-LAPW de las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos YN, GaN e InN*. Tesis de Maestría Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- [8] MURNAGHAN, F.D (1994). Proc. Natl. Acad. Sci, USA 30, 244.
- [9] PERDEW J. P (1996). *Generalized Gradient Aproximation Made Simple*, Phys. Rev. Letters 77, p. 3865.
- [10] PIERSON, H. (1996). *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Noyes publications. N. J. USA.
- [11] SAKURAI, J.J (1994) *Modern Quantum Mechanics*, Addison Wesley.
- [12] SIMUNEK A. y J. VACKAR (2001). *Correlation Between Core-level Shift and Bulk Modulus in Transition-metals Nitrides and Carbides*, Phys. Rev. B 64, 235115.
- [13] SINGH, D. J (1994). *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers.
- [14] STAMPFL, C; W. MANNSTADT; R. ASAHI y J. FREEMAN (2001). *Electronic Structure and Physical Properties of Early Transition Metal Mononitrides: Density Functional Theory LDA, GGA and Screened-exchange LDA FLAPW Calculations*. Phys. Rev. B 63, 155106.
- [15] TAKEUCHI, N (2000) *El funcional de densidad local: una aplicación a problemas de física de la materia condensada*. Momento 20, 31, publicación del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia.