

Transiciones de Fase Inducidas por Presión en los Compuestos GaN, InN y AlN

Phase Transitions Induced by Pressure in the Compounds GaN, InN and AlN

Recepción: 17 de marzo de 2016
Aceptación: 30 de diciembre de 2016

Tatiana Sofia Miranda Saenz ^a
Diego Alejandro Rasero Causil ^{b*}
César Ortega López ^c

Resumen

Realizamos un estudio de las transiciones de fase estructurales de los nitruros III-V GaN, InN y AlN empleando el método de ondas planas aumentadas y linealizadas en la formulación de potencial completo (FP: LAPW) dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para el potencial de correlación-intercambio se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Reportamos valores de los parámetros de red a , c/a y u , volumen, energía y módulo de volumen, presiones de transición y cambio de volumen en las transiciones de fase wurtzita-rocksalt (WZ-RS) y wurtzita-zincblenda (WZ-ZB). Nuestros resultados muestran un buen acuerdo con otros reportes experimentales y teóricos e indican que la fase más estable es la WZ siguiéndole la ZB y RS, y que las transiciones de fase estudiadas corresponden a transiciones de fase de primer orden.

Palabras clave: Transiciones de fase, nitruros III-V, Teoría del funcional densidad, Aproximación de gradiente generalizado, presión de transición, Zincblenda, Wurtzita, Rocksalt.

Abstract

We study the structural phase transitions of nitrides III-V GaN, InN and AlN using the method of augmented plane waves and linearized in developing full potential (FP: LAPW) within the framework of functional theory of density (DFT). For the potential correlation-exchange the generalized gradient approximation (GGA) it was used with the parameterization of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). We reported values of the network parameters a , c/a and u , volume, energy and bulk modulus, transition pressures and volume change in wurtzite phase transitions-rocksalt (WZ-RS) and wurtzite-zincblende (WZ-ZB). Our results show good agreement with other experimental and theoretical reports and indicate that the most stable phase is the WZ following him ZB and RS, and phase transitions studied correspond to phase transitions of the first order.

Keywords: Phase Transitions, nitruros III-V, Density functional theory, Generalized gradient approximation, Transition Pressure, Zincblende, Wurtzite, Rocksalt.

^a Físico, Departamento de Física y Electrónica, Universidad de Córdoba, Montería, Córdoba-Colombia.
Correo electrónico: tattysof@gmail.com

^b Magister en Ciencias Físicas, Departamento de Ciencias Naturales, Programa de Física, Universidad Surcolombiana, Neiva, Huila-Colombia.

* Autor de correspondencia: diego.rasero@usco.edu.co

^c Doctor en Ciencias Físicas, Departamento de Física y Electrónica, Universidad de Córdoba, Montería, Córdoba-Colombia.
Correo electrónico: cesarorlo@gmail.com

1. Introducción

La familia de nitruros III-V ha recibido especial atención en años recientes y en la actualidad está siendo objeto de estudio debido a sus amplias perspectivas de aplicación en dispositivos semiconductores en las regiones de longitudes de onda azul y ultravioleta. Los nitruros GaN, AlN y InN presentan tres tipos de estructura: wurtzita (WZ), zincblenda (ZB) y rocksalt (RS). Experimental y teóricamente se encuentra que la fase WZ es la estructura cristalina más estable de estos compuestos [1–13]. Pueden ser utilizados en dispositivos ópticos que activen los rangos de longitudes de onda desde el rojo hasta el ultravioleta, y para transistores que funcionen a altas temperaturas [12, 14–18]. El AlN se caracteriza por su alto punto de fusión, alta conductividad térmica y gran módulo de volumen [19]. Presenta una brecha de energía prohibida bastante grande, 6.2 eV [20], y así, es uno de los materiales más adecuado para construir dispositivos que trabajen en la región del violeta [21]. En volumen, la forma más estable es la fase WZ. Sin embargo, se ha reportado que puede crecer en fase ZB [18, 22, 23]. La brecha de energía prohibida de la fase WZ es directa y la de la fase ZB es indirecta. Esto puede ser útil en la construcción de diferentes clases de puntos cuánticos o superredes [21]. De igual forma, el GaN es un material altamente atractivo debido a su gran potencial para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos en el rango de longitudes de onda corta, láseres semiconductores y detectores ópticos [15, 24]. Existe un amplio interés en el GaN hexagonal por su aplicación en LED's azules [25], diodos laser [26] y fotodetectores ultravioletas [27]. Debido a su notable estabilidad térmica y química, también es conveniente para su aplicación en ambientes extremos tales como altas temperaturas [28]. Las propiedades de transporte y velocidad de deriva extremadamente altas sugieren al InN como un material promisorio para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de alta velocidad o alta frecuencia [13].

A pesar de las diferentes investigaciones experimentales y teóricas, existen discrepancias en las presiones de transición reportadas debido a las diversas aproximaciones y métodos computacionales usados, a la sensibilidad de las técnicas experimentales y la naturaleza de las muestras.

En este trabajo se utiliza la teoría de funcionales de la densidad, tal como está implementada en el paquete

computacional *Wien2k* [29], para determinar las propiedades estructurales y las presiones a las cuales ocurren transiciones de fase estructurales WZ-RS y ZB-RS en los nitruros GaN, AlN y InN.

El trabajo está organizado de la siguiente manera, en la Sección II se describen las estructuras cristalinas consideradas. Los detalles computacionales se muestran en la sección III. En la Sección IV se muestran los resultados obtenidos, y finalmente, en la Sección V se presentan las conclusiones.

2. Estructuras Cristalinas

En esta sección se describen las estructuras cristalinas WZ, ZB y RS, consideradas para estudiar las propiedades estructurales y las transiciones de fase de los compuestos GaN, InN y AlN (ver Figura 1). La estructura WZ pertenece al sistema hexagonal

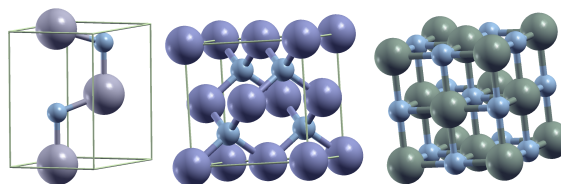


Figura 1. Estructura cristalina (a) wurtzita, (b) zincblenda y (c) rocksalt.

con grupo espacial 186-P6₃mc. Puede ser descrita por dos parámetros estructurales: a , que corresponde a la longitud de la *base* de la celda, y c/a que corresponde a la razón entre la altura de la celda, c , y el parámetro a . En el caso ideal $c/a = 1.633$. Además, presenta un parámetro interno adimensional, u , que indica la distancia entre un plano de átomos de Ga (In o Al) y el plano más cercano de átomos de N, en unidades de c . Por definición

$$u = \frac{\text{distancia Ga(In o Al)-N}}{\text{altura de la celda}}$$

En el caso ideal $u = 0.357$. La celda unitaria contiene cuatro átomos, dos de cada especie, ubicados en las posiciones: Ga (In o Al): $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$; N: $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u)$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + u)$.

La estructura ZB pertenece al sistema cúbico y corresponde al grupo espacial 216-F43m. Se puede visualizar como dos celdas cúbicas centradas en las caras (fcc) interpenetradas, con dos átomos como base, y sin parámetros internos. Los átomos se ubican en las posiciones: Ga (In o Al): $(0, 0, 0)$; N: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Esta fase está relacionada con la WZ [30], debido a

que ambas estructuras pueden representarse mediante un empaquetamiento de planos hexagonales del mismo tipo a lo largo de la dirección [111] de la ZB. La estructura WZ compite en estabilidad con la estructura ZB en numerosos compuestos, particularmente en los nitruros III-V, y según el criterio empírico propuesto por Lawaetz [31], la estabilidad está determinada por valores negativos de $\Delta\left(\frac{c}{a}\right)$, definido como

$$\Delta\left(\frac{c}{a}\right) = \frac{c}{a} - 1.633 \quad (1)$$

Lo cual indica que si la razón $\frac{c}{a}$ obtenida es menor al valor ideal, entonces la estructura WZ presenta mayor estabilidad que la ZB.

La fase RS se presenta frecuentemente en los compuestos iónicos, debiendo su nombre a uno de estos compuestos (NaCl). Pertenece al sistema cúbico y corresponde a una celda centrada en las caras en la que hay dos átomos, uno de cada especie. El grupo espacial es el 225-Fm3m. Los átomos se ubican en las posiciones: Ga (In o Al): (0, 0, 0); N: $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

3. Detalles Computacionales

Los cálculos se realizan dentro del marco de la teoría del funcional densidad (DFT) usando ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial completo (FP-LAPW) implementado en el paquete *Wien2k* [29]. Los efectos de correlación e intercambio de los electrones se tratan, usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [32].

En el método FP-LAPW la celda se divide en dos tipos de regiones, las esferas atómicas centradas en los sitios nucleares y la región intersticial entre las esferas no superpuestas. Dentro de las esferas atómicas, las funciones de onda corresponden a combinaciones lineales de productos entre funciones radiales y armónicos esféricos, mientras que en la región intersticial, la función se expande como una combinación lineal de ondas planas.

La densidad de carga y los potenciales se expanden en armónicos esféricos hasta $l_{max} = 10$, dentro de las esferas atómicas, y la función de onda, en la región intersticial, se expande en ondas planas con un parámetro de corte $K_{max} = 8/R_{MT}$; donde R_{MT} es el radio más pequeño de la esfera atómica en la celda unitaria y K_{max} limita la energía cinética de las ondas planas $\hbar^2 k^2 / 2m$ donde $|\mathbf{k}| \leq K_{max}$.

Para garantizar la convergencia de la integración en la primera zona de Brillouin, se usan 96 puntos \mathbf{k} en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin de la estructura WZ, y 104 puntos para las estructuras ZB y RS. Las integrales sobre la zona de Brillouin se resuelven, usando la aproximación especial de puntos \mathbf{k} de Monkhorst-Pack [33]. La autoconsistencia se logra exigiendo que la convergencia de la energía total sea menor que 10^{-4} Ry.

Para la expansión del potencial en la región intersticial, se considera $G_{max} = 12$. Los valores de los radios muffin-tin, R_{MT} , de las esferas atómicas se escogieron como se indica en la Tabla 1. Usando es-

Tabla 1. Radios muffin-tin, de las esferas atómicas, escogidos para cada estructura cristalina de los compuestos estudiados.

R_{MT}	Estructura Cristalina		
	Wurzite	ZincBlende	RockSalt
Ga	1.76	1.76	1.95
In	1.76	1.76	1.92
Al	1.76	1.76	1.92
N	1.65	1.65	1.65

tas condiciones, hemos calculado la energía mínima $E(V_0)$, el volumen de equilibrio V_0 , el módulo de volumen B_0 y la derivada de este último con respecto a la presión B'_0 . Estas cantidades fueron determinadas, a temperatura $T = 0$ K y presión $P = 0$ Pa, llevando a cabo el ajuste de la energía como una función del volumen a la ecuación de estado Murnaghan [34]

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (2)$$

donde

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2}, \quad B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}, \quad (3)$$

Los cambios de volumen debido al efecto de la presión fueron obtenidos a través de la expresión [35]

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (4)$$

Para los cálculos de presiones de transición, se describe la estabilidad de la estructura cristalina, a temperatura T , usando la energía libre de Gibbs [36]

$$G(P, T) = E_{coh} + PV - TS \quad (5)$$

donde E_{coh} representa la energía de cohesión, V es el volumen y S es la entropía del material. Cuando se están comparando dos posibles estructuras cristalinas, la cantidad de interés es el cambio en la energía libre de Gibbs entre las dos estructuras:

$$\Delta G(P, T) = \Delta E_{coh} + P\Delta V - T\Delta S \quad (6)$$

En sólidos, los dos primeros términos tienden a ser mucho más grandes que la contribución de entropía, por tanto se puede escribir

$$\Delta G(P, T) \cong \Delta E_{coh} + P\Delta V \quad (7)$$

Las dos cantidades del lado derecho de esta última ecuación están relacionadas de *forma directa* con la energía total, E , calculada con DFT. El cambio en la energía de cohesión entre las dos estructuras es igual a la diferencia entre las energías totales correspondiente a cada estructura. Por esta razón en nuestros cálculos, utilizamos la energía de cohesión, E_{coh} , en lugar de la energía total, E .

La presión se puede calcular a partir de E_{coh} como

$$P = -\frac{\partial E_{coh}}{\partial V} \quad (8)$$

Como una función de la presión, la energía libre de Gibbs está dada por [35]

$$G(P) = E_{coh_0} + \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \left[\left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right)^{\frac{B'_0 - 1}{B'_0}} - 1 \right] \quad (9)$$

Como se consideran cálculos a temperatura cero, la energía libre de Gibbs se hace igual a la entalpía, H

$$H = E_{coh} + PV \quad (10)$$

La fase cristalina más estable será aquella para la cual la entalpía tiene su valor más bajo.

La presión de transición P_t se calcula, a partir de la curva de entalpía como función de la presión, en el punto donde las entalpías de cada fase son iguales.

4. Resultados y Discusión

Se presentan los resultados del cálculo de las propiedades estructurales de GaN, InN y AlN, en cada una de las fases estructurales consideradas, y de las presiones de transición de una fase estructural a otra.

4.1. Propiedades Estructurales

Los parámetros estructurales, de los compuestos GaN, InN y AlN en cada una de las fases estructurales estudiadas, fueron obtenidos minimizando la energía total con respecto al volumen y ajustando los cálculos a la ecuación de estado de Murnaghan [34], tal como fue descrito en la Sección 3.

Los cálculos de energía como una función del volumen y el ajuste a la ecuación de Murnaghan se muestran en la Figura 2. Las energías y volúmenes están dados por fórmula unidad (GaN) en cada fase cristalina; existen dos *moléculas* de GaN en la celda unitaria WZ, en la celdas unitarias ZB y RS hay una sola *molécula*. Lo anterior también se cumple en InN y AlN. Nótese que la fase de más baja energía, en todos los casos, es la estructura WZ siguiéndole la ZB y por último la RS. Este resultado indica que la fase WZ es de mayor estabilidad, siguiendo en orden de estabilidad la ZB y por último la RS. La fase WZ corresponde a la estructura del estado base, resultado que concuerda con los reportes teóricos [35, 37–44] y experimentales [47–53].

La diferencia de energías entre las estructuras ZB y WZ es de 0.02 eV para GaN, 0.03 eV para InN y 0.04 eV en AlN. Esta pequeña diferencia de energía se puede explicar debido a que las fases ZW y ZB presentan enlace tetrahédrico local con primeros vecinos idénticos, diferenciando únicamente en sus segundos vecinos [30, 41]. Esto también se atribuye a que es posible crecer estos materiales en la forma WZ o ZB, dependiendo del sustrato [54, 55]. La diferencia de energías entre las estructuras RS y WZ es de 0.6 eV para GaN, 0.31 eV para InN y 0.34 eV en AlN.

Los parámetros de red, obtenidos a partir de los cálculos GGA, para el GaN, InN y AlN en las fases WZ, ZB y RS se muestran en las Tablas 2, 3 y 4. Reportamos los valores del parámetro de red a , la razón c/a y el parámetro interno u , el volumen de equilibrio V_0 , el módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 a presión $P = 0$ Pa, y la energía mínima E_0 . Se incluyen, además, algunos resultados teóricos, de otros autores, y los valores reportados experimentalmente.

Propiedades Estructurales en la Fase WZ

Como se muestra en las Tablas 2, 3 y 4 la constante de red a calculada (3.221 Å para GaN, 3.587 Å

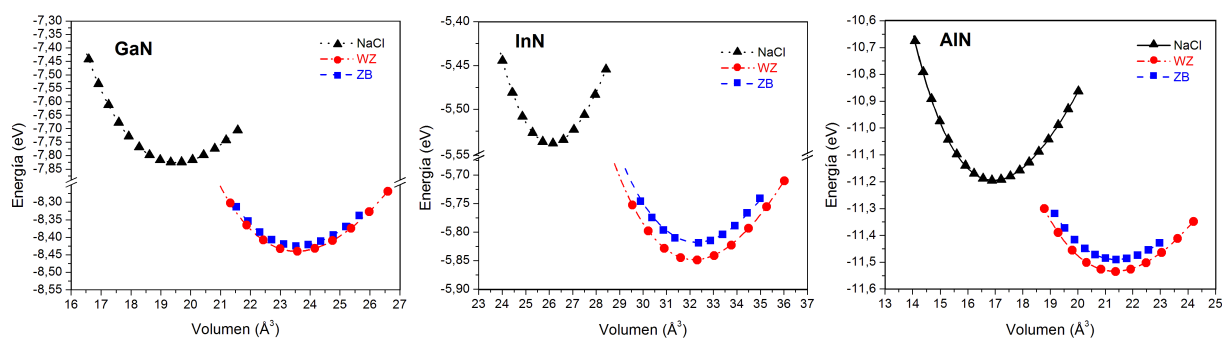


Figura 2. Energía como una función del volumen para GaN, InN y AlN en las fases Wurtzite (WZ), ZincBlende (ZB) y RockSalt (RS). Los puntos representan los valores calculados y la línea el ajuste por la ecuación de Murnaghan.

para InN y 3.134 \AA para AlN), es ligeramente mayor que los valores experimentales [19, 47–50, 56–58]. Este resultado confirma la tendencia usual de la aproximación GGA de sobre-estimar ligeramente el valor de la constante de red con respecto al valor experimental. Las discrepancias con los valores teóricos reportados por otros autores no supera el 2.3 %.

El valor de la razón c/a calculada se acerca bastante al valor ideal $(c/a)_{\text{ideal}} = 1.633$ y con respecto a los reportes experimentales y teóricos la concordancia es bastante buena (diferencias menores al 1.9 %). Se nota que nuestro valor de c/a es menor al valor ideal, lo cual indica, según el criterio de Lawaetz [31], que la fase WZ es más estable que la fase ZB. Hecho que concuerda con los resultados de la Figura 2.

El valor del parámetro interno u obtenido en este trabajo para GaN es $u = 0.377$, el cual concuerda bastante bien con el valor experimental 0.379 reportado por Kim *et al.* [49] (discrepancia de $\sim 1.1 \%$) y es igual al valor reportado por Perlin *et al.* [50]. Con respecto a los reportes teóricos la diferencia no supera el 1.5 %. Para InN, $u = 0.379$, el cual concuerda bastante bien con el valor experimental 0.375 [19, 49, 56] (discrepancia de $\sim 1.1 \%$). Con respecto a los reportes teóricos la diferencia no supera el 0.6 %. En el caso de AlN, $u = 0.38$, concuerda bastante bien con el valor experimental 0.3821 [58] (discrepancia de $\sim 0.5 \%$). Con respecto a los reportes teóricos la diferencia no supera el 0.8 %.

El valor calculado del módulo de volumen es 172.75 GPa para GaN, 120.17 GPa para InN y 193.97 GPa para AlN. Estos valores difieren alrededor de un 8.5 % del mínimo valor experimental reportado $B_0 = 188$ GPa, y en un 29.5 % del máximo valor experimental reportado $B_0 = 245$ GPa en el caso de GaN, 3.9 % del valor experimental reportado $B_0 = 125$ GPa [19, 49, 56] para InN, y difiere $\sim 26 \%$ del mí-

nimo valor experimental reportado y $\sim 44.4 \%$ del máximo valor experimental reportado por Ueno *et al.* [59]. La diferencia con otros resultados teóricos se encuentra en un rango de variación similar. Estos resultados confirman la tendencia de la GGA de sub-estimar el módulo de volumen en los nitruros III-V, como fue demostrado por Stampfl y Van der Walle [38] y refleja, en acuerdo con otros resultados teóricos, que el cálculo de esta cantidad es bastante sensible a pequeñas variaciones numéricas de la energía con el volumen, como lo señala Miotto [60]. La diferencia entre nuestro valor de energía y el valor experimental disponible es de $\sim 6.8 \%$ para GaN, $\sim 26.6 \%$ para InN y con respecto a los resultados teóricos se tiene una discrepancia de $\sim 9 \%$ para GaN. Para InN, se tiene una discrepancia de $\sim 14.9 \%$ del mínimo valor teórico reportado y $\sim 36.8 \%$ del máximo valor reportado. La diferencia entre estos valores puede explicarse debido a los distintos métodos de cálculo usados y a la precisión de tales métodos.

Propiedades Estructurales en fase ZB

En la fase ZB, el parámetro de red calculado concuerda bastante bien con los valores experimentales, mostrando un diferencia menor a $\sim 1.5 \%$. Con respecto a los valores teóricos la discrepancia no supera el 2.2 %. En esta fase, al igual que en la fase RS, no es necesario el cálculo de los parámetros c/a y u , ya que estas fases corresponden a estructuras cúbicas, como se describió en la Sección 2.

El valor calculado del módulo de volumen difiere alrededor de $\sim 11.8 \%$ del valor experimental reportado. La diferencia con otros resultados teóricos se encuentra en un rango de variación entre 16.3 % del máximo valor teórico reportado y 14.4 % para el mínimo valor teórico reportado. Se nota que los valores del volumen y del módulo de volumen de GaN en las

Tabla 2. Parámetros estructurales de GaN en las fase WZ, ZB y RS calculados con la aproximación GGA-PBE. Se incluyen resultados experimentales y teóricos de otros autores.

Refer.	Método	a (Å)	c/a	u	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	E_0 (eV)
Fase Wurtzite								
Presente	FP-LAPW: GGA	3.221	1.629	0.377	23.55	172.75	4.45	-8.44
[37]	PP-PW: GGA	3.218	1.629	–	23.50	172	–	-8.55
[38]	PP-PW:	3.245	1.632	–	23.15	172	–	-8.27
[39]	PP-PW:	3.199	1.634	–	23.15	184	–	-9.27
[40]	PP-PW:	3.205	1.629	–	23.22	–	–	-8.74
[41]	FP-LAPW: LDA	3.163	1.625	0.377	–	208.3	5.79	–
	FP-LAPW: GGA	3.226	1.625	0.377	–	172.4	4.86	–
[42]	PP-PW: LDA	3.18	1.63	0.3765	–	194.66	4.43	–
	PP-PW: GGA	3.25	1.63	0.3765	–	167.07	4.16	–
[35]	FP-LAPW: GGA	3.221	1.616	0.376	23.55	176.54	4.37	–
[43]	PP-PW: LDA	3.177	1.630	0.3812	–	215.41	4.028	–
	PP-PW: GGA	3.205	1.628	0.3815	–	196.21	4.199	–
[45]	FPLMTP-LDA	3.189	1.616	0.376	–	175.794	3.950	–
[47]	Experimental	3.189	1.626	–	22.84	180-210	–	-9.06
[48]	Experimental	3.190	1.626	–	–	188-245	–	–
[49]	Experimental	3.189	1.62	0.379	–	207	4.5	–
[50]	Experimental	3.19	1.627	0.377	–	245	–	–
Fase ZincBlende								
Presente	FP-LAPW: GGA	4.551	–	–	23.56	174.17	4.24	-8.42
[38]	PP-PW: LDA	4.518	–	–	–	191	4.14	-10.179
	PP-PW: GGA	4.590	–	–	–	156	4.25	-8.253
[41]	FP-LAPW: LDA	4.466	–	–	–	208.1	4.64	–
	FP-LAPW: GGA	4.554	–	–	–	175.4	5.30	–
	PP-PW: LDA	4.512	–	–	–	193.7	4.29	–
[44]	PP-PW: GGA	4.524	–	–	–	173.6	4.50	–
[42]	PP-PW: LDA	4.50	–	–	–	194.40	4.42	–
	PP-PW: GGA	4.59	–	–	–	165.59	4.24	–
[35]	FP-LAPW: GGA	4.552	–	–	23.58	177.32	3.51	–
[43]	PP-PW: LDA	4.464	–	–	–	192.514	3.94	–
	PP-PW: GGA	4.530	–	–	–	173.97	3.585	–
[45]	FPLMTO-LDA	4.4473	–	–	–	190.210	4.289	–
[51]	Experimental	4.50	–	–	–	190	–	–
[52]	Experimental	4.50	–	–	–	–	–	–
Fase RockSalt								
Presente	FP-LAPW: GGA	4.272	–	–	19.49	209.69	4.45	-7.82
[41]	FP-LAPW: LDA	4.185	–	–	–	251.8	4.49	–
	FP-LAPW: GGA	4.271	–	–	–	211.6	4.50	–
	PP-PW: LDA	4.240	–	–	–	235.4	4.71	–
[44]	PP-PW: GGA	4.251	–	–	–	210.1	4.531	–
[42]	PP-PW: LDA	4.23	–	–	–	237.11	4.65	–
	PP-PW: GGA	4.31	–	–	–	202.08	4.36	–
[35]	FP-LAPW: GGA	4.26	–	–	19.34	224.70	3.99	–
[43]	PP-PW: LDA	4.19	–	–	–	254.13	4.209	–
	PP-PW: GGA	4.252	–	–	–	238.505	4.25	–
[45]	FPLMTO-LDA	4.184	–	–	–	233.313	4.531	–
[53]	Experimental	4.234	–	–	–	248.0	5.5	–

fases WZ y ZB son bastante similares. Esto se puede explicar por el hecho de que, aunque el parámetro de red a sea distinto, para ambas fases se presenta enlace tetrahédrico local con primeros vecinos idénticos como se señala en los trabajos de Chin-Yu *et al.* y Abu-Jafar *et al.* [30, 41].

El valor de energía calculado en este trabajo presenta una diferencia menor a $\sim 17.3\%$ con respecto a los valores teóricos disponibles.

Tabla 3. Parámetros estructurales de InN en las fase WZ, ZB y RS calculados con la aproximación GGA-PBE. Se incluyen resultados experimentales y teóricos de otros autores.

Refer.	Método	a (Å)	c/a	u	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	E_0 (eV)
Fase Wurtzite								
Presente	FP-LAPW: GGA	3.587	1.611	0.379	32.19	120.17	4.70	-5.85
[42]	PP-PW: LDA	3.52	1.62	0.3788	–	142.58	4.67	–
	PP-PW: GGA	3.58	1.61	0.3790	–	123.51	4.43	–
[69]	FP-LAPW: GGA	3.511	1.577	–	–	125.08	5.0	–
[39]	PP-PW: LDA	3.509	1.6121	0.3791	–	–	–	-9.249
	PP-PW: GGA	3.5848	1.6180	0.37929	–	–	–	-7.695
[38]	PP-PW: LDA	3.544	1.626	0.377	–	–	–	-8.694
	PP-PW: GGA	3.614	1.628	0.377	–	–	–	-6.872
[46]	PP-PW: LDA	3.613	1.614	0.378	–	144.755	3.99	–
[19, 49, 56]	Experimental	3.533	1.611	0.375	–	125	12.7	-7.97
[57]	Experimental	3.538	1.6119	–	–	–	–	–
Fase ZincBlende								
Presente	FP-LAPW: GGA	5.054	–	–	32.28	120.90	4.23	-5.82
[42]	PP-PW: LDA	4.96	–	–	–	142.37	4.69	–
	PP-PW: GGA	5.04	–	–	–	123.23	4.44	–
[69]	FP-LAPW: GGA	5.169	–	–	–	126.14	6.03	–
[70]	Experimental	5.01±0.001	–	–	–	–	–	–
[71]	Experimental	–	–	–	–	137	–	–
[72]	Experimental	4.98	–	–	–	137	–	–
Fase RockSalt								
Presente	FP-LAPW: GGA	4.708	–	–	26.09	154.97	5.25	-5.54
[73, 74]	PP	–	–	–	–	213	4.4	–
	FP-LMTO	–	–	–	–	191	3.9	–
[42]	PP-PW: LDA	4.63	–	–	24.81	186.20	4.67	–
	PP-PW: GGA	4.71	–	–	26.12	161.45	4.45	–
[46]	PP-PW: LDA	3.277	–	–	–	178.259	4.429	–
[61]	Experimental	4.688	–	–	25.76	170±16	5±0.9	–

Propiedades Estructurales en fase RS

En la fase RS, nuestro parámetro de red a difiere en menos de $\sim 0.9\%$ de los valores experimentales y $\sim 2.2\%$ con respecto a otros valores teóricos. Nuestro valor del volumen y el valor teórico disponible difieren en $\sim 5.2\%$.

El valor del módulo de volumen calculado en este trabajo es $B_0=209.69$ GPa, el cual difiere alrededor de $\sim 15.4\%$ del valor experimental [53]. La diferencia con otros resultados teóricos se encuentra en un rango de variación entre 17.5% , para el máximo valor y 3.8% para el mínimo valor reportado.

Para InN, $B_0=154.97$ GPa, el cual difiere alrededor de un $\sim 0.6\%$ y $\sim 16.7\%$ con respecto al menor y mayor valor experimental, respectivamente, reportados por Uehara *et al.* [61]. La diferencia con otros resultados teóricos se encuentra en un rango de variación entre 27.2% para el máximo y $\sim 4.1\%$ para el mínimo valor reportado.

Para AlN, El valor del módulo de volumen calculado en este trabajo es $B_0=249.80$ GPa, el cual difiere

alrededor de un $\sim 10\%$ y $\sim 19.9\%$ con respecto al menor y mayor valor experimental, respectivamente, reportados por Uehara *et al.* [61]. La diferencia con otros resultados teóricos se encuentra en un rango de variación entre 8.8% del máximo valor teórico reportado, 273.92 [62] y $\sim 6.9\%$ para el mínimo valor teórico reportado, 233.64 [63].

Se nota que los volúmenes y los módulos de volumen cumplen la siguiente relación:

$$V_{0RS} < V_{0ZB} \sim V_{0WZ}; \quad B_{0WZ} \sim B_{0ZB} < B_{0RS}$$

Lo cual es consistente con el hecho de que un incremento en el volumen de equilibrio usualmente conduce a un decremento en el módulo de volumen, como lo sugirieron los reportes de Farrer *et al.* [64] y Wang *et al.* [65].

Además, según nuestros cálculos, el módulo de volumen de los tres compuestos, en las tres fases estructurales estudiadas, se encuentran en el rango aproximado de valores correspondientes al stainless steel (140 GPa) [66] y TiN en volumen (288

Tabla 4. Parámetros estructurales de AlN en las fase WZ, ZB y RS calculados con la aproximación GGA-PBE. Se incluyen resultados experimentales y teóricos de otros autores.

Refer.	Método	a (Å)	c/a	u	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	E_0 (eV)
Fase Wurtzite								
Presente	FP-LAPW: GGA	3.134	1.602	0.38	21.36	193.27	4.00	-11.53
[62]	FP-LAPW: LDA	3.091	1.60	0.38	–	211	3.88	–
	FP-LAPW: GGA	3.138	1.601	0.38	–	195.02	4.03	–
[75]	PP-PW: GGA	3.123	1.603	0.382	–	191	3.83	–
[76]	PP-PW: GGA	3.139	1.614	0.38	–	198	6.2	–
[77]	PAW: GGA	3.124	1.602	0.383	–	–	–	–
[58]	Experimental	3.11	1.601	0.3821	–	–	–	–
[59]	Experimental	–	–	–	–	207.9±6.3	6.3±0.9	–
Fase ZincBlende								
Presente	FP-LAPW: GGA	4.407	–	–	21.41	193.53	3.91	-11.49
[62]	FP-LAPW: LDA	4.344	–	–	–	209.19	3.93	–
	FP-LAPW: GGA	4.41	–	–	–	193.72	4.09	–
[63]	PP-PW: GGA	4.45	–	–	–	169.11	3.89	–
[77]	PAW: GGA	4.396	–	–	–	–	–	–
[78]	FP-LAPW: GGA	4.38	–	–	–	195.5	–	–
[19]	Experimental	4.37	–	–	–	–	–	–
Fase RockSalt								
Presente	FP-LAPW: GGA	4.077	–	–	16.94	249.80	4.06	-11.19
[62]	FP-LAPW: LDA	4.012	–	–	16.14	273.92	3.99	–
	FP-LAPW: GGA	4.076	–	–	16.93	249.09	3.98	–
[75]	PP-PW: GGA	4.068	–	–	16.83	246	3.98	–
[63]	PP-PW: GGA	4.10	–	–	–	233.64	4.67	–
[77]	PAW: GGA	4.069	–	–	–	–	–	–
[78]	FP-LAPW: GGA	4.07	–	–	–	254.3	–	–
[61]	Experimental	4.046	–	–	16.56	295±17	3.5±0.4	–

GPa) [67], indicando que es estos materiales son relativamente rígidos. Resultado que se puede atribuir a los fuertes enlaces (mezcla de enlaces iónico y covalente) N–N, Ga(In o Al)–N y Ga(In o Al)–Ga(In o Al) [12, 16, 18]. Esto explica la alta dureza del GaN, propiedad que lo ubica entre uno de los materiales de gran utilidad para recubrimientos en herramientas de corte y en dispositivos que funcionen a altas temperaturas [68].

4.2. Cálculo de Presiones de Transición

Las presiones de transición p_t de las transiciones ZB–RS y WZ–RS fueron determinadas a partir de la condición de igualdad de las entalpías de las fases correspondientes, como se describió en la Sección 3. Las gráficas de la entalpía como una función de la presión para las fases estructurales WZ, ZB y RS de se muestran en la Figura 3. Para presiones menores y mayores a p_t predomina la fase que tenga menor entalpía.

Los resultados obtenidos para las presiones de transición, p_t , se muestran en las Tablas 5, 6 y 7. También

se reportan los cambios de volumen, $\Delta V/V_0$, para cada transición de fase

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{|V - V_0|}{V_0}$$

donde, V es el volumen de la fase menos estable y V_0 es el volumen de la fase más estable. Se incluyen otros valores teóricos y resultados experimentales, cuando estuvieron disponibles. Las características más importantes observadas son las siguientes:

1. Nuestros resultados para p_t en las transiciones ZB–RS y WZ–RS son bastante cercanos entre si (diferencia de 2.03 GPa para GaN, 1.57 GPa para InN y 3.026 GPa para AlN). Esta característica se puede explicar debido a las similitudes entre las fases estructurales WZ y ZB mencionadas en la Sección 2. Experimentalmente, los compuestos pueden cristalizar en dos estructuras fundamentales a presión ambiente, WZ y ZB, y si bien la más frecuente es la fase hexagonal WZ, la diferencia de energía

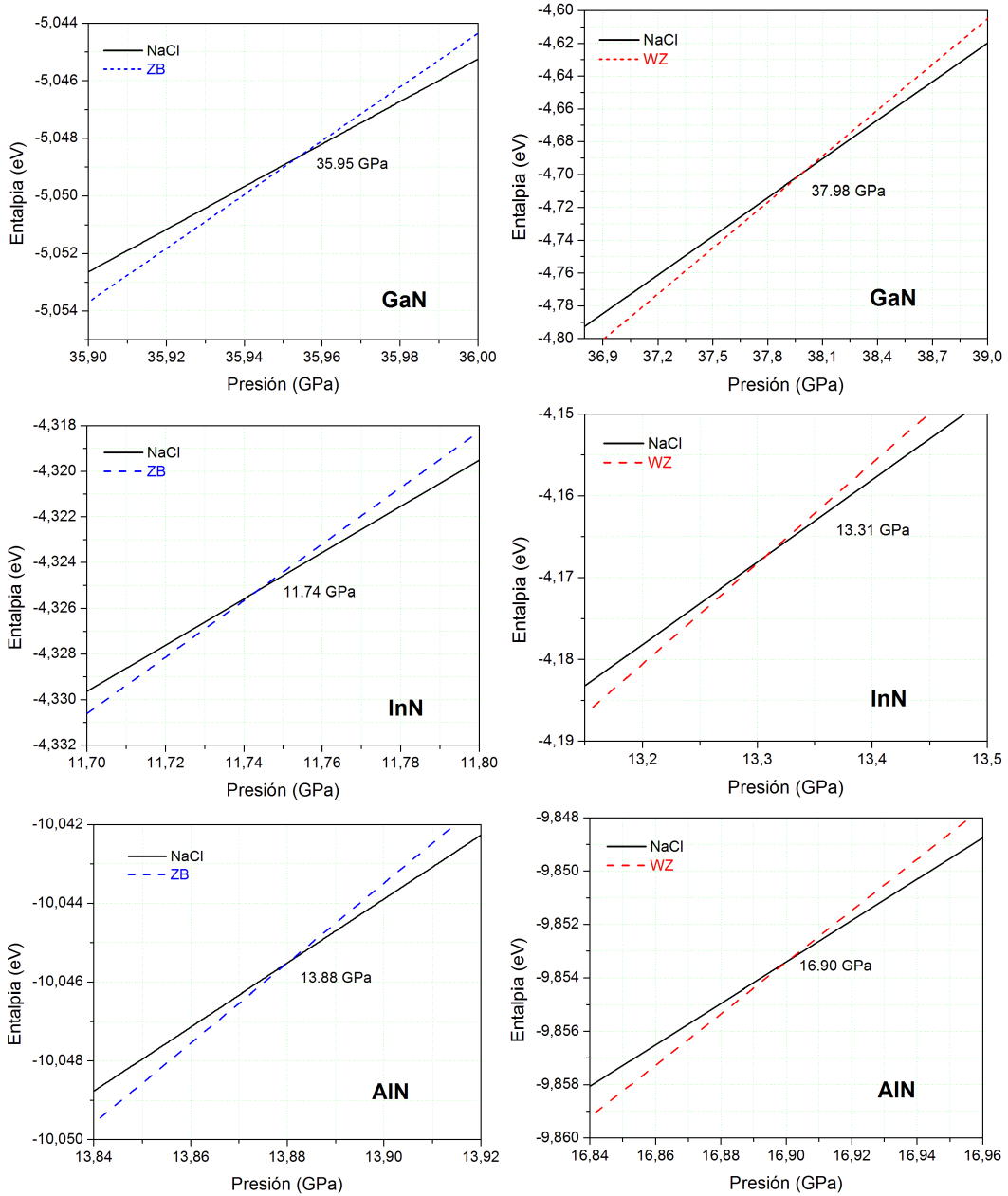


Figura 3. Variaciones de la entalpía, con la presión, para las fases de GaN, InN y AlN estudiadas.

entre ambas fases es pequeña, permitiendo su coexistencia, como fue señalado en la Sección 4.1. Estos materiales se obtienen mediante diversas técnicas de crecimiento, que emplean diferentes sustratos como base para crecer el material. Por tanto, la fase obtenida depende de como se adapte el material sobre el sustrato, lo cual se *mide* por las diferencias entre sus parámetros de red.

2. Los estudios experimentales reportan una transición WZ-RS para GaN, la cual se produce a presiones que varían en el rango de 37 GPa [53] a 53.6 GPa [61]. Las diferencias

entre los valores experimentales se debe a la naturaleza de las muestra y a las técnicas empleadas, como se explica en el trabajo de Abu-Jafar *et al.* [41]. Se nota que nuestro valor se encuentra en el rango predicho experimentalmente, concordando bastante bien con el reporte de Xia *et al.* [53]. La transición ZB-RS se presenta, según el único reporte experimental disponible (Halshal *et al.* [80]), a una presión de 42 GPa. Nuestro valor difiere en $\sim 14.4\%$ de este valor. Para InN, experimentalmente se reporta una transición WZ-RS, en un rango de presiones de 10

Tabla 5. Presiones de transición ZB-RS y WZ-RS y variación de volumen en GaN, calculadas con la aproximación GGA-PBE. Se incluyen resultados experimentales y teóricos de otros autores.

Transición ZB-RS			
Referencia	Método	p_t (GPa)	$\Delta V/V_0$ (%)
Presente	FP-LAPW: GGA	35.95	17.27
[35]	FP-LAPW: GGA	45.15	17.48
[41]	FP-LAPW: LDA	38.15	14.32
	FP-LAPW: GGA	40.80	14.10
[79]	PP: LDA	43.2	15.23
[42]	PP-PW: LDA	37.14	17.06
	PP-PW: GGA	37.15	17.11
[45]	FPLMTO: LDA	36.5	18.14
[80]	Experimental	42.0	
Transición WZ-RS			
Referencia	Método	p_t (GPa)	$\Delta V/V_0$
Presente	FP-LAPW: GGA	37.98	17.23
[41]	FP-LAPW: LDA	38.10	14.96
	FP-LAPW: GGA	42.30	13.62
[44]	PP-PW: GGA	42.2	
[81]	PP-PW: GGA	45.8	
[42]	PP-PW: LDA	37.70	17.01
	PP-PW: GGA	37.69	17.05
[45]	FPLMTO: LDA	29.1	19.37
[53]	Experimental	37	17
[71]	Experimental	52.2±3.0	17.9
[61]	Experimental	53.6	

Tabla 6. Presiones de transición ZB-RS y WZ-RS y variación de volumen en InN, calculadas con la aproximación GGA-PBE. Se incluyen resultados experimentales y teóricos de otros autores.

Transición ZB-RS			
Referencia	Método	p_t (GPa)	$\Delta V/V_0$ (%)
Presente	FP-LAPW: GGA	11.74	19.18
[42]	PP-PW: LDA	9.42	18.88
	PP-PW: GGA	11.84	18.88
Transición WZ-RS			
Referencia	Método	p_t (GPa)	$\Delta V/V_0$
Presente	FP-LAPW: GGA	13.31	18.95
[42]	PP-PW: LDA	10.86	18.75
	PP-PW: GGA	12.47	18.75
[82]	PP-PW: LDA	10.2	
	PP-PW: GGA	13.4	
[61]	Experimental	14.4	
[71]	Experimental	12.1±0.2	17.6
[83]	Experimental	10	20

GPa [53] a 14.4 GPa [61]. Nuestro valor se encuentra en el rango predicho. Al comparar con el único reporte teórico disponible [42], se nota que la concordancia es bastante buena. En el caso de AlN, nuestro valor se encuentra en el rango predicho experimentalmente de 14

GPa [53] a 20 GPa [61]. Al comparar con los reportes teóricos disponibles, se nota un buen acuerdo con el resultado de Verma *et al.* [78] ($p_t = 12,75$). Con respecto a los valores de Durandurdu [63] y Goumri-Said [84] nuestro valor está muy alejado. Esta discrepancia se puede explicar por el uso de distintos métodos de cálculo y diferencias en la precisión de cálculo.

3. La reducción del volumen, $\Delta V/V_0$, obtenida en nuestro trabajo para la transición WZ-RS, del 17.23 % se encuentra en buen acuerdo con los reporte experimentales [53, 71]. Con respecto a otros cálculos teóricos, la concordancia es bastante buena con los resultados de Saib *et al.* [42]. Se nota que con respecto al trabajo de Abu-Jafar *et al.* [41], aunque se emplean iguales técnicas, los resultados no concuerdan muy bien. Esta diferencia se debe a que en dicho trabajo se usan condiciones de cálculo distintas a las nuestras.

Tabla 7. Presiones de transición ZB-RS y WZ-RS y variación de volumen en AlN, calculadas con la aproximación GGA-PBE. Se incluyen resultados experimentales y teóricos de otros autores.

Transición ZB-RS			
Referencia	Método	p_t (GPa)	$\Delta V/V_0$ (%)
Presente	FP-LAPW: GGA	13.88	20.88
[63]	PP-PW: GGA	6.2	
[78]	FP-LAPW: GGA	12.75	
[84]	Dinámica Molecular	7.1	
Transición WZ-RS			
Referencia	Método	p_t (GPa)	$\Delta V/V_0$
Presente	FP-LAPW: GGA	16.90	20.69
[75]	PP-PW: GGA	15.0	
[76]	PP-PW: GGA	17.8	
[61]	Experimental	20	
[85]	Experimental	14	
[86]	Experimental	16.5	
[87]	Experimental	16.7	

Para InN, La reducción del volumen, $\Delta V/V_0$, obtenida en nuestro trabajo para la transición WZ-RS, del 18.95 % se encuentra en el rango de valores reportados experimentalmente [53, 71]. Con respecto a otros cálculos teóricos, la concordancia es bastante buena con los resultados de Saib *et al.* [42]. Al comparar con el único reporte teórico disponible [42], se nota que la concordancia es bastante buena.

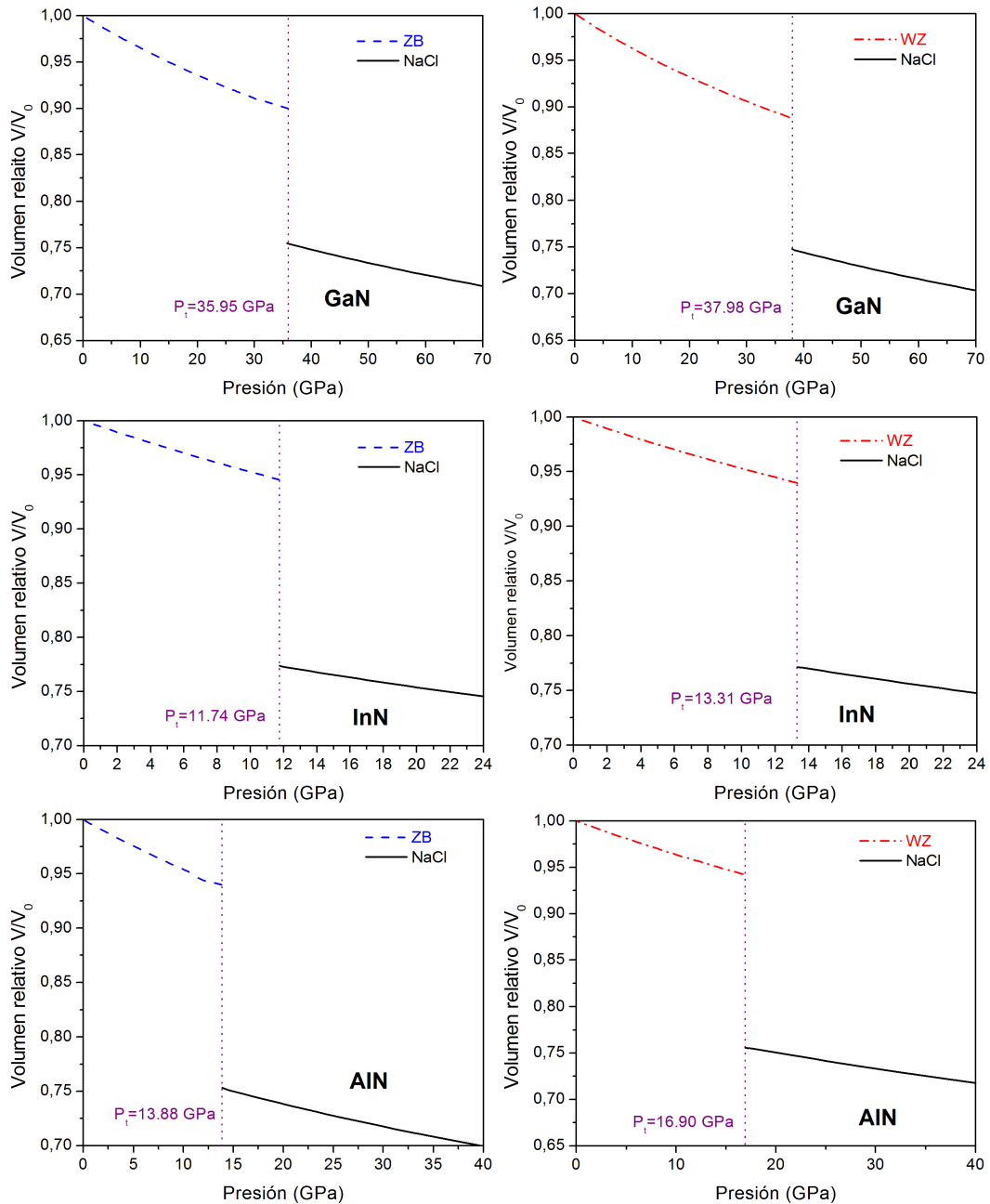


Figura 4. Variaciones del volumen, con la presión, para las fases estructurales de GaN, InN y AlN estudiadas.

La reducción del volumen para AlN en la transición WZ-RS, del 20.69 %. Para la transición ZB-RS, la reducción del volumen obtenida es del 20.88 %. En la Figura 4 se muestra la forma en que cambia el volumen para las transiciones ZB-RS y WZ-RS en los compuestos estudiados. La Figura muestra un cambio *abrupto* del volumen cuando se alcanza la presión de transición. Este es el comportamiento típico de una transición de fase de primer orden, como lo señalan Reichl [88] y Papon *et. al.* [89].

5. Conclusiones

En el presente trabajo se llevó a cabo el cálculo de las propiedades estructurales y transiciones de fase en los compuestos GaN, InN y AlN utilizando el método de ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial completo (FP:LAPW) bajo el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT), implementado en el paquete computacional *wien2k*. Nuestros cálculos indican que para estos materiales, la fase estructural de mayor estabilidad es WZ, siguiéndole la ZB y por último la fase RS. La diferen-

cia de energía entre las fases estructurales WZ y ZB es pequeña, lo cual explica el hecho experimental de que se puede crecer el material en una de estas fases dependiendo del sustrato empleado. Además, da cuenta de las semejanzas estructurales entre dichas fases.

Los parámetros de red obtenidos, en la mayoría de los casos, muestran buen acuerdo con los resultados experimentales y otros reportes teóricos. Las discrepancias con los reportes experimentales se pueden atribuir a la naturaleza de las muestras y a las técnicas experimentales empleadas para análisis. Con respecto a las diferencias con otros resultados teóricos, estas se deben a los diferentes métodos empleados y a la precisión de cálculo.

Los valores del módulo de volumen son relativamente altos, indicando que estos materiales poseen alta dureza y que pueden ser utilizados en aplicaciones que requieran recubrimientos duros.

Se analizaron, además, las transiciones de fase estructural WZ-RS y ZB-RS. De manera general, para cada uno de los materiales, la transición WZ-RS y ZB-RS se presenta a presiones de transición similares debido a que la diferencia de energías entre las estructuras WZ y ZB es muy pequeña. Nuestros resultados para las presiones de transición se encuentran en el rango de valores experimentales disponibles y muestran un acuerdo relativamente bueno con otros resultados teóricos.

En cada compuesto, las transiciones estudiadas conllevan a una reducción del volumen de la celda unitaria acompañado de un aumento del módulo de volumen. Del análisis del cambio de volumen con la presión se obtuvo que las transiciones estudiadas corresponden a cambios de fase de primer orden, en acuerdo con otros reportes experimentales y teóricos.

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad de Córdoba y a la Universidad Surcolombiana por el apoyo durante la realización de este trabajo.

Referencias

[1] I. Gorczyca, N. E. Christensen, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun and M. Bockowski, "High pressure phase transition in aluminium nitride", *Solid State Commun*, vol. 79, pp. 1033-1034, September 1991.

[2] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren and J. T. Devreese, "High-pressure properties of wurtzite- and rocksalt-type aluminum nitride", *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 9056-9059, October 1991.

[3] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and A. Zunger, "Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors", *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 10086-10097, October 1992.

[4] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura and K. Takemura, "X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure", *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 10123-10126, May 1992.

[5] A. F. Wright and J. S. Nelson, "Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN", *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 7866-7869, March 1995.

[6] C. Ortega López, W. López, J. A. Rodríguez, "Ruthenium adsorption and diffusion on the GaN(0001) surface", *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 3837-3842, January 2009.

[7] R. González, W. López, M. G. Moreno-Armenta and J. A. Rodríguez, "Vanadium adsorption and incorporation at the GaN(0001) surface: A first-principles study", *Phys. Rev. B*, vol. 81, pp. 195407-1-195407-8, May 2010.

[8] R. González, W. López, C. Ortega López, M. G. Moreno-Armenta and J. A. Rodríguez, "Theoretical study of Ni adsorption on the GaN(0001) surface", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 6495-6498, September 2010.

[9] V. Yu Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova and J. Graul, "Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap", *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 229, pp. R1-R3, February 2002.

[10] J. Wu, W. Walukiewicz, K. J. Yu III, E. Haller, H. Lu, W. Schaff, Y. Saito and Y. Nanishi, "Unusual properties of the fundamental band gap of InN", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 3967-3969, May 2002.

[11] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima and E. Kurimoto, "Optical bandgap energy

- of wurtzite InN”, *Appl. Phys. Lett.*, vol 81, pp. 1246-1248, August 2002.
- [12] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan and R. van Overstraeten, “III-nitrides: Growth, characterization, and properties”, *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 965-1006, February 2000.
- [13] A. Bhuiyan, A. Hashimoto and A. Yamamoto, “Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties”, *Appl. Phys.*, vol. 94, pp. 2779-2808, September 2003.
- [14] S. Strite and H. Morkoç, “GaN, AlN, and InN: A review”, *J. Vac. Sci. & Technol. B*, vol. 10, pp. 1237-1266, July 1992.
- [15] F. A. Ponce and D. P. Bour, “Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices”, *Nature (London)*, vol. 386, pp. 351-359, March 1997.
- [16] J. W. Orton and C. T. Foxon, “Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices”, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 61, pp. 1-75, January 1998.
- [17] I. Vurgaftman, J. Meyer and L. R. Ram-Mohan, “Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys”, *J. Appl. Phys.*, vol. 89, pp. 5815-5875, June 2001.
- [18] I. Vurgaftman and J. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors”, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, pp. 3675-3696, September 2003.
- [19] J. H. Edgar (Ed.), “Properties of Group-III Nitrides”, EMIS Data-reviews Series, IEE, London, 1994.
- [20] E. López, J. Arriaga and D. Olguín, “Cálculo de primeros principios de las propiedades electrónicas de nitruros del grupo III-V”, *Superficies y vacío*, vol. 17, pp. 21-26, Marzo 2004.
- [21] P. Jonnard, N. Capron, F. Semond, J. Massies, E. Martinez-Guerrero and H. Mariette, “Electronic structure of wurtzite and zinc-blende AlN”, *Eur. Phys. J. B*, vol. 42, pp. 351-359, December 2004.
- [22] M. P. Thompson, G. W. Auner, T. S. Zheleva, K. A. Jones, S. J. Simko and J. N. Hilfiker, “Deposition factors and band gap of zinc-blende AlN”, *J. Appl. Phys.*, vol. 89, pp. 3331-3336, March 2001.
- [23] F. Litimein, B. Bouhafs, Z. Dridi and P. Ruterana, “The electronic structure of wurtzite and zincblende AlN: an ab initio comparative study”, *New Journal of Physics*, vol. 4, pp. 64.1-64.12, August 2002.
- [24] J. H. Edgar (Ed.), “Electronic Materials Information Service”, EMIS Data-reviews Series, IEE, London 1994.
- [25] S. Erkoç, O. B. Malcioğlu and E. Taşci, “Structural and electronic properties of single-wall GaN nanotubes: semi-empirical SCF-MO calculations”, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, vol. 674, pp. 1-5, April 2004.
- [26] T. Pradeep and C. N. R. Rao, “Electronic structures of electron donor-acceptor complexes: results from ultraviolet photoelectron spectroscopy and molecular orbital calculations”, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, vol. 200, pp. 339-352, October 1989.
- [27] X. Hu, J. Li, Y. Zhang and Y. Li, “Time-dependent density functional theory study on optical properties of GaN doped with alkaline-earth atom”, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, vol. 900, pp. 27-32, April 2009.
- [28] A. Mahmood, L. Enrique Sansores and S. Muhl, “Band Structure and Bulk Modulus of GaN”, *Superficies y vacío*, vol. 9, pp. 259-262, Diciembre 1999.
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, “WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, Vienna University of Technology, 2009.
- [30] Chin-Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and Alex Zunger, “Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors”, *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 10086-10097, October 1992.
- [31] P. Lawaetz, “Stability of the Wurtzite Structure”, *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp.4039-4045, May 1972.
- [32] J. Perdew, and K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865-3868, October 1996.

- [33] H. J. Monkhorst and A. T. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, June 1976.
- [34] F. Murnaghan, “The Compressibility of Media under Extreme Pressures”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, September 1944.
- [35] O. Arbouche, B. Belgoumene, B. Soudini and M. Driz, “First principles study of the relative stability and the electronic properties of GaN”, *Computational Materials Science*, vol. 47, pp. 432-438, December 2009.
- [36] D. S. Sholl and J. Steckel, “Density Functional Theory-A Practical Introduction”, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey 2009.
- [37] J. Alberto Nieto, D. Alejandro Rasero and C. Ortega López, “Adsorción e incorporación de Cu en la superficie GaN(0001)”, *Rev. Mex. Fis.*, vol. 58, pp. 451-458, Diciembre 2012.
- [38] C. Stampfl, and C. G. Van de Walle, “Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation”, *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 5521-5535, February 1999.
- [39] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone and V. Fiorentini, “First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory”, *Phys. Rev. B*, vol. 64, pp. 045208-045213, July 2001.
- [40] V. Timon, S. Brand, S. J. Clark and R. A. Abram, “Theoretical adlayer surface morphology of wurtzite 2×2 reconstructions of the GaN(0001) surface”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, pp. 17-26, January 2005.
- [41] M. Abu-Jafar, A. I. Al-Sharif and A. Qteish, “FP-LAPW and pseudopotential calculations of the structural phase transformations of GaN under high-pressure”, *Solid State Communications*, vol. 116, pp. 389-393, October 2000.
- [42] S. Saib and N. Bouarissa, “Structural phase transformations of GaN and InN under high pressure”, *Physica B*, vol. 387, pp. 377-382, January 2007.
- [43] F. Saad Saoud, J. C. Plenet, L. Louail and D. Maouche, “Mechanism of the phase transition in GaN under pressure up to 100 GPa”, *Computational and theoretical Chemistry*, vol. 964, pp. 65-71, March 2011.
- [44] Lai-Yu Lu, Xiang-Rong Chen, Yan Cheng and Jian-Zhou Zhao, “Transition phase and thermodynamic properties of GaN via first-principles calculations”, *Solid State Communications*, vol. 136, pp. 152-156, October 2005.
- [45] A. Achour, S. Louhibi-Falsa and F. Mana, “Theoretical investigation of GaN”, *Physics Procedia*, vol. 55, pp. 17-23, 2014.
- [46] F. Saad-Saoud, J. C. Plenet and M. Henini, “Structural and elastic stabilities of InN in both B4 and B1 phases under high pressure using density-functional perturbation theory”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 650, pp. 450-457, August 2015.
- [47] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon and T. S. Cheng, “Lattice parameters of gallium nitride”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, pp. 73-75, July 1996.
- [48] N. E. Christensen, “High Pressure in Semiconductor Physics”, Academic Press, New York 1997.
- [49] K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, “Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN”, *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 16310-16326, June 1996.
- [50] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory and A. Polin, “Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure”, *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 83-89, January 1992.
- [51] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman and J.-E. Sundgren, “Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 2491-2493, May 1992.
- [52] T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham and J. Scanlon, “Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium

- nitride thin films on (001) silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, pp. 944-946, August 1991.
- [53] H. Xia, Q. Xia and A. L. Ruoff, “High-pressure structure of gallium nitride: Wurtzite-to-rocksalt phase transition”, *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 12925-12928, May 1993.
- [54] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill and R. F. Davis, “Growth of cubic phase gallium nitride by modified molecular beam epitaxy”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 7 pp. 701-705, May 1989.
- [55] J. H. Edgar, “Prospects for device implementation of wide band gap semiconductors”, *J. Mater. Res.*, vol. 7, pp. 235-252, June 1992.
- [56] B. Paulus, F. H. Shi and H. Stoll, “A correlated ab initio treatment of the zinc-blende wurtzite polytypism of SiC and III-V nitrides”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, pp. 2745-2758, March 1997.
- [57] W. Paszkowicz, J. Adamczyk, S. Krukowski, M. Leszczyński, S. Porowski, J. A. Sokolowski, M. Michalec and W. Lasocha, “Lattice parameters, density and thermal expansion of InN microcrystals grown by the reaction of nitrogen plasma with liquid indium”, *Philos. Mag. A*, vol. 79, pp. 1145-1154, August 1999.
- [58] H. Schulz, and K. H. Thiemann, “Crystal structure refinement of AlN and GaN”, *Solid State Commun.*, vol. 23, pp. 815-819, September 1977.
- [59] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura and K. Takemura, “X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure”, *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 10123(R)-10126(R), May 1992.
- [60] R. Miotto, G. P. Srivastava and A. C. Ferraz, “First-principles pseudopotential study of GaN and BN (110) surfaces”, *Surface Science*, vol. 426, pp. 75-82, May 1999.
- [61] S. Uehara, T. Masamoto, A. Onodera, M. Ueno, O. Shimomura and K. Takemura, “Equation of state of the rocksalt phase of III-V nitrides to 72 GPa or higher”, *J. Phys. Chem Solids*, vol. 58, pp. 2093-2099, December 1997.
- [62] Hannen Yousef Saeed Shalash, “FP-LAPW Study of Phase Changes in AN (A=Al, In and B) Under High Pressure”, *Master’s Thesis*, An-Najah National University, Nablus, Palestine, 2009.
- [63] M. Durandurdu, “Pressure-induced phase transition of zinc-blende AlN: An ab initio molecular dynamics study”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, pp. 2894-2897, , November 2008.
- [64] N. Farrer and L. Bellaiche, “Properties of hexagonal ScN versus wurtzite GaN and InN”, *Phys. Rev. B.*, vol. 66, pp. 201203-1-201203-4, November 2002.
- [65] S. Q. Wang and H. Q. Ye, “A plane-wave pseudopotential study on III-V zinc-blende and wurtzite semiconductors under pressure”, *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 14, pp. 9579-9587, October 2002.
- [66] Saaj Steel Corporation, “Case Hardening Steel”, *url* <http://www.indiamart.com/saaj-steel-corporation/mild-steel-flats.html#case-hardening-steel-grade-c1015>, Accedido 27-01-2015.
- [67] A.L.I.V.A. Gubanov and V.P. Zhukov, “Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides”, Cambridge University Press, 1994.
- [68] J. J. Pouch and S. A. Alterovitz (eds.), “Synthesis and Properties of Boron Nitride”, Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, 2009.
- [69] T. K. Maurya, S. Kumar and S. Auluck, “Ab-initio study of electronic and optical properties of InN in wurtzite and cubic phases”, *Optics Communications*, vol. 283, pp. 4655-4661, December 2010.
- [70] J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich and H. Kalt, “Molecular beam epitaxy of phase pure cubic InN”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 261903-xx, December 2006.
- [71] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura and K. Takemura, “Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN”, *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 14-21, January 1994.
- [72] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernández, A. Muñoz and A. Mujica, “Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures”, *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 16612-16623, December 2000.

- [73] A. Muñoz and K. Kunc, “Structure and static properties of indium nitride at low and moderate pressures”, *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 5, pp. 6015-6022, August 1993.
- [74] A. Muñoz and K. Kunc, “New phases and physical properties of the semiconducting nitrides: AlN, GaN, InN”, *Comp. Mater. Sci.*, vol. 2, pp. 400-412, March 1994.
- [75] F. Peng, Dong Chen, Hongzhi Fu and Xinlu Cheng, “The phase transition and the elastic and thermodynamic properties of AlN: First principles”, *Physica B*, vol. 403, pp. 4259-4263, December 2008.
- [76] M. Durandurdu, “Pressure-induced phase transition in AlN: An ab initio molecular dynamics study”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, pp. 917-921, July 2009.
- [77] Zhao-Yong Jiao Shu-Hong Ma and Ji-Fei Yang, “A comparison of the electronic and optical properties of zinc-blende, rocksalt and wurtzite AlN: A DFT study”, *Solid States Sciences*, vol. 13, pp. 31-336, February 2011.
- [78] U. P. Verma and P. S. Bisht, “Ab-initio study of AlN in zinc-blende and rock-salt phases”, *Solid States Sciences*, vol. 12, pp. 665-669, May 2010.
- [79] A. I. Al-Sharif, “Structural phase transformation of GaN under high-pressure: an exact exchange study”, *Solid State Communications*, vol. 135, pp. 515-518, August 2005.
- [80] M. P. Halshal, P. Harmer, P. J. Parbrook and S. J. Henley, “Raman scattering and absorption study of the high-pressure wurtzite to rocksalt phase transition of GaN”, *Phys. Rev. B*, vol. 69, pp. 235207-1-235207-5, June 2004.
- [81] G. Y. Gao, K. L. Yao, Z. L. Liu, Y. L. Li, Y. C. Li and Q. M. Liu, “Ab initio pseudopotential studies of the pressure dependences of structural, electronic and optical properties for GaN”, *Solid State Communications*, vol. 138, pp. 494-497, June 2006.
- [82] Man-Yi Duan, Lin He, Ming Xu¹, Ming-Yao Xu, Shuyan Xu and Kostya (Ken) Ostrikov, “Structural, electronic, and optical properties of wurtzite and rocksalt InN under pressure”, *Phys. Rev. B*, vol. 81, pp. 033102-1-033102-4, January 2010.
- [83] H. Xia, Q. Xia and A. L. Ruoff, “New crystal structure of Indium Nitride: a pressure-induced rocksalt phase”, *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 8, pp. 345-350, February 1994.
- [84] S. Goumri-Said, M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad and H. Aourag, “Prediction of structural and thermodynamic properties of zinc-blende AlN: molecular dynamics simulation”, *Chem. Phys.*, vol. 302, pp. 135-141, July 2004.
- [85] H. Xia, Q. Xia and A. L. Ruoff, “Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition”, *J. Appl. Phys.*, vol. 73, pp. 8198-8200, June 1993.
- [86] P. Perlin, A. Polian, J. P. Itie, I. Grzegory, E. LitwinStaszewska and T. Suski, “Physical properties of GaN and AlN under pressures up to 0.5 Mbar”, *Physica B*, vol. 185, pp. 426-427, April 1993.
- [87] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura and K. Takemura, “Structural Phase Transition of III-V Nitrides under High Pressure”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, pp. 42-44, Supplement 32-1 1993.
- [88] L. E. Reichl, “A Modern Course in Statistical Physics”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., United States of America 1998.
- [89] P. Papon, J. Leblond and P. H. E. Meijer, “The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications”, Second Revised Edition, Springer-Verlag New York 2006.