The background of the cover features a faint, stylized molecular structure of Gallium Nitride (GaN). It consists of a repeating pattern of spheres (representing Gallium and Nitrogen atoms) connected by lines (representing chemical bonds), forming a hexagonal lattice structure. The spheres are shaded with a stippled effect, giving them a three-dimensional appearance.

TRABAJO FIN DE GRADO ESTUDIO MECANO-CUÁNTICO DEL NITRURO DE GALIO DESDE PRIMEROS PRINCIPIOS

QUANTUM-MECHANICAL STUDY OF GaN BY FIRST PRINCIPLES

María Lorenzo Domínguez
Tutor: Alfonso Muñoz González



Universidad
de La Laguna

GRADO EN FÍSICA
CONVOCATORIA DE JULIO 2022

Índice

1	Introducción	2
2	Fundamentos Teóricos	3
2.1	Teoría del Funcional de la Densidad	4
2.2	Aproximación de densidad local	5
2.3	Teorema de Bloch	6
2.4	Los semiconductores	8
2.5	Estructuras cristalinas	9
3	Simulaciones de Ab Initio	11
3.1	Convergencia	12
3.2	Parámetros de estructura	13
3.3	Ecuación de estado, $E(V)$	15
3.4	Presión de transición	17
3.5	Estructura de bandas	19
4	Conclusiones	22

Abstract

For the last few decades quantum-mechanical studies of materials have contributed to great advances in materials science and its applications, facilitating the obtention of results in a less complex way than experimentally. In this report Gallium Nitride has been studied in order to understand its behavior when being affected by high pressures.

To perform the ab initio simulation of the Gallium Nitride it is needed to explain the theoretical background in which it is based. As it is in the quantum mechanical frame, the total energy Hamiltonian must be solved, but to do so, it is necessary to bring out some approximations. The first one is the Born-Oppenheimer or adiabatic approximation, in which the problem is reduced to a system of electron in a frozen-in configuration of the nucleus. [1]

After that, the density functional theory is considered, which establishes that the system is formed by non-interacting electrons in an external potential and that the energy of the system is a functional of the density of states. This theory was proposed by Kohn & Hohenberg, who also described the energy functional as a sum of two contributions: one related to the external potential and the other one related to a universal functional. The form of the last one was given by Kohn & Shan. They established that the functional was composed of the kinetic energy of the electrons and the exchange-correlation energy. They also proposed a set of equations to be solved by self-consistent methods that can be used to obtain the density of states and the external potential that solve the energy equation.

By obtaining the total energy of the system, it is possible to obtain other variables and parameters of it, such as the pressure, the enthalpy, structural parameters, etc. The energies and volumes obtained by the ab initio simulation can be adjusted to the Birch-Murnaghan equation of state. By doing that, the equilibrium constants can be obtained.

In this work, the ab initio simulation was performed to study the evolution of the GaN at high pressures, where a transition phase can be observed. This transition takes place from a wurtzite phase to the rock salt, at 45 GPa, according to the calculations of this work carried out with VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). The wurtzite phase has two structural parameters, c/a and u . At equilibrium, the obtained values were $a_0 = 3.179\text{\AA}$ and $c_0 = 5.179\text{\AA}$, which are in accordance with the bibliography. The rock-salt structure only has one parameter, $a_0 = 4.217\text{\AA}$. The other equilibrium constants are collected in the tables 2 and 3.

It is also possible to calculate the electronic band structures for both phases, in which a band gap of 1.63 eV was obtained for the wurtzite (at $p=0$), and one of 1.21 eV for the rock-salt at the transition pressure. The values are smaller than the experimental ones as the use of GGA underestimates the energy gap.

All these calculations were done using an energy cutoff of 600 eV and $R_k = 24$ for the construction of the \mathbf{k} -points grid.

1 Introducción

Antes de adentrarnos en el estudio mecano-cuántico que adelanta el título de este trabajo es conveniente comentar varios aspectos sobre el Nitruro de Galio y sus propiedades, para así poder comprender la motivación del estudio de dicho material dentro del marco teórico cuántico.

El Nitruro de Galio (GaN) es un cristal diatómico, que forma parte de los semiconductores de compuestos binarios. Concretamente se trata de un semiconductor III-V,

al igual que el InN, AlN y el BN. Estos compuestos presentan enlaces entre átomos que se vuelven parcialmente más iónicos por la transferencia electrónica de carga del átomo del grupo III al nitrógeno. Esta ionicidad es importante en los semiconductores ya que puede aumentar la interacción de Coulomb que tiene lugar entre los iones, incrementando también la energía del *gap* fundamental en las estructuras de bandas electrónicas[2]. En la Sección 2.4 se comentarán algunos aspectos teóricos de los semiconductores y las estructuras de bandas. Los compuestos III-V a parte de estar caracterizados por su distinta ionicidad también lo están por sus enlaces de muy corta longitud, baja compresibilidad y alta conductividad térmica [3], lo cual los convierte en materiales de interés en la microelectrónica y la ciencia de materiales. [4]

En condiciones normales el GaN presenta una estructura de *wurtzite*, aunque mediante técnicas de crecimiento epitaxial se puede obtener GaN con estructura *Zinc-blende* [5], además de ser una estructura posible predicha teóricamente, cuya curva de energía se encuentra a unos 15 meV/átomo por encima de la fase *wurtzite* [6]. La estructura cristalina en la que se encuentra el material influye en las propiedades físicas de este y por tanto, si se consigue alcanzar otra fase, emergen nuevas aplicaciones tecnológicas/electrónicas para el compuesto.

En este trabajo nos centraremos en la respuesta estructural y de la estructura electrónica del GaN al aumento de la presión en el orden de los GPa. En el análisis teórico que se expondrá más adelante veremos como a muy altas presiones tiene lugar una transición de fase *wurtzite* a una fase *rock-salt*, dicha transición fue predicha teóricamente por A.Muñoz y Kunc, (1991) [6] y confirmada a posteriori experimentalmente.

2 Fundamentos Teóricos

Abstract

In this section the theoretical background needed to perform the ab initio simulation is explained in a general way. First it is necessary to define the Hamiltonian of the system which must be solved by applying the adiabatic approximation. Then, we need a functional to describe the exchange-correlation energy. The LDA (Local Density Approximation) was the first functional proposed to include this term in the density functional theory (DFT) framework. In this work the Generalized Gradient Approximation (GGA) was used for the definition of the exchange-correlation functional instead of the LDA. Finally, some general aspects of the band and phase structures considered in this work (*wurtzite* and *rock-salt* phases) will be explained.

Para poder obtener la respuesta estructural del GaN bajo altas presiones, es necesario recurrir a simulaciones de ab initio (primeros principios) dentro del formalismo mecano-cuántico. Esto se debe a que el estudio experimental es más complejo, ya sea por su coste, por la instrumentación necesaria, por la complejidad de la interpretación de los resultados o por las dificultades en el crecimiento de dichos cristales, como es el caso del InN donde las distintas técnicas no proporcionan la calidad óptima para la realización de varios experimentos. Dentro de dicho estudio mecano-cuántico el objetivo principal es obtener la energía total del sistema, ya que a partir de ella y sus derivadas pueden obtenerse una gran cantidad de parámetros y propiedades, como son las constantes de equilibrio de la red cristalina, el módulo de compresibilidad, la estructura de bandas, las presiones de transición de fase, etc. Por ello en esta sección nos centraremos en uno de los métodos empleados para poder realizar dichos estudios.

Los métodos de ab initio se basan en la resolución de las ecuaciones mecano-cuánticas del sistema desde primeros principios, en los que se requieren únicamente los números atómicos de los componentes del material en estudio, así como sus posiciones dentro de este. Estos métodos permiten también obtener las estructuras de la fase más estable a partir diferentes técnicas de búsqueda y minimización las cuales están fuera del objetivo de este trabajo. [7]

Para describir y obtener la energía total de un sistema de electrones y núcleos (el cristal) se debe partir del Hamiltoniano (Ec. 1).

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J(I \neq J)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \end{aligned} \quad (1)$$

Los primeros términos de la ecuación 1 se corresponden con las energías cinéticas de los núcleos y los electrones respectivamente. El tercer término retrata la energía potencial de repulsión nuclear y el cuarto la electrónica. El último término representa la interacción entre los núcleos y los electrones.

Para obtener la energía total y las propiedades relacionadas con ella bastaría con resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i) \quad (2)$$

Pero se trata de un problema de muchos cuerpos, por lo que resolver la ecuación 1 no es trivial y es necesario recurrir a una serie de aproximaciones.

Teniendo en cuenta la diferencia de masa entre los electrones y núcleos y que las fuerzas que actúan sobre ellos son del mismo orden de magnitud debido a sus cargas eléctricas, se tiene que los núcleos deben tener velocidades mucho más pequeñas. De modo que, en la escala típica de los movimientos nucleares, los electrones serán relajados al estado fundamental instantáneamente mientras el núcleo permanece en movimiento [1]. Esta es la aproximación de Born-Oppenheimer, que permite tratar adiabáticamente al núcleo pudiendo así despreciar el primer término de la ecuación. Esto significa que el problema de muchos cuerpos pasa a ser un problema de la dinámica de los electrones en un potencial creado por los núcleos fijos.

Pero esta primera aproximación no es suficiente para enfrentarse al problema de muchos cuerpos, siendo necesario presentar otras aproximaciones que permitan dicho cálculo de la energía total.

2.1 Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad, DFT de sus siglas en inglés, trata los cálculos de la energía total para el sistema de electrones interactuantes, como un sistema de partículas

no interactuantes en un potencial externo. Esta teoría fue propuesta por Hohenverg y Kohn, 1964 [8], en la que se establece que:

Para cualquier potencial externo, la energía es un funcional de la densidad de partículas único. La energía del estado fundamental del sistema es el mínimo de dicho funcional, y la densidad que lo minimiza es la densidad del estado fundamental.

([1])

Dicho funcional de energía (Ec.3) puede escribirse como dos contribuciones: una relacionada con el potencial externo y otra con un funcional universal el cual contiene la energía cinética del estado fundamental y las interacciones electrón-electrón. Notar que esta energía se corresponde con la del estado fundamental ya que es la que hace mínima el funcional.

$$E[n] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \quad (3)$$

Donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad de electrones, y $F[n]$, el funcional universal. Esta ecuación debe satisfacer la condición $N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Cabe destacar que dicha densidad de carga juega un papel importante en la teoría DFT, ya que permite tratar mecanocuánticamente el problema de N cuerpos con la precisión suficiente si el resto de aproximaciones necesarias son correctas.

Hohenberg y Kohn no proporcionaron la forma en la que se construye el funcional en ese entonces, sino que fue un año después (1965) cuando Kohn, esta vez junto con Sham [9], planteó un conjunto de ecuaciones para resolver este problema mediante un método auto-consistente.

Primero propusieron que dicho funcional universal es la suma de la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes (con densidad $n(\mathbf{r})$) y la energía de canje y correlación de un sistema interactuante:

$$F[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (4)$$

2.2 Aproximación de densidad local

Se establece la segunda aproximación definiendo la energía de canje y correlación, para el caso en el que la densidad de electrones varía lentamente, como Ec. 5. Esto es, se toma la aproximación de densidad local (LDA, Local Density Aproximation).

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (5)$$

Donde ϵ_{xc} es la energía de canje y correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo de densidad n . Aplicando el principio variacional al funcional 3 y 4 se obtienen las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad ; \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (6)$$

Con $V_{eff}(\mathbf{r})$ el potencial efectivo, que recoge el potencial de Hartree, el potencial externo y el de canje y correlación:

$$V_{eff} = V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad ; \quad \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (7)$$

Estas ecuaciones se resuelven a partir de métodos de auto-consistencia, donde primero se asume una densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, y se calcula $V_{eff}(\mathbf{r})$. Con dichos valores se puede hacer un nuevo cálculo de la densidad de energía resolviendo la ecuación 6, y se repite este proceso hasta alcanzar la auto-consistencia.

Ahora bien para poder resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es necesario definir la base de funciones de onda. De los distintos métodos que existen nos centraremos en la base formada por un conjunto de ondas planas ya que estas permiten utilizar transformadas de Fourier entre el espacio real y el recíproco, lo cual es de utilidad en los métodos de ab initio.

Como se ha mencionado anteriormente, la aproximación LDA se pueden emplear para sistemas en los que la densidad varía suavemente, es por ello que se han propuesto distintas implementaciones donde se considera LDA como el primer término de una serie que se implementa con la expansión en base a los gradientes de la densidad. Estas aproximaciones se conocen como GGA, *Generalized Gradient Approximation*, que serán los empleados en este trabajo.

Por otra parte el uso de DFT, al estar basado en el método variacional, asegura la validez de la aproximación para el estado fundamental del sistema en estudio. Pero tiene también como consecuencia que el método no puede asegurar buenos resultados a la hora de obtener los estados excitados, lo que llevará a una subestimación de la energía del gap. Esto se conoce como el problema del gap.

2.3 Teorema de Bloch

Para resolver el problema de las funciones de onda se debe tener en cuenta el teorema de Bloch, dado que en este trabajo se consideran sólidos con estructura cristalina. Una de las propiedades de los cristales es que se construyen a partir de la repetición de la celda primitiva en las tres direcciones del espacio, de tal modo que se tiene un potencial periódico sobre los electrones. Es aquí donde se debe acudir al teorema de Bloch, puesto que este establece que en un sólido periódico las funciones de onda pueden escribirse como el producto de una función con la periodicidad del cristal por una función de onda.

Por tanto la función de onda electrónica puede escribirse como la suma de ondas planas:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (8)$$

Donde el índice n hace referencia al número de banda, \mathbf{G} son los vectores de la red recíproca y \mathbf{k} los vectores que determinan los estados electrónicos permitidos. La densidad de puntos \mathbf{k} permitidos es infinita, pero solo un número finito de estados electrónicos están ocupados para cada \mathbf{k} . De este modo ya no se tiene un número infinito de funciones de onda electrónicas. En cualquier caso el número de *k-points* puede ser reducido teniendo en cuenta que las funciones de onda en los puntos \mathbf{k} cercanos son prácticamente idénticas.

Para obtener resultados precisos es posible emplear únicamente un número pequeño de *k-points*, llamados puntos especiales en la zona de Brillouin. Esto es así porque la resolución de la ecuación requerirá de la integración de algunas funciones en la primera zona de Brillouin, estas integrales pueden ser sustituidas por una suma de las funciones evaluadas en dichos puntos especiales. Además esto permite hacer uso de las operaciones de simetría del grupo cristalino del material en estudio. En el caso de los semiconductores y aislantes el número de *k points* necesarios para obtener buenos resultados son pequeños, mientras que para los metales son necesarios un mayor número de puntos.

Volviendo a la base de ondas planas tenemos que dicho conjunto es en principio infinito, sin embargo, es posible truncar la base de tal forma que solo se incluyen las ondas planas cuyas energías cinéticas son menores que una determinada energía de *cutoff* [1]. Dicho valor de *cutoff* es importante ya que se debe elegir de tal manera que la energía total del sistema y las propiedades de interés estén bien convergidas. De este modo, se estará utilizando una base lo suficientemente completa como para describir correctamente al material.

Por otro lado para definir la interacción entre los núcleos y los electrones, se sustituye el potencial de Coulomb creado por el núcleo y los electrones más cercanos a este, por un pseudopotencial (un potencial ab initio efectivo que actúa sobre los electrones de valencia [1]), facilitando así que el número de ondas planas necesario sea menor que incluyendo el potencial real, ya que debido a las oscilaciones de la función de onda para r pequeños serían necesarias infinitas ondas planas en la base.

Ahora bien empleando las ondas planas definidas anteriormente solo queda resolver las ecuaciones de Kohn-Sham de manera auto consistente tal y como se explicó en la sección anterior. Una vez resueltas las ecuaciones, se debe comprobar que la geometría obtenida es la relajada optimizada para la estructura en estudio [1]. Esto es, que la fuerzas en los átomos sean próximas a cero y que el tensor de estrés sea diagonal con los términos diagonales iguales, lo que asegura que no hay presiones uniaxiales que generen fuerzas que hagan al sistema no estar en equilibrio.

Antes de pasar al estudio del Nitruro de Galio a partir de simulaciones de Ab initio es conveniente detenerse en las siguientes dos secciones que permitirán una mejor comprensión de la relación entre los semiconductores y las estructuras de bandas (Sec. 2.4), y por otro lado visualizar las estructuras de las fases consideradas en este estudio, *wurtzite* y *rock-salt*, en la sección 2.5.

2.4 Los semiconductores

Los semiconductores se definen de manera general como materiales cuya resistividad eléctrica se encuentra dentro del rango de 10^{-4} – $10^{11} \Omega m$. Aquellos materiales cuya resistividad se sitúa entre 10^{-8} – $10^{-5} \Omega m$ son considerados metales o semimetales. Y los que tienen una resistividad mayor (10^{16} – $10^{24} \Omega m$) son aislantes [10]. Esta es una clasificación general, por lo tanto, pueden existir excepciones.

La resistividad es la función respuesta de los materiales al interactuar con un campo eléctrico, representando la oposición del material al flujo de la corriente eléctrica (es la inversa de la conductividad). Es una propiedad importante ya que se relaciona con una gran cantidad de propiedades macroscópicas.

La clasificación anterior de los materiales en función de la resistividad está altamente relacionada con la teoría de bandas electrónicas de los sólidos cristalinos. Esta teoría se basa en la existencia de bandas de energía permitidas y bandas prohibidas. Dentro de las zonas permitidas destacan la banda de valencia y la de conducción.

En el caso de los metales dichas bandas no están separadas entre sí, pero en los semiconductores y aislantes existe entre ellas una zona de energía prohibida (*bandgap* o *gap*). Dependiendo del tamaño de dicho *gap* podremos clasificar entre un tipo u otro de material. En este caso los electrones ocuparán los estados de menor energía (menores que la del *gap*) hasta completarlos y llegar al *bandgap*. Cuando las bandas de valencia están llenas, para que se pueda producir una transición a las bandas de conducción, los electrones deben adquirir una energía mayor a la del *gap* ya sea a través de radiación electromagnética o calor. De este modo cuando se excita un electrón a un estado por encima del *gap* y hace una transición a la banda de conducción, se tiene que es libre de conducir electricidad y responder a los campos eléctricos.

Ahora bien, en la sección 2.3 se definieron las funciones de onda plana $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ según Ec.8, las cuales dependen del número de banda y de \mathbf{k} , de modo que, para un valor dado de \mathbf{k} se tiene un conjunto de funciones de onda clasificadas en función del número de banda. Por tanto, se pueden obtener las energías para cada banda $E_n(\mathbf{k})$ Y así obtener el diagrama de la estructura de bandas, en donde es posible distinguir entre las bandas de valencia y de conducción y por tanto determinar la energía del *gap* y así distinguir si el material en estudio cambia en algún momento sus propiedades como semiconductor. En el estudio del GaN a altas presiones se comprobará que al pasar de una estructura a otra (de *wurtzite* a *rock-salt*) se tiene un cambio de un *gap* directo a uno indirecto. Además de tener el primero una energía mayor que el segundo.

A nivel tecnológico la importancia del tamaño del *gap* radica en que dependiendo de este el material podrá tener una u otras aplicaciones. En general los semiconductores de banda ancha, como es el caso del GaN en fase *wurtzite*, tienen aplicaciones en pantallas y láseres, mientras que los *gap* más bajos se emplean en detectores infrarrojos [11], entre otras aplicaciones. En concreto el GaN se puede emplear para crear emisores de luz azul y diodos láser [12].

2.5 Estructuras cristalinas

Será necesario para el desarrollo de la simulación de este material conocer las estructuras de las distintas fases a considerar, en este caso la *wurtzite* y la *rock-salt*.

Estructura Wurtzita

En condiciones normales de presión el Nitruro de Galio tiene como fase estable la *wurtzite*. Dicha estructura se clasifica dentro del grupo espacial 186 (P6₃mc en la notación de Hermann-Mauguin).

Consiste en una red hexagonal que puede considerarse como la unión de dos estructuras hcp (hexagonal close packed), cuyo eje vertical se encuentra desplazado uno con respecto al otro. La celda primitiva de esta estructura está formada por cuatro átomos, dos de galio y otros dos de nitrógeno, cuyas posiciones wyckoff son:

- Galio 2 (b) $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$
- Nitrógeno 2(b) $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u)$

y cuyos vectores primitivos se pueden describir como:

$$\vec{a}_1 = (a, 0, 0), \quad \vec{a}_2 = (-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0), \quad \vec{a}_3 = (0, 0, c) \quad (9)$$

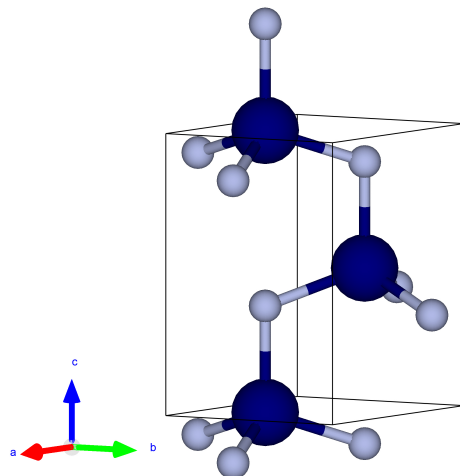


Figura 1: Celda primitiva de la fase *wurtzite* representada con VESTA a partir de los datos de ICSD

En el caso de la figura 1 se tiene que los parámetros a y c que describen los vectores de la base son $a = 3.190 \text{ \AA}$ y $c = 5.189 \text{ \AA}$ y el parámetro interno u es de 0.377 (es un valor adimensional). Esto es para el caso de un volumen de 45.73 \AA^3 , destacando que son datos obtenidos experimentalmente a presión ambiente. En la próxima sección se estudiará cómo varían dichos parámetros al aumentar la presión total. Observando la figura 2 se espera que al aumentar la presión se produzca una compresión (disminuyan los parámetros a y c) que será mayor en la dirección vertical ya que existen menos enlaces en dicha dirección.

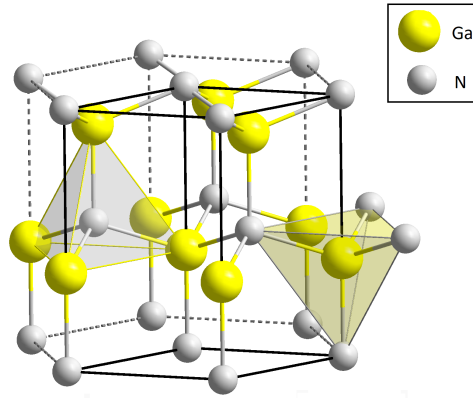


Figura 2: Celda convencional de la fase *wurtzite* del Nitruro de Galio [13]

Cabe destacar que la fase *zinc blende* [14] tiene una estructura similar a la *wurtzite*, la diferencia radica en como están apilados los planos cristalinos en cada fase. Por este parecido, como se ha mencionado anteriormente, es de esperar que ambas fases tengan energías muy próximas.

Estructura Rock-Salt

Se trata de una estructura cúbica centrada en las caras, (grupo espacial Fm-3m), cuyas posiciones Wyckoff son $4(b)(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Al igual que en el caso anterior se pueden obtener los datos de la estructura de la base de datos de ICSD [15] y representar con el programa VESTA [16]:

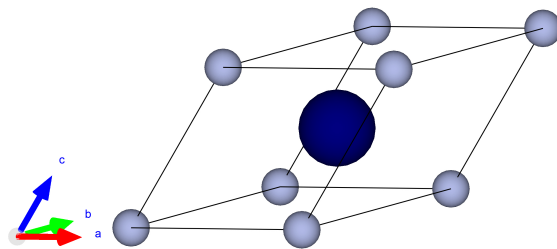


Figura 3: Celda primitiva de la fase *rock-salt* del GaN representada con VESTA a partir de los datos de ICSD.

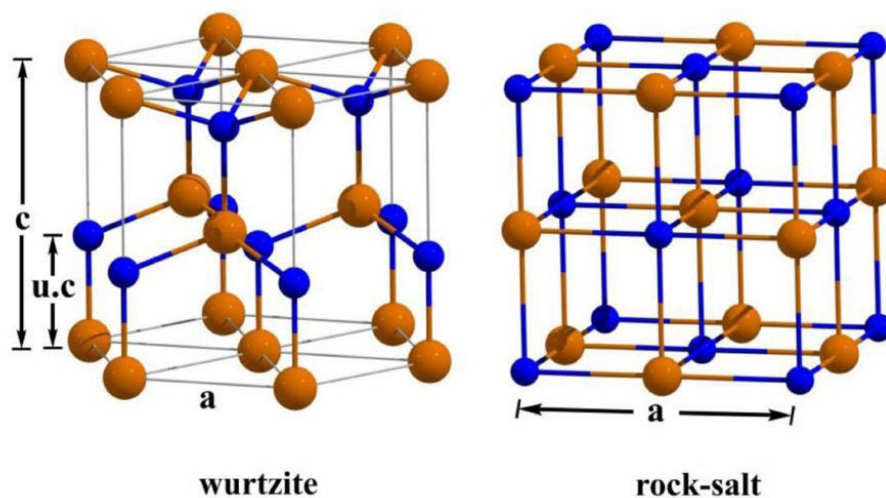


Figura 4: Estructuras *wurtzite* y *rock-salt*, en azul los átomos de nitrógeno y en marrón los de galio [17].

Finalmente cabe destacar que la coordinación de los átomos es 4 en la fase *wurtzite*, y 6 en la fase *rock-salt*. Por ello se tiene que al comprimir mediante la presión

hidrostática los enlaces se acortan y aumenta el número de primeros vecinos.

3 Simulaciones de Ab Initio

Abstract

The Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) was used to perform the calculations of the total energy of the system considering the wurtzite and rock-salt structures for the GaN. All the work was done using GGA functionals to define the exchange-correlation functional (PBE and PBEsol). In the tables 2 and 3 there are collected the results of the equilibrium constants for both phases, and in the tables 4 and 5 the values of the transition pressure and the gap energies, respectively. All the results are compared with the experimental and theoretical results of other studies.

Para realizar el estudio de Ab Initio del nitruro de galio se emplea un programa de simulación que permite realizar los cálculos descritos anteriormente. En este trabajo nos centraremos en la simulación a partir de VASP (Vienna ab initio simulation package). Este programa da una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger (1) empleando la teoría del funcional densidad (DFT) y resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham como se ha mencionado en la sección 2.2. También permite emplear otros métodos, como por ejemplo, el uso de la aproximación de Hartree-Fock y la resolución de las ecuaciones de Roothaan. [18]

Se ha especificado anteriormente que se trata de un estudio Ab Initio por lo que se debe partir de las estructuras cristalinas a estudiar. Estas son la *wurtzite* y la *rock-salt*. Ambas se obtienen de los estudios de difracción de rayos X u otras técnicas recopilados en ICSD, que ofrecen información sobre la base de átomos que lo forman, los vectores de red y las posiciones de los elementos en la red del cristal. Esta información se guarda en un archivo llamado POSCAR que es fundamental para la realización de la simulación. A su vez es también indispensable disponer de los ficheros INCAR, POTCAR y KPOINTS.

El INCAR contiene los parámetros que indican los pasos a seguir en la simulación, como por ejemplo, el tipo de funcional de canje y correlación que se desea emplear (GGA), el número máximo de ionic steps, el tamaño de la base de ondas planas (energía de *cutoff*), el tipo de relajación estructural, etc. Para establecer el *cutoff* será necesario realizar un estudio de convergencia (ver Sec. 3.1).

En el estudio del GaN se le pedirá al programa que realice como máximo 100 iteraciones para relajar la estructura, además dicho proceso será a volumen constante a partir del método de gradientes conjugados. Se considerará que se ha alcanzado la convergencia cuando el cambio de la energía total (libre) y el cambio de energía de estructura de banda entre dos pasos sean ambos más pequeños que 10^{-6} eV [19], y que además las fuerzas sobre los átomos sean menores que 0.006 eV/Å (menos que una millonésima de dyna).

Por otro lado en lugar de emplear la aproximación de densidad local (LDA) se emplearán funcionales de la energía de canje y correlación obtenidos a partir de GGA (*generalized gradient approximations*). En concreto se utilizarán los funcionales PBE¹, PBEsol² y AM05³.

¹Perdew-Burke-Ernzerhof [20]

²PBE para sólidos [21]

³Armiento-Mattson[22]

En el POTCAR están descritos los pseudopotenciales de cada átomo del cristal, en el mismo orden establecido en el resto de los archivos. La base de datos de VASP dispone de los pseudopotenciales PAW que serán los empleados en este trabajo [23][24].

Finalmente, el fichero KPOINTS especifica los *k-points* utilizados para muestrear la zona de Brillouin, que pueden ser dados en distintos formatos. En este estudio se empleará el modo automático, a través del cual el programa analiza la simetría de la red con un parámetro R_k y crea un *grid*, para generar los puntos especiales con los que integrará.

3.1 Convergencia

Para llevar a cabo el estudio de la convergencia se procede en primer lugar a realizar un primer cálculo de la energía para conocer el volumen y la presión de la estructura obtenida experimentalmente así como para relajar dicha estructura, posteriormente se calculan algunos valores de energía entorno al volumen de equilibrio teórico $\sim 45 \text{ \AA}^3$ [1]. Todo ello con un *cutoff* de 600 eV ya que en el POTCAR, aparece un parámetro (ENMAX) que da una idea del valor que se puede emplear para el *cutoff*. El mayor de los valores de ENMAX se corresponde con el pseudopotencial del nitrógeno con un valor de 400 eV. VASP recomienda emplear valores mayores que el 30% para realizar simulaciones precisas, por ello se ha decidido tomar un valor de 600 eV. En cualquier caso se comprobará que para dicho valor se obtiene la convergencia deseada.

Convergencia del *cutoff* de energía

De entre las energías calculadas se escogen las correspondientes a $V = 46 \text{ \AA}^3$ y $V = 47 \text{ \AA}^3$ ya que se estudiará la variación de energía entre dichos volúmenes frente al *cutoff* de energía. Para ello solo es necesario modificar el fichero INCAR el parámetro correspondiente al *cutoff*. Y calcular la diferencia de energía ($\Delta E = E_{46} - E_{47}$) para valores entre 200 y 600 eV. Se emplea la diferencia de energías ya que es esta la que tiene significado físico.

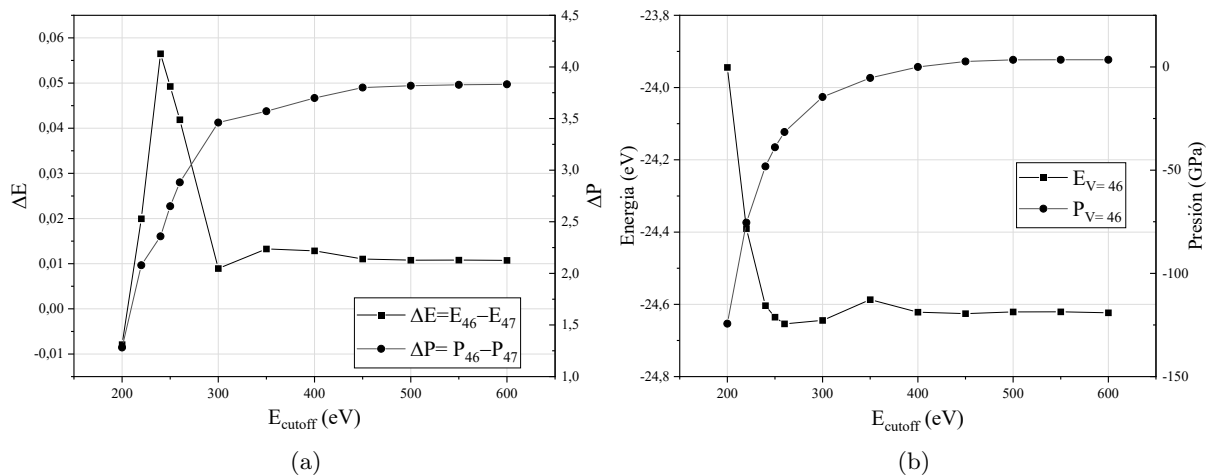


Figura 5: Convergencia del tamaño de la base de ondas planas. En la izquierda; variaciones de la energía y la presión entre los volúmenes $V = 46 \text{ \AA}^3$ y $V = 47 \text{ \AA}^3$ frente a E_{cutoff} . A la derecha; variación de la energía y la presión a medida que aumenta E_{cutoff} , para $V = 46 \text{ \AA}^3$.

Observando la figura 5b se tiene que la energía converge a partir de $E_{cutoff} = 400eV$, pero la diferencia de energías presenta una mejor convergencia a partir de $E_{cutoff} = 450eV$. Por otro lado, para las presiones se tiene que es más conveniente utilizar un *cutoff* mayor que $500eV$. Ésto se debe a que la presión es una derivada de la energía, por tanto, es mas sensible al tamaño y completitud de la base empleada. Para asegurar que los resultados son buenos se empleará en el resto de cálculos $E_{cutoff} = 600eV$.

Convergencia del número de *k-points*

Una vez establecido el tamaño de la base de ondas planas $E_{cutoff} = 600eV$, se procede a comprobar la convergencia del número de *k-points*. Para ello se estudia cómo varía la energía (para el caso $V = 46\text{\AA}^3$) en función de la longitud del *grid* de *k-points* (R_k).

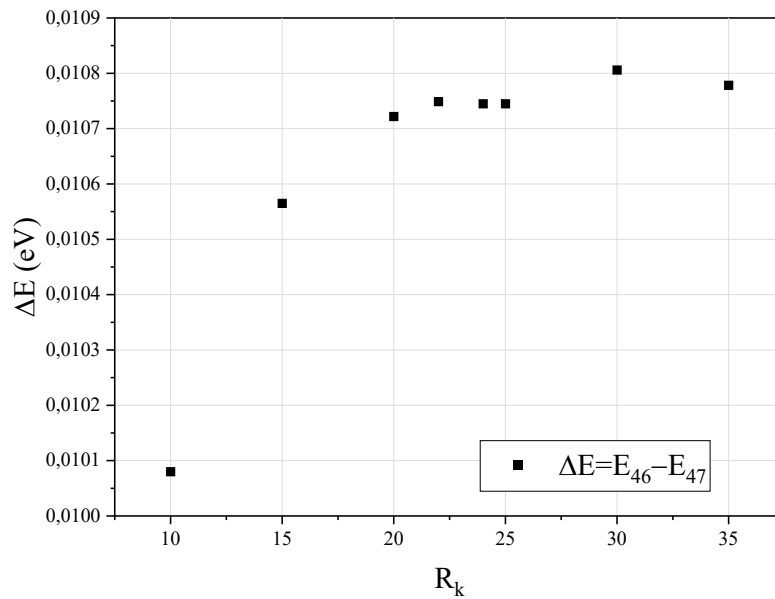


Figura 6: Convergencia de la diferencia de energías, $\Delta E = E_{46} - E_{47}$, según aumenta el número de valores del *grid*.

Se observa en la Figura 6 que la energía converge para un *grid* formado a partir de un R_k mayor que 20.

3.2 Parámetros de estructura

Una vez obtenidos el *cutoff* y R_k se procede a realizar un estudio de los parámetros estructurales, con especial interés en los valores correspondientes a presión cero (en el equilibrio), pero primero se estudiará cómo evolucionan los parámetros a y c de la estructura de wurtzita al ser sometidos a un aumento de la presión. Para ello se calcula la energía para distintos volúmenes, esto es, para distintas presiones. Se debe tener en cuenta que el parámetro que modificamos es el volumen ya que podemos variarlo en el fichero que contiene la estructura (POSCAR). El programa VASP devuelve las estructuras relajadas donde podemos obtener los valores de a y c correspondientes, así como el valor del parámetro libre u .

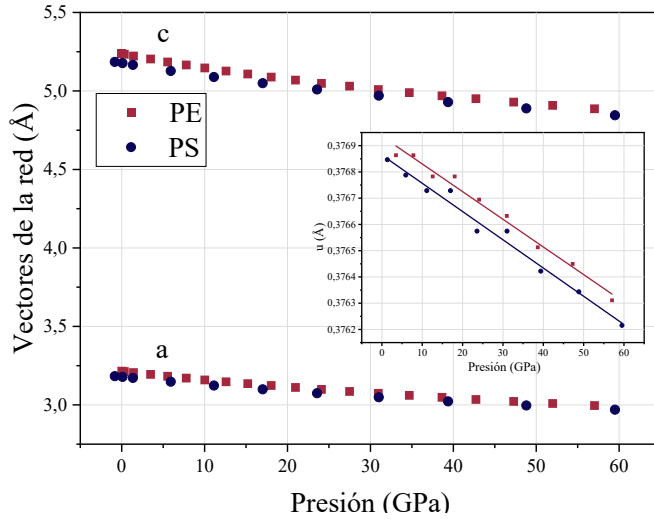
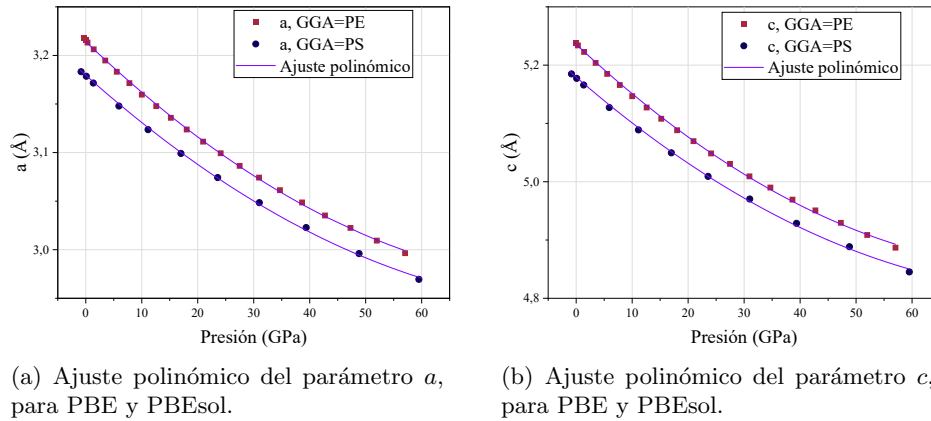


Figura 7: Dependencia con la presión de los vectores de red para distintos funcionales de canje y correlación, en la fase *wurtzite*.

En la Figura 7 se muestra cómo varían los parámetros a y c para los funcionales PBE (PE) y PBEsol (PS). Como se había mencionado anteriormente se observa que la compresión de la red es mayor en la dirección vertical (vector de red c). Lo cual es posible comprobar calculando las compresibilidades lineales axiales [25] a partir de las ecuaciones 10.

$$K_a = -\frac{1}{a} \frac{da}{dp}, \quad K_c = -\frac{1}{c} \frac{dc}{dp} \quad (10)$$

Dichos valores se obtienen del término lineal del ajuste polinómico (Figura 8) y quedan recogidos en la Tabla 1 junto con la compresibilidad lineal axial correspondiente de la estructura *rock-salt*. Por otro lado el término independiente del ajuste representa las constantes de red en el equilibrio ($p = 0$), es decir a_0 y c_0 , que quedan recogidos en la Tabla 2.



(a) Ajuste polinómico del parámetro a , para PBE y PBEsol.

(b) Ajuste polinómico del parámetro c , para PBE y PBEsol.

Figura 8: Vectores de red, fase *wurtzite*.

Como se observa en la Tabla 1 la compresibilidad es mayor en la dirección vertical en el caso de la *wurtzite*. Para la fase *rock-salt*, como todos los vectores de la base son iguales, la compresión será la misma, siendo ésta además muy próxima a la que sufre la *wurtzite* en la dirección horizontal (a). Finalmente se observa como los valores son mayores para los cálculos realizados empleando PE como funcional de canje y correlación.

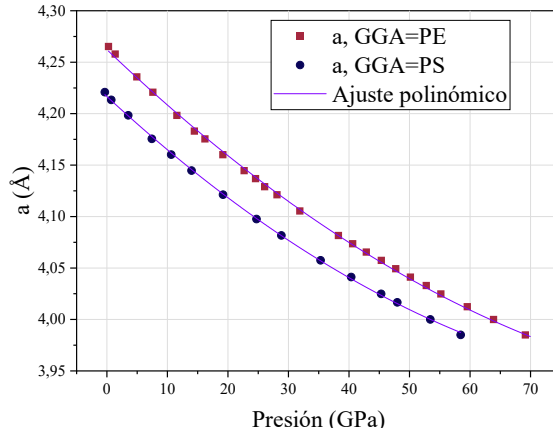


Figura 9: Dependencia con la presión del parámetro a , en la fase *rock-salt*

	<i>Wurtzite</i>		<i>Rock-salt</i>
GGA	K_a	K_c	K_a
PE	5.52×10^{-3}	9×10^{-3}	5.62×10^{-3}
PS	5.15×10^{-3}	8.33×10^{-3}	5.43×10^{-3}

Tabla 1: Compresibilidades lineales axiales para cada eje en la fase *wurtzite* y la *rock-salt*, todas ellas en GPa^{-1} .

3.3 Ecuación de estado, E(V)

Los valores de la energía calculados pueden ser ajustados a una ecuación de estado (EOS, *equation of state*). En este caso se ajustarán a la EOS de tercer orden de Birch-Murnaghan [26] empleando el programa eos_mod. Se trata de una ecuación de estado isoterma que relaciona el volumen y la presión ejercida sobre un cuerpo [27]:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (11)$$

A partir de esta ecuación se obtiene la ecuación de estado energética:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}. \quad (12)$$

La motivación de realizar este ajuste es que a partir del mínimo de la energía se obtienen las constantes de equilibrio, E_0 , V_0 , B_0 y B'_0 , donde las dos últimas son el módulo de compresibilidad y su derivada con respecto a la presión:

$$B_0 = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad , \quad B'_0 = \frac{dB_0}{dP} \quad (13)$$

Para realizar el ajuste se emplea el programa eos_mod, al cual se le debe proporcionar un fichero con los cálculos de las energías realizados con VASP así como la

ecuación de estado que se desea emplear. En la Tabla 2 y en la Figura 10, se muestran los resultados obtenidos para la estructura *wurtzite* empleando distintos funcionales GGA.

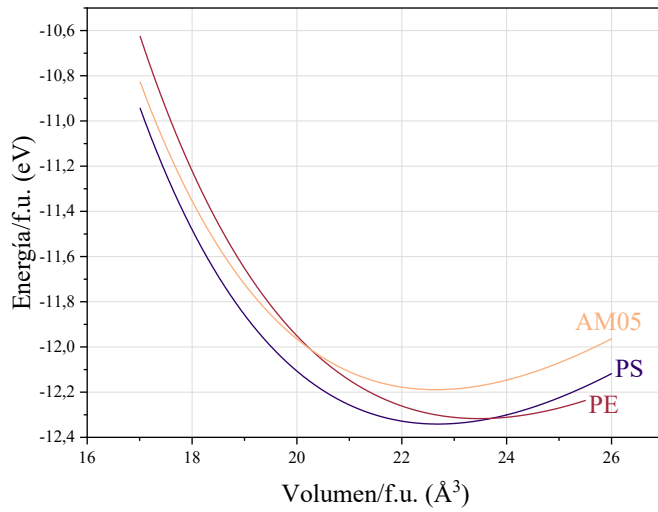


Figura 10: Ajuste a la ecuación de estado B-M para la estructura *wurtzite* empleando distintos funcionales de canje y correlación.

Tabla 2: Parámetros de equilibrio de la fase *wurtzite* a_0 , c_0 (Å) y u , volumen V_0 (Å³), módulo de bulk (GPa), derivada del módulo de bulk B'_0 .

<i>Wurtzite</i>	V_0	B_0	B'_0	a_0	c_0	u	Método	Ref.
Teórico	46.957	170.876	4.377	3.214	5.236	0.376	PE (GGA)	
	45.372	188.350	4.376	3.179	5.179	0.376	PS (GGA)	
	45.289	186.142	4.394	3.178	5.173	0.376	AM05 (GGA)	
Experimental	—	—	—	3.191 ^a , 3.189 ^b	5.189 ^a , 5.185 ^b	—	—	[28]
	—	188	3.2	3.19	5.187	—	—	[29]
	—	245 ^c	—	3.19	5.189	0.377	—	[4]
Teórico (Ref)	45.372	189.7	4.25	3.1789	5.1798	0.3765	PS (GGA)	[1]
	—	196	4.3	3.180	5.189	0.376	LDA	[30]
	—	172 ^d	5.11 ^d	3.245 ^d , 3.193 ^e	5.296 ^d , 5.218 ^e	0.376	PPPW (3d)	[31]

^a $T = 500^\circ\text{C}$ y $P = 120 \text{ MPa}$, muestra en forma de film.

^b $T = 500^\circ\text{C}$ y $P = 135 \text{ MPa}$ muestra de polvo.

^c Obtenido fijando $B'_0 = 4$.

^d Empleando GGA.

^e Empleando LDA.

Para el valor del mínimo de la energía y para B'_0 se tiene que son un $\sim 3\%$ menores que los obtenidos por A. Muñoz y P. Rodríguez [1] empleando el mismo funcional de canje y correlación (PBEsol). Para las constantes de estructura a_0 , c_0 y u se obtienen los mismos valores (usando PS).

Para los valores del parámetro a_0 , se tiene que la mayoría de ellos están en torno a 3.19 y 3.17 Å, y para c_0 se tiene que están alrededor de 5.19Å experimentalmente y 5.18Å teóricamente, con excepción de los calculados empleando PE en este trabajo y los obtenidos por C. Stampfl y C.G. Van de Walle [31] que difieren en un $\sim 2\%$.

Realizando el mismo procedimiento para la estructura Rock-Salt se obtienen los resultados de la Tabla 3. En este caso no se ha empleado el funcional AM05, ya que con

él se obtiene una sobre estimación de la energía en comparación a los otros funcionales (PBE y PBEsol).

<i>Rock-Salt</i>	V_0	B_0	B'_0	a_0	Método	Ref.
Teórico	19.47712	209.14046	4.50135	4.26225	PE (GGA)	Este trabajo
	18.80501	231.76583	4.47340	4.21669	PS (GGA)	Este trabajo
Experimental	–	248	5.5	–	–	[29]
Teórico bibliografía	–	258	4.71	4.19	GGA	[32]
	–	240	4.5	4.225	LDA	[30]
	–	244	–	4.22	LDA	[6]

Tabla 3: Parámetros del equilibrio de la fase *rock-salt*, $a_0(\text{\AA})$, volumen de equilibrio V_0 (\AA^3), módulo de bulk (GPa) y derivada del módulo de bulk B'_0 .

En este caso se observa cómo el módulo de Bulk presenta una gran variación dependiendo del método que se emplee, teniendo una diferencia de 49 GPa^{-1} entre el valor más grande y el más pequeño. Lo mismo sucede con su derivada. Por otro lado para los valores de a_0 se obtienen errores relativos menores que el 1%.

3.4 Presión de transición

Para poder conocer la transición de fase que tiene lugar debido al aumento de la presión se deben comparar las curvas de energía obtenidas para cada estructura (11).

Los procesos de transición de fase están gobernados por la energía libre de Gibbs, en donde se debe cumplir que esta sea igual para ambas fases.

$$G = E + pV - TS \quad (14)$$

Ahora bien, al resolver la ecuación de Schrödinger ésta no tiene dependencia con la temperatura, por lo que se considera $T=0$, teniendo de este modo que la función de Gibbs se reduce a la entalpía:

$$H = E + pV \quad (15)$$

Y se debe cumplir que en la presión de transición ambas entalpías sean iguales:

$$E_{t,w} + p_t V_{t,w} = E_{t,r} + p_t V_{t,r} \rightarrow p_t = \frac{E_{t,w} - E_{t,r}}{V_{t,r} - V_{t,w}} \quad (16)$$

Esto implica que la presión de transición se corresponde con la tangente común que pasa por los puntos $V_{t,w}$ y $V_{t,r}$. Para obtenerla es posible calcular la pendiente de la recta de forma manual, es decir, trazando la línea tangente a ambas curvas y por el triángulo formado con los ejes obtener la tangente (Fig.11). Siguiendo este procedimiento

se tiene $P_{t,PE} = 45 \text{ GPa}$ y $P_{t,PS} = 42 \text{ GPa}$, pero esto es solo un método aproximado para tener una primera idea de cuál es la presión de transición.

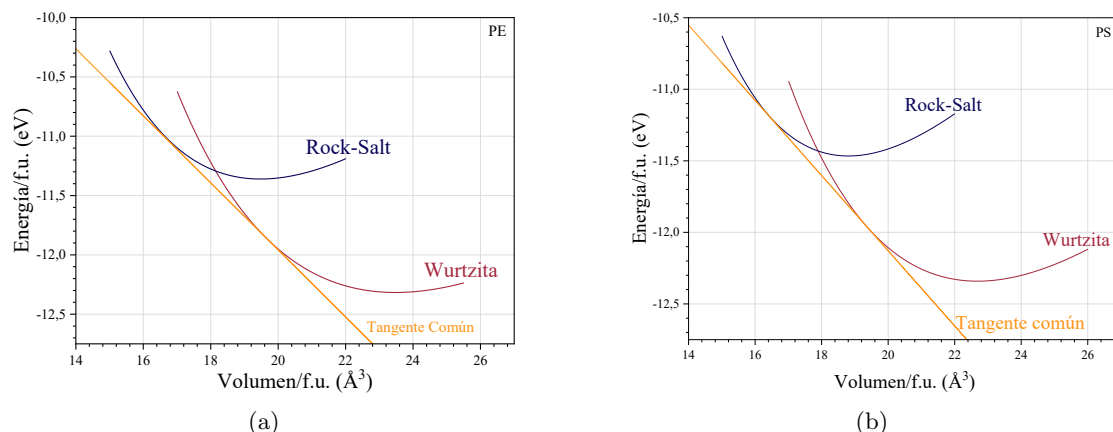


Figura 11: Tangente común de las fases *wurtzite* y *rock-salt*, empleando PBE y PBEsol.

Ahora bien, el programa `eos_mod` también calcula la entalpía correspondiente a cada presión, por lo que es posible obtener las curvas correspondientes a la variación de la entalpía frente a la presión. Si se representan las curvas para ambas estructuras se tiene que cuando éstas se cortan, la presión correspondiente a dicho punto será la de transición.

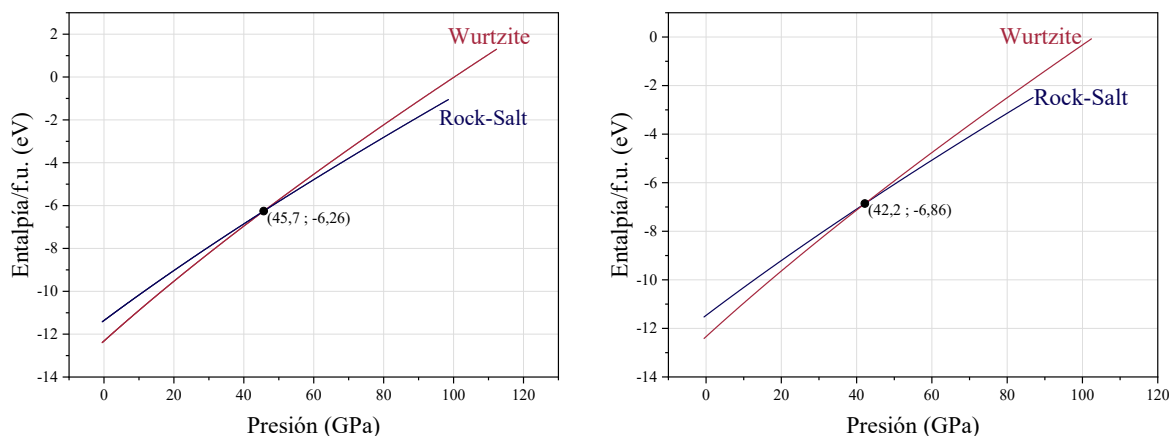


Figura 12: Entalpía por fórmula unidad frente a la presión. En la izquierda, se ha empleado PE como funcional de canje y correlación. En el caso de la derecha se ha utilizado PS.

Por otro lado es importante tener en cuenta que para temperatura cero ($T = 0$), la fase más estable será aquella con menor entalpía por lo que se debe comprobar que la entalpía de la segunda fase es menor que la de la primera una vez sobrepasada la presión de transición. Observando la figura 12, se tiene que efectivamente la fase *rock-salt* posee menor entalpía cuando se sobrepasa la presión de transición, y por tanto será la fase más estable de entre las dos estructuras consideradas. Se tiene que al aumentar la presión se produce un aumento de la coordinación que pasa de ser 4 en la fase *wurtzite* a ser 6 en la fase *rock-salt*.

En la tabla 4 se recogen las presiones de transición de la fase *wurtzite* a la *rock-salt*.

Tabla 4: Presión de transición en GPa

	p_t	Método	Ref.
Teórico	45.7	PE (GGA)	Este trabajo
	42.2	PS (GGA)	Este trabajo
Experimental	48	—	[4]
	37 ^a	—	[29]
Teórico (Ref.)	42.3, 38.1	LDA, GGA	[33]
	45.8	PWPP; GGA	[34]
	42.9	LDA	[30]
	42	PS (GGA)	[1]

^a Comienzo de la transición.

3.5 Estructura de bandas

Para obtener la estructura de bandas de energía se realiza primero un cálculo estático en las presiones a las que se desea obtener la estructura de bandas y posteriormente se lleva a cabo un segundo cálculo, esta vez a lo largo de los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin. Éstos pueden obtenerse a partir del POSCAR en la web *SeeK-path* [35] y los resultados obtenidos se representan empleando el programa *p4v*. En las Figuras 13 y 14 se muestran las estructuras de bandas de la fase *wurtzite* para la presión de equilibrio ($P \approx 0$ GPa, también puede considerarse como la presión ambiente) y entorno a la presión de transición ($P \approx 45$ GPa)⁴.

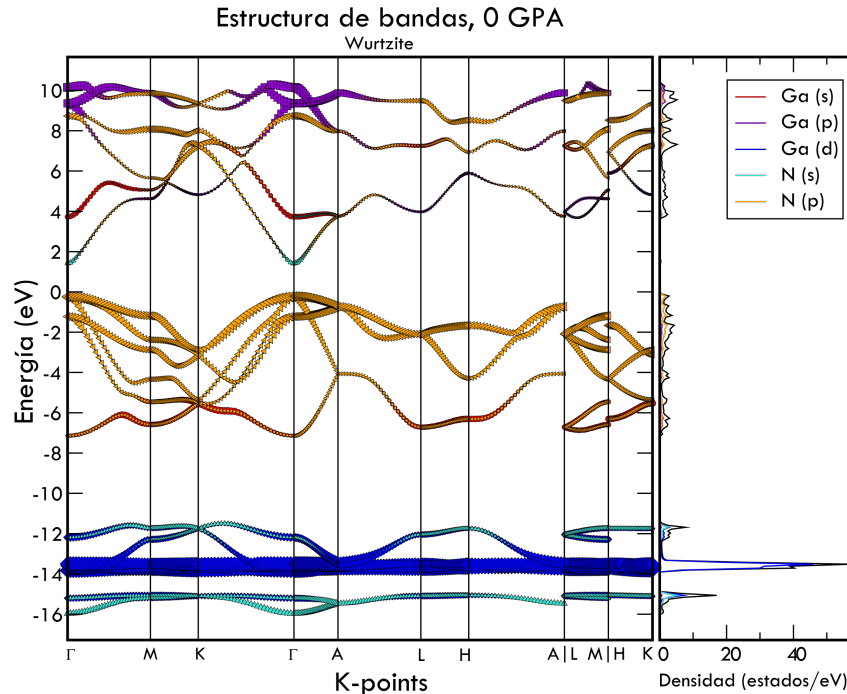


Figura 13: Estructura de bandas y densidad de estados para la fase *wurtzite* a presión ~ 0 GPa

⁴Para realizar los cálculos se ha utilizado GGA=PE

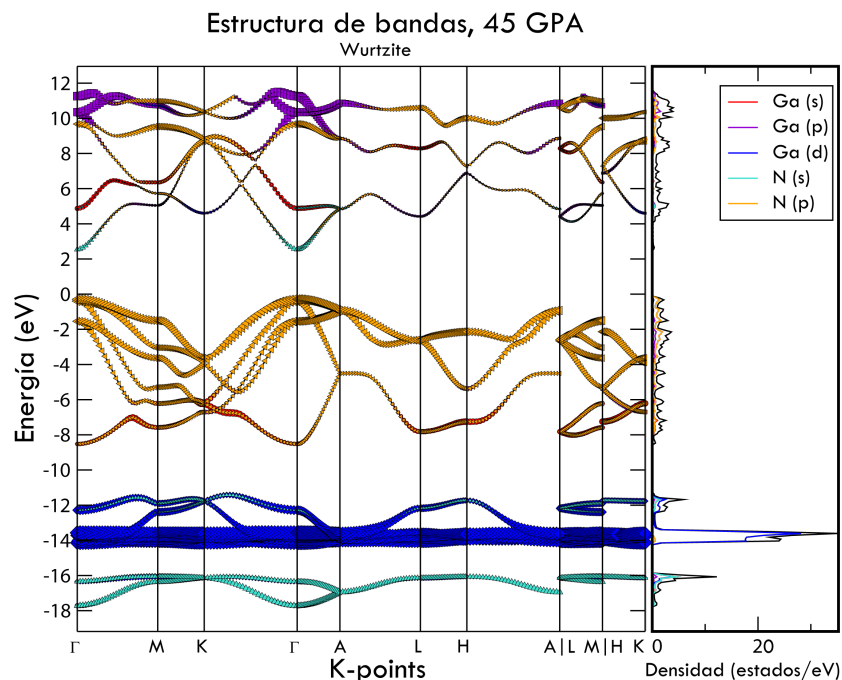


Figura 14: Estructura de bandas y densidad de estados para la fase *wurtzite* a presión $\sim 45 \text{ GPa}$

Se puede observar en las Figuras 13 y 14 que se tiene un *gap* de energía directo ($\Gamma-\Gamma$) para ambas presiones cuyos valores son de $E_{g,P=0} = 1.63 \text{ eV}$ y $E_{g,P=45} = 2.83 \text{ eV}$ ⁵. Se tratan además de *gaps* directos en los que la banda de valencia está dominada principalmente por los electrones del Nitrógeno de los niveles *p*, mientras que la banda de conducción lo está por los *s* del mismo elemento (en la zona del gap).

Por otro lado para la fase *rock-salt* se tiene que a $P = 42 \text{ GPa}$ (entorno a la presión de transición) el gap es indirecto con $E_g = 1.21 \text{ eV}$.

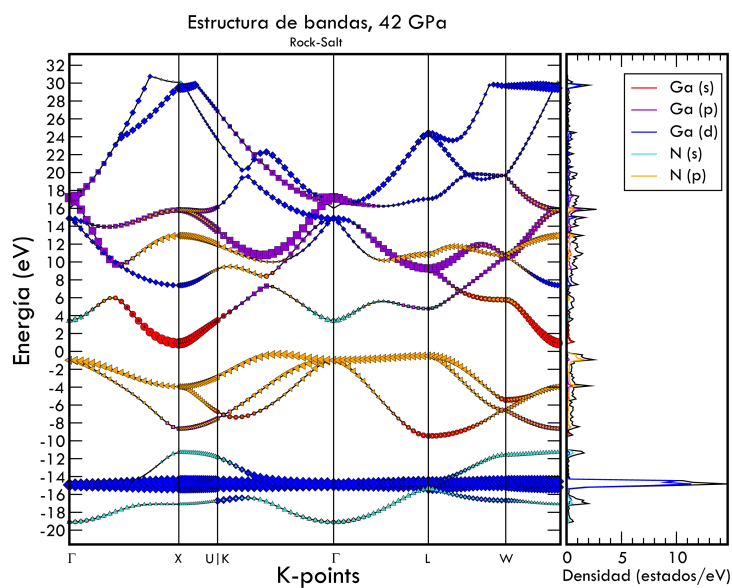


Figura 15: Estructura de bandas y densidad de estados para la fase *rock-salt* entorno a la presión de transición.

En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos en este trabajo así como los valores experimentales y teóricos de la bibliografía.

⁵En la tabla 5 se comparan con los valores de las referencias

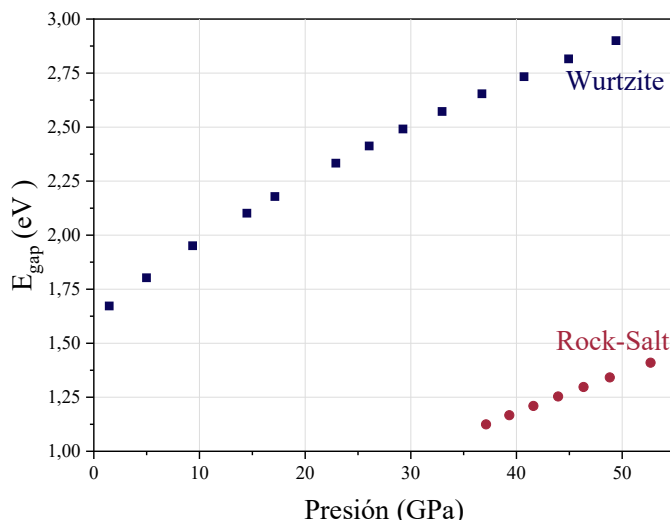
Tabla 5: Energías del gap para las fases *wurtzite* y *rock-salt*, E_g en eV.

	<i>Wurtzite</i>		<i>Rock-Salt</i>	Referencia
	$E_g(p=0)$	$E_g(p_t)$	E_g	
Teórico	1.63	2.83	1.21	Este trabajo
Experimental	3.474	—	—	[36]
	3.39	—	—	[37]
Teórico (ref.)	2.1	—	—	[34]
	1.76, 1.45 ^a	—	—	[31]
	1.886	2.23	1.036, 2.089 ^b	[38]
	1.7, 3.5 ^c	—	—	[39]
	2.08	—	1.7 ^d	[33]

^a Primer valor empleando LDA y el segundo GGA.^b A $p = 0\text{GPa}$ y $p = 45.15\text{GPa}$ respectivamente.^c Aplicando la aproximación GW.^d Valor esperado.

Se puede observar en la Tabla 5 cómo los resultados teóricos varían bastante en función del método empleado. Los valores obtenidos en este trabajos se encuentran entre un 4% y 50% de parecido con respecto a los valores teóricos mientras que representan un $\sim 50\%$ de los valores experimentales. Esto se debe al uso de los GGA, ya que estos subestiman las energías del *gap* como se había mencionado en la sección 2.2. Existen otras aproximaciones que tratan mejor este problema como es el uso de funcionales híbridos [40] o la aproximación GW [41] que permite tratar de forma más correcta las cuasipartículas del sistema pudiendo así describir mejor los estados excitados. Observando la tabla 5 se tiene que el valor teórico que más se aproxima al valor experimental es aquel obtenido con la aproximación GW.

Es posible hacer un estudio de las variaciones con la presión del *gap* de energía (Fig. 16), donde se observa que tanto para la fase *wurtzite* como para la *rock-salt* el *gap* aumenta con la presión y se mantienen ambos siendo directo e indirecto respectivamente.

Figura 16: Aumento de la energía del *gap* con la presión para ambas fases.

Realizando un ajuste polinómico para ambas curvas se obtiene el coeficiente de presión del *gap* a partir de término lineal, siendo de 35 meV/GPa para la fase *wurtzite*

y de 24.6 meV/GPa para la *rock-salt* . Ambos coeficiente son positivos ya que, como se ha mencionado, el *gap* aumenta con la presión. Además, se tiene que la fase *wurtzite* presenta un mayor aumento con la presión. Los resultados obtenidos para las dos fases están en buen acuerdo con los resultados reportados que indican en torno a 40 meV/GPa [42] para la *wurtzite* y 26 meV/GPa [43] para la *rock-salt* .

4 Conclusiones

Los métodos de Ab initio permiten hacer estudios de las propiedades de los cristales de forma más rápida y menos costosa que experimentalmente, lo que posibilita la realización de estudios previos para estimar qué es lo que se espera encontrar cuando se realicen los estudios de forma experimental. En cualquier caso, cabe destacar que hay muchos factores a tener en cuenta, y como se ha podido observar en este trabajo en ocasiones los parámetros experimentales y teóricos presentan una diferencia de más del 50% (el caso del gap de energía) mientras que con otros parámetros apenas hay diferencias. Por tanto, se debe aprender a evaluar cuáles son las posibles fuentes de dichas diferencias y tratar de tenerlas en cuenta en los cálculos para ir obteniendo así resultados mejores.

Por otro lado este trabajo me ha permitido ver lo amplia que es la rama de las simulaciones ab initio y aprender sobre las conexiones entre la parte teórica-cuántica y la parte experimental de la física de los materiales.

References

- [1] J. Recio, J. Menéndez, and A. de la Roza, *An Introduction To High-Pressure Science and Technology*, ch. 3. CRC Press, 2016.
- [2] P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*. Springer Berlin, Heidelberg, 1996.
- [3] I. Gorczyca and N. Christensen, “Band structure and high-pressure phase transition in gan, aln, inn and bn,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 185, no. 1, p. 410, 1993.
- [4] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory, and A. Polian, “Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 83, Jan 1992.
- [5] T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, and T. D. Moustakas, “Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium nitride thin films on (001) silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, p. 944, 1991.
- [6] A. Muñoz and K. Kunc, “High-pressure phase of gallium nitride,” *Phys. Rev. B*, vol. 44 p. 10372, Nov 1991.
- [7] A. R. Oganov, A. G. Kvashnin, and G. Saleh, “Chapter 1: Computational materials discovery: Dream or reality?,” in *Computational Materials Discovery*, pp. 1–14, The Royal Society of Chemistry, 2019.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136 p. B864, Nov 1964.

- [9] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, Nov 1965.
- [10] S. Yip and W. Andreoni, *Handbook of Materials Modeling*. Handbook of Materials Modeling, Springer Netherlands, 2007.
- [11] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, p. 1045, Oct 1992.
- [12] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*. Springer Berlin, Heidelberg, 1997.
- [13] W. Commons, “File:gan wurtzite polyhedra.png — wikimedia commons, the free media repository,” 2020. [Online; accessed 29-June-2022].
- [14] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [15] I. Bergerhoff, G. Brown, “Crystallographic databases,” *Chester, International Union of Crystallography*, 1987.
- [16] K. Momma and F. Izumi, “Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, p. 1272, 2011.
- [17] T. Wonglakhon and D. Zahn, “Interaction potentials for modelling gan precipitation and solid state polymorphism,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 32, p. A1133, Feb 2020.
- [18] V. contributors, “Vaspwiki, theory,” 8 April 2022.
- [19] V. contributors, “Vaspwiki, ediff,” 8 April 2022.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, Oct 1996.
- [21] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008.
- [22] R. Armiento and A. E. Mattsson, “Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 085108, Aug 2005.
- [23] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.
- [24] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, Dec 1994.
- [25] A. Muñoz and P. Rodríguez-Hernández, “High-pressure elastic, vibrational and structural study of monazite-type gdpo₄ from ab initio simulations,” *Crystals*, vol. 8, no. 5, 2018.
- [26] F. Birch, “Finite elastic strain of cubic crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 71, p. 809, Jun 1947.
- [27] W. contributors, “Birch–murnaghan equation of state — Wikipedia, the free encyclopedia,” 2021. [Online; accessed 28-June-2022].

- [28] A. Yoshikawa, E. Ohshima, T. Fukuda, H. Tsuji, and K. Oshima, “Crystal growth of gan by ammonothermal method,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 260, no. 1, p. 67, 2004.
- [29] H. Xia, Q. Xia, and A. L. Ruoff, “High-pressure structure of gallium nitride: Wurtzite-to-rocksalt phase transition,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 12925, May 1993.
- [30] 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, p. 16612, Dec 2000.
- [31] 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, p. 5521, Feb 1999.
- [32] S. Duman, S. Bağcı, H. Tütüncü, G. Uğur, and G. Srivastava, “Theoretical study of the structural, electronic and dynamical properties of rocksalt scn and gan,” *Diamond and Related Materials*, vol. 15, no. 4, p. 1175, 2006. Diamond 2005.
- [33] M. Abu-Jafar, A. 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, no. 7, p. 389, 2000.
- [34] G. Gao, K. Yao, Z. Liu, Y. Li, Y. Li, and Q. Liu, “Ab initio pseudopotential studies of the pressure dependences of structural, electronic and optical properties for gan,” *Solid State Communications*, vol. 138, no. 10, p. 494, 2006.
- [35] Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka, “Band structure diagram paths based on crystallography,” *Computational Materials Science*, vol. 128, p. 140, 2017.
- [36] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems, “Absorption, reflectance, and luminescence of gan epitaxial layers,” *Phys. Rev. B*, vol. 4, p. 1211, Aug 1971.
- [37] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, “The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line gan,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, p. 327, 1969.
- [38] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini, and M. Driz, “First principles study of the relative stability and the electronic properties of gan,” *Computational Materials Science*, vol. 47, no. 2, p. 432, 2009.
- [39] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, “Structural and electronic properties of group-iii nitrides,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 12836, May 1997.
- [40] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, “Screened hybrid density functionals applied to solids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 15, p. 154709, 2006.
- [41] L. Hedin, “New method for calculating the one-particle green’s function with application to the electron-gas problem,” *Phys. Rev.*, vol. 139, p. A796, Aug 1965.
- [42] N. E. Christensen and I. Gorczyca, “Optical and structural properties of iii-v nitrides under pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 4397–4415, Aug 1994.
- [43] Z. Chen, M. Lv, L. Li, Q. Wang, X. Zhang, and R. Liu, “Theoretical investigations on electronic and optical properties of rock-salt gallium nitride,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 2433–2436, 2006.