

INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE LAS ESTRUCTURAS RUDDLESDEN-POPPER DE LOS
OXINITRUROS $Sr_2(Ta, Nb)O_{4-x}N_x$ ($x = 0.5$ Y 1.0) A TRAVÉS DE LA TEORÍA FUNCIONAL
DE LA DENSIDAD

JUAN ALEJANDRO PINTO CASTRO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE FÍSICA
FÍSICA COMPUTACIONAL EN MATERIA CONDENSADA
BUCARAMANGA

2021

INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE LAS ESTRUCTURAS RUDDLESDEN-POPPER DE LOS
OXINITRUROS $Sr_2(Ta, Nb)O_{4-x}N_x$ ($x = 0.5$ Y 1.0) A TRAVÉS DE LA TEORÍA FUNCIONAL
DE LA DENSIDAD

JUAN ALEJANDRO PINTO CASTRO

Trabajo de Grado para optar al título de
Físico

Director

Andrés Camilo García Castro

Doctorado en Física

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

ESCUELA DE FÍSICA

FÍSICA COMPUTACIONAL EN MATERIA CONDENSADA

BUCARAMANGA

2021

A

Mi madre y mi padre

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a las personas que me acompañaron durante el desarrollo de este trabajo de investigación en física y materia condensada:

Ph.D. Andrés Camilo García Castro

Director del trabajo de investigación en pregrado.

Ph.D. Ilia Davidovich Mikhailov

Profesor que otorgó las bases de mi conocimiento.

A todos mis compañeros de carrera que junto a una taza de café debatíamos nuestros pensamientos académicos, científicos y culturales, ellos son:

Juan Sebastián Gelves Badillo

Jhonatan Mackalister Durán Pinilla

Luis Gabriel Mesa Suárez

Holger Giovanni Quintero Santander

Agradezco a mi familia por el apoyo económico y moral que tuvieron para conmigo durante el desarrollo de mi carrera.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. FUNDAMENTO TEÓRICO/CONCEPTOS FUNDAMENTALES	20
1.1. PEROVSKITA TIPO RUDDLESDEN-POPPER	20
1.2. OXINITRUROS	22
1.3. FERROELECTRICIDAD	24
1.4. FOTOCATÁLISIS	26
1.5. TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)	28
1.5.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	29
1.5.2. Aproximación de Kohn-Sham	31
1.5.3. Aproximación de la densidad local (LDA)	34
1.5.4. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)	35
1.6. CORRELACIÓN ELECTRÓNICA: DFT+U	37
1.7. APROXIMACIÓN ARMÓNICA	39
2. BÚSQUEDA DE LOS OXINITRUROS RP MÁS ESTABLES	42
2.1. SUBSTITUCIÓN ANIÓNICA EN LA ESTRUCTURA RUDDLESDEN-POPPER	
$Sr_2(Ta,Nb)O_{4-x}N_x$ (x=0.5 Y x=1.0)	44
2.1.1. Substitución parcial x=0.5 en RP	46
2.1.2. Substitución parcial x=1.0 en RP	47
2.2. RELAJACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS CONFIGURACIONES RP	49
2.2.1. Relevantes detalles computacionales: Parámetro de Hubbard U	49
2.2.2. Diagrama de concentraciones aniónicas	52
2.2.3. Energía de las configuraciones $Sr_2(Ta,Nb)O_{3.5}N_{0.5}$	54

2.2.4.	Energía de las configuraciones $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$	56
2.2.5.	Caso especial: Configuración <i>cis</i> con concentración $x=1.0$	58
3.	ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y FONÓNICA DE LAS CONFIGURACIONES MAS ESTABLES	61
3.1.	ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	61
3.2.	Relevantes detalles computacionales: Cálculo auto-consistente	61
3.2.1.	Configuración $Sr_2(Ta, Nb)O_{3.5}N_{0.5}$ <i>Pmmm</i> (47)	62
3.2.2.	Configuración $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ <i>trans Immm</i> (71)	63
3.2.3.	Configuración $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ <i>cis Cmc</i> (63)	67
3.3.	ESTRUCTURA FONÓNICA	69
3.3.1.	Relevantes detalles computacionales: Cálculo de estructura fonónica	70
3.3.2.	Configuración con ordenamiento tipo <i>trans</i>	71
3.3.3.	Configuración con ordenamiento tipo <i>cis</i>	73
3.3.4.	Diagrama de fases meta-estables para la configuración Sr_2TaO_3N	75
3.3.5.	Diagrama de fases meta-estables para la configuración Sr_2NbO_3N	77
4.	RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	81
5.	CONCLUSIONES	82
	BIBLIOGRAFÍA	83
	ANEXOS	96

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura K_2NiF_4 de la familia de estructuras tipo Ruddlesden-Popper ¹ .	16
Figura 2. Celda unitaria de la familia Ruddlesden-Popper para: (a) tres fases (SrO) ($SrNbO_3$) ² , la fase $n = 1$ de (b) Sr_2TaO_4 y (c) Sr_2NbO_4 . (d) Esquema estructural de RP ³ .	21
Figura 3. Combinación del oxígeno y el nitrógeno en el octaedro de la perovskita. Por notación, los aniones de oxígeno y nitrógeno son denotados en colores rojo y gris respectivamente.	22
Figura 4. (a) Estructura ABX_3 tipo perovskita. (b) Curva de histéresis P-E ⁴ .	25
Figura 5. Comparación de configuraciones equivalentes y configuraciones inequivalentes.	43
Figura 6. Estructuras cristalinas de la fase Ruddlesden-Popper: Sr_2TaO_4 y (b) Sr_2NbO_4 .	45
Figura 7. Estructuras cristalinas de la fase Ruddlesden-Popper después de sustituir un oxígeno por un nitrógeno: (a) $Sr_2TaO_{3.5}N_{0.5}$ y (b) $Sr_2NbO_{3.5}N_{0.5}$.	47

¹ S. N. Ruddlesden y P. Popper. "New compounds of the K_2NiF_4 type". En: *Acta Crystallographica* 10.8 (1957), págs. 538-539. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X57001929>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1107/S0365110X57001929>.

² Amparo Fuertes. "Chemistry and applications of oxynitride perovskites". En: *Journal of Materials Chemistry* 22.8 (2012), págs. 3293-3299. DOI: 10.1039/c2jm13182j.

³ Jovana V. Milić. "Multifunctional layered hybrid perovskites". En: *J. Mater. Chem. C* (2021), págs. -. DOI: 10.1039/D1TC01533H.

⁴ Zong Yang Cui y col. "Research progress and prospects of photocatalytic devices with perovskite ferroelectric semiconductors". En: *Wuli Xuebao/Acta Physica Sinica* 69.12 (2020). DOI: 10.7498/aps.69.20200287.

- Figura 8. Estructuras cristalinas de la fase Ruddlesden-Popper después de sustituir dos oxígenos por dos nitrógenos: (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N . 48
- Figura 9. Diagrama de concentraciones de oxígeno y nitrógeno para $x = 0.5$ y $x = 1.0$ en las estructuras cristalinas Ruddlesden-Popper (a) $Sr_2TaO_{4-x}N_x$ y (b) $Sr_2NbO_{4-x}N_x$. 53
- Figura 10. Energía estructural de la concentración $x = 0.5$ en función del grupo de simetría espacial para las configuraciones RP (a) $Sr_2TaO_{3.5}N_{0.5}$ y (b) $Sr_2NbO_{3.5}N_{0.5}$. 55
- Figura 11. Energía estructural de la concentración $x = 1.0$ en función del grupo de simetría espacial para las configuraciones RP (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N . 56
- Figura 12. Energía estructural en relación a la simetría de grupo espacial de la configuración *RPCis* (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N . 59
- Figura 13. Estructura de bandas electrónicas de la fase Ruddlesden-Popper $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$. 63
- Figura 14. Estructura de bandas electrónicas de la configuración con ordenamiento aniónico *trans* (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N , sin tener en cuenta el parámetro U . 64
- Figura 15. Estructura de bandas electrónica de la configuración con ordenamiento aniónico *trans* (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N , calculadas mediante DFT+ U con valor de $U = 4.0eV$ 65
- Figura 16. Estructura de bandas electrónicas de la configuración con ordenamiento aniónico *trans* (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N . 66
- Figura 17. Estructura de bandas electrónicas de la configuración con ordenamiento aniónico *cis* (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N . 68
- Figura 18. Dispersión de fonones de la configuración *Immm*(71) *trans* (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N . 72

Figura 19.	Dispersión de fonones de la fase $Cmcm(63)$ cis (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N .	74
Figura 20.	Diagrama de fases meta-estables de Sr_2TaO_3N para dos principales ordenamientos aniónicos: <i>trans</i> y <i>cis</i> .	76
Figura 21.	Diagrama de fases meta-estables de Sr_2NbO_3N de dos principales ordenamientos aniónicos: <i>trans</i> y <i>cis</i> .	78
Figura 22.	Energía estructural de la concentración $x = 1.0$ en función del grupo de simetría espacial para las estructuras Ruddlesden-Popper (arriba) Sr_2TaO_3N y (abajo) Sr_2NbO_3N .	99
Figura 23.	Energía estructural de la fase Ruddlesden-Popper $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ en relación a la simetría de grupo espacial a la que corresponde cada estructura.	101

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Grupos de punto polar en cada sistema cristalino en la notación de Hermann-Mauguin ⁵ .	102
Tabla 2. Grupos de punto enantomórfico en cada sistema cristalino en la notación de Hermann-Mauguin ⁶ .	103

⁵ “Hermann-Mauguin Notation”. En: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Ed. por Dongqing Li. New York, NY: Springer New York, 2015, págs. 1300-1300. DOI: 10 . 1007 / 978 - 1 - 4614 - 5491 - 5_200099.

⁶ “Hermann-Mauguin Notation”. En: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Ed. por Dongqing Li. New York, NY: Springer New York, 2015, págs. 1300-1300. DOI: 10 . 1007 / 978 - 1 - 4614 - 5491 - 5_200099.

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Operaciones de simetría del grupo cristalográfico $I4/mmm$ (139)	96
Anexo B. Comparación de la relajación estructural con y sin el parámetro u	99
Anexo C. Grupos de punto polar y enantomórfico	102

LISTA DE ACRÓNIMOS

RP Ruddlesden-Popper

DFT Density Functional Theory

DFT+U Density Functional Theory + Hubbard-like Term

SOD Site Occupancy Disorder

LDA Local Density Approximation

GGA Generalised Gradient Approximation

PBEsol Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids

VASP Vienna Ab-initio Simulation Package

RESUMEN

TÍTULO: INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE LAS ESTRUCTURAS RUDDLESDEN-POPPER DE LOS OXINITRÓGENOS $Sr_2(Ta, Nb)O_{4-x}N_x$ ($x = 0.5$ Y 1.0) A TRAVÉS DE LA TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD *

AUTOR: JUAN ALEJANDRO PINTO CASTRO **

PALABRAS CLAVE: PEROVSKITA, RUDDLESDEN-POPPER, DFT, FERROELECTRICIDAD, FOTOCATÁLISIS.

DESCRIPCIÓN:

La fase Ruddlesden-Popper (RP) es una perovskita dispuesta en capas dislocadas, con un intercrecimiento de capas de perovskita ABX_3 y una capa AX : $(AX)(ABX_3)$. Sustitución parcial de oxígeno por nitrógeno (debido a similitudes en electronegatividad, polarizabilidad, radio iónico) conlleva a modificaciones de sus propiedades eléctricas, ópticas, catalíticas y magnéticas. Adicionalmente, se prevé un posible comportamiento ferroeléctrico inducido por sustitución. En este trabajo se presenta el análisis de las propiedades estructurales, electrónicas y fonónicas del compuesto $Sr_2(Ta, Nb)O_{4-x}N_x$ para dos concentraciones aniónicas $x = 0.5$ y $x = 1.0$. Esto se logró mediante DFT implementado en el paquete de simulación Vienna ab-initio (VASP) compilado en el cluster "Guane" de la supercomputadora de la Universidad industrial de Santander.

Se realizó la sustitución a través del código SOD obteniendo 11 configuraciones para $x = 1$, y dos configuraciones para $x = 0.5$, todas con diferente orden aniónico. Posteriormente se realizó la relajación estructural, encontrando dos configuraciones de mínima energía con ordenamiento aniónico *trans* y *cis*, pertenecientes al grupo espacial $Immm$ (S.G.71) y $Cmcm$ (S.G.63), respectivamente. Cálculos de DFT indican que el orden aniónico *cis* es energéticamente más favorable que el orden *trans*. La estructura electrónica sugiere un material aislante con una reducción del bandgap en el punto Γ permitiendo la fotocatalisis en el rango visible para la división de agua. La estructura fonónica evidencia modos imaginarios que conllevan a desplazamientos atómicos y caída en la simetría, logrando una transición de fase al más favorable modo suave quiral con grupo espacial $C222_1$ (SG. 20).

* Trabajo de grado, Director: PhD. Andrés Camilo García Castro.

** Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Física.

ABSTRACT

TITLE: THEORETICAL INVESTIGATION OF THE RRUDLESDEN-POPPER OXINITRIDES STRUCTURES $Sr_2(Ta, Nb)O_{4-x}N_x$ VIA DENSITY FUNCTIONAL THEORY *

AUTHOR: JUAN ALEJANDRO PINTO CASTRO **

KEYWORDS: PEROVSKITE, RRUDLESDEN-POPPER, DFT, FERROELECTRICITY & PHOTOCATALYSIS.

DESCRIPTION:

The Ruddlesden-Popper phase (RP) phase is a perovskite arranged in dislocated layers, with an intergrowth of ABX_3 perovskite layers and an AX layer: $(AX)(ABX_3)$. Partial replacement of oxygen by nitrogen (due to similarities in electronegativity, polarizability, ionic radio) leads to modifications of electrical, optical, catalytic and magnetic properties. Additionally, a possible substitution-induced ferroelectric behaviour is anticipated.

This work presents the analysis of the structural, electronic and phononic properties of the compound $Sr_2(Ta, Nb)O_{4-x}N_x$ for two anion concentrations $x = 0.5$ y $x = 1.0$. This was achieved by means of DFT implemented in the Vienna ab-initio simulation package (VASP) compiled in the "Guane" cluster of the supercomputer of the Industrial University of Santander. The substitution was carried out through the SOD code obtaining 11 configurations for $x = 1.0$, and two configurations for $x = 0.5$, all with different anionic orders. Subsequently, structural relaxation was carried out, finding two configurations of minimum energy with *trans* and *cis* anionic ordering, belonging to the space group *Immm* (S.G. 71) and *Cmcm* (S.G. 63), respectively. DFT Calculations indicate that the *cis* anion order is energetically more favourable than the *trans* order. The electronic structure suggests an insulating material with a reduction in bandgap at point Γ allowing photocatalysis in the visible range for water splitting. The phononic structure shows imaginary modes that lead to atomic displacements and a drop in symmetry, achieving a phase transition to the most favourable chiral soft mode with space group $C222_1$ (SG. 20).

* B. Sc. Thesis. Advisor: PhD. Andrés Camilo García Castro

** Faculty of Basic Sciences. School of Physics.

INTRODUCCIÓN

Los cerámicos con estructura cristalográfica tipo perovskita han sido parte fundamental de la ciencia y tecnología gracias a la variedad de propiedades físicas que pueden llegar a adquirir¹. Los acoplamientos y alteraciones que se han realizado desde el descubrimiento del mineral titanato de calcio ($CaTiO_3$), también conocido como perovskita, han sido esenciales para encontrar nuevas propiedades magnéticas y eléctricas, consiguiendo materiales aislantes², conductores³, semiconductores⁴ y superconductores⁵, hasta materiales multiferroicos⁶, magnetoelectrics⁷ y materiales multiferróicos magnetoelectrics⁸.

-
- ¹ Christopher J. Howard y Harold T. Stokes. "Structures and phase transitions in perovskites - A group-theoretical approach". En: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 61.1 (2005), págs. 93-111. DOI: 10.1107/S0108767304024493; Rafael Sarmiento-Pérez y col. "Prediction of Stable Nitride Perovskites". En: *Chemistry of Materials* 27.17 (2015), págs. 5957-5963. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02026.
- ² Y. Tokura. "Metal-insulator phenomena in perovskites of transition metal oxide". En: *Physica B: Condensed Matter* 237-238 (1997), págs. 1-5. DOI: 10.1016/S0921-4526(97)00009-4.
- ³ Chunlin Chen y col. "Atomic-Scale Origin of the Quasi-One-Dimensional Metallic Conductivity in Strontium Niobates with Perovskite-Related Layered Structures". En: *ACS Nano* 11.12 (2017), págs. 12519-12525. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06619>.
- ⁴ Angel T. Garcia-Esparza y col. "Full in silico DFT characterization of lanthanum and yttrium based oxynitride semiconductors for solar fuels". En: *Journal of Materials Chemistry C* 7.6 (2019), págs. 1612-1621. DOI: 10.1039/c8tc05749d.
- ⁵ Y. Maeno y col. "Superconductivity in a layered perovskite without copper". En: *Nature* 372.6506 (1994), págs. 532-534. DOI: 10.1038/372532a0.
- ⁶ M. P. Cruz y col. "Piezoelectric and ferroelectric response enhancement in multiferroic YCrO₃ films by reduction in thickness". En: *Materials Letters* 114 (2014), págs. 148-151. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.10.009.
- ⁷ Manfred Fiebig. "Revival of the magnetoelectric effect". En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.8 (2005). DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01>.
- ⁸ Nicola A. Hill. "Why are there so few magnetic ferroelectrics?" En: *Journal of Physical Chemistry B* 104.29

La versatilidad de la perovskita cúbica ABX_3 permite distintas posibilidades de agrupación, consiguiendo sistemas laminares, los cuales son formados por capas que crecen en una dirección específica, como la perovskita doble, Dion-Jacobson, Ruddlesden-Popper y Aurivillius⁹.

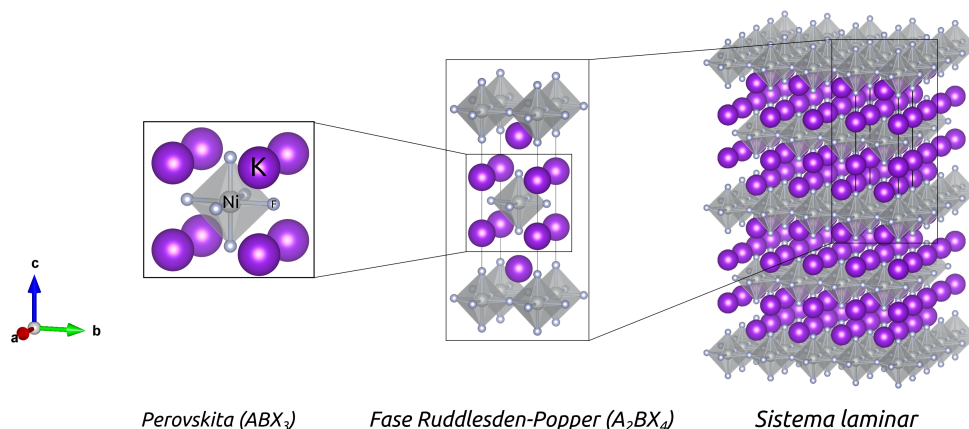


Figura 1. Estructura K_2NiF_4 de la familia de estructuras tipo Ruddlesden-Popper¹⁰.

La figura 1 muestra un sistema laminar de perovskitas distribuidas por capas dislocadas formando la familia de estructuras Ruddlesden-Popper, la cual se descubrió en el material K_2NiF_4 . Algunos ejemplos son: Sr_2TiO_4 , Ca_2MnO_4 y Sr_2LaAlO_4 ¹¹. La familia RP se distingue por su fórmula química $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$, donde n indica la fase de la estructura dentro de la familia RP¹². En el presente trabajo, la fase considerada es $n = 1$ que lleva a la fórmula

(2000), págs. 6694-6709.

⁹ Nicole A. Benedek y col. "Understanding ferroelectricity in layered perovskites: new ideas and insights from theory and experiments". En: *Dalton Trans.* 44 (23 2015), págs. 10543-10558. DOI: 10 . 1039 / C5DT00010F.

¹¹ S. N. Ruddlesden y P. Popper. "New compounds of the K_2NiF_4 type". En: *Acta Crystallographica* 10.8 (1957), págs. 538-539. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X57001929>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1107/S0365110X57001929>.

¹² Amparo Fuertes. "Chemistry and applications of oxynitride perovskites". En: *Journal of Materials Chemistry* 22.8 (2012), págs. 3293-3299. DOI: 10.1039/c2jm13182j.

química A_2BX_4 , donde los átomos A y B son cationes y los átomos X son aniones¹³. Esta fase RP es formada si los sitios cristalográficos A son ocupados por cationes más grandes, indicando que deben tener valencias de $1+$ o $2+$ ¹⁴, como es el caso del estroncio (Sr^{2+}) al disponerlo en la celda unitaria. De esta manera, la fase RP toma la forma Sr_2BX_4 . Este proyecto se enfoca en dos materiales con diferente metal de transición: tántalo y niobio (Ta, Nb), ocupando el sitio cristalográfico B , ya que estos cationes al combinarlos con nitrógeno pasarán de una oxidación $4+$ a una oxidación $5+$, lo cual hace a la estructura mas estable, como ocurre en el caso de la perovskita $SrNbO_3$ ¹⁵. El átomo de oxígeno ocupa el sitio X dando la forma a la estructura $Sr_2(Ta, Nb)O_4$. El enfoque que se le da a esta estructura consiste en la variación de la concentración de oxígeno, sustituyendo estos aniones por átomos nitrógeno, dando lugar a la estructura oxinitrada $Sr_2(Ta, Nb)O_{4-x}N_x$, para encontrar nuevas estructuras cristalográficas que exhiben propiedades como fotocatalisis para división de agua y comportamiento ferroeléctricos debido a la dependencia del ordenamiento aniónico¹⁶.

La perovskita tipo Ruddlesden-Popper ha atraído la atención como un posible nuevo ma-

¹³ Simon J. Clarke y col. "High-temperature synthesis and structures of perovskite and $n = 1$ ruddlesden-popper tantalum oxynitrides". En: *Chemistry of Materials* 14.6 (2002), págs. 2664-2669. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm011738y>.

¹⁴ B. V. Beznosikov y K. S. Aleksandrov. "Perovskite-like crystals of the ruddlesden-popper series". En: *Crystallography Reports* 45.5 (2000), págs. 792-798. DOI: 10.1134/1.1312923.

¹⁵ Gerard Tobías y col. "Anion ordering and defect structure in Ruddlesden-Popper strontium niobium oxynitrides". En: *Inorganic Chemistry* 43.25 (2004), págs. 8010-8017. DOI: 10.1021/ic049236k.

¹⁶ Maria Bouri y Ulrich Aschauer. "Bulk and surface properties of the Ruddlesden-Popper oxynitride Sr_2TaO_3N ". En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.4 (2018), págs. 2771-2776. DOI: 10.1039/c7cp06791g; Peter E.D. Morgan. "Pauling's second crystal rule for nitrogen-substituted crystal structures". En: *Journal of Materials Science* 21.12 (1986), págs. 4305-4309. DOI: 10.1007/BF01106546; Katharine Page y col. "Local atomic ordering in $BaTaO_2N$ studied by neutron pair distribution function analysis and density functional theory". En: *Chemistry of Materials* 19.16 (2007), págs. 4037-4042. DOI: 10.1021/cm0709673.

terial ferroeléctrico debido al orden aniónico en la estructura cristalina¹⁷. Se han reportado oxinitruros de metales de transición sensibles al orden de óxido-nitruro, alterando las propiedades ópticas, foto-catalíticas, dieléctricas y magnetorresistivas, además de ser más estables en el aire y la humedad que los nitruros puros¹⁸. Los oxinitruros a menudo exhiben colores brillantes y una resistividad significativamente menor en comparación con los óxidos puros de metales de transición con Ti^{5+} , Nb^{5+} o Ta^{5+} ¹⁹. Una forma de obtener oxinitruros a partir de óxidos puros es realizar substituciones atómicas de los sitios cristalográficos para determinar la disposición de los átomos sustituidos en la estructura, a través del código *Site Occupancy Disorder* (SOD)²⁰.

El presente trabajo de grado expone una investigación teórica mediante la teoría funcional de la densidad (DFT), basada como su nombre lo indica, es una funcional de la densidad electrónica de todo el sistema. Las funciones de onda se pueden expresar en términos de esta densidad electrónica y resolver la ecuación de Schrödinger simplemente definiendo el funcional de la densidad con solo tres variables espaciales en lugar de $3N$ variables.²¹. Esta investigación teórica permitirá caracterizar el material mediante el análisis de sus propiedades, de su estructura electrónica y estructura fonónica.

¹⁷ Gaoyang Gou y col. "Anion Ordered and Ferroelectric Ruddlesden–Popper Oxynitride $Ca_3Nb_2N_2O_5$ for Visible-Light-Active Photocatalysis". En: *Chemistry of Materials* 32.7 (2020), págs. 2815-2823. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04429.

¹⁸ Minghui Yang y col. "Anion order in perovskite oxynitrides". En: *Nature Chemistry* 3.1 (2011), págs. 47-52. DOI: 10.1038/nchem.908.

¹⁹ Stefan G. Ebbinghaus y col. "Powder neutron diffraction of $SrNbO_2N$ at room temperature and 1.5 K". En: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 60.9 (2004), págs. 91-93. DOI: 10.1107/S0108270104016105.

²⁰ R. Grau-Crespo y col. "Symmetry-adapted configurational modelling of fractional site occupancy in solids". En: *Journal of Physics Condensed Matter* 19.25 (2007), págs. 1-16. DOI: 10.1088/0953-8984/19/25/256201.

²¹ Andrés Camilo García Castro. "Study and characterization of magnetic and multiferroic materials by first-principle calculations". PhD thesis. Université de Liège Centro de Investigación y de Estudios Avanzados IPN, 2016.

El capítulo uno de esta tesis se abordan conceptos fundamentales de perovskitas tipo RP, materiales oxinitrados y sus propiedades. En el componente teórico se incluye la teoría funcional de la densidad (DFT), el parámetro U construido en DFT+U, además del modelo de aproximación armónica y la corrección no analítica²² implementado en el código PHONOPY²³, para calcular la dispersión de fonones. En el capítulo dos se realiza un análisis de las sustituciones aniónicas y la relajación estructural de las configuraciones RP encontradas, junto con su caracterización como los parámetros de red, el volumen de la celda y el grupo espacial. Posteriormente en el capítulo tres se discute la estructura electrónica de las configuraciones mas estables energéticamente, además de su posible aplicación en fotocátalisis para división de agua. Luego se analiza la estructura fonónica de las configuraciones mas favorables con ordenamiento aniónico *trans* y *cis* para encontrar fases polares que lleven a una posible ferroelectricidad. Finalmente se presentan las conclusiones, recomendaciones y posibles trabajos futuros conseguidos en el desarrollo de la investigación.

²² Y Wang y col. "A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar materials". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22.20 (2010), pág. 202201.

²³ Atsushi Togo e Isao Tanaka. "First principles phonon calculations in materials science". En: *Scripta Materialia* 108 (2015), págs. 1-5.

1.1. PEROVSKITA TIPO RUDDLESSEN-POPPER

La familia de estructuras tipo Ruddlesden-Popper (RP) consiste en capas de bloques de perovskita dislocadas sobre el plano. Dentro de la familia RP con fórmula química $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$, existen fases diferenciadas por el valor n , que estructuralmente indica cada cuantas capas se presentan las dislocaciones²⁴. En la figura 2a se muestran 3 fases de la familia RP, para $n = 1$, las dislocaciones se dan capa, mientras que para la fase $n = 2$ y $n = 3$ las dislocaciones se dan cada dos y tres capas, respectivamente²⁵. A diferencia de la perovskita cúbica ABX_3 , la fase (RP) $n = 1$ tiene fórmula química A_2BX_4 ó $(AX)(ABX_3)$, donde A y B representan los cationes, y X son los aniones de la estructura²⁶. La fase RP es considerada como capas de bloques de perovskita ABX_3 dislocadas en la dirección $[110]$ debido a la existencia de mas contenido AX ²⁷. Es decir, los octaedros de la perovskita se arman por capas pero con desviaciones locales. Algunos ejemplos de los sistemas por capas son: $(Sr, Ca)_3Sn_2O_7$ ²⁸, $Ca_3Nb_2N_2O_5$ ²⁹, K_2MgF_4 , Nd_2CuO_4 ³⁰.

²⁴ Tobías y col., ver n. 15.

²⁵ Fuertes, "Chemistry and applications of oxynitride perovskites", ver n. 12.

²⁶ Beznosikov y Aleksandrov, ver n. 14.

²⁷ Yuya Suemoto y col. "Intergrowth between the Oxynitride Perovskite $SrTaO_2N$ and the Ruddlesden-Popper Phase Sr_2TaO_3N ". En: *Inorganic Chemistry* 57.15 (2018), págs. 9086-9095. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01079.

²⁸ Suguru Yoshida y col. "Hybrid Improper Ferroelectricity in $(Sr,Ca)_3Sn_2O_7$ and Beyond: Universal Relationship between Ferroelectric Transition Temperature and Tolerance Factor in $n = 2$ Ruddlesden-Popper Phases". En: *Journal of the American Chemical Society* 140.46 (2018), págs. 15690-15700. DOI: 10.1021/jacs.8b07998.

²⁹ Gou y col., ver n. 17.

³⁰ Beznosikov y Aleksandrov, ver n. 14.

La figura 2(b-c) muestra la disposición de los átomos en la celda unitaria. Los elementos que ocupan los sitios cristalográficos son: los cationes estroncio (*Sr*) para el sitio *A*, niobio ó tántalo (*Nb/Ta*) para el sitio *B*, y oxígeno (*O*) para el sitio *X*. Las dos estructuras cristalinas de la fase RP de alta simetría son Sr_2TaO_4 y Sr_2NbO_4 , identificadas con el grupo de simetría espacial 139 llamado $I4/mmm$, perteneciente al tipo de estructura tetragonal³¹.

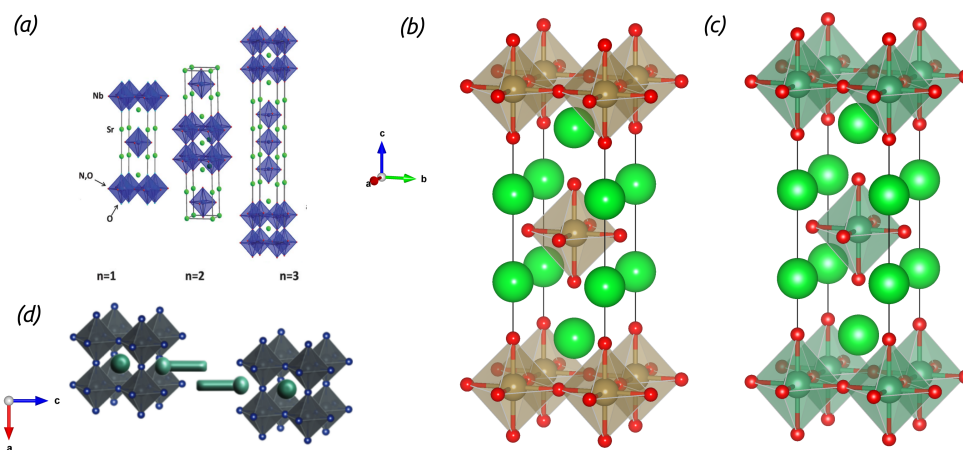


Figura 2. Celda unitaria de la familia Ruddlesden-Popper para: (a) tres fases (*SrO*) ($SrNbO_3$)³², la fase $n = 1$ de (b) Sr_2TaO_4 y (c) Sr_2NbO_4 . (d) Esquema estructural de RP³³.

En general, la investigación en sistemas por capas se ha extendido debido a posibles propiedades contenidas en los espacios entre capas dislocadas. Un ejemplo de ello es la tendencia por buscar nuevas fases superconductoras de sistemas laminares con metales de transición distintos del cobre³⁴. En el caso de la familia Ruddlesden-Popper, el rompimiento del enlace debido a la dislocación de las capas (ver figura 2d) permite aprovechar el espacio generado para enlazar elementos o moléculas, como lo evidencia Milić y su trabajo con materiales de perovskita de haluro por capas conectadas por restos orgánicos³⁵.

³¹ Clarke y col., ver n. 13.

³⁴ Maeno y col., ver n. 5.

³⁵ Jovana V. Milić. "Multifunctional layered hybrid perovskites". En: *J. Mater. Chem. C* (2021), págs. -. DOI:

1.2. OXINITRUROS

Los oxinitruros tipo perovskitas son una clase emergente de material con propiedades ópticas, eléctricas, foto-catalíticas³⁶, dieléctricas y magnetorresistivas que pueden ser sensibles al orden óxido-nitruro. Se caracterizan por la disposición de los aniones de oxígeno y nitrógeno en las esquinas de los octaedros de la perovskita, lo que genera diferentes ordenamientos de oxígeno-nitrógeno en el octaedro, nombrados *fac*, *mer*, *trans* y *cis* (figura 3). El oxígeno y el nitrógeno tienen similitudes en electronegatividad, polarizabilidad, radio iónico y número de coordinación, permitiendo la formación de fases similares cuando son combinados en una misma estructura³⁷.

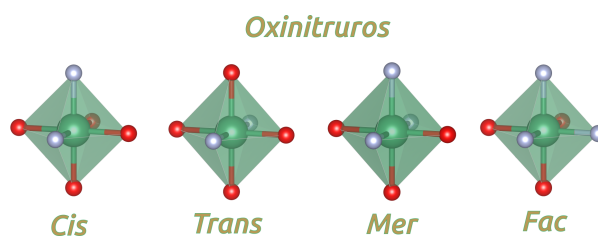


Figura 3. Combinación del oxígeno y el nitrógeno en el octaedro de la perovskita. Por notación, los aniones de oxígeno y nitrógeno son denotados en colores rojo y gris respectivamente.

Su estabilidad a temperatura ambiente es mayor comparada con los nitruros puros, pero con brechas en la banda electrónica más pequeñas comparadas con los óxidos. Esto conduce al mejoramiento de propiedades ópticas y electrónicas que puedan existir en el material, tales como el dopado de nitrógeno (*N*) en el material TiO_2 . El enlace covalente de metal – *N* junto con el enlace metal – *O* conlleva a una reducción de la brechas en la

10.1039/D1TC01533H.

³⁶ Chengsi Pan y col. “Innentitelbild: A Complex Perovskite-Type Oxynitride: The First Photocatalyst for Water Splitting Operable at up to 600 nm (Angew. Chem. 10/2015)”. En: *Angewandte Chemie* (2015). DOI: 10.1002/ange.201500325.

³⁷ Tobías y col., ver n. 15; Yang y col., ver n. 18.

banda electrónica, permitiendo el ajuste de la absorción de luz desde la región ultravioleta a la región visible³⁸ para la fotocatalisis³⁹.

La búsqueda de fotocatalizadores de luz visible para la división general del agua en hidrógeno y oxígeno es una tarea desafiante para resolver la crisis energética y la contaminación ambiental⁴⁰. Por lo tanto, es muy deseable explorar oxinitruros de perovskita ferroeléctricos para fotocatalisis de alto rendimiento. A pesar de que estos sistemas son la tecnología más nueva y han atraído nuevas investigaciones importantes sobre la generación de hidrógeno, hasta ahora, no se han realizado muchas investigaciones sobre materiales ferroeléctricos para su uso en sistemas de división de agua⁴¹, diseñando nuevas fases que se basan en sustituir el oxígeno por un anión similar en polarizabilidad y electronegatividad como el nitrógeno⁴². La gran mayoría de oxifluoruros y oxinitruros exhiben ordenamientos aniónicos *cis* y *fac*, aunque estudios recientes han demostrado que puede inducir el orden de aniones *trans*⁴³.

³⁸ Gou y col., ver n. 17.

³⁹ Ebbinghaus y col., "Powder neutron diffraction of SrNbO₂N at room temperature and 1.5 K", ver n. 19; Yang y col., ver n. 18.

⁴⁰ Yu lang Cen y col. "Optimized band gap and fast interlayer charge transfer in two-dimensional perovskite oxynitride Ba₂NbO₃N and Sr₂NbO₃/Ba₂NbO₃N bonded heterostructure visible-light photocatalysts for overall water splitting". En: *Journal of Colloid and Interface Science* 546 (2019), págs. 20-31. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.044.

⁴¹ Gou y col., ver n. 17.

⁴² Gerard Rossell. "Nuevos oxinitruros laminares de niobio y tántalo y sistemas relacionados: Síntesis, cristalografía y estructura electrónica". PhD thesis. Universidad Autónoma de Barcelona, 2004.

⁴³ Jaye K. Harada y col. "Heteroanionic Materials by Design: Progress Toward Targeted Properties". En: *Advanced Materials* 31.19 (2019), págs. 1-26. DOI: 10.1002/adma.201805295.

1.3. FERROELECTRICIDAD

El concepto básico de ferroelectricidad fue introducido por Valasek en el sistema *sal de Rochelle* en 1920⁴⁴: si se aplica un campo eléctrico externo a un material ferroeléctrico, los dipolos en la estructura cristalina son inducidos a producir una polarización espontánea y alineación con el campo externo, incluso cuando el campo eléctrico está apagado el material tiene polarización remanente que es su polarización espontánea. A esto se le llama fenómeno ferroeléctrico⁴⁵. En términos generales, el mecanismo de los ferroeléctricos puede ser categorizado en dos tipos: (1) de orden-desorden, para el cual la reorientación de iones de un estado desordenado a un estado ordenado conduce a la ferroelectricidad y (2) de desplazamiento, para lo cual la ferroelectricidad surge del desplazamiento relativo de iones⁴⁶.

En los sistemas cristalinos, hay 31 grupos de punto que describen las simetrías de las estructuras cristalinas. estos grupos contienen transformaciones u operaciones de simetría como traslación, inversión, reflexión y rotación⁴⁷. De los 31 grupos de punto solo 10 son grupos polares, formalmente definidos como grupos con estructura no centro-simétrica. Esta definición es indispensable para hablar de sistemas ferroeléctricos, la estructura cristalina puede obtener una pequeña distorsión que rompe la simetría implicando un desplazamiento polar en los átomos de la celda unitaria. Los materiales ferroeléctricos son

⁴⁴ J. Valasek. "Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt". En: *Phys. Rev.* 17 (4 1921), págs. 475-481. DOI: 10.1103/PhysRev.17.475.

⁴⁵ Sangmo Kim, Nguyen Thi Nguyen y Chung Wung Bark. "Ferroelectric materials: A novel pathway for efficient solar water splitting". En: *Applied Sciences* 8.9 (2018), pág. 1526. DOI: 10.3390/app8091526. URL: <https://www.mdpi.com/2076-3417/8/9/1526>.

⁴⁶ Kim, Nguyen y Bark, ver n. 45; Ping Ping Shi y col. "Symmetry breaking in molecular ferroelectrics". En: *Chemical Society Reviews* 45.14 (2016), págs. 3811-3827. DOI: 10.1039/c5cs00308c.

⁴⁷ A. Michael Glazer y Gerald Burns. *Space Groups for Solid State Scientists*. Elsevier Inc., 2013. DOI: 10.1016/C2011-0-05712-5.

inseparables del rompimiento de simetría exhibiendo un fenómeno de transición de fase. Este rompimiento de la simetría es capturada por el parámetro de orden conocido como polarización espontánea que puede ser presentada en una fase con grupo de punto polar⁴⁸. La transición de fase se lleva desde una fase paraeléctrica de alta temperatura y alta simetría a una fase ferroeléctrica de baja temperatura y baja simetría. En la fase paraeléctrica, existe una relación lineal entre la polarización (P) y el campo eléctrico (E), mientras que la curva no lineal que emerge en la fase ferroeléctrica se conoce como curva de histéresis ferroeléctrica⁴⁹ (figura 4).

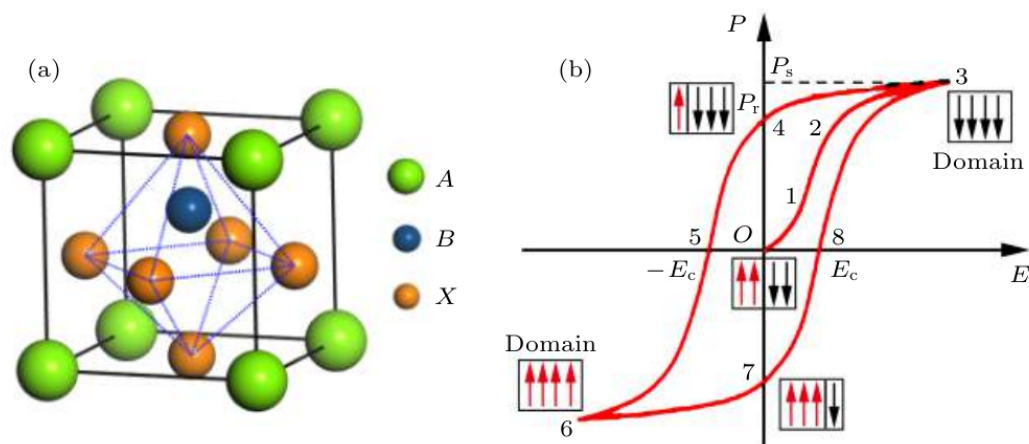


Figura 4. (a) Estructura ABX_3 tipo perovskita. (b) Curva de histéresis P-E⁵⁰.

Los materiales ferroeléctricos tienen propiedades útiles con un amplio rango de aplicabilidad. Algunos ejemplos son: Películas delgadas de $SrBi_2Ta_2O_9$ aplicada a memorias de acceso aleatorio ferroeléctricas (FRAM)⁵¹. El material $LiNbO_3$ ferroeléctrico que exhibe

⁴⁸ Jean-Marc Triscone Karin M. Rabe Charles H. Ahn. *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. DOI: 10.1007/978-3-540-34591-6.

⁴⁹ Shi y col., ver n. 46.

⁵¹ K. Sreenivas y col. "Investigation of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration". En: *Journal of Applied Physics* 75.1 (1994), págs. 232-239. DOI: 10.1063/1.355889. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.355889>.

fuertes efectos electro-ópticos aplicables en fotónica⁵². Los oxinitruros de perovskita son aplicables como materiales ferroeléctricos⁵³ debido a la disposición e interacción entre el orden de aniones promoviendo ferroelectricidad⁵⁴, experimentalmente confirmado en la superficie de los materiales $SrTaO_2N$ y Sr_2TaO_3N ⁵⁵.

1.4. FOTOCATÁLISIS

La conversión directa de la luz solar en combustibles químicos mediante reacciones electroquímicas representa una alternativa limpia, sostenible y potencialmente barata a los combustibles fósiles, además de ser una tarea muy desafiante para resolver la crisis energética y la contaminación ambiental⁵⁶. La reacción más simple de este tipo es la reacción de división de agua en la que el agua se divide en hidrógeno y oxígeno⁵⁷. Durante la fotocatalisis, el fotón absorbido excita un electrón a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Los electrones y huecos foto-generados migrarán a la superficie para contribuir a la reducción y oxidación de las especies absorbidas, lo que finalmente resulta en la producción de H_2 y O_2 ⁵⁸.

⁵² Roger W. Whatmore y col. “100 years of ferroelectricity—A celebration”. En: *APL Materials* 9.7 (2021), pág. 070401. DOI: 10.1063/5.0059208. eprint: <https://doi.org/10.1063/5.0059208>.

⁵³ Bouri y Aschauer, ver n. 16.

⁵⁴ Gou y col., ver n. 17; Li-Juan Yang, Ling-Zhi Wu y Shuai Dong. “First-principles study of the relaxor ferroelectricity of $Ba(Zr, Ti)O_3$ ”. En: *Chinese Physics B* 24.12 (2015), pág. 127702. DOI: 10.1088/1674-1056/24/12/127702.

⁵⁵ Suemoto y col., ver n. 27.

⁵⁶ Cen y col., ver n. 40.

⁵⁷ Ivano E Castelli y col. “Stability and bandgaps of layered perovskites for one- and two-photon water splitting”. En: *New Journal of Physics* 15.10 (2013), pág. 105026. DOI: 10.1088/1367-2630/15/10/105026.

⁵⁸ Bouri y Aschauer, ver n. 16.

Cualquier material empleado como fotocatalizador para división de agua debe cumplir con un conjunto de criterios: estabilidad química y estructural, una banda prohibida en el rango visible con un intervalo de banda óptimo ($\sim 2eV$)⁵⁹, bordes de banda bien posicionados con respecto a los niveles red-ox del agua, y alta movilidad de electrones y huecos. Además, se requieren bajos costos y no toxicidad⁶⁰. Los oxinitruros son prometedores fotocatalizadores⁶¹ debido a que contienen aniones con electronegatividad más débil en relación con el oxígeno (O), exhibiendo brechas de banda electrónica más pequeños que los óxidos de perovskita, lo que ajusta la absorción óptica desde el ultravioleta al rango visible del espectro solar⁶². Entre los oxinitruros, la brecha de la banda electrónica reducida debido a la sensibilidad del orden oxinitrado⁶³ y la ferroelectricidad benefician la separación de pares de electrones-huecos foto-excitados, permitiendo que estructuras RP como A_2BO_3N ($A = Cs, Ca, Sr, Ba$ y $B = Ta, Nb$)⁶⁴ muestren un rendimiento fotocatalítico prometedor en el espectro visible⁶⁵.

⁵⁹ Cen y col., ver n. 40.

⁶⁰ Castelli y col., ver n. 57.

⁶¹ Suemoto y col., ver n. 27; Hideki Kato y Akihiko Kudo. "Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO₃ (A = Li, Na, and K)". En: *The Journal of Physical Chemistry B* 105.19 (2001), págs. 4285-4292. DOI: 10.1021/jp004386b; Wei Wang, Moses O. Tadé y Zongping Shao. "Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment". En: *Chem. Soc. Rev.* 44 (15 2015), págs. 5371-5408. DOI: 10.1039/C5CS00113G.

⁶² Amparo Fuertes. "Metal oxynitrides as emerging materials with photocatalytic and electronic properties". En: *Mater. Horiz.* 2 (5 2015), págs. 453-461. DOI: 10.1039/C5MH00046G.

⁶³ Tobías y col., ver n. 15; Yang y col., ver n. 18.

⁶⁴ Cen y col., ver n. 40; Hengkai Pan y col. "Preparation and physical and photocatalytic activity of a new niobate oxide material containing NbO₄ tetrahedra". En: *International Journal of Photoenergy* 2018.8 M (2018), págs. 1-7. DOI: 10.1155/2018/8516356.

⁶⁵ Gou y col., ver n. 17; Bhavin Siritanaratkul y col. "Synthesis and Photocatalytic Activity of Perovskite Niobium Oxynitrides with Wide Visible-Light Absorption Bands". En: *ChemSusChem* 4.1 (2011), págs. 74-78. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000207>. eprint: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc.201000207>; Hong Zhang y col. "Switching

1.5. TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

La teoría funcional de la densidad es la base para los cálculos de optimización de la estructura, cálculos auto-consistentes de la estructura electrónica y estructura fonónica. Además, se tendrá en cuenta un término adicional llamado parámetro de Hubbard (U) para sistemas altamente correlacionados, debido a la correlación de los electrones en los metales de transición niobio (Nb) y tántalo (Ta)⁶⁶.

La idea fundamental de la teoría funcional de la densidad consiste en que cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas interactuantes puede ser visto como una funcional de la densidad del estado base $n_0(\mathbf{r})$, es una teoría de un sistema de muchos cuerpos correlacionados y ha llegado a ser la herramienta principal para cálculos de estructura electrónica y otros sistemas finitos⁶⁷. La idea original parte del método de Thomas-Fermi⁶⁸, la energía cinética de un sistema de electrones es aproximada como una funcional explícita de la densidad, idealizada como electrones no interactuantes en un gas homogéneo con densidad igual a la densidad local en cualquier punto dado. Tanto Thomas como Fermi no tuvieron en cuenta el intercambio y la correlación entre electrones, sin embargo, esto fue agregado por Dirac⁶⁹ en 1930, quien formuló la aproximación local

on wide visible light photocatalytic activity over $Mg_4Ta_2O_9$ by nitrogen doping for water oxidation and reduction". En: *Journal of Catalysis* 377 (2019), págs. 455-464. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.07.052>.

⁶⁶ Sarah A. Tolba y col. "The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications". En: *Density Functional Calculations - Recent Progresses of Theory and Application* (2018), págs. 3-30. DOI: 10.5772/intechopen.72020.

⁶⁷ Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. DOI: 10.1017/CB09780511805769.

⁶⁸ Enrico Fermi. "Statistical method to determine some properties of atoms". En: *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* 22 (dic. de 1927), págs. 283-314; L. H. Thomas. "The calculation of atomic fields". En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23.5 (1927), 542-548. DOI: 10.1017/S0305004100011683.

⁶⁹ P. A. M. Dirac. "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom". En: *Mathematical Proceedings of*

para el intercambio de electrones.

$$E_{TF}[n] = \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3r + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \int n(\mathbf{r})^{4/3} d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r \quad (1)$$

El primer término es la aproximación local de la energía cinética, el tercer termino es el intercambio local y el ultimo termino es la energía electrostática de Hartree. La densidad y energía del estado base puede ser encontrado minimizando la funcional $E[n]$ para todos los posibles $n(\mathbf{r})$ sujeto a la restricción sobre el numero total de electrones.

$$N = \int n(\mathbf{r}) d^3r \quad (2)$$

Esta es una primera aproximación de la teoría funcional de la densidad, pero Hohenberg y Kohn le dan el enfoque para formular esta teoría como un teoría exacta de sistemas de muchos cuerpos. La formulación aplica para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, incluyendo cualquier problema de electrones y núcleos fijos, donde el hamiltoniano puede ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3)$$

1.5.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn La teoría funcional de la densidad esta basada en dos teoremas primeramente demostrados por Hohenberg y Kohn⁷⁰:

- **Teorema 1:** Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, este potencial es determinado únicamente por la densidad de partículas del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

the Cambridge Philosophical Society 26.3 (1930), 376–385. DOI: 10.1017/S0305004100016108.

⁷⁰ W. Kohn P. Hohenberg. “Inhomogeneous electron gas”. En: *Physical Review B* 7.5 (1964), págs. 1912-1919. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.1912.

- **Teorema 2:** Una funcional universal para la energía $E[n]$ en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$ puede ser definida, valida para cualquier potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Para cualquier potencial particular $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, el valor de energía exacta del estado base del sistema es un mínimo global de esta funcional, y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional es la densidad exacta del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

En principio, las funciones de onda Ψ de cualquier estado están determinadas resolviendo la ecuación de Schrodinger con el hamiltoniano presente en la ecuación (3). Entre todas las soluciones las cuales son consistentes con la densidad dada, la única función de onda Ψ del estado base es la que tiene la menor energía. El teorema solo requiere que la densidad electrónica determine de forma única la posición y los tipos de núcleos, lo cual puede ser probado fácilmente desde la mecánica cuántica elemental. Pero aún existe el problema original de muchos electrones interactuantes moviéndose en el potencial debido a los núcleos. Como todas las propiedades del sistema, son determinadas de forma única si $n(\mathbf{r})$ es especificado, entonces cada propiedad puede ser vista como una funcional de $n(\mathbf{r})$, incluyendo la funcional de la energía total:

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}} \\ &= F_{\text{HK}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}} \end{aligned} \quad (4)$$

Donde E_{II} es la energía de interacción del núcleo, el termino $F_{\text{HK}}[n]$ incluye las energías internas, cinética y potencial del sistema de electrones. Entonces un funcional puede ser definido por cualquier densidad, y minimizando este funcional se puede encontrar la densidad y la energía exacta para un sistema interactuante de muchos cuerpos⁷¹. Un interesante punto es que un sistema con una polarización neta con campo eléctrico $\mathbf{E} = 0$ como

⁷¹ Martin, ver n. 67.

lo es un ferroeléctrico, la polarización es determinada solo por la densidad⁷², es decir el teorema original de Hohenberg-Kohn si aplica. Los teoremas están en términos de funcionales de la densidad desconocidos, y es demostrable que estos deben ser funcionales no locales, dependiendo simultáneamente sobre $n(\mathbf{r})$ con posiciones diferentes de $\mathbf{r}$. Si el funcional $F_{\text{HK}}[n]$ es conocido, se puede minimizar la energía total del sistema respecto a las variaciones en la densidad electrónica, y se podría encontrar la densidad y energía exacta del estado base. Este es el problema central en la aproximación Kohn-Sham para la teoría funcional de la densidad.

1.5.2. Aproximación de Kohn-Sham La teoría funcional de la densidad es hoy el método mas usado ampliamente para cálculos de estructura electrónica debido a la aproximación propuesta por Kohn y Sham en 1965⁷³ para reemplazar el problema original de muchos cuerpos por un problema auxiliar de partícula independiente. La formulación básica de la aproximación de Kohn-Sham y la idea detrás del ingrediente crucial es el funcional de energía de intercambio-correlación $E_{xc}[n]$. La densidad del estado base del sistema original interactuante es igual a cualquier sistema no interactuante. Esto lleva a ecuaciones de partículas independientes para el sistema no interactuante que puede ser resuelto exactamente con toda la dificultad de los términos de muchos cuerpos, pero estos términos son incorporados dentro del funcional de la densidad de intercambio-correlación. Para resolver las ecuaciones se debe encontrar la densidad y la energía del estado base del sistema original interactuante con la precisión limitada solo por las aproximaciones en

⁷² Richard M. Martin y Gerardo Ortiz. "Functional theory of extended Coulomb systems". En: *Phys. Rev. B* 56 (3 1997), págs. 1124-1140. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.1124; Richard M. Martin y Gerardo Ortiz. "Recent developments in the theory of electric polarization in solids". En: *Solid State Communications* 102.2 (1997). Highlights in Condensed Matter Physics and Materials Science, págs. 121-126. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(96\)00719-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(96)00719-3).

⁷³ W. Kohn y L. J. Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". En: *Phys. Rev.* 140 (4A 1965), A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

el funcional de intercambio-correlación⁷⁴. La construcción de Kohn-Sham de un sistema auxiliar recae en dos proposiciones:

- La densidad exacta del estado base puede ser representada por la densidad del estado base de un sistema auxiliar de partículas no interactuantes.
- El hamiltoniano auxiliar es elegido para tener un usual operador cinético y un potencial local efectivo $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r})$ que actúa sobre un electrón en el punto $\mathbf{r}$.

Para un sistema de electrones independientes que obedecen el hamiltoniano, el estado base tiene un electrón N en cada uno de los orbitales $\Psi_i(\mathbf{r})$ con los autovalores ϵ_i mas bajos del hamiltoniano. La densidad del sistema auxiliar esta dada por la suma del cuadrado de los orbitales:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5)$$

La energía cinética de partículas independientes T_s esta dada por:

$$\begin{aligned} T_s &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1} \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1} \int d^3r |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (6)$$

La energía cinética de partícula independiente T_s es dada explícitamente como un funcional de los orbitales, y la clásica energía de interacción de Coulomb de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ que interactúa consigo mismo es:

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (7)$$

⁷⁴ Martin, ver n. 67.

La aproximación de Kohn-Sham para el problema de muchos cuerpos interactuantes es para reescribir la expresión de Hohenberg-Kohn para el funcional de energía del estado base en la siguiente forma:

$$E_{\text{KS}} = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{II}} + E_{xc}[n] \quad (8)$$

Aquí V_{ext} es el potencial externo debido a los núcleos y cualquier otro campo externo, y E_{II} es la interacción entre los núcleos. Todos los efectos de intercambio y correlación de muchos cuerpos son agrupados en un funcional de intercambio-correlación E_{xc} , que puede ser escrito en términos del funcional de Hohenberg-Kohn como:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= E_{\text{hk}}[n] - (T_s[n] + E_{\text{Hartree}}[n]) \\ &= \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}[n] \end{aligned} \quad (9)$$

La última ecuación muestra explícitamente que E_{xc} es solo la diferencia de energía cinética y las energías de interacción interna del sistema interactuante de muchas partículas con las interacciones electrón-electrón reemplazado por la energía de Hartree. Si el funcional universal E_{xc} fuese conocido, entonces la energía y densidad exacta del estado base del problema de muchos cuerpos del electrón podría ser encontrado resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham para partículas independientes. El potencial de Kohn-Sham está definido como:

$$V_{\text{KS}} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (10)$$

El potencial de intercambio-correlación V_{xc} es el funcional derivado de E_{xc} , el cual puede ser escrito como:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (11)$$

Donde $\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$ es una energía por electrón en el punto $\mathbf{r}$ que solo depende de la densidad $n(\mathbf{r})$. El segundo termino denominado potencial de respuesta⁷⁵. En un aislante, esta derivada es discontinua en un bandgap donde la naturaleza de los estados cambia discontinuamente como función de n . Esto lleva a una derivada discontinua por lo cual el potencial para todos los electrones en un cristal cambia por una cantidad constante cuando un electrón es agregado⁷⁶. Agregar un electrón puede variar el potencial para todos los otros electrones en un solido. El gran avance del enfoque de Kohn-Sham sobre la aproximación del Thomas-Fermi es la incorporación de orbitales para definir la energía cinética. En términos de orbitales, es fácil ver que la energía cinética T_s para partículas independientes cambia discontinuamente en irse desde una banda ocupada a una banda vacía, ya que $\Psi_i(\mathbf{r})$ son diferentes para cada banda⁷⁷.

La aproximación Kohn-Sham pone mas énfasis sobre el estado base que los teoremas de Hohenberg-Kohn. Las únicas propiedades garantizadas a ser correctas por construcción en la teoría exacta de Kohn-Sham son la densidad y la energía. La construcción de un sistema auxiliar lleva a tratables ecuaciones de partícula independiente que guarda la esperanza de resolver problemas de muchos cuerpos interactuantes⁷⁸.

1.5.3. Aproximación de la densidad local (LDA) El funcional de intercambio-correlación $E_{xc}[n]$ puede ser razonablemente aproximado como un funcional local o cercanamente

⁷⁵ Oleg Gritsenko, Robert van Leeuwen y Evert Jan Baerends. "Analysis of electron interaction and atomic shell structure in terms of local potentials". En: *The Journal of Chemical Physics* 101.10 (1994), págs. 8955-8963. DOI: 10.1063/1.468024. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.468024>.

⁷⁶ John P. Perdew y Mel Levy. "Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities". En: *Phys. Rev. Lett.* 51 (20 1983), págs. 1884-1887. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1884; L. J. Sham y M. Schlüter. "Density-Functional Theory of the Energy Gap". En: *Phys. Rev. Lett.* 51 (20 1983), págs. 1888-1891. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1888.

⁷⁷ Martin, ver n. 67.

⁷⁸ Martin, ver n. 67.

local de la densidad. La energía de intercambio-correlación es simplemente una integral sobre todo el espacio con la densidad de energía de intercambio-correlación en cada punto asumido a ser el mismo en un gas homogéneo de electrones:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{LSDA}}[n] &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) \\ &= \int d^3r n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))] \end{aligned} \quad (12)$$

La única información necesaria es la energía de intercambio-correlación del gas homogéneo como una función de la densidad; la energía de intercambio del gas homogéneo es dada por una forma analítica simple y la energía de correlación ha sido calculada con gran precisión por los métodos Monte Carlo⁷⁹.

1.5.4. Aproximación de gradiente generalizado (GGA) El éxito de LDA ha llevado al desarrollo de varias aproximaciones de gradiente generalizado con una gran mejora sobre LDA para muchos casos. GGA⁸⁰ es una funcional dependiente de la magnitud del gradiente de la densidad $|\nabla n|$, así como del valor de n en cada punto. Es conveniente definir el funcional como una forma generalizada de (12):

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{GGA}}[n] &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n, |\nabla n| \dots) \\ &\equiv \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{hom}}(n) F_{xc}(n, |\nabla n|, \dots) \end{aligned} \quad (13)$$

⁷⁹ D. M. Ceperley y B. J. Alder. "Ground state of the electron gas by a stochastic method". En: *Phys. Rev. Lett.* 45 (7 1980), págs. 566-569. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.566.

⁸⁰ John P. Perdew y Kieron Burke. "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional". En: *International Journal of Quantum Chemistry* 57.3 (1996), págs. 309-319. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1).

Donde F_{xc} es adimensional y $\epsilon_x^{\text{hom}}(n)$ es la energía de intercambio de un gas. Numerosas formas para F_{xc} han sido propuestas, estas pueden ser ilustradas por tres formas ampliamente usadas, como Becke (B88)⁸¹, Perdew and Wang (PW91)⁸², y Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE)⁸³. Todos los GGA dejan una energía de intercambio mas baja que LDA, hay regiones de densidad que varían mas rápidamente en átomos, el cual lleva a una mayor reducción de la energía de intercambio en átomos que en moléculas y solidos. Esto resulta en la reducción de la energía de enlace, corrigiendo el sobre-enlazamiento de LDA, y mejorando los resultados respecto a los experimentos, siendo una de las mas importantes características de GGA⁸⁴.

Los problemas de intercambio y correlación son mas severos en materiales en los que los electrones tienden a ser localizados y fuertemente interactuantes, como los óxidos de metal de transición y elementos de tierras raras. Varios métodos han sido desarrollados para extender el enfoque funcional incorporando efectos que son esperados a ser importantes sobre la física base, estos son SIC, LDA+U y funcionales híbridos. SIC es un método que usa funcionales aproximados y agrega una 'corrección auto-consistente' para intentar corregir la auto-interacción poco física en muchos funcionales de intercambio-correlación E_{xc} . Por otro lado, LDA+U es usado en métodos que involucran el tipo de cálculos LDA o GGA acoplados con una interacción adicional a la dependencia del orbital⁸⁵. Funciona-

⁸¹ A. D. Becke. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". En: *Phys. Rev. A* 38 (6 1988), págs. 3098-3100. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.

⁸² John P. Perdew y Yue Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy". En: *Phys. Rev. B* 45 (23 1992), págs. 13244-13249. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244.

⁸³ John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple". En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), págs. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

⁸⁴ Martin, ver n. 67.

⁸⁵ Vladimir I Anisimov, F Aryasetiawan y Lichtenstein. "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9.4 (1997), págs. 767-808. DOI: 10.1088/0953-8984/9/4/002.

les híbridos son una combinación de Hartree-Fock dependiente de orbital y un funcional de densidad explícita. la definición de la energía intercambio-correlación dentro de los funcionales híbridos es:

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{LDA}} + a_0 (E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{DFA}}) + a_x E_x^{\text{Becke}} + a_c E_c \quad (14)$$

Con los coeficientes empíricamente ajustados a datos atómicos y moleculares.

1.6. CORRELACIÓN ELECTRÓNICA: DFT+U

En DFT, las energías de interacción electrónica se describen simplemente como la suma de la repulsión columbiana entre las densidades electrónicas (término de Hartree) y un término aditivo de todas las correlaciones e interacciones de espín xc . Este término aditivo (xc) se basa en aproximaciones que recuperan la descripción exacta de la energía del sistema, es una funcional de la densidad de carga electrónica del sistema, y la precisión de un cálculo de DFT depende en gran medida de esta funcional xc . En general, es difícil modelar la densidad funcional de carga electrónica xc y, por lo tanto, puede representar inadecuadamente las características de muchos cuerpos del estado fundamental de N -electrones. Por esta razón, los sistemas correlacionados están mal descritos por los cálculos de DFT, la descripción incorrecta de la estructura electrónica induce el llamado "problema de bandgap", que a su vez impone dificultades en la utilización de DFT para predecir interacciones intermoleculares precisas, energías de formación y estados de transición⁸⁶. Basado en el modelo Hubbard, se construye el esquema DFT+U, que es uno de los enfoques correctivos empleados para corregir el problema de "bandgap electrónico". Esta corrección U se puede agregar a los funcionales de densidad LDA+U y GGA+U. El papel básico de la corrección U es tratar la fuerte interacción de Coulomb de sitio de los electrones localizados

⁸⁶ Tolba y col., ver n. 66.

con un término adicional. El Hamiltoniano de Hubbard describe los estados electrónicos fuertemente correlacionados (d y f orbitales). En la implementación de DFT+U, la fuerza de las interacciones en el sitio se describe mediante un par de parámetros: el término de Coulomb en el sitio U (Liechtenstein⁸⁷) y el intercambio de sitio J . En general, $U_{\text{eff}} = U - J$ (Dudarev⁸⁸) es usado debido a que el parámetro J es crucial para describir la estructura electrónica de materiales con acoplamiento espín orbita fuerte. En comparación con los enfoques alternativos, como los funcionales híbridos y los métodos post-Hartree-Fock, la corrección DFT+U puede mejorar aún más la descripción de la estructura electrónica, incluidas las propiedades magnéticas y estructurales de los sistemas correlacionados, la energía de transferencia de electrones y las reacciones químicas, además de ser computacionalmente menos costoso. Para cada átomo, se encuentra que el valor U depende de los parámetros específicos del material, incluida su posición en la red y las propiedades estructurales. El valor de U depende del material, además de ser variable entre el nivel de teoría utilizado. En general, cuanto más localizado es el sistema, más sensible es al valor de U ⁸⁹.

Experimentalmente, se observa que los electrones de valencia se localizan en sus orbitales debido a fuertes correlaciones, mientras que en DFT, los funcionales xc tienden a deslocalizarlos excesivamente, por lo tanto subestima el bandgap y puede llegar a una predicción falsa del comportamiento de sistemas correlacionados. U puede inducir la localización electrónica debido a la cuenta explícita de las interacciones electrónicas en el sitio⁹⁰. La

⁸⁷ A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov y J. Zaanen. "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators". En: *Phys. Rev. B* 52 (8 1995), R5467-R5470. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.R5467.

⁸⁸ S. Dudarev y G. Botton. "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study". En: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 57.3 (1998), págs. 1505-1509. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1505.

⁸⁹ Tolba y col., ver n. 66.

⁹⁰ Tolba y col., ver n. 66.

energía total del sistema ($E_{\text{LDA}+U}$) es la suma de la energía funcional estándar LDA para todos los estados y la energía del funcional Hubbard que describe los estados correlacionados. Debido al término aditivo de Hubbard, habrá un doble error de conteo para los estados correlacionados; por lo tanto, se debe deducir un término de "doble conteo" (E_{dc}) de la energía total de LDA que describe las interacciones electrónicas:

$$E_{\text{LDA}} + U[\rho(r)] = E_{\text{LDA}}[\rho(r)] + E_{\text{Hub}}[n_{mm}^{I\sigma}] - E_{dc}[n^{I\sigma}]$$

1.7. APROXIMACIÓN ARMÓNICA

Los fonones son vibraciones de la red cristalina, juegan un rol esencial en el comportamiento dinámico de la estructura y sus propiedades térmicas⁹¹. Si consideramos una red cristalina con dos tipos de átomos en su celda unitaria, las frecuencias permitidas de la onda propagada debido al desplazamiento de los átomos se pueden clasificar en dos tipos: un fonón que cae a frecuencia cero en el punto Γ de la zona de Brillouin llamado fonón acústico, y otro fonón con frecuencia diferente de cero en el punto Γ llamado fonón óptico⁹². En este sentido, los átomos se mueven alrededor de su posición de equilibrio $\mathbf{R}_{ni}$ con desplazamientos $\mathbf{S}_{ni}$, donde ni corren sobre cada celda unitaria y sobre cada átomo en la celda unitaria, respectivamente. El cambio en la energía potencial ΔU es el enfoque en la aproximación armónica, el cual consiste en definir ΔU en función de una expansión en series de Taylor de los desplazamientos iónicos $\mathbf{S}_{ni}$ manteniendo los términos de

⁹¹ Togo y Tanaka, ver n. 23.

⁹² Andrew Rohskopf Hamid Reza Seyf Wei Lv y Asegun Henry. "The Importance of Phonons with Negative Phase Quotient in Disordered Solids". En: *Nature Scientific Reports* 8 (1 2018), pág. 2627.

segundo orden⁹³:

$$\Delta U = \frac{1}{2} \sum_{nia, mj\beta} S_{nia} \frac{\delta^2 E^{\text{tot}}}{\delta R_{nia} \delta R_{mj\beta}} S_{mj\beta} \quad (15)$$

Siendo la matriz constantes de fuerza la segunda derivada de la energía total respecto a posiciones atómicas de equilibrio. El tamaño de esta matriz es nia , que corren sobre cada celda unitaria, sobre cada átomo en la celda unitaria y sobre cada coordenada cartesiana, respectivamente. Ahora se definen los vectores de desplazamiento iónico $\mathbf{u}_{nia}$ para construir la ecuación de valores y vectores propios para fonones:

$$\sum_{m,j,\beta} \mathbf{D}_{nia, mj\beta} \mathbf{u}_{mj\beta} = \omega^2 \mathbf{u}_{nia} \quad (16)$$

La frecuencia imaginaria, o valores propios negativos pueden aparecer en la solución de la ecuación 16, lo que indica inestabilidad dinámica del sistema, ó llamados modos suaves, normalmente se obtienen con frecuencias por debajo de $100 - 200 \text{ cm}^{-1}$. $\mathbf{D}_{nia, mj\beta}$ representa la matriz dinámica:

$$\sum_{m,j,\beta} \mathbf{D} = \sum_{m,j,\beta} \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \mathbf{F}_{nia, mj\beta} \quad (17)$$

La solución de esta ecuación son los valores propios representados por la frecuencia al cuadrado, y los vectores propio que describen los correspondientes desplazamientos iónicos⁹⁴. La ecuación 16 puede ser descrita en función del vector de onda $\mathbf{k}$ aplicando el teorema de Bloch y condiciones de periodicidad:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(l)} = \left(\omega_{\mathbf{k}}^{(l)} \right)^2 \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(l)} \quad (18)$$

⁹³ Efthimios Kaxiras y John D. Joannopoulos. *Quantum Theory of Materials*. Cambridge University Press, 2019. DOI: 10.1017/9781139030809.

⁹⁴ Kaxiras y Joannopoulos, ver n. 93.

Donde (l) representa el fonón en cada frecuencia. Esto para reducir la ecuación 16 y la matriz dinámica $d \times n_a$, donde d es el número de celdas unitarias y n_a el numero de átomos en cada celda unitaria. Para estructuras con átomos por celda unitaria n_a , hay $3 \times n_a$ modos por cada valor de $\mathbf{k}$, por ejemplo para un sistema con dos átomos por celda unitaria hay tres fonones acústicos y tres fonones ópticos⁹⁵.

⁹⁵ Kaxiras y Joannopoulos, ver n. 93.

Este capítulo presenta un análisis estructural de los oxinitruros RP $Sr_2(Ta, Nb)O_{4-x}N_x$ y la búsqueda de los ordenamientos aniónicos más estables. Inicia con una breve descripción de óxidos de perovskitas RP, luego describe la substitución aniónica parcial $x = 0.5$ de O^{2-} por N^{3-} , y la substitución parcial $x = 1$ de O^{2-} por N^{3-} . Las substituciones aniónicas se realizan con el programa SOD⁹⁶, el cual es un paquete de herramientas para modelado computacional de sistemas periódicos con desorden substitucional de sitio. Un sistema desordenado es modelado como una copia de la celda, en donde combinaciones diferentes de desorden son puestas en los sitios cristalográficos. La celda diferente a la celda original es llamada '*configuración*'. El proceso para identificar la simetría de cada configuración se realiza con las operaciones de simetría del grupo cristalográfico al que corresponde. Posteriormente, se identifican las configuraciones simétricamente equivalentes, y solo las configuraciones con simetría única son tomadas en cuenta. Una vez se identifican las configuraciones únicas, el código SOD muestra las configuraciones únicas, y su degenerancia, es decir las configuraciones equivalentes⁹⁷.

⁹⁶ Grau-Crespo y col., ver n. 20.

⁹⁷ Grau-Crespo y col., ver n. 20.

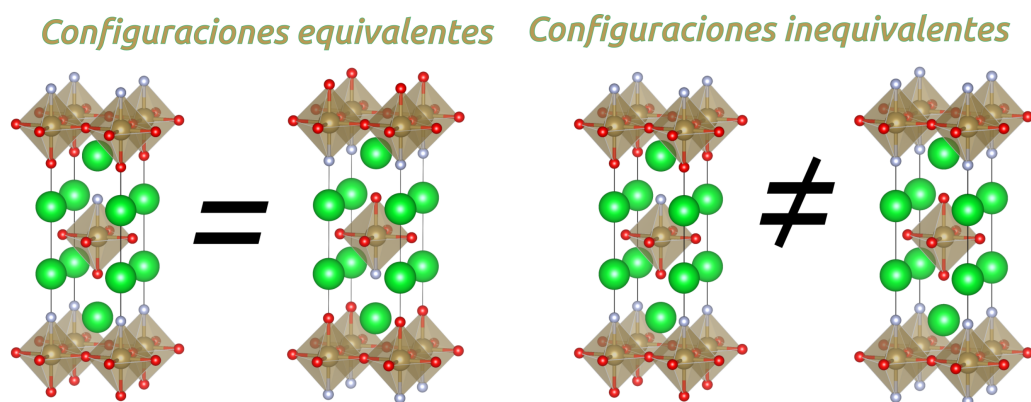
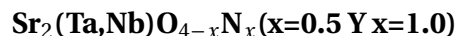


Figura 5. Comparación de configuraciones equivalentes y configuraciones inequivalentes.

El criterio de equivalencia entre dos configuraciones se basa en el concepto de las transformaciones isométricas, que son operaciones geométricas como traslaciones, rotaciones y reflexiones, para mantener constantes todas las distancias y ángulos dentro del objeto transformado. En la figura 5 se aprecia que las configuraciones equivalentes son una misma configuración debido a que mediante una transformación se puede verificar que una configuración es igual a la configuración sin transformar. En cambio, las configuraciones inequivalentes no tienen una transformación para obtener una configuración equivalente. El hecho de que dos configuraciones tengan el mismo grupo espacial no implica que tendrán la misma energía⁹⁸, ya que los elementos que ocupan los sitios cristalográficos pueden cambiar, es decir, la energía de la estructura depende de la ocupación del sitio y sus interacciones. Finalizando con el capítulo, se presenta un análisis de la energía estructural de cada configuración. Además, con ayuda del programa POSCAR2CIF se obtuvo el grupo espacial cristalográfico de cada configuración.

⁹⁸ Grau-Crespo y col., ver n. 20.

2.1. SUBSTITUCIÓN ANIÓNICA EN LA ESTRUCTURA RUDDLESDEN-POPPER



La fase Ruddlesden-Popper (RP) en la que se enfoca este trabajo tiene como fórmula general $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ ($n = 1$), donde A y B representan los cationes, y X son los aniones de la estructura⁹⁹. Los elementos que ocupan los sitios cristalográficos son los cationes estroncio (Sr) para el sitio A , niobio ó tántalo (Nb , Ta) para el sitio B , y oxígeno (O) para el sitio X . Es decir, las dos estructuras cristalinas principales de la fase RP son Sr_2TaO_4 y Sr_2NbO_4 de la figura 6 obtenidas con el programa VESTA¹⁰⁰. Estas estructuras cristalinas se representan con el grupo de simetría espacial cristalográfico $I4/mmm$ (139), tiene parámetros de celda $a = 4.02994 \text{ \AA}$ y $c = 12.64448 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y volumen de 205.35 para Sr_2TaO_4 , y $a = 4.04552 \text{ \AA}$ y $c = 12.74460 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y volumen de 208.58 para Sr_2NbO_4 , según datos experimentales¹⁰¹.

⁹⁹ Beznosikov y Aleksandrov, ver n. 14.

¹⁰⁰ Koichi Momma y Fujio Izumi. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". En: *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (2011), págs. 1272-1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970.

¹⁰¹ Clarke y col., ver n. 13; Tobías y col., ver n. 15; N Diot y col. "Crystal Structure Determination of the Oxynitride $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ ". En: *Journal of Solid State Chemistry* 146 (1999), págs. 390-393.

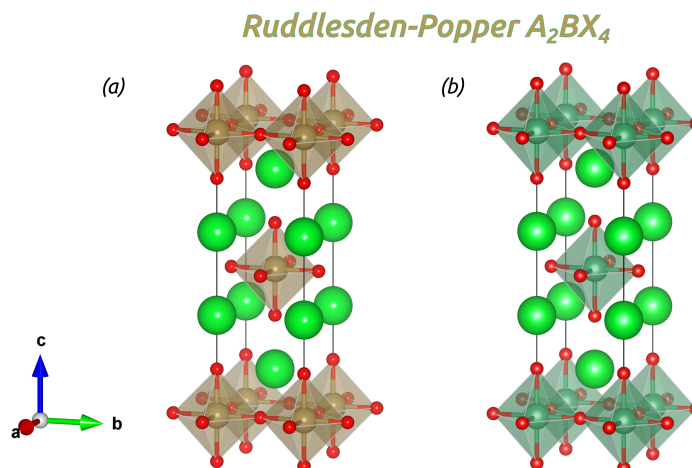


Figura 6. Estructuras cristalinas de la fase Ruddlesden-Popper: (a) Sr_2TaO_4 y (b) Sr_2NbO_4 .

Modelar desorden en cristales es deseable debido a su estabilidad termodinámica y a propiedades sensibles al desorden. El desorden en un cristal puede tomar varias formas: desorden dinámico¹⁰², desorden estático continuo y desorden estático discreto¹⁰³. Este último contiene el tipo de 'desorden sustitucional'¹⁰⁴, donde se substituye un anión por otro anión, lo cual hace el código SOD¹⁰⁵. Cuando se realizan substituciones isovalentes, como substituir aniones con igual oxidación como O^{2-} por S^{2-} , trae consigo cambios sutiles a la estructura y sus propiedades. Sin embargo, la substitución de aniones aliovalentes, como O^{2-} por N^{3-} , brindan cambios significativos en la estructura del material y sus propieda-

¹⁰² Chick C. Wilson. "A basic introduction to thermal motions of atoms in crystal structures, the underlying potentials and the physical information available from their analysis". En: *Crystallography Reviews* 15.1 (2009), págs. 3-56. DOI: 10.1080/08893110802564245. eprint: <https://doi.org/10.1080/08893110802564245>.

¹⁰³ Peter Müller. "Practical suggestions for better crystal structures". En: *Crystallography Reviews* 15.1 (2009), págs. 57-83. DOI: 10.1080/08893110802547240. eprint: <https://doi.org/10.1080/08893110802547240>.

¹⁰⁴ Matthew Habgood, Ricardo Grau-Crespo y Sarah L. Price. "Substitutional and orientational disorder in organic crystals: a symmetry-adapted ensemble model". En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (20 2011), págs. 9590-9600. DOI: 10.1039/C1CP20249A.

¹⁰⁵ Grau-Crespo y col., ver n. 20.

des electrónicas¹⁰⁶. Los oxinitruros RP con fórmula $Sr_2TaO_{3-x}N_x$ y $Sr_2NbO_{3-x}N_x$ preparados para substitución parcial del anión O^{2-} por el anión N^{3-} han recibido atención en recientes años debido a su potencial aplicación en dieléctricos, ferroeléctricos, fotocatalisis y materiales magneto-resistivos¹⁰⁷. La substitución de aniones en óxidos, sulfuros y otros materiales es comúnmente empleada para cambiar la estructura y sus propiedades dependiendo si la substitución es isovalente o aliovalente.

2.1.1. Substitución parcial $x=0.5$ en RP La fórmula de la fase oxinitrada RP con substitución parcial $x = 0.5$ es: $Sr_2TaO_{3.5}N_{0.5}$ y $Sr_2NbO_{3.5}N_{0.5}$. El nitrógeno N^{3-} tiene la posibilidad de ocupar cualquier sitio cristalográfico del oxígeno O^{2-} bajo la restricción de la simetría del grupo espacial $I4/mmm$ (SG. 139), esto conduce a la existencia de un numero finito de configuraciones posibles que pueden ser similares entre si debido a la simetría. El programa SOD realiza las substituciones y define que configuraciones son independientes y que configuraciones son equivalentes a las independientes, aprovechando la simetría del cristal¹⁰⁸.

¹⁰⁶ Anand Roy y C. N. R. Rao. "Novel inorganic materials generated by aliovalent anion substitution". En: *APL Materials* 7.9 (2019), pág. 090901. DOI: 10.1063/1.5115100. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5115100>.

¹⁰⁷ Amparo Fuertes. "Chemistry and applications of oxynitride perovskites". En: *J. Mater. Chem.* 22 (8 2012), págs. 3293-3299. DOI: 10.1039/C2JM13182J.

¹⁰⁸ Grau-Crespo y col., ver n. 20.

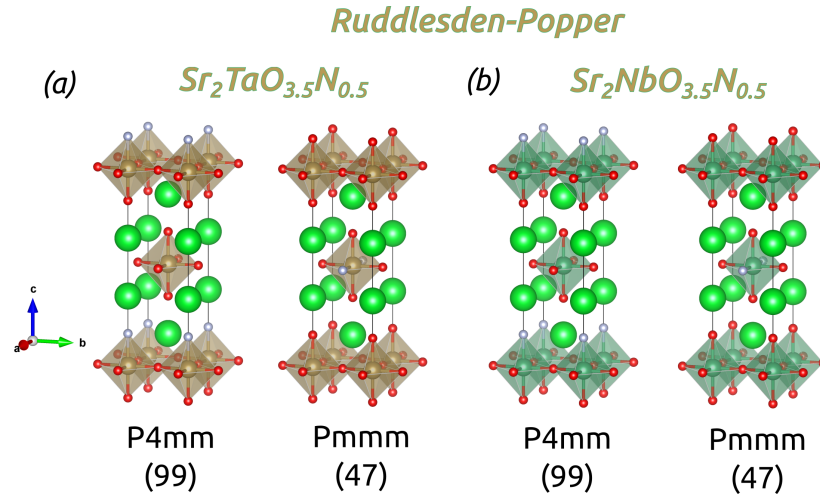


Figura 7. Estructuras cristalinas de la fase Ruddlesden-Popper después de substituir un oxígeno por un nitrógeno: (a) $Sr_2TaO_{3.5}N_{0.5}$ y (b) $Sr_2NbO_{3.5}N_{0.5}$.

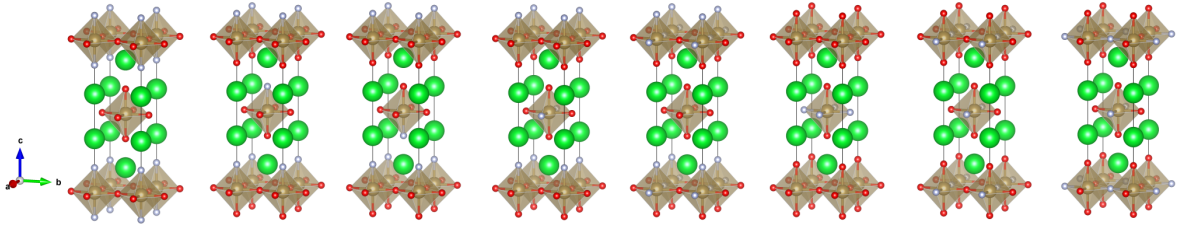
Al realizar la substitución parcial $x = 0.5$ se obtienen 8 configuraciones en total, pero solo 2 son independientes. Este resultado es el mismo tanto para $Sr_2TaO_{3.5}N_{0.5}$ como para $Sr_2NbO_{3.5}N_{0.5}$. Las dos configuraciones encontradas tienen grupo de simetría espacial cristalográfica diferente a la simetría inicial, esto depende del sitio que ocupen los nitrógenos en la estructura. La primera configuración de las figuras 7(a) y 7(b) con simetría espacial $P4mm$ (SG. 99) muestran que los nitrógeno ocupan los sitios superiores en los octaedros de las esquinas, pero el octaedro central de la celda unitaria no tiene ningún nitrógeno. La segunda configuración de las figuras 7(a) y 7(b) con simetría espacial $Pmmm$ (SG. 47) muestran una ocupación del nitrógeno tipo '*trans*' en la dirección '*a*' únicamente en el octaedro central, pero ninguna ocupación del nitrógeno en los octaedros de las esquinas. El poco contenido de nitrógeno muestra que no puede ocupar sitios en todos los octaedros, por esta razón las únicas dos configuraciones de esta sustitución muestran nitrógeno en capas intercaladas.

2.1.2. Substitución parcial $x=1.0$ en RP La fórmula de la fase oxinitrada RP con substitución parcial $x = 1.0$ es: Sr_2TaO_3N y Sr_2NbO_3N . En este caso, el numero de configura-

ciones obtenidas después de la sustitución son 28 configuraciones en total, y solo 8 independientes. En la figura 8 se muestran las 8 configuraciones con diferente ordenamiento aniónico, tanto para RP- Sr_2TaO_3N como para RP- Sr_2NbO_3N .

Ruddlesden-Popper

(a) Sr_2TaO_3N



(b) Sr_2NbO_3N

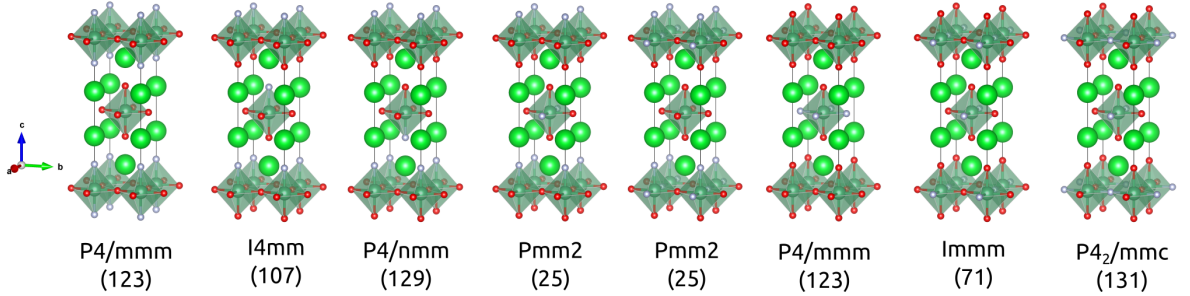


Figura 8. Estructuras cristalinas de la fase Ruddlesden-Popper después de sustituir dos oxígenos por dos nitrógenos: (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N .

La primera configuración $P4/mmm$ (123) tiene el mismo grupo espacial que la configuración 6, pero diferente ordenamiento aniónico. La primera tiene ocupación de nitrógeno en los octaedros de las esquinas tipo *trans* en la dirección '*c*', pero el octaedro central no tiene nitrógeno. Mientras que la configuración 6 no tiene nitrógeno en los octaedro de las esquinas, pero el octaedro central evidencia una ocupación de oxígeno de tipo *trans* en la dirección '*c*', es decir, los nitrógenos ocupan los sitios ecuatoriales del octaedro central. Las configuraciones $I4mm$ (107) y $P4/nmm$ (129) tienen en común la ocupación del nitrógeno en el sitio superior del octaedro, pero con la diferencia de que el nitrógeno del octaedro central de la configuración 129 esta en el sitio inferior. Las dos configuraciones

$Pmm2$ (25) tienen distintos ordenamientos aniónicos, el primero tiene N en el sitio superior de los octaedros de las esquinas, mientras que el octaedro central tiene ordenamiento de N tipo *trans* en dirección ' a '; la segunda configuración no tiene N en el octaedro central, pero tiene un ordenamiento particular tipo *mer* en los octaedros de las esquinas. Las dos últimas configuraciones, $Immm$ (71) y $P4_2/mmc$ (131), tienen ordenamiento tipo *trans* en todos sus octaedros, la configuración con grupo espacial 71 tiene el ordenamiento de N en dirección a , pero la configuración 131 tienen el ordenamiento de N en la dirección b solo de los octaedros de las esquinas. El aumento de nitrógeno en la estructura hace que pueda ocupar mas sitios en el octaedro, haciendo que existan mas configuraciones que la sustitución $x=0.5$.

Al substituir los aniones en los sitios cristalográficas, el programa SOD no tiene en cuenta si debe desplazar los sitios debido a las nuevas interacciones atómicas entre el metal de transición, Ta/Nb , y el nitrógeno, así que las estructuras deben pasar por un proceso de relajación para redefinir los sitios según las nuevas interacciones.

2.2. RELAJACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS CONFIGURACIONES RP

La relajación estructural, o también conocida como optimización, es un cálculo necesario para ajustar los sitios cristalográficos y así minimizar la energía interna de la estructura. Es decir, el cálculo desplaza los iones hasta que las fuerzas interatómicas sean casi nulas ($\sim 0.02eV$) y llegar a un estado estable. En esta sección se discuten los detalles computacionales mas relevante para el cálculo, como el parámetro de Hubbard U que corrige el sitio de Coulomb; además se discuten los detalles estructurales de cada configuración, como los parámetros de red, la energía de la estructura y sus cambios debido a la relajación.

2.2.1. Relevantes detalles computacionales: Parámetro de Hubbard U La optimización estructural de RP $Sr_2(Ta, Nb)O_{3-x}N_x$ ($x=0.5$ y 1.0) fue realizada mediante cálculos de primeros principios, con base en la teoría funcional de la densidad (DFT) implementada

en el código VASP¹⁰⁹. Se usó VASP debido a la alta precisión que tienen los pseudopotenciales basados en ondas planas 'PAW', por sus siglas **Plane Augmented Waves**. Los pseudopotenciales usados fueron *PBESol* dentro de la aproximación del funcional de intercambio-correlación GGA+U. Es necesario introducir el parámetro 'U' a los elementos que son altamente correlacionados (3*d*, 4*d*, 5*d*, magnéticos) como lo son los metales de transición niobio (*Nb*) y Tántalo (*Ta*), esto corrige la correlación a través de introducir un termino adicional en el hamiltoniano. El término de la corrección de Hubbard 'U' entra como una energía en los orbitales, corrige la fuerza de las interacciones en el sitio de Coulomb, corrige los orbitales y la separación entre ellos (Liechtenstein¹¹⁰).

Los sistemas correlacionados están mal descritos por los cálculos de DFT¹¹¹, la manera estándar como calcula la energía no es suficiente, así que el parámetro U corrige la energía de correlación. A menudo, el valor U no se conoce y prácticamente se modifica semi-empíricamente para hacer buenos resultados computacionales en base a datos experimentales. En la literatura se encuentran varios ejemplos que muestran la relación entre el parámetro U y las propiedades físicas predichas:

- En el estudio teórico del material M_3O_4 ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) hecho por Wang et. al.¹¹² identifican dos contribuciones al error en las energías de oxidación cuando usan el enfoque GGA: La primera contribución se origina en la sobre-estimación del enlace en la molécula de O_2 ; el segundo error está relacionado con el error de correlación en orbitales 3*d*, lo que resulta en una sobre-estimación de las energías de

¹⁰⁹ VASP. *Vienna ab-initio simulation package: VASP the guide*. <https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>. (accessed May 15, 2020).

¹¹⁰ Liechtenstein, Anisimov y Zaanen, ver n. 87.

¹¹¹ Tolba y col., ver n. 66.

¹¹² Lei Wang, Thomas Maxisch y Gerbrand Ceder. "Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework". En: *Phys. Rev. B* 73 (19 2006), pág. 195107. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.195107.

oxidación. El enfoque GGA+U elimina el error del enlace de O_2 , permitiendo abordar los efectos de correlación en los metales de transición $3d$. Se han utilizado una variedad de valores de U que van de 2 a $6eV$ para las propiedades, incluidas la estructura de bandas, la energía de oxidación y los parámetros estructurales¹¹³.

- En materiales con metales orgánicos (MOF), por sus siglas en inglés 'Metal Organics Framework', investigado por Mann et. al.¹¹⁴, muestran que la energía de enlace de MO_2 en $M - MOF - 74$ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) crece linealmente con el valor de Hubbard U , se desplaza $0,041eV$ sobre el rango de $U = 0 - 5,4eV$. Para el caso del cobalto Co , los parámetros de red coinciden con el experimento por el hecho de que la longitud del enlace $Co - O$ disminuye con U , el parámetro localiza los estados d de Co lo que permite que la molécula de CoO_2 se acerque más al sitio del MOF, aumentando la contribución electrostática a la energía de enlace¹¹⁵.
- Dentro del estudio de $BiMnO_3$ realizado por Boukhvalov et. al.¹¹⁶ señalan la desestimación de GGA en las distorsiones Jahn-Teller. Como los octaedros MnO_6 tiene distorsiones fuertes, utilizan la teoría funcional de la densidad con la corrección de Coulomb DFT+U. El estudio mostró que un valor de $U = 2eV$ hace que los resultados se aproximen a los datos experimentales. Además, para valores grandes de U (4 y $8eV$) disminuye la hibridación $3d - 2p$, por ende, incrementa la distancia del enlace

¹¹³ Wang, Maxisch y Ceder, ver n. 112.

¹¹⁴ Gregory W. Mann y col. "First-principles Hubbard U approach for small molecule binding in metal-organic frameworks". En: *The Journal of Chemical Physics* 144.17 (2016), pág. 174104. DOI: 10.1063/1.4947240.

¹¹⁵ Mann y col., ver n. 114.

¹¹⁶ D. W. Boukhvalov e I. V. Solovyev. "Defects of the crystal structure and Jahn-Teller distortion in $BiMnO_3$ ". En: *Phys. Rev. B* 82 (24 2010), pág. 245101. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.245101.

Mn – O disminuyendo los efectos de enlace.¹¹⁷.

- La información suplementaria del trabajo de Ouhbi y Ulrich¹¹⁸ muestra la evolución de la densidad de estados con el aumento del parámetro *U*. Se observa un cambio significativo a partir de $U = 4\text{eV}$ para el material SrTaO_2N , además de reportar cambios en la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción de la estructura de bandas electrónica.

En general, cuanto más localizado es un sistema, más sensible es al valor de *U*¹¹⁹. En el caso de esta investigación, la corrección se realiza para el niobio *Nb* y el tántalo *Ta* con un valor de $U = 4.0\text{eV}$. La comparación entre la relajación estructural usando DFT y DFT+*U* se presenta en el anexo 2. Además, se agregó la energía de corte que controla el número de ondas planas (PAW), con un valor de 550eV ; en la malla de puntos *k* de la zona de Brillouin se aplica el método Monkhorst-Pack¹²⁰ para discretizar el espacio y conocer el número de puntos que definen correctamente el sistema, en este caso se usó una malla de $8 \times 8 \times 4$. Esta sección empieza con el análisis composicional de las estructuras oxinitradas, luego se abordará el análisis energético de cada configuración para dos tipos de concentración de nitrógeno: $x = 0.5$ y $x = 1.0$.

2.2.2. Diagrama de concentraciones aniónicas En un diagrama de concentraciones aniónicas, ó convex hull, se involucra la diferencia de energía respecto a las estructuras

¹¹⁷ Boukhvalov y Solovyev, ver n. 116.

¹¹⁸ Hassan Ouhbi y Ulrich Aschauer. “Nitrogen Loss and Oxygen Evolution Reaction Activity of Perovskite Oxynitrides”. En: *ACS Materials Letters* 1.1 (2019), págs. 52-57. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.9b00088. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00088>.

¹¹⁹ Tolba y col., ver n. 66.

¹²⁰ Hendrik J. Monkhorst y James D. Pack. “Special points for Brillouin-zone integrations”. En: *Phys. Rev. B* 13 (12 1976), págs. 5188-5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.

puras en función de las concentraciones aniónicas $x = 0.0$, $x = 0.5$, $x = 1.0$ y $x = 4.0$, como se muestra en la figura 9. Las estructuras puras de óxido $Sr_2(Ta,Nb)O_4$ y nitruros $Sr_2(Ta,Nb)N_4$ son usadas como referencia para comparar la energía de las concentraciones $x = 0.5$ y $x = 1.0$.

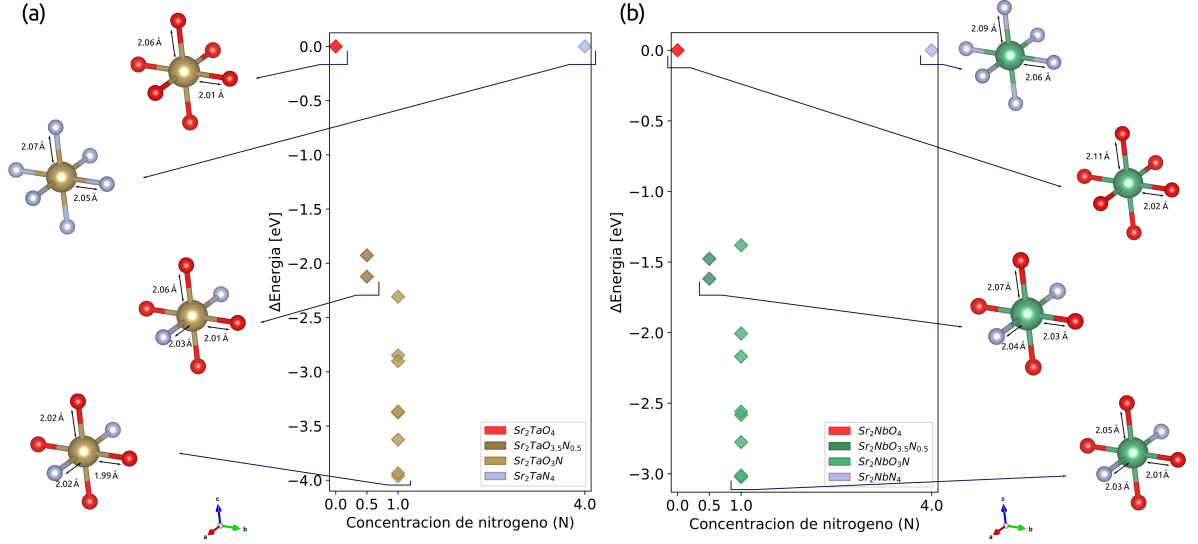


Figura 9. Diagrama de concentraciones de oxígeno y nitrógeno para $x = 0.5$ y $x = 1.0$ en las estructuras cristalinas Ruddlesden-Popper (a) $Sr_2TaO_{4-x}N_x$ y (b) $Sr_2NbO_{4-x}N_x$.

En cada concentración las configuraciones mas favorables son las de menor energía. Al observar la concentración $x = 0.5$ se encuentra la configuración mas favorable en $-2.12 eV$ y $-1.62 eV$ para $Sr_2TaO_{3.5}N_{0.5}$ y $Sr_2NbO_{3.5}N_{0.5}$ respectivamente. En la concentración $x = 1.0$ se encuentra la configuración mas favorable en $-3.96 eV$ y $-3.02 eV$ para Sr_2TaO_3N y Sr_2NbO_3N respectivamente. Las configuraciones inestables siempre aparecerán por encima de las configuraciones favorables. Las configuraciones con concentración $x=1.0$ son mas estables comparadas con las configuraciones con concentración $x=0.5$ debido a un mayor contenido de nitrógeno en la estructura, mostrando que el nitrógeno si reduce las energía estructural comparada con los oxidos y los nitruros puros.

La distancia de los enlaces $(Ta,Nb) - O$ y $(Ta,Nb) - N$ se mantienen para ambos com-

puestos, entre 2.02Å y 2.07Å como se reporta experimentalmente¹²¹. Las distancias son muy similares ya que el nitrógeno tiene un radio iónico ligeramente mayor en comparación con el oxígeno, pero esto es compensado con un acortamiento del enlace asociado a una mayor covalencia con el metal de transición¹²². El efecto combinado de los enlaces $(Ta, Nb) - O$ y $(Ta, Nb) - N$ y la distribución no uniforme de N/O rompen la simetría del cristal, por lo que es común que las estructuras oxinitradas caigan a una simetría mas baja que $I4/mmm$ (139). Para continuar con el análisis, la siguiente sección presenta el acoplamiento entre la energía estructural de cada configuración y los ordenamientos aniónicos obtenidos en la substitución aniónica.

2.2.3. Energía de las configuraciones $Sr_2(Ta, Nb)O_{3.5}N_{0.5}$ La substitución aniónica $x=0.5$ resultó en dos configuraciones con diferente ordenamiento aniónico. La energía estructural de cada configuración se muestra en la figura 10.

¹²¹ Diot y col., ver n. 101; Tobías y col., ver n. 15; Clarke y col., ver n. 13; Stefan G. Ebbinghaus y col. "Powder neutron diffraction of $SrNbO_2N$ at room temperature and 1.5 K". En: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 60.9 (2004). DOI: 10.1107/S0108270104016105; Gerard Tobias y col. "ChemInform Abstract: New Family of Ruddlesden-Popper Strontium Niobium Oxynitrides: $(SrO)(SrNbO_{2-x}N)_n$ ($n = 1, 2$).". En: *ChemInform* 33.9 (2010), no-no. DOI: 10.1002/chin.200209016.

¹²² Yang y col., ver n. 18; Ebbinghaus y col., "Powder neutron diffraction of $SrNbO_2N$ at room temperature and 1.5 K", ver n. 121.

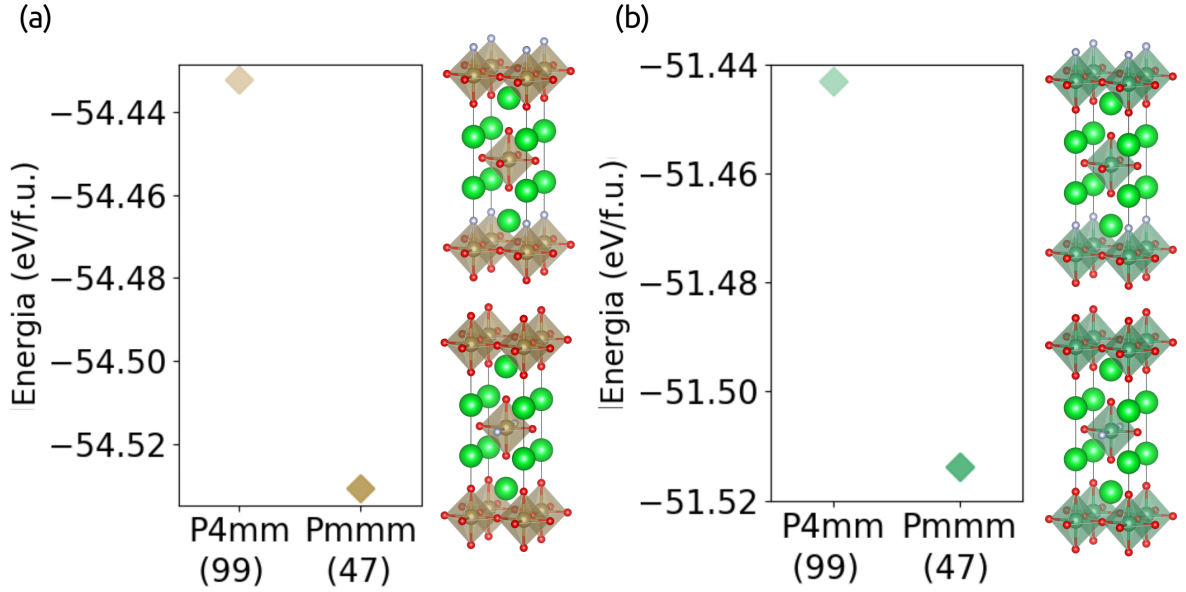


Figura 10. Energía estructural de la concentración $x = 0.5$ en función del grupo de simetría espacial para las configuraciones RP (a) $Sr_2 TaO_{3.5} N_{0.5}$ y (b) $Sr_2 NbO_{3.5} N_{0.5}$.

Las estructuras de mínima energía tienen simetría de grupo espacial $Pmmm(47)$ con un valor de $-54.53 eV$ y $-51.51 eV$ respectivamente. Esta configuración favorable exhibe un ordenamiento aniónico *trans* en el octaedro central, pero los octaedros de las esquinas contienen únicamente oxígeno. Esto es debido al poco contenido de nitrógeno introducido en las estructuras, el nitrógeno se sitúa en un solo sitio cristalográfico que, por simetría, se situó en el sitio ecuatorial de manera *trans*. Igualmente pasa con la configuración $P4mm(99)$, el nitrógeno se ubica en el sitio superior del octaedro. La energía de la configuración *trans*-47 indica que los nitrógenos prefieren situarse en sitios ecuatoriales que en sitios axiales del octaedro.

Los parámetros de red de la configuración (47)- $Sr_2 TaO_{3.5} N_{0.5}$ son $a = 4.06508 \text{ \AA}$, $b = 4.03416 \text{ \AA}$ y $c = 12.56372 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, y volumen $206.034796 \text{ \AA}^3$, los parámetros de red de la configuración (47)- $Sr_2 NbO_{3.5} N_{0.5}$ son $a = 4.09052$, $b = 4.07287 \text{ \AA}$ y $c = 12.56518 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, y volumen $209.337701 \text{ \AA}^3$. Comparando estos parámetros de red con las estructuras de óxidos puros, el parámetro en 'a' aumenta $\sim 0.04 \text{ \AA}$, mientras que en la dirección 'c' el parámetro de red disminuye $\sim 0.1 \text{ \AA}$.

2.2.4. Energía de las configuraciones $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ La sustitución aniónica $x=1.0$ resultó en ocho configuraciones con diferente ordenamiento aniónico. La energía estructural de cada configuración se muestra en la figura 11.

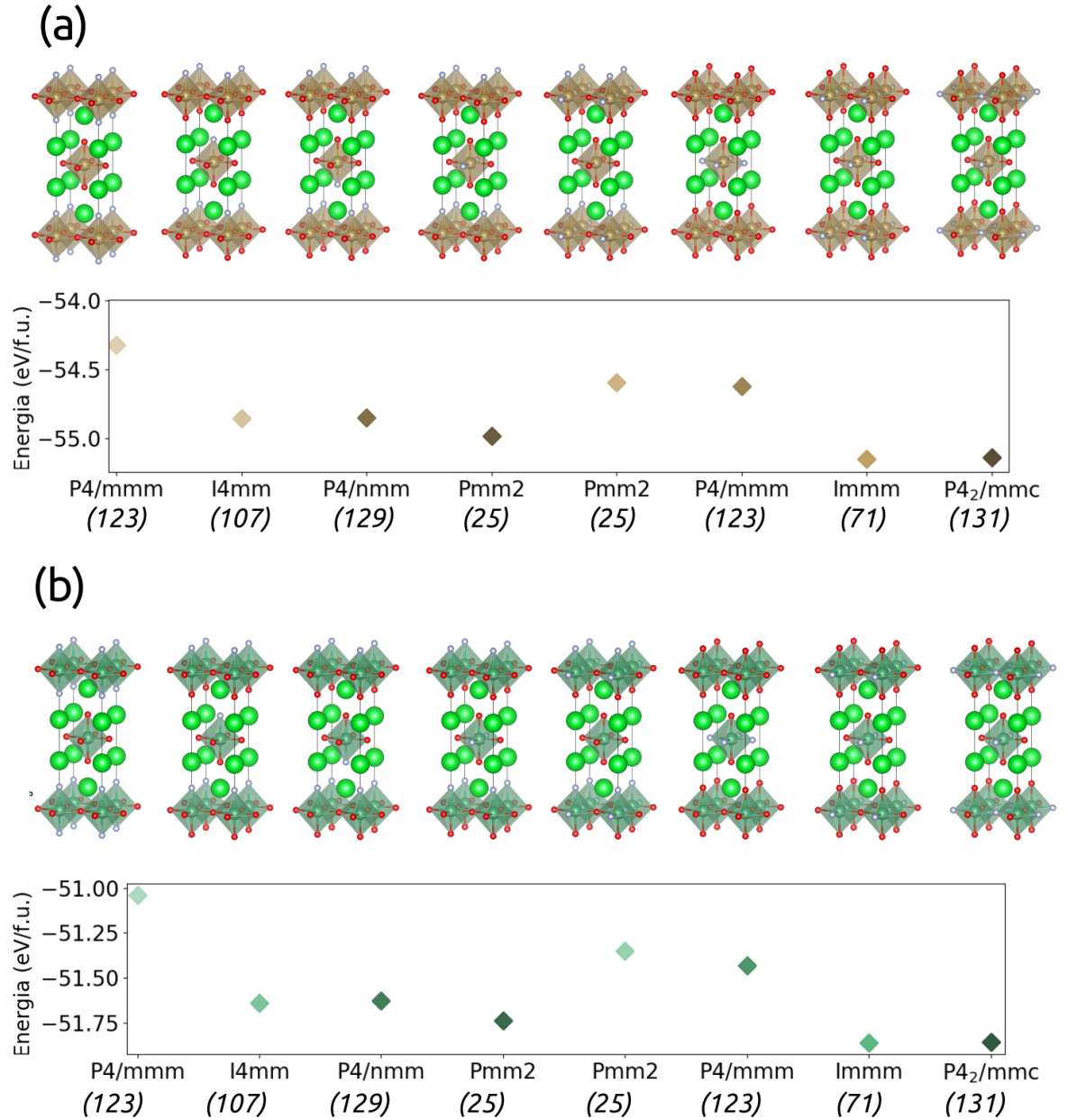


Figura 11. Energía estructural de la concentración $x = 1.0$ en función del grupo de simetría espacial para las configuraciones RP (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N .

Las configuraciones menos favorable están en el rango de -54.25eV a -54.75eV , y -51.00eV a -51.50eV para $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ y $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$, respectivamente. En este rango hay tres configuraciones con grupo espacial (123), (25), (123), y presentan la particularidad de que son configuraciones donde no hay nitrógeno en algún octaedro, es decir el nitrógeno se alterna capa a capa en la perovskita RP, alcanzando energías iguales a las configuraciones $\text{Sr}_2(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_{3.5}\text{N}_{0.5}$. Esto indica que el nitrógeno debe ocupar todos los octaedros de la celda unitaria para lograr una menor energía. Las configuraciones no tan favorables están en el rango de -54.27 a -55.00eV , y -51.50eV a -51.75eV para $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ y $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$, respectivamente. En este rango hay tres configuraciones con grupo espacial (107), (129), (25), presentan orden de aniones axial en todos sus octaedros. La configuración de mínima energía tienen simetría de grupo espacial $Imm(71)$ con un valor de -55.15eV y -51.86eV para $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ y $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$,s respectivamente. Esta configuración favorable exhibe un ordenamiento aniónico *trans* con dirección 'a' en sus octaedros, todos sobre el sitio ecuatorial. La configuración $P4_2/mmc(131)$ también exhibe ordenamiento *trans*, unas capas en dirección 'a' y otras capas en dirección 'b', lo que la diferencia con la configuración (71). Los parámetros de red de la configuración (71)- $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ son $a = 4.07855\text{\AA}$, $b = 4.01907\text{\AA}$ y $c = 12.60903\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, y volumen $206.687252\text{\AA}^3$, lo parámetros de red de la configuración (71)- $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$ son $a = 4.08308$, $b = 4.05652\text{\AA}$ y $c = 12.62466\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, y volumen $209.1035\text{\AA}^3$. Comparando estos parámetro de red con las estructuras de óxidos puros, el parámetro en 'a' aumenta $\sim 0.04\text{\AA}$, siendo esta la dirección del enlace $(\text{Ta}, \text{Nb}) - \text{N}$, es decir la dirección del orden aniónico *trans*, mientras que en la dirección 'b', el parámetro de red disminuye $\sim 0.01\text{\AA}$.

Se observa que las configuraciones mas favorables tienen ordenamiento aniónico *trans*, tanto para la estructura oxinitrada RP- $\text{Sr}_2(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3\text{N}$ como para RP- $\text{Sr}_2(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_{3.5}\text{N}_{0.5}$. La conectividad de los aniones ecuatoriales requiere que cada anión esté vinculado a dos

sitios del metal de transición¹²³, lo que solo deja dos ordenamientos posibles: *cis* y *trans*. Aunque en el estudio no se encontró orden de aniones *cis*, y debido a los reportes experimentales y computacionales sobre una posible configuración favorable en oxinitruros con ordenamiento aniónico *cis*¹²⁴, es necesario buscar este ordenamiento en una celda unitaria mas grande.

2.2.5. Caso especial: Configuración *cis* con concentración $x=1.0$ Para el estudio de la configuración *cis*, se crea una supercelda con una rotación de 45°. Se obtuvieron 3 configuraciones con ordenamiento *cis* en el plano para la concentración $x = 1.0$ en ambos compuestos. La energía estructural de cada una de estas configuraciones se muestra en la figura 12.

¹²³ Harada y col., ver n. 43.

¹²⁴ Yuji Masubuchi. "Synthesis, structure and properties of new functional oxynitride ceramics". En: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 121.1410 (2013), págs. 142-149. DOI: 10.2109/jcersj2.121.142; Yang y col., ver n. 18; Harada y col., ver n. 43; Bouri y Aschauer, ver n. 16.

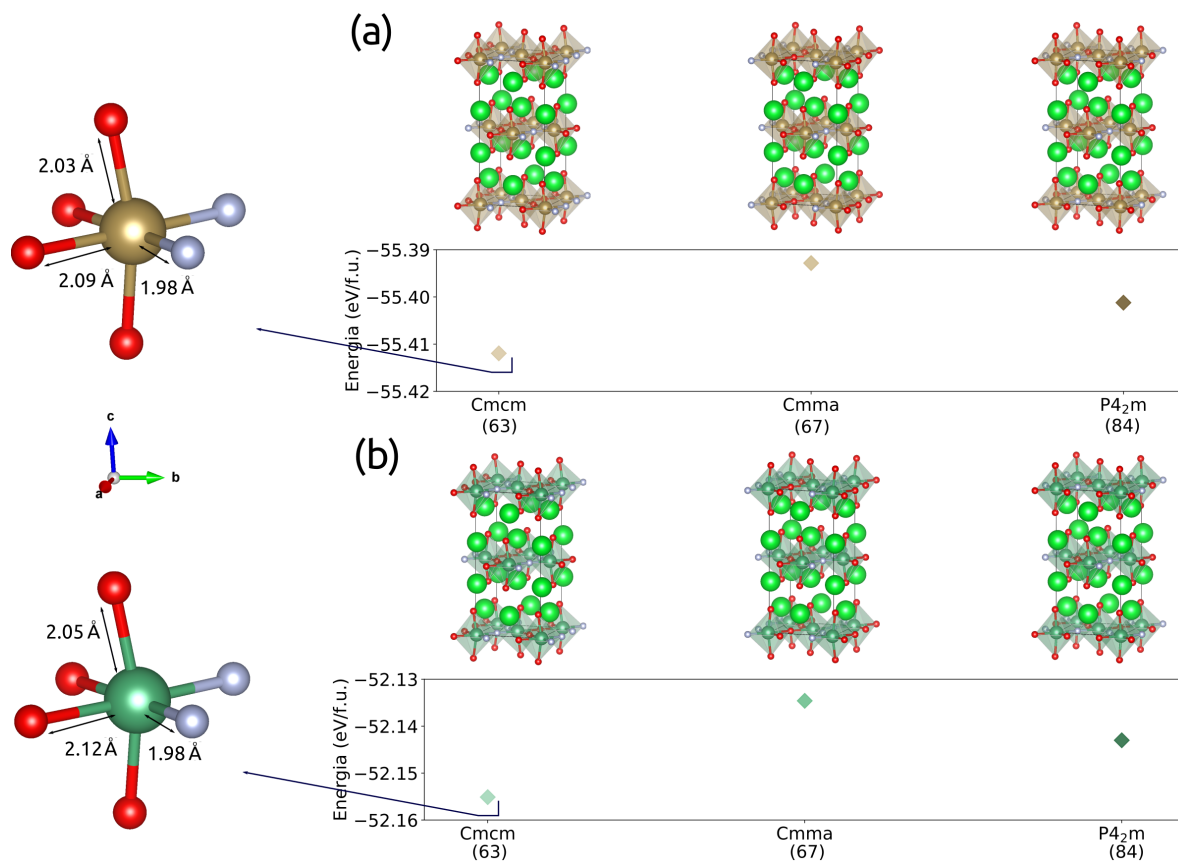


Figura 12. Energía estructural en relación a la simetría de grupo espacial de la configuración $RPCis$ (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N .

Las estructuras de mínima energía tienen simetría de grupo espacial $Cmcm(63)$ con un valor de $-55.41 eV$ y $-52.16 eV$ para Sr_2TaO_3N y Sr_2NbO_3N , respectivamente. Esta configuración favorable con ordenamiento aniónico *cis* se sitúa sobre el plano y alterna capa a capa la orientación del ordenamiento, así como se reporta en la literatura¹²⁵. Esta fase resulta ser la de mas baja energía para la concentración $x = 1.0$, es decir, es mas estable que la configuración *trans* con una diferencia de energía de $0.261 eV$ y $0.295 eV$ para Sr_2TaO_3N y Sr_2NbO_3N , respectivamente. Los parámetros de red de la configuración (63)- Sr_2TaO_3N son $a = 5.76750 \text{ \AA}$, $b = 5.84364 \text{ \AA}$ y $c = 12.44960 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, y volumen $419.591059 \text{ \AA}^3$,

¹²⁵ Yang y col., ver n. 18.

los parámetros de red de la configuración (63)- Sr_2NbO_3N son $a = 5.76750\text{\AA}$, $b = 5.84364\text{\AA}$ y $c = 12.44960\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, y volumen $419.591059\text{\AA}^3$. Estos parámetros son de una supercelda creada para este ordenamiento aniónico. Comparando estos parámetros de red con las estructuras de óxidos puros, el parámetro en ' a ' aumenta $\sim 0.04\text{\AA}$, siendo esta la dirección del enlace $(Ta, Nb) - N$, es decir la dirección del orden aniónico *trans*, mientras que en la dirección ' b ', el parámetro de red disminuye $\sim 0.01\text{\AA}$.

La distancia de los enlaces $(Ta, Nb) - O$ en los sitios axiales se mantienen para ambos compuestos, entre $2.03\text{\AA}$ y $2.05\text{\AA}$, pero en los sitios ecuatoriales el enlace $(Ta, Nb) - O$ aumenta a $2.09\text{\AA}$ y $2.12\text{\AA}$ para Sr_2TaO_3N y Sr_2NbO_3N , respectivamente. Esto debido al desplazamiento sobre el plano del metal de transición (Ta, Nb) en dirección $[110]$ hacia el nitrógeno, ya que el enlace $(Ta, Nb) - N$ es de $1.98\text{\AA}$ para ambos compuestos. El hecho de que el desplazamiento del metal de transición haya surgido, da un indicio de una posible fase ferroeléctrica en estas estructuras con ordenamiento aniónico *cis*, ya que este fenómeno se da en materiales no centro-simétricos¹²⁶.

¹²⁶ Ronald E. Cohen. "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides". En: *Nature* 358 (6382 1992), págs. 136-138. DOI: 10.1038/358136a0.

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y FONÓNICA DE LAS CONFIGURACIONES MAS ESTABLES

3.1. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

El inconveniente en usar DFT es la descripción incorrecta de la estructura electrónica provocando el llamado "problema de bandagap", subestimando la correlación entre electrones, que a su vez impone dificultades para predecir interacciones intermoleculares precisas, energías de formación y estados de transición¹²⁷. Para aumentar la precisión en los cálculos, es necesario introducir el esquema DFT+U (Liechtenstein¹²⁸), que es uno de los enfoques correctivos empleados para corregir el "problema de bandgap". Este parámetro se agrega al funcional de la densidad GGA+U, corrigiendo la correlación de los electrones en los átomos tántalo y niobio a través de introducir un termino adicional en el hamiltoniano, agregado como una energía en los orbitales y corrige los orbitales y la separación entre ellos.

En esta sección, las estructuras electrónicas son calculadas mediante DFT y DFT+U, específicamente las configuraciones $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ *trans* y *cis* de mínima energía, siendo estas *Immm*(71) y *Cmcm*(63), respectivamente. Además, se realiza un análisis de la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción, la contribución orbital y una posible aplicación: fotocátalisis para división de agua.

3.2. Relevantes detalles computacionales: Cálculo auto-consistente

El cálculo auto-consistente es un método iterativo para resolver el problema de valores propios ϵ_i y funciones propias $\Psi_i(\mathbf{r})$ de las ecuaciones de Khon-Sham (ecuación 8) bajo

¹²⁷ Tolba y col., ver n. 66.

¹²⁸ Liechtenstein, Anisimov y Zaanen, ver n. 87.

la teoría funcional de la densidad. El problema es que V_{ext} y V_{xc} dependen de la densidad n , y esta a su vez depende de las funciones propias $\Psi_i(\mathbf{r})$ desconocidas, lo que implica que debe ser determinada de forma auto-consistente. Para resolver la ecuación de Schrödinger se debe estimar una densidad electrónica inicial $n^j(\mathbf{r})$ agregando las densidades electrónicas de los átomos aislados teniendo en cuenta los sitios atómicos de la estructura. Usando esta densidad obtenemos un primer potencial $V_{\text{Hartree}} + V_{xc}$ que es agregado al potencial de Kohn-Sham (ecuación 10), y se resuelve el hamiltoniano de Kohn-Sham (ecuación 8) discretizando el espacio en punto k para encontrar los valores propios y las funciones propias¹²⁹. Con estos orbitales encontrados se construye una nueva densidad electrónica $n^{j+1}(\mathbf{r})$ y se repite el proceso de forma iterativa hasta que la densidad inicial $n^j(\mathbf{r})$ y la densidad final $n^{j+1}(\mathbf{r})$ sean iguales¹³⁰, es decir, cuando se encuentra el estado base de la densidad electrónica que minimiza el hamiltoniano Kohn-Sham¹³¹.

3.2.1. Configuración $\text{Sr}_2(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_{3.5}\text{N}_{0.5}$ $Pmmm(47)$ En este caso, la concentración $x=0.5$ hay pocos reportes en la literatura, así que se determinó si el parámetro u corrigió los orbitales de manera considerable mediante un análisis de estructura de bandas. Se realizó un cálculo de bandas para la fase Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_2\text{BO}_{3.5}\text{N}_{0.5}$ ($B = \text{Ta}/\text{Nb}$) – $Pmmm$, que es la estructura de mínima energía. Los resultados son los siguientes:

¹²⁹ Lin Lin, Jianfeng Lu y Lexing Ying. “Numerical methods for Kohn–Sham density functional theory”. En: *Acta Numerica* 28 (2019), 405–539. DOI: 10.1017/S0962492919000047.

¹³⁰ Nick Woods. “On the Nature of Self-Consistency in Density Functional Theory”. Tesis doct. University of Cambridge, 2018.

¹³¹ Feliciano Giustino. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford, England ; New York, New York: Oxford University Press, 2014.

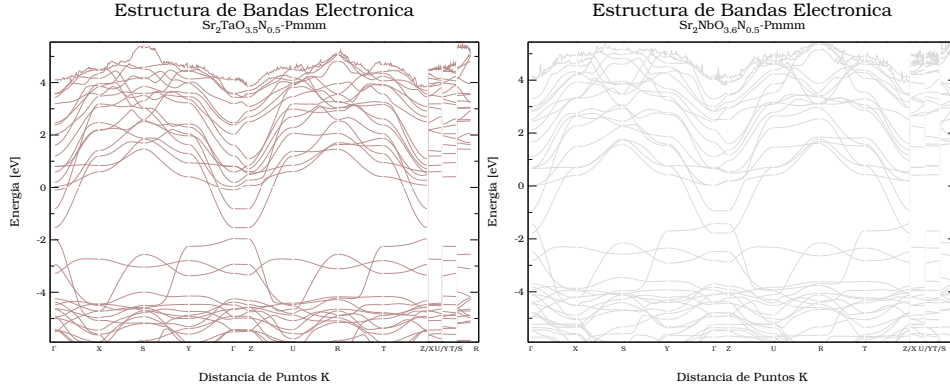


Figura 13. Estructura de bandas electrónicas de la fase Ruddlesden-Popper $Sr_2 (Ta, Nb) O_3 N$.

Específicamente en la gráfica 13(b), se observa que en el punto Γ se superponen las bandas de conducción d del niobio con las bandas de valencia p del nitrógeno, lo que indica un material conductor. Para ambas gráficas en 13, el nivel de Fermi que se obtuvo esta en $-1.8 eV$, esto debido a una posible ocupación parcial de las bandas de conducción por el poco contenido de nitrógeno introducido en la estructura.

3.2.2. Configuración $Sr_2 (Ta, Nb) O_3 N$ *trans* $Immm(71)$ Los puntos de alta simetría que guían el camino en la zona de Brillouin de la estructura electrónica se obtuvieron mediante el código VASPKIT¹³²:

$$\Gamma - X - F_2/\Sigma_0 - \Gamma - Y_0/U_0 - X/\Gamma - R - W - S - \Gamma - T - W$$

¹³² Vei Wang y col. "VASPKIT: A User-friendly Interface Facilitating High-throughput Computing and Analysis Using VASP Code". En: *arXiv* (2020). eprint: 1908.08269.

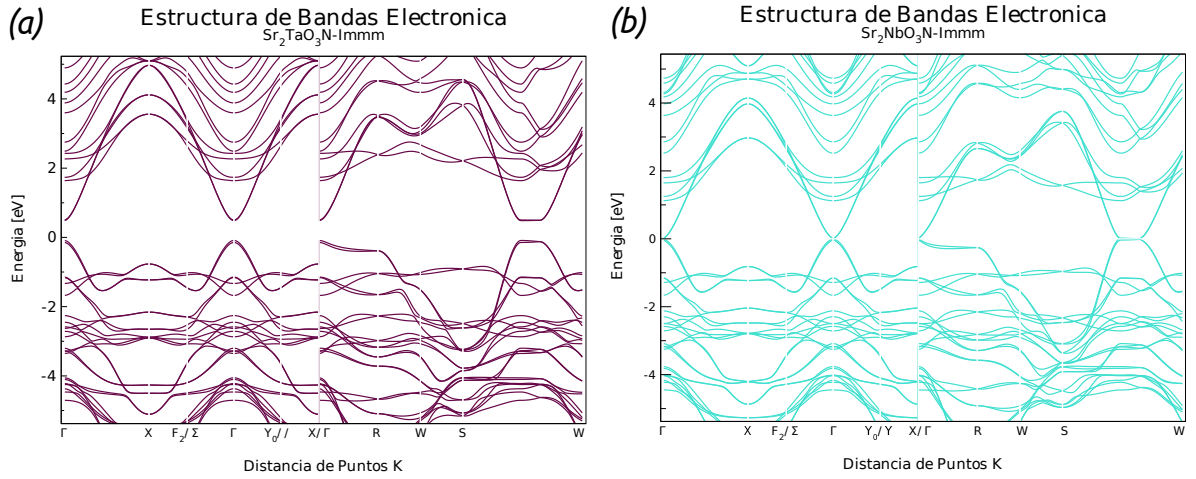


Figura 14. Estructura de bandas electrónicas de la configuración con ordenamiento aniónico *trans* (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N , sin tener en cuenta el parámetro U .

Al observar principalmente las bandas de conducción y las de valencia en la figura 14(a), la configuración $RP Sr_2TaO_3N$ muestra un brecha en el punto Γ de $0.5728 eV$, lo que indica que el material es aislante. Analizando la figura 14(b) la configuración $RP Sr_2NbO_3N$ muestra una brecha insignificante de $0.0001 eV$, mostrando un comportamiento conductor, lo cual no van en concordancia con los datos reportados en la literatura¹³³. Por ende, se hace necesario agregar el parámetro U a los cálculos en DFT. Dentro del cálculo se tuvo en cuenta el parámetro de corrección U con un valor de $4.0 eV$, los resultados son los siguientes:

¹³³ Diot y col., ver n. 101; Bouri y Aschauer, ver n. 16.

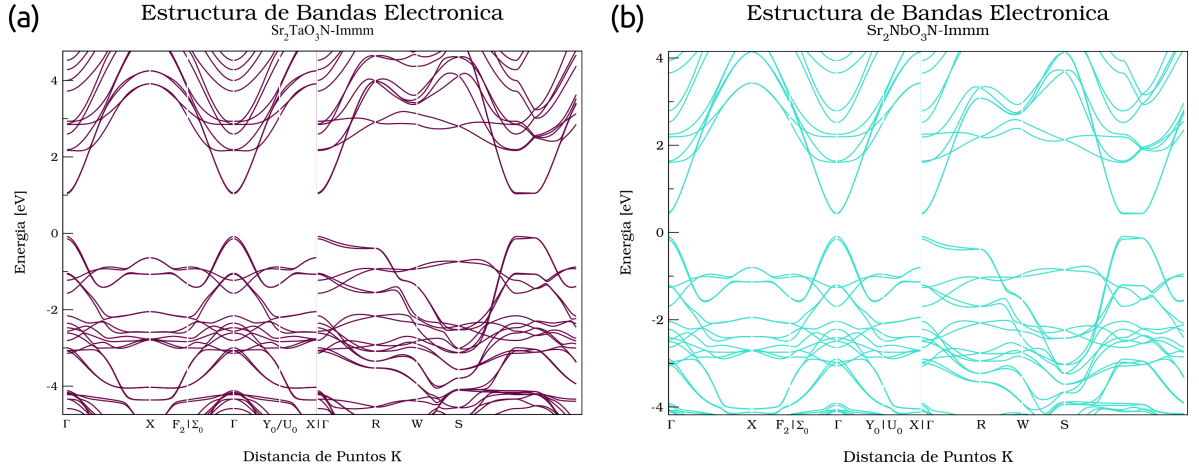


Figura 15. Estructura de bandas electrónica de la configuración con ordenamiento aniónico *trans* (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N , calculadas mediante DFT+U con valor de $U = 4.0eV$

En el caso de las bandas electrónicas de $Sr_2TaO_3N - Immm$ (figura 15(a)), el bandgap en el punto Γ aumenta a un valor de $1.1202eV$ comparado con las bandas previas sin el parámetro U donde se obtenía un valor de $0.5728eV$. Las bandas d del niobio y del tántalo tienen forma parabólica en el punto Γ , lo que indican buenos resultados. En el caso de las bandas electrónicas de $Sr_2NbO_3N - Immm$ (figura 15(b)), el bandgap en el punto Γ aumenta a un valor de $0.5194eV$ comparado con las bandas previas sin el parámetro U donde se obtenía un valor casi nulo. En ambos casos, se evidencia una apertura de la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción, esto debido al parámetro U agregado en los metales de transición.

Para un mayor análisis, se define un camino estándar en la zona de Brillouin para las configuraciones $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ *trans-Immm* y *cis-Cmcm*, con el fin de comparar y especificar los cambios que surgen en la estructura electrónica. El camino en el espacio k es:

$$(0, 0, 0) - (0.5, 0, 0) - (0.5, 0.5, 0) - (0, 0, 0) - (0.5, 0.5, 0.5) - (0, 0, 0.5)$$

Además, se realiza la proyección atómica de las bandas electrónicas, es decir, las bandas

de los átomos de estroncio, niobio, tántalo, oxígeno y nitrógeno están marcadas con el color indicado en cada elemento atómico de la siguiente fórmula:

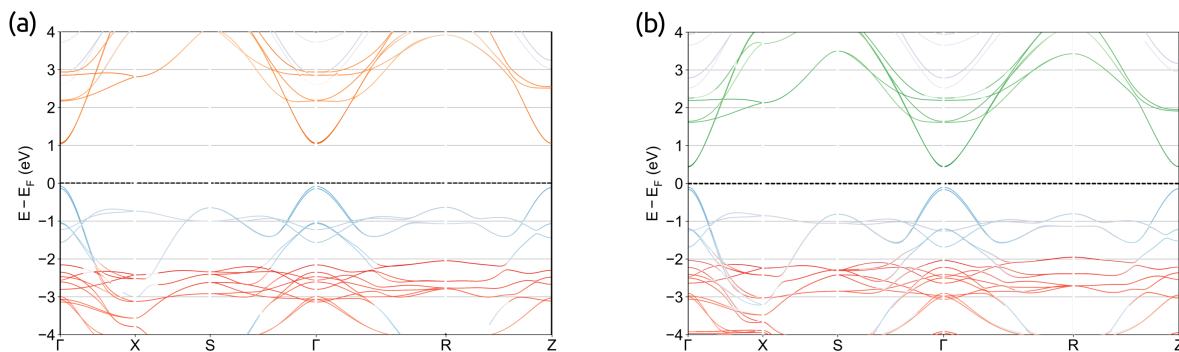


Figura 16. Estructura de bandas electrónicas de la configuración con ordenamiento aniónico *trans* (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N .

Las bandas de los metales de transición (Ta , Nb) están cerca a Fermi, se posicionan como bandas de conducción, por lo que al agregar el parámetro $U = 4.0 eV$ aumentan en energía, observando la subida de las bandas en la estructura electrónica de la figura 16 respecto al cálculo sin el parámetro U , y por ende un ensanchamiento del bandgap directo en el punto Γ . Esto evidencia el papel que juega el parámetro U en el comportamiento de los metales de transición (Ta , Nb). En cuanto a la banda de valencia, los átomos de nitrógeno ocupan los estados cercanos a Fermi, reduciendo el bandgap respecto a los óxidos puros¹³⁴, esto debido a que el nitrógeno (N^{3-}) tiene menos electronegatividad que el oxígeno (O^{2-}) y los orbitales $N-2p$ se encuentran por encima de los orbitales $O-2p$ ¹³⁵. También se pue-

¹³⁴ Diot y col., ver n. 101; Ya Tang y col. "Synthesis of Three-Layer Perovskite Oxynitride $K_2Ca_2Ta_3O_9N \cdot 2H_2O$ and Photocatalytic Activity for H_2 Evolution under Visible Light". En: *Inorganic Chemistry* 59.15 (2020). PMID: 32683860, págs. 11122-11128. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01607. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01607>; Cen y col., ver n. 40.

¹³⁵ Cen y col., ver n. 40.

de observar en el hecho de que el oxígeno tiene menos espacio en su orbital para recibir electrones, en cambio el nitrógeno tiene un espacio extra para recibir electrones, por lo que el orbital del nitrógeno sube en energía. Por otro lado, el estroncio inicia apareciendo en $E - E_f = 3eV$ y más altas energías, por lo que no aporta a las bandas de conducción. Esto debido a la electronegatividad del estroncio Sr : 0.95 en comparación con el metal de transición (Ta, Nb) : (1.5, 1.6), así que el metal de transición se sitúa en las bandas de conducción, pero el estroncio no lo hace. El bandgap de Sr_2TaO_3N es de $1.1202eV$, lo que hace a este material mas favorable en el uso de fotocátalisis para división de agua, en comparación con el bandgap de Sr_2NbO_3N de $0.5194eV$. Lo reportado en la literatura, como en¹³⁶ con un bandgap de $2.12eV$, en¹³⁷ es de $1.97eV$ y en¹³⁸ es de $2.0eV$, muestran bandgaps muy amplios respecto a nuestros resultados. Al parámetro u , el bandgap se abrirá, por lo que se sugiere aumentarlo para este ordenamiento *trans*.

3.2.3. Configuración $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ *cis* $Cmcm$ (63) El camino estándar en la zona de Brillouin para las configuraciones $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ *cis*- $Cmcm$ es:

$$(0, 0, 0) - (0.5, 0, 0) - (0.5, 0.5, 0) - (0, 0, 0) - (0.5, 0.5, 0.5) - (0, 0, 0.5)$$



¹³⁶ Cen y col., ver n. 40.

¹³⁷ Clarke y col., ver n. 13.

¹³⁸ Bouri y Aschauer, ver n. 16.

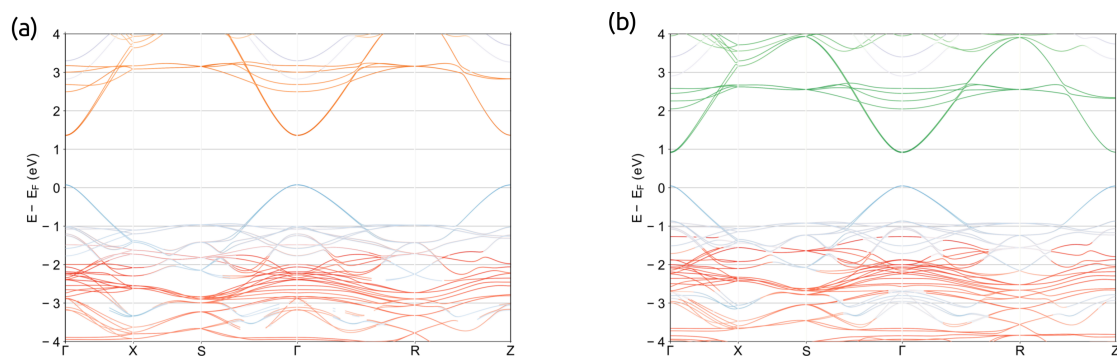


Figura 17. Estructura de bandas electrónicas de la configuración con ordenamiento aniónico *cis* (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N .

Similar a lo que sucede en la configuración *trans*, las bandas de los metales de transición (Ta, Nb) se posicionan como bandas de conducción. Los átomos de nitrógeno ocupan la banda de valencia, reduciendo el bandgap respecto a los óxidos puros. El bandgap de Sr_2TaO_3N es de 1.2916eV , es un oxinitruro relevante por su aplicación como un muy eficiente fotocatalizador para la oxidación de agua en O_2 ¹³⁹, en comparación con el bandgap de Sr_2NbO_3N 0.8636eV , además de un mejor ancho de banda comparado con el orden de aniones *trans*. En el caso de *cis*- Sr_2TaO_3N ,. Lo reportado en la literatura para el orden de aniones *cis*- Sr_2TaO_3N es de 1.128eV ¹⁴⁰, obteniendo resultados coherentes con la literatura.

El ordenamiento aniónico *cis* sobre el plano es preferida por los nitrógenos, y puede explicarse en términos de la utilización máxima de los orbitales *d* vacantes en el enlace π con los pares de aniones solitarios. En la configuración *cis*, los cuatro pares solitarios de aniones de tipo *p* pueden interactuar con tres orbitales *d* vacantes del metal de transición, mientras que en el ordenamiento *trans* interactúan con dos orbitales *d*¹⁴¹, el lado opues-

¹³⁹ Tobías y col., ver n. 15.

¹⁴⁰ Bouri y Aschauer, ver n. 16.

¹⁴¹ Fuertes, "Chemistry and applications of oxynitride perovskites", ver n. ??.

to donde se posiciona el nitrógeno hay un oxígeno, lo que favorece el desplazamiento del catión hacia el anión menos electronegativo para facilitar la hibridación orbital¹⁴². Como consecuencia, se maximiza la covalencia $(Ta - Nb)(d\pi) - N(p\pi)$ favoreciendo el ordenamiento *cis* sobre la *trans*¹⁴³. El hecho de que el nitrógeno sea menos electronegativo que el oxígeno conduce a más enlaces covalentes en los nitruros y oxinitruros que en los óxidos. Las sustituciones de nitrógeno por oxígeno modificaron la estructura de bandas, reduciendo la brecha en comparación con los óxidos puros¹⁴⁴.

3.3. ESTRUCTURA FONÓNICA

Con el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos se hace indispensable el conocimiento de posibles fases ferroeléctricas para memorias informáticas y dispositivos móviles, incluyendo computación en la nube¹⁴⁵, ya que la respuesta de la polarización espontánea a excitaciones externas genera efectos físicos como piezoelectricidad, piroelectricidad y propiedades dieléctricas¹⁴⁶. En esta sección se discute la dispersión de fonones de las estructuras $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ para dos ordenamientos aniónicos: *trans-Immm*(71) y *cis-Cmcm*(63) y las fases estables y meta-estables encontradas para estos dos ordenamientos.

¹⁴² Jaye K. Harada, Kenneth R. Poeppelmeier y James M. Rondinelli. "Predicting the Structure Stability of Layered Heteroanionic Materials Exhibiting Anion Order". En: *Inorganic Chemistry* 58.19 (2019), págs. 13229-13240. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b02077.

¹⁴³ Yang y col., ver n. 18; Ebbinghaus y col., "Powder neutron diffraction of SrNbO₂N at room temperature and 1.5 K", ver n. 121.

¹⁴⁴ Diot y col., ver n. 101.

¹⁴⁵ J. F. Scott. "Applications of Modern Ferroelectrics". En: *Science* 315.5814 (2007), págs. 954-959. DOI: 10.1126/science.1129564. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1129564>.

¹⁴⁶ Shi y col., ver n. 46.

3.3.1. Relevantes detalles computacionales: Cálculo de estructura fonónica El cálculo de estructura fonónica, ó también llamada dispersión de fonones es aplicado ampliamente en materia condensada para el análisis de posibles acoplamientos electrón-fonón ó espín-fonón, y transiciones de fase debido a inestabilidades en la estructura. Lo primero es crear una supercelda de la estructura a investigar, en el presente trabajo se realiza una supercelda $2 \times 2 \times 1$ para $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ *cis*-*Cmcm*(63) y *trans*-*Immm*(71). La supercelda no tuvo cambios en dirección [001] debido a la simetría por capas de la estructura, no lo requería. Con la supercelda se procede a hacer el cálculo para encontrar la matriz dinámica, que contiene las constantes de fuerza inter-atómica, definidas como la segunda derivada de la energía respecto a los desplazamientos atómicos. La imposibilidad de converger este cálculo computacionalmente pesado, con 56 átomos para el orden *trans*, y 112 átomos para el orden *cis*, se establece el método de diferencias finitas donde se desplaza un átomo en una dirección específica y se calcula cómo responden los átomos vecinos al desplazamiento de fuerzas. Los desplazamientos fueron encontrados mediante el código PHONOPY¹⁴⁷. Para el ordenamiento aniónico *trans* se obtuvieron 7 desplazamientos, mientras que para el orden de aniones *cis* se obtuvieron 14 desplazamientos, los cuales fueron unidos para generar la matriz constantes de fuerzas interatómicas. Una vez se genera la matriz, se agrega a la celda unitaria, mostrando las curva de dispersión de fonones. Cabe aclarar que en PHONOPY, las simetrías se buscan con las operaciones de simetría del grupo espacial de la estructura cristalina y comprobando si es invariante después de las operaciones de simetría. En este análisis, se utiliza una tolerancia de distancia 1×10^{-3} e en la configuración *cis* para tolerar las pequeña desviaciones de la celda, y el valor predefinido es 1×10^{-5} , el cual fue usado en la configuración *trans*.

Se agregó una corrección no analítica usando el método Wang *et. al.*¹⁴⁸ que usa las cons-

¹⁴⁷ Togo y Tanaka, ver n. 23.

¹⁴⁸ Wang y col., “A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar

tantes de fuerza calculadas en el espacio real y las interacciones dipolo-dipolo calculadas por la teoría de respuesta lineal en el espacio recíproco. La corrección se aplica a la matriz dinámica y se activa con el archivo BORN, el cual contiene la información de la carga efectiva de Born y la constante dieléctrica¹⁴⁹. En los cristales polares, surgen campos eléctricos macroscópicos de largo alcance que están asociados con fonones ópticos longitudinales de onda larga. Estos campos eléctricos son el resultado del carácter de largo alcance de la interacción de Coulomb¹⁵⁰, y son responsables del conocido fenómeno de división LO-TO, es decir, el cambio de frecuencia entre fonones ópticos longitudinales y ópticos transversales en el centro de la zona de Brillouin. Este acoplamiento entre fonones ópticos y campos eléctricos se cuantifica mediante la carga efectiva de Born, que se define mediante:

$$Z_{\kappa\alpha\beta}^{\circ} = -\frac{\delta^2 \mathbf{E}}{\delta \epsilon_{\beta} \delta V e c u_{\kappa\alpha}} \quad (19)$$

Son el coeficiente de proporcionalidad que relaciona un cambio en la dirección α debido a un campo eléctrico homogéneo aplicado en dirección β .

3.3.2. Configuración con ordenamiento tipo *trans* Se presenta la curva de dispersión de fonones de las configuraciones *trans-Immm*(71) de las estructuras Sr_2TaO_3N y Sr_2NbO_3N ilustradas en la figura 18(a) y 18(b), respectivamente.

Para el caso de la configuración *trans-Sr₂TaO₃N* (figura 18(a)), la dispersión de fonones muestra un modo imaginario en el punto $X(0,0,0.5,0.0)$ con frecuencia de $-26.43cm^{-1}$,

materials”, ver n. 22.

¹⁴⁹ Robert M. Pick, Morrel H. Cohen y Richard M. Martin. “Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation”. En: *Phys. Rev. B* 1 (2 1970), págs. 910-920. DOI: 10.1103/PhysRevB.1.910.

¹⁵⁰ Stefano Baroni y col. “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory”. En: *Rev. Mod. Phys.* 73 (2 2001), págs. 515-562. DOI: 10.1103/RevModPhys.73.515.

un modo imaginario en el punto $M(0.5, 0.5, 0.0)$ con frecuencia de -97.46cm^{-1} , y 2 modos imaginarios en el punto $R(0.5, 0.5, 0.5)$ con frecuencias de -84.87cm^{-1} y -49.21cm^{-1} . Para el caso de la configuración *trans-Sr₂NbO₃N* (figura 18(b)) se observan 10 modos imaginarios en la zona de Brillouin: 4 en el punto $\Gamma(0.0, 0.0, 0.0)$ con frecuencias de -129.06cm^{-1} , -114.48cm^{-1} , -92.34cm^{-1} y -91.77cm^{-1} ; y 2 modos imaginarios en cada punto $X(0.0, 0.5, 0.0)$ con frecuencias de -56.1016cm^{-1} y -45.29cm^{-1} ; $M(0.5, 0.5, 0.0)$ con frecuencias de -110.20cm^{-1} y -44.43cm^{-1} ; y $R(0.5, 0.5, 0.5)$ con frecuencias de -97.91cm^{-1} y -70.75cm^{-1} .

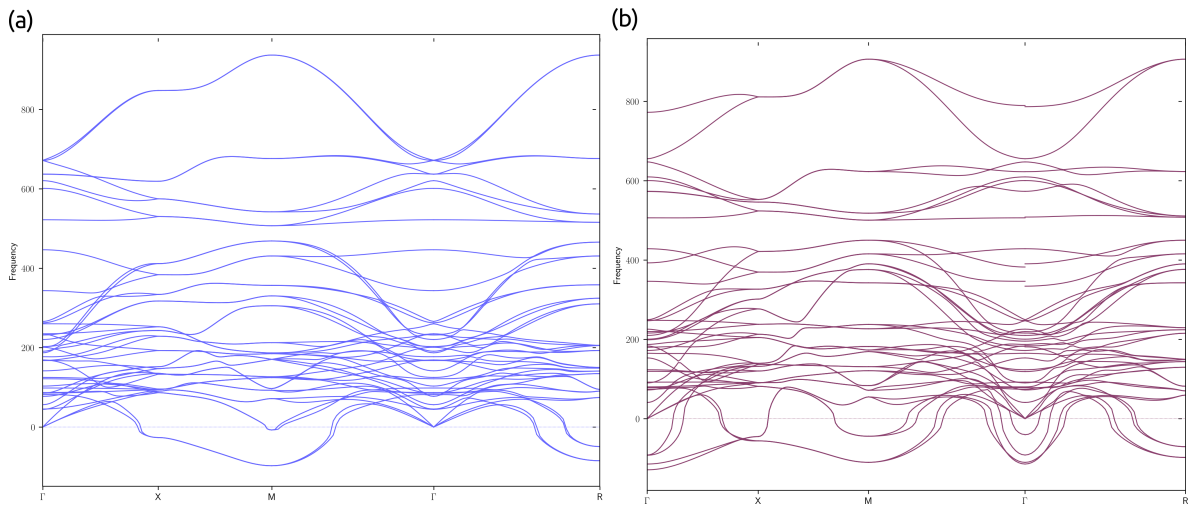


Figura 18. Dispersión de fonones de la configuración *Immm*(71) *trans* (a) *Sr₂TaO₃N* y (b) *Sr₂NbO₃N*.

Se observa en la dispersión de fonones los 3 modos acústicos que caen en el punto de alta simetría Γ de la zona de Brillouin. Esto muestra buenos resultados debido a la corrección no analítica de Wang¹⁵¹ agregada a los cálculos de dispersión de fonones. Sin esta corrección, un modo acústico no cae en el punto Γ , resultando en solo dos modos acústicos, lo que contradice la teoría de fonones¹⁵². Comparando ambas figuras 18, se encontró que la

¹⁵¹ Wang y col., “A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar materials”, ver n. 22.

¹⁵² Kaxiras y Joannopoulos, ver n. 93.

estructura Sr_2NbO_3N tienen modos mas inestables, es decir, de mas baja frecuencia y un numero mayor de modos negativos comparado con la estructura Sr_2TaO_3N . De forma similar sucede en el material tipo perovskita $Sr(Ta, Nb)O_2N$ reportado por Gelves *et. al.*¹⁵³. Aunque la oxidación en el metal de transición es igual (Ta^{5+}, Nb^{5+}), la diferencia en los modos inestables puede ser encontrada en la fuerza del enlace entre el metal de transición (Ta, Nb) : $5d, 4d$ y el nitrógeno N : $2p$, ya que la fuerte interacción covalente conlleva a una ligera mayor repulsión de la nube electrónica, implicando una mayor inestabilidad de la estructura fonónica¹⁵⁴. Además, se encontraron modos imaginarios en el punto Γ para la estructura Sr_2NbO_3N , lo que no ocurre en la estructura Sr_2TaO_3N .

3.3.3. Configuración con ordenamiento tipo *cis* Se presenta la curva de dispersión de fonones de las configuraciones *trans*- $Cmcm(63)$ de las estructuras Sr_2TaO_3N y Sr_2NbO_3N ilustradas en la figura 19(a) y 19(b), respectivamente.

Para el caso de la configuración *cis*- Sr_2TaO_3N (figura 19(a)), la dispersión de fonones muestra 2 modos imaginarios en el punto Γ con frecuencias de $-88.45cm^{-1}$ y $-21.74cm^{-1}$. Para el caso de la configuración *cis*- Sr_2NbO_3N (figura 19(b)) se observan 2 modos imaginarios en el punto Γ con frecuencias de $-99.93cm^{-1}$ y $-43.86cm^{-1}$. De la misma manera observada en el ordenamiento *trans*, la estructura Sr_2NbO_3N con orden de aniones *cis* tiene modos imaginarios mas inestables comparados con la estructura Sr_2NbO_3N con ordenamiento *cis*. Para este ordenamiento tipo *cis*, solo se encontraron modos imaginarios en el punto de alta simetría Γ en la zona de Brillouin, lo que indica un ordenamiento mas estable comparada con la configuración con ordenamiento *trans*. Esto puede deberse a una mas baja energía estructural de la configuración con ordenamiento aniónico *cis*

¹⁵³ J. S. Gelves-Badillo, Aldo H. Romero y A. C. Garcia-Castro. "Unveiling the mechanisms behind the ferroelectric response in the $Sr(Nb,Ta)O_2N$ oxynitrides". En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (32 2021), págs. 17142-17149. DOI: 10.1039/D1CP01716K.

¹⁵⁴ A. V. Postnikov y col. "Ferroelectric structure of $KNbO_3$ and $KTaO_3$ from first-principles calculations". En: *Phys. Rev. B* 48 (9 1993), págs. 5910-5918. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.5910.

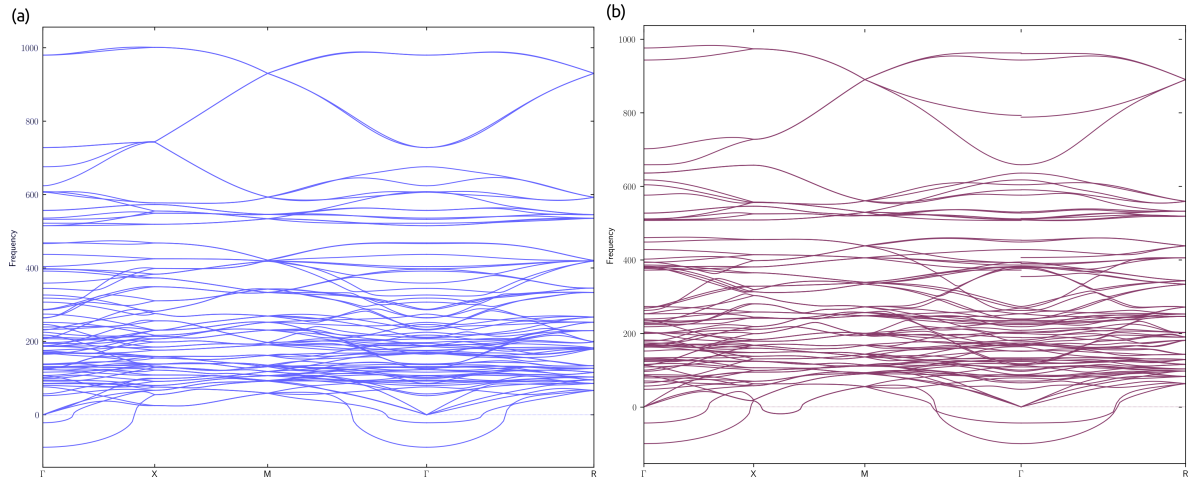


Figura 19. Dispersión de fonones de la fase $Cmcm(63)$ cis (a) Sr_2TaO_3N y (b) Sr_2NbO_3N .

comparado con el ordenamiento aniónico *trans*, como se discutió en el capítulo 2, específicamente en la sección 2.2.

Los modos imaginarios, representados con valores negativos en las figuras 18 y 19, indican inestabilidad estructural a $T = 0$, lo que sugiere una ruptura de la simetría en la estructura $Immm(71)$ y $Cmcm(63)$. La estructura puede ser estable con una simetría mas baja o con una celda unitaria diferente. Siguiendo este argumento, los materiales ferroeléctricos son inseparables de la ruptura de la simetría, vienen acompañados de la transición de fase de una estructura centro-simétrica perteneciente a uno de los 32 grupos de punto cristalográfico, a una estructura no centro-simétrica que cae a uno de los 10 grupos de punto ferroeléctrico¹⁵⁵. Ahora se puede utilizar la teoría de grupos para explicar la ruptura de simetría causada por distorsiones dadas en la estructura, e identificar si sus combinaciones dan como resultado una simetría polar y luego una posible ferroelectricidad¹⁵⁶.

¹⁵⁵ Shi y col., ver n. 46.

¹⁵⁶ Yoshida y col., ver n. 28.

3.3.4. Diagrama de fases meta-estables para la configuración Sr_2TaO_3N Se presenta el diagrama de fases estables y meta-estables para la estructura Sr_2TaO_3N que contiene los modos inestables encontrados en los ordenamientos *trans* y *cis*. Estos modos imaginarios fueron condensados por el método de PHONOPY¹⁵⁷, que congela las distorsiones de la estructura encontrando una nueva estructura con menor grupo de simetría. De esta manera se puede analizar las oscilaciones de la nueva estructura encontrada y posteriormente determinar la representación irreducible de cada fonón condensado. La representación irreducible fue encontrada mediante el programa AMPLIMODES¹⁵⁸ para analizar la simetría de las estructuras distorsionadas en base al rompimiento de la simetría de la estructura de alta simetría $Immm(71)$ y $Cmcm(63)$.

La figura 20 muestra la diferencia de energía de los modos imaginarios ya condensados comparados con la energía estructural de la configuración principal $Immm(71)$, además de mostrar la representación irreducible de cada modo condensado y las distorsiones (flechas rojas) de la perovskita Ruddlesden-Popper mas estable para cada ordenamiento *trans* y *cis*. De la estructura principal Sr_2TaO_3N se dividen dos ordenamientos aniónicos *trans* y *cis*, que a su vez se dividen en 5 modos condensados y 2 modos condensados, respectivamente. Se observa que los modos condensados de la configuración con ordenamiento *trans* se posicionan en energía por debajo de la estructura principal $Immm(71)$ y bajan de simetría, encontrando estructuras con grupo espacial $Cmma(67)$, $Pmma(62)$ y $C12/c1(15)$. El único modo en *X* tiene grupo espacial $Pmma(62)$ y desplazamiento propio DT_4 . Los modos inestables encontrados en el punto de alta simetría *M* de la figura 18(a) tienen grupo espacial $Cmma(67)$ y representación irreducible S_2^+ , incluyendo el modo en *R* con frecuencia $-49.21cm^{-1}$, pero el otro modo de *R* tiene grupo espacial $C12/c1(15)$

¹⁵⁷ Togo y Tanaka, ver n. 23.

¹⁵⁸ Danel Orobengoa y col. "AMPLIMODES: symmetry-mode analysis on the Bilbao Crystallographic Server". En: *Journal of Applied Crystallography* 42.5 (2009), págs. 820-833. DOI: 10 . 1107 / S0021889809028064.

y desplazamiento propio T_2^+ , siendo este el de mas baja energía entre los modos con ordenamiento *trans*, con una diferencia de energía de -49.4043 meV . Para este modo se ha agregado la estructura cristalográfica a la figura 20, se aprecian las distorsiones de los octaedros producto de los desplazamientos de los aniones mostrando que los nitrógenos se mueve en sentidos opuestos en dirección $[001]$ con muy poca amplitud de desplazamiento comparado con los oxígenos. Los oxígenos que están en el plano se mueven en sentido opuesto en dirección ' c ', mientras que los oxígenos del sitio axial se mueven en sentido opuesto sobre el plano en dirección $[110]$.

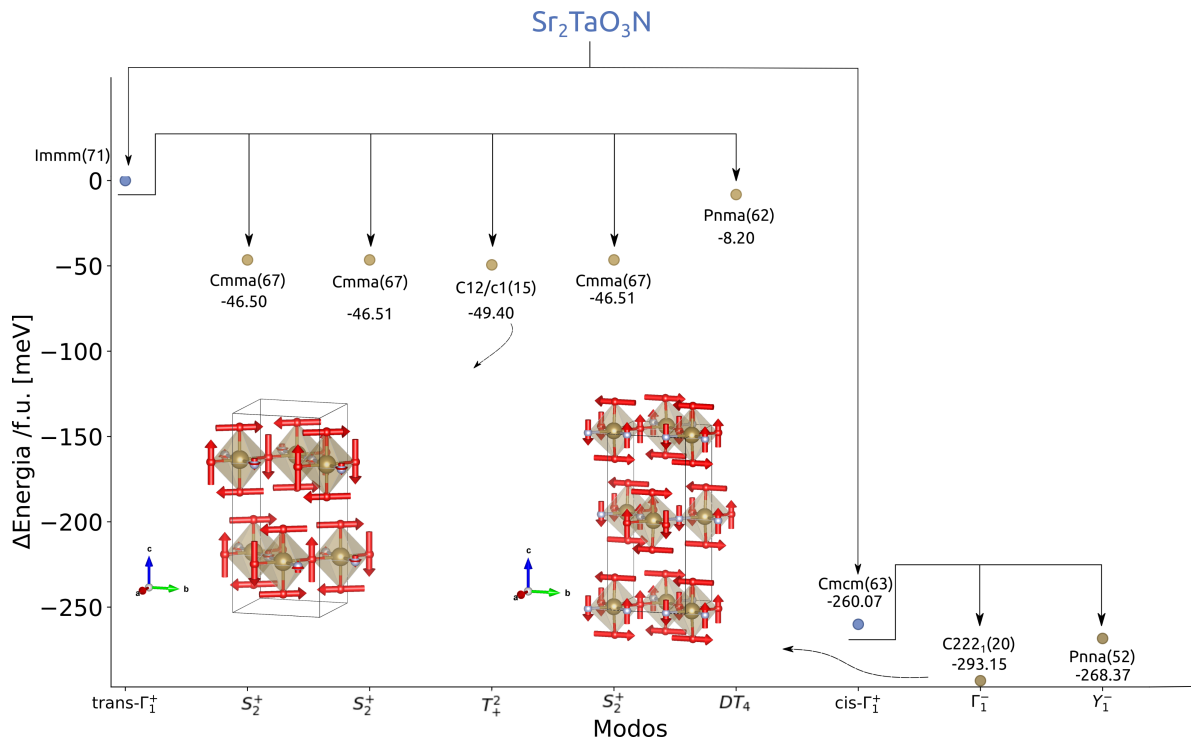


Figura 20. Diagrama de fases meta-estables de $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ para dos principales ordenamientos aniónicos: *trans* y *cis*.

Lo mismo ocurre con los modos condensados de la configuración *cis*, están por debajo en energía y caen a una simetría mas baja que su estructura principal $\text{Cmcm}(63)$. La figura 19(a) muestra dos modos inestables en Γ con grupo espacial $\text{C222}_1(20)$ y $\text{Pnna}(52)$ con desplazamiento propio Γ_1^- y Y_1^- , respectivamente. El modo Γ_1^- es el modo suave encon-

trado en el diagrama de fases de la estructura Sr_2TaO_3N (figura 20), con una diferencia de energía de -293.1450meV . Para este modo se ha agregado la estructura cristalográfica a la figura 20, se aprecian las distorsiones de los octaedros producto de los desplazamientos de los aniones mostrando que un nitrógeno se mueve en un sentido en dirección $[001]$, el otro nitrógeno se mueve en el sentido opuesto, pero en la misma dirección. Lo mismo sucede con los oxígenos en el plano, mientras que los oxígenos del sitio axial se mueven sobre el plano en sentidos opuesto con una ligera mayor amplitud en los desplazamientos.

3.3.5. Diagrama de fases meta-estables para la configuración Sr_2NbO_3N Se presenta el diagrama de fases estables y meta-estables para la estructura Sr_2NbO_3N que contiene los modos inestables encontrados en los ordenamientos *trans* y *cis*. Así como en el diagrama de fases de la figura 20, la figura 21 muestra los modos imaginarios condensados por el método de PHONOPY¹⁵⁹, la representación irreducible fue encontrada mediante el programa AMPLIMODES¹⁶⁰ para analizar la simetría de las estructuras distorsionadas en base al rompimiento de la simetría de la estructura de alta simetría $Immm(71)$ y $Cmcm(63)$. La figura 21 muestra la diferencia de energía de los modos imaginarios ya condensados comparados con la energía estructural de la configuración principal $Immm(71)$, además de mostrar la representación irreducible de cada modo condensado y las distorsiones (flechas rojas) de la perovskita Ruddlesden-Popper más estable para cada ordenamiento *trans* y *cis*. De la estructura principal Sr_2NbO_3N se dividen dos ordenamientos aniónicos *trans* y *cis*, que a su vez se dividen en 10 modos condensados y 2 modos condensados, respectivamente. Se observa que los modos condensados de la configuración con ordenamiento *trans* se posicionan en energía por debajo de la estructura principal $Immm(71)$ y bajan de simetría. Dos modos condensados en Γ muestran grupo de simetría $Imm2(44)$

¹⁵⁹ Togo y Tanaka, ver n. 23.

¹⁶⁰ Orobengoa y col., ver n. 158.

con desplazamiento propio Γ_2^- y Γ_4^- , respectivamente; mientras que los otros dos modos $Pmmn(59)$ con desplazamiento propio X_2^- y X_4^- , respectivamente. Los dos modos encontrados en X muestran grupo de simetría $Pmna(62)$ con desplazamiento propio DT_4 y DT_3 , respectivamente. Los modos encontrados en M y R muestran el mismo desplazamiento propio S_2^+ con grupo de simetría $Cmma(67)$, $P121(3)$, $P12/c1(13)$ y $C12/c1(15)$. Este ultimo modo es el de mas baja energía entre los modos con ordenamiento *trans*, con una diferencia de energía de -73.3126 meV . Para este modo se ha agregado la estructura cristalográfica a la figura 21, se aprecian las distorsiones de los octaedros producto de los desplazamientos de los aniones mostrando que los nitrógenos se mueven en sentidos opuestos en dirección $[001]$ con una mayor amplitud de desplazamiento comparado con los oxígenos. Los oxígenos que están en el plano se mueven en sentido opuesto en dirección $[001]$, mientras que los oxígenos del sitio axial se mueven en sentido opuesto sobre el plano en dirección $[110]$.

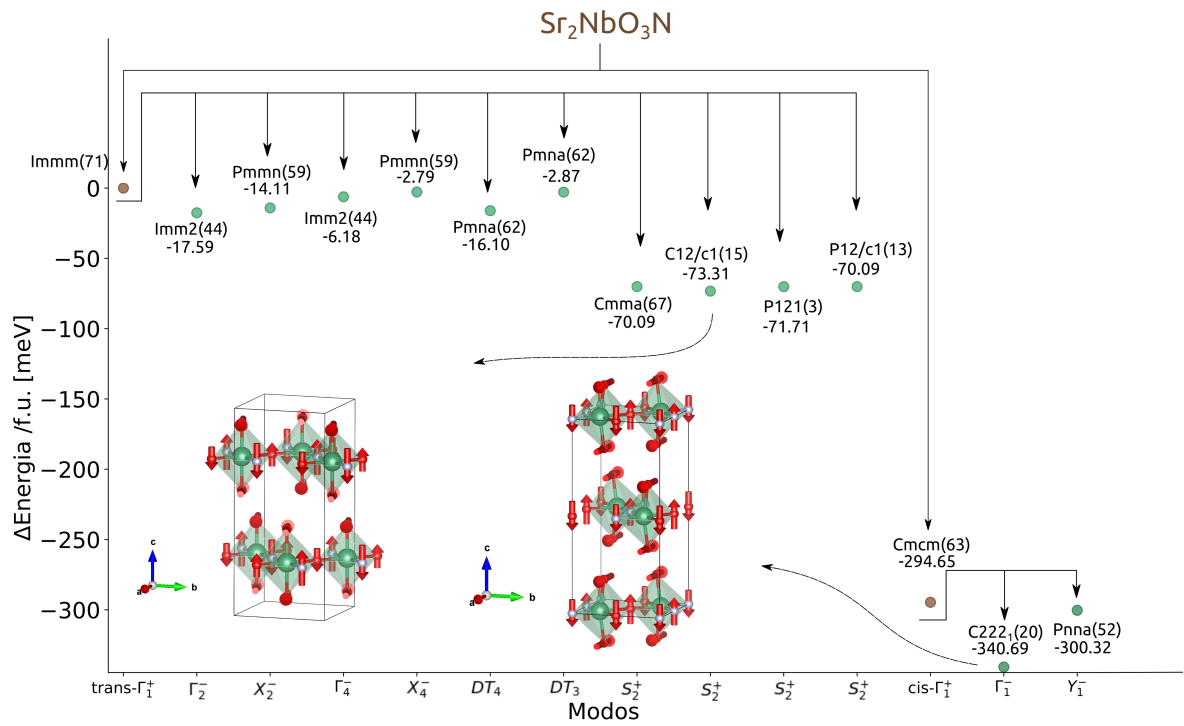


Figura 21. Diagrama de fases meta-estables de Sr_2NbO_3N de dos principales ordenamientos aniónicos: *trans* y *cis*.

Lo mismo ocurre con los modos condensados de la configuración *cis*, están por debajo en energía y caen a una simetría mas baja que su estructura principal $Ccmmc(63)$. La figura 19(b) muestra dos modos inestables en Γ con grupo espacial $C222_1(20)$ y $Pnna(52)$ con desplazamiento propio Γ_1^- y Y_1^- , respectivamente. El modo Γ_1^- es el modo suave encontrado en el diagrama de fases de la estructura Sr_2NbO_3N (figura 21), con una diferencia de energía de $-340.6840 meV$. Para este modo se ha agregado la estructura cristalográfica a la figura 21, se aprecian las distorsiones de los octaedros producto de los desplazamientos de los aniones mostrando que un nitrógeno se mueve en un sentido en dirección $[001]$, el otro nitrógeno se mueve en el sentido opuesto, pero en la misma dirección. Lo mismo sucede con los oxígenos en el plano, mientras que los oxígenos del sitio axial se mueven sobre el plano en sentidos opuesto.

Para ambos casos, en las figuras 20 y 21 se observa que la configuración energéticamente mas favorable tiene un orden de aniones *cis* en el plano (ab) y exhibe rotaciones octaédricas tanto en NbO_4N_2 como en TaO_4N_2 , lo que esta en concordancia con lo reportado en la literatura¹⁶¹. La ferroelectricidad puede darse en materiales no-centro-simétricos que pertenezcan a alguno de los 10 grupos de punto polar con dos estados de orientación¹⁶², como lo denota Gelves *et. al.*¹⁶³ en el doble pozo (ó en inglés *double well*) del material tipo perovskita $Sr(Ta, Nb)O_2N$. En este sentido, el modo suave encontrado en ambos materiales tiene el grupo espacial $C222_1$ (S.G. 20), el cual pertenece al grupo de punto 222 según la notación de Hermann-Mauguin¹⁶⁴. En el anexo 3 se aprecian los 10 grupos de punto polar, así que el grupo de punto 222 no es un material polar. Sin embargo, se ha encontra-

¹⁶¹ Bouri y Aschauer, ver n. 16.

¹⁶² Karin M. Rabe, ver n. 48.

¹⁶³ Gelves-Badillo, Romero y Garcia-Castro, ver n. 153.

¹⁶⁴ "Hermann-Mauguin Notation". En: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Ed. por Dongqing Li. New York, NY: Springer New York, 2015, págs. 1300-1300. DOI: 10 . 1007 / 978 - 1 - 4614 - 5491 - 5_200099.

do que este grupo pertenece al grupo de punto enantiomórfico (ver tabla 2), lo que indica que el material es un material quiral.

Como se pudo apreciar en la estructura electrónica de la configuración con ordenamiento *trans*- $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ y grupo espacial *Immm* (S.G. 71), los resultados de la brecha entre la banda de conducción y la banda de valencia en el punto de alta simetría Γ no son acordes a los reportes en la literatura¹⁶⁵, obteniendo una brecha mucho menor a lo esperado. Esto sugiere un aumento del parámetro U mayor a $4eV$ con el fin de subir en energía las bandas del metal de transición, y así lograr resultados mas acordes a la literatura.

Por otro lado, se encontró que la fase $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ con ordenamiento aniónico *cis*, desplazamiento propio Γ_1^- y grupo espacial $C222_1$ (S.G. 20), no hace parte del grupo de punto polar, indicando que no es un material ferroeléctrico. Un resultado interesante es la mención de que el material pertenece al grupo de punto enantomórfo, lo que sugiere sea un material quiral. Los materiales quirales se distinguen por no poder superponerse a su imagen espejo¹⁶⁶, es decir, sus operaciones de simetría no contienen ejes de rotación impropios. Estos materiales son muy deseados por sus aplicaciones en spintrónica y quiroptoelectrónica debido al fuerte acoplamiento espín-orbita y controlable dispersión Rashba¹⁶⁷. Por último, se sugiere realizar cálculos de primeros principios para analizar combinaciones lineales de los modos inestables para encontrar una fase mas baja en energía y una posible fase ferroeléctrica.

¹⁶⁵ Cen y col., ver n. 40; Clarke y col., ver n. 13; Bouri y Aschauer, ver n. 16.

¹⁶⁶ Milić, ver n. 35.

¹⁶⁷ Milić, ver n. 35.

En este trabajo de grado se investigaron de manera computacional y en el marco de la materia condensada y la teoría funcional de la densidad las propiedades estructurales, electrónicas y fonónicas del material perovskita tipo Ruddlesden-Popper $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$, además de reportar la necesidad de introducir la teoría del campo medio dinámico (por sus siglas es inglés DMFT) a la estructura $Sr_2(Ta, Nb)O_{3.5}N_{0.5}$.

Se encontraron once configuraciones con diferente ordenamiento aniónico para el material $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$, y dos configuraciones para el material $Sr_2(Ta, Nb)O_{3.5}N_{0.5}$. Se comprendió la discrepancia sobre la energía estructural mas favorable entre los ordenamientos aniónicos *trans* y *cis*, concluyendo que el problema radicaba en una cuestión de simetría para que el orden *cis* se diera en estos materiales, siendo este el ordenamiento mas favorable con energia de $-55.41 eV$ y $-52.16 eV$ para Sr_2TaO_3N y Sr_2NbO_3N , respectivamente. Se pudo apreciar el papel que juega el parámetro $U = 4 eV$ en elementos altamente correlacionados como el tántalo y el niobio, obteniendo energías estructurales y bandas electrónicas mas acordes a lo reportado en la literatura.

En la estructura electrónica de las configuraciones *Immm*(71) y *Cmcm*(63) se encontró el posicionamiento del metal de transición en las bandas de conducción, mientras que las bandas de valencia son ocupadas por el nitrógeno, disminuyendo la brecha directa en el punto Γ de alta simetría en la zona de Brillouin, lo que hace a este material favorable para la división de agua mediante fotocátalisis.

Al realizar la curva de dispersión de fonones, se encontraron mas modos inestables en el orden *cis* comparado con el orden *trans*, además de hallar el modo mas estable después de condensar los modos imaginarios, concluyendo que el desplazamiento propio es Γ_1^- con grupo espacial $C222_1$ (S.G. 20). Aunque este grupo no pertenece a los grupos de punto polar, hace parte del grupo de punto quiral, abriendo la puerta al análisis de sus características estructurales.

Cabe resaltar que los resultados de esta investigación fueron presentados como poster en el congreso internacional VIRTUAL MRS SPRING MEETING & EXHIBIT en abril del 2021, con el título *EL09.07.05: THEORETICAL INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF RUDDLESDEN-POPPER $Sr_2AO_{4-x}N_x$ ($A=Nb, Ta$) ($x=1.0$).*

Bibliografía

- Anisimov, Vladimir I, F Aryasetiawan y Lichtenstein. “First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9.4 (1997), págs. 767-808. DOI: 10 . 1088 / 0953-8984/9/4/002 (vid. pág. 36).
- Baroni, Stefano y col. “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory”. En: *Rev. Mod. Phys.* 73 (2 2001), págs. 515-562. DOI: 10 . 1103 / RevModPhys . 73 . 515 (vid. pág. 71).
- Becke, A. D. “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”. En: *Phys. Rev. A* 38 (6 1988), págs. 3098-3100. DOI: 10 . 1103/PhysRevA . 38 . 3098 (vid. pág. 36).
- Benedek, Nicole A. y col. “Understanding ferroelectricity in layered perovskites: new ideas and insights from theory and experiments”. En: *Dalton Trans.* 44 (23 2015), págs. 10543-10558. DOI: 10 . 1039/C5DT00010F (vid. pág. 16).
- Beznosikov, B. V. y K. S. Aleksandrov. “Perovskite-like crystals of the ruddlesden-popper series”. En: *Crystallography Reports* 45.5 (2000), págs. 792-798. DOI: 10 . 1134/1 . 1312923 (vid. págs. 17, 20, 44).
- Boukhvalov, D. W. e I. V. Solovyev. “Defects of the crystal structure and Jahn-Teller distortion in BiMnO_3 ”. En: *Phys. Rev. B* 82 (24 2010), pág. 245101. DOI: 10 . 1103/PhysRevB . 82 . 245101 (vid. págs. 51, 52).
- Bouri, Maria y Ulrich Aschauer. “Bulk and surface properties of the Ruddlesden-Popper oxynitride $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ ”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.4 (2018), págs. 2771-2776. DOI: 10 . 1039/c7cp06791g (vid. págs. 17, 26, 58, 64, 67, 68, 79, 81).
- Castelli, Ivano E y col. “Stability and bandgaps of layered perovskites for one- and two-photon water splitting”. En: *New Journal of Physics* 15.10 (2013), pág. 105026. DOI: 10 . 1088/1367-2630/15/10/105026 (vid. págs. 26, 27).

- Castro, Andrés Camilo García. “Study and characterization of magnetic and multiferroic materials by first-principle calculations”. PhD thesis. Université de Liège
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados IPN, 2016 (vid. pág. 18).
- Cen, Yu lang y col. “Optimized band gap and fast interlayer charge transfer in two-dimensional perovskite oxynitride Ba₂NbO₃N and Sr₂NbO₃/Ba₂NbO₃N bonded heterostructure visible-light photocatalysts for overall water splitting”. En: *Journal of Colloid and Interface Science* 546 (2019), págs. 20-31. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.044 (vid. págs. 23, 26, 27, 66, 67, 81).
- Ceperley, D. M. y B. J. Alder. “Ground state of the electron gas by a stochastic method”. En: *Phys. Rev. Lett.* 45 (7 1980), págs. 566-569. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.566 (vid. pág. 35).
- Chen, Chunlin y col. “Atomic-Scale Origin of the Quasi-One-Dimensional Metallic Conductivity in Strontium Niobates with Perovskite-Related Layered Structures”. En: *ACS Nano* 11.12 (2017), págs. 12519-12525. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06619> (vid. pág. 15).
- Clarke, Simon J. y col. “High-temperature synthesis and structures of perovskite and n = 1 ruddlesden-popper tantalum oxynitrides”. En: *Chemistry of Materials* 14.6 (2002), págs. 2664-2669. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm011738y> (vid. págs. 17, 21, 44, 54, 67, 81).
- Cockcroft, Jeremy Karl. *A Hypertext Book of Crystallographic Space Group Diagrams and Tables*. <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/mainmenu.htm>. 1997 (accessed March 19, 2020) (vid. pág. 96).
- Cohen, Ronald E. “Origin of ferroelectricity in perovskite oxides”. En: *Nature* 358 (6382 1992), págs. 136-138. DOI: 10.1038/358136a0 (vid. pág. 60).
- Cruz, M. P. y col. “Piezoelectric and ferroelectric response enhancement in multiferroic YCrO₃ films by reduction in thickness”. En: *Materials Letters* 114 (2014), págs. 148-151. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.10.009 (vid. pág. 15).

- Cui, Zong Yang y col. “Research progress and prospects of photocatalytic devices with perovskite ferroelectric semiconductors”. En: *Wuli Xuebao/Acta Physica Sinica* 69.12 (2020). DOI: 10.7498/aps.69.20200287.
- Diot, N y col. “Crystal Structure Determination of the Oxynitride $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ ”. En: *Journal of Solid State Chemistry* 146 (1999), págs. 390-393 (vid. págs. 44, 54, 64, 66, 69).
- Dirac, P. A. M. “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom”. En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26.3 (1930), 376–385. DOI: 10.1017/S0305004100016108 (vid. pág. 28).
- Dudarev, S. y G. Botton. “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study”. En: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 57.3 (1998), págs. 1505-1509. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.1505 (vid. pág. 38).
- Ebbinghaus, Stefan G. y col. “Powder neutron diffraction of SrNbO_2N at room temperature and 1.5 K”. En: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 60.9 (2004), págs. 91-93. DOI: 10.1107/S0108270104016105 (vid. págs. 18, 23).
- “Powder neutron diffraction of SrNbO_2N at room temperature and 1.5 K”. En: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 60.9 (2004). DOI: 10.1107/S0108270104016105 (vid. págs. 54, 69).
- Fermi, Enrico. “Statistical method to determine some properties of atoms”. En: *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* 22 (dic. de 1927), págs. 283-314 (vid. pág. 28).
- Fiebig, Manfred. “Revival of the magnetoelectric effect”. En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.8 (2005). DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01> (vid. pág. 15).
- Fuertes, Amparo. “Chemistry and applications of oxynitride perovskites”. En: *Journal of Materials Chemistry* 22.8 (2012), págs. 3293-3299. DOI: 10.1039/c2jm13182j (vid. págs. 16, 20, 68).
- “Chemistry and applications of oxynitride perovskites”. En: *J. Mater. Chem.* 22 (8 2012), págs. 3293-3299. DOI: 10.1039/C2JM13182J (vid. pág. 46).

- Fuertes, Amparo. “Metal oxynitrides as emerging materials with photocatalytic and electronic properties”. En: *Mater. Horiz.* 2 (5 2015), págs. 453-461. DOI: 10.1039/C5MH00046G (vid. pág. 27).
- Garcia-Esparza, Angel T. y col. “Full in silico DFT characterization of lanthanum and yttrium based oxynitride semiconductors for solar fuels”. En: *Journal of Materials Chemistry C* 7.6 (2019), págs. 1612-1621. DOI: 10.1039/c8tc05749d (vid. pág. 15).
- Gelves-Badillo, J. S., Aldo H. Romero y A. C. Garcia-Castro. “Unveiling the mechanisms behind the ferroelectric response in the Sr(Nb,Ta)O₂N oxynitrides”. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (32 2021), págs. 17142-17149. DOI: 10.1039/D1CP01716K (vid. págs. 73, 79).
- Giustino, Feliciano. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford, England ; New York, New York: Oxford University Press, 2014 (vid. pág. 62).
- Glazer, A. Michael y Gerald Burns. *Space Groups for Solid State Scientists*. Elsevier Inc., 2013. DOI: 10.1016/C2011-0-05712-5 (vid. pág. 24).
- Gou, Gaoyang y col. “Anion Ordered and Ferroelectric Ruddlesden–Popper Oxynitride Ca₃Nb₂N₂O₅ for Visible-Light-Active Photocatalysis”. En: *Chemistry of Materials* 32.7 (2020), págs. 2815-2823. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04429 (vid. págs. 18, 20, 23, 26, 27).
- Grau-Crespo, R. y col. “Symmetry-adapted configurational modelling of fractional site occupancy in solids”. En: *Journal of Physics Condensed Matter* 19.25 (2007), págs. 1-16. DOI: 10.1088/0953-8984/19/25/256201 (vid. págs. 18, 42, 43, 45, 46).
- Gritsenko, Oleg, Robert van Leeuwen y Evert Jan Baerends. “Analysis of electron interaction and atomic shell structure in terms of local potentials”. En: *The Journal of Chemical Physics* 101.10 (1994), págs. 8955-8963. DOI: 10.1063/1.468024. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.468024> (vid. pág. 34).

- Habgood, Matthew, Ricardo Grau-Crespo y Sarah L. Price. "Substitutional and orientational disorder in organic crystals: a symmetry-adapted ensemble model". En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (20 2011), págs. 9590-9600. DOI: 10 . 1039 / C1CP20249A (vid. pág. 45).
- Hamid Reza Seyf Wei Lv, Andrew Rohskopf y Asegun Henry. "The Importance of Phonons with Negative Phase Quotient in Disordered Solids". En: *Nature Scientific Reports* 8 (1 2018), pág. 2627 (vid. pág. 39).
- Harada, Jaye K., Kenneth R. Poeppelmeier y James M. Rondinelli. "Predicting the Structure Stability of Layered Heteroanionic Materials Exhibiting Anion Order". En: *Inorganic Chemistry* 58.19 (2019), págs. 13229-13240. DOI: 10 . 1021/acs . inorgchem . 9b02077 (vid. pág. 69).
- Harada, Jaye K. y col. "Heteroanionic Materials by Design: Progress Toward Targeted Properties". En: *Advanced Materials* 31.19 (2019), págs. 1-26. DOI: 10 . 1002/adma . 201805295 (vid. págs. 23, 58).
- Hill, Nicola A. "Why are there so few magnetic ferroelectrics?" En: *Journal of Physical Chemistry B* 104.29 (2000), págs. 6694-6709 (vid. pág. 15).
- Howard, Christopher J. y Harold T. Stokes. "Structures and phase transitions in perovskites - A group-theoretical approach". En: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 61.1 (2005), págs. 93-111. DOI: 10 . 1107 / S0108767304024493 (vid. pág. 15).
- Karin M. Rabe Charles H. Ahn, Jean-Marc Triscone. *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. DOI: 10 . 1007/978-3-540-34591-6 (vid. págs. 25, 79).
- Kato, Hideki y Akihiko Kudo. "Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO₃ (A = Li, Na, and K)". En: *The Journal of Physical Chemistry B* 105.19 (2001), págs. 4285-4292. DOI: 10 . 1021/jp004386b (vid. pág. 27).

- Kaxiras, Efthimios y John D. Joannopoulos. *Quantum Theory of Materials*. Cambridge University Press, 2019. DOI: 10.1017/9781139030809 (vid. págs. 40, 41, 72).
- Kim, Sangmo, Nguyen Thi Nguyen y Chung Wung Bark. “Ferroelectric materials: A novel pathway for efficient solar water splitting”. En: *Applied Sciences* 8.9 (2018), pág. 1526. DOI: 10.3390/app8091526. URL: <https://www.mdpi.com/2076-3417/8/9/1526> (vid. pág. 24).
- Kohn, W. y L. J. Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. En: *Phys. Rev.* 140 (4A 1965), A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133 (vid. pág. 31).
- “Hermann-Mauguin Notation”. En: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Ed. por Dongqing Li. New York, NY: Springer New York, 2015, págs. 1300-1300. DOI: 10.1007/978-1-4614-5491-5_200099 (vid. pág. 79).
- Liechtenstein, A. I., V. I. Anisimov y J. Zaanen. “Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”. En: *Phys. Rev. B* 52 (8 1995), R5467-R5470. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.R5467 (vid. págs. 38, 50, 61).
- Lin, Lin, Jianfeng Lu y Lexing Ying. “Numerical methods for Kohn–Sham density functional theory”. En: *Acta Numerica* 28 (2019), 405–539. DOI: 10.1017/S0962492919000047 (vid. pág. 62).
- Maeno, Y. y col. “Superconductivity in a layered perovskite without copper”. En: *Nature* 372.6506 (1994), págs. 532-534. DOI: 10.1038/372532a0 (vid. págs. 15, 21).
- Mann, Gregory W. y col. “First-principles Hubbard U approach for small molecule binding in metal-organic frameworks”. En: *The Journal of Chemical Physics* 144.17 (2016), pág. 174104. DOI: 10.1063/1.4947240 (vid. pág. 51).
- Martin, Richard M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. DOI: 10.1017/CB09780511805769 (vid. págs. 28, 30, 32, 34, 36).
- Martin, Richard M. y Gerardo Ortiz. “Recent developments in the theory of electric polarization in solids”. En: *Solid State Communications* 102.2 (1997). Highlights in Condens-

- sed Matter Physics and Materials Science, págs. 121-126. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(96\)00719-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(96)00719-3) (vid. pág. 31).
- Martin, Richard M. y Gerardo Ortiz. “Functional theory of extended Coulomb systems”. En: *Phys. Rev. B* 56 (3 1997), págs. 1124-1140. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.1124 (vid. pág. 31).
- Masubuchi, Yuji. “Synthesis, structure and properties of new functional oxynitride ceramics”. En: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 121.1410 (2013), págs. 142-149. DOI: 10.2109/jcersj2.121.142 (vid. pág. 58).
- Milić, Jovana V. “Multifunctional layered hybrid perovskites”. En: *J. Mater. Chem. C* (2021), págs. -. DOI: 10.1039/D1TC01533H (vid. págs. 21, 81).
- Momma, Koichi y Fujio Izumi. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. En: *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (2011), págs. 1272-1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970 (vid. pág. 44).
- Monkhorst, Hendrik J. y James D. Pack. “Special points for Brillouin-zone integrations”. En: *Phys. Rev. B* 13 (12 1976), págs. 5188-5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188 (vid. pág. 52).
- Morgan, Peter E.D. “Pauling’s second crystal rule for nitrogen-substituted crystal structures”. En: *Journal of Materials Science* 21.12 (1986), págs. 4305-4309. DOI: 10.1007/BF01106546 (vid. pág. 17).
- Müller, Peter. “Practical suggestions for better crystal structures”. En: *Crystallography Reviews* 15.1 (2009), págs. 57-83. DOI: 10.1080/08893110802547240. eprint: <https://doi.org/10.1080/08893110802547240> (vid. pág. 45).
- Orobengoa, Danel y col. “AMPLIMODES: symmetry-mode analysis on the Bilbao Crystallographic Server”. En: *Journal of Applied Crystallography* 42.5 (2009), págs. 820-833. DOI: 10.1107/S0021889809028064 (vid. págs. 75, 77).
- Ouhbi, Hassan y Ulrich Aschauer. “Nitrogen Loss and Oxygen Evolution Reaction Activity of Perovskite Oxynitrides”. En: *ACS Materials Letters* 1.1 (2019), págs. 52-57. DOI:

- 10.1021/acsmaterialslett.9b00088. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00088> (vid. pág. 52).
- P. Hohenberg, W. Kohn. "Inhomogeneous electron gas". En: *Physical Review B* 7.5 (1964), págs. 1912-1919. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.1912 (vid. pág. 29).
- Page, Katharine y col. "Local atomic ordering in BaTaO₂N studied by neutron pair distribution function analysis and density functional theory". En: *Chemistry of Materials* 19.16 (2007), págs. 4037-4042. DOI: 10.1021/cm0709673 (vid. pág. 17).
- Pan, Chengsi y col. "Innentitelbild: A Complex Perovskite-Type Oxynitride: The First Photocatalyst for Water Splitting Operable at up to 600 nm (Angew. Chem. 10/2015)". En: *Angewandte Chemie* (2015). DOI: 10.1002/ange.201500325 (vid. pág. 22).
- Pan, Hengkai y col. "Preparation and physical and photocatalytic activity of a new niobate oxide material containing NbO₄ tetrahedra". En: *International Journal of Photoenergy* 2018.8 M (2018), págs. 1-7. DOI: 10.1155/2018/8516356 (vid. pág. 27).
- Perdew, John P. y Kieron Burke. "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional". En: *International Journal of Quantum Chemistry* 57.3 (1996), págs. 309-319. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1) (vid. pág. 35).
- Perdew, John P., Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple". En: *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 1996), págs. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865 (vid. pág. 36).
- Perdew, John P. y Mel Levy. "Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities". En: *Phys. Rev. Lett.* 51 (20 1983), págs. 1884-1887. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1884 (vid. pág. 34).
- Perdew, John P. y Yue Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy". En: *Phys. Rev. B* 45 (23 1992), págs. 13244-13249. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244 (vid. pág. 36).

- Pick, Robert M., Morrel H. Cohen y Richard M. Martin. "Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation". En: *Phys. Rev. B* 1 (2 1970), págs. 910-920. DOI: 10.1103/PhysRevB.1.910 (vid. pág. 71).
- Postnikov, A. V. y col. "Ferroelectric structure of KNbO_3 and KTaO_3 from first-principles calculations". En: *Phys. Rev. B* 48 (9 1993), págs. 5910-5918. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.5910 (vid. pág. 73).
- Rossell, Gerard. "Nuevos oxinitruros laminares de niobio y tántalo y sistemas relacionados: Síntesis, cristaloquímica y estructura electrónica". PhD thesis. Universidad Autónoma de Barcelona, 2004 (vid. pág. 23).
- Roy, Anand y C. N. R. Rao. "Novel inorganic materials generated by aliovalent anion substitution". En: *APL Materials* 7.9 (2019), pág. 090901. DOI: 10.1063/1.5115100. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5115100> (vid. pág. 46).
- Ruddlesden, S. N. y P. Popper. "New compounds of the K_2NIF_4 type". En: *Acta Crystallographica* 10.8 (1957), págs. 538-539. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X57001929>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1107/S0365110X57001929> (vid. pág. 16).
- Sarmiento-Pérez, Rafael y col. "Prediction of Stable Nitride Perovskites". En: *Chemistry of Materials* 27.17 (2015), págs. 5957-5963. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02026 (vid. pág. 15).
- Scott, J. F. "Applications of Modern Ferroelectrics". En: *Science* 315.5814 (2007), págs. 954-959. DOI: 10.1126/science.1129564. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1129564> (vid. pág. 69).
- Sham, L. J. y M. Schlüter. "Density-Functional Theory of the Energy Gap". En: *Phys. Rev. Lett.* 51 (20 1983), págs. 1888-1891. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1888 (vid. pág. 34).
- Shi, Ping Ping y col. "Symmetry breaking in molecular ferroelectrics". En: *Chemical Society Reviews* 45.14 (2016), págs. 3811-3827. DOI: 10.1039/c5cs00308c (vid. págs. 24, 25, 69, 74, 102).

- Siritanaratkul, Bhavin y col. "Synthesis and Photocatalytic Activity of Perovskite Niobium Oxynitrides with Wide Visible-Light Absorption Bands". En: *ChemSusChem* 4.1 (2011), págs. 74-78. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000207>. eprint: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc.201000207> (vid. pág. 27).
- Sreenivas, K. y col. "Investigation of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration". En: *Journal of Applied Physics* 75.1 (1994), págs. 232-239. DOI: 10.1063/1.355889. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.355889> (vid. pág. 25).
- Suemoto, Yuya y col. "Intergrowth between the Oxynitride Perovskite SrTaO₂N and the Ruddlesden-Popper Phase Sr₂TaO₃N". En: *Inorganic Chemistry* 57.15 (2018), págs. 9086-9095. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01079 (vid. págs. 20, 26, 27).
- Tang, Ya y col. "Synthesis of Three-Layer Perovskite Oxynitride K₂Ca₂Ta₃O₉N·2H₂O and Photocatalytic Activity for H₂ Evolution under Visible Light". En: *Inorganic Chemistry* 59.15 (2020). PMID: 32683860, págs. 11122-11128. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01607. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01607> (vid. pág. 66).
- Thomas, L. H. "The calculation of atomic fields". En: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23.5 (1927), 542-548. DOI: 10.1017/S0305004100011683 (vid. pág. 28).
- Tobías, Gerard y col. "Anion ordering and defect structure in Ruddlesden-Popper strontium niobium oxynitrides". En: *Inorganic Chemistry* 43.25 (2004), págs. 8010-8017. DOI: 10.1021/ic049236k (vid. págs. 17, 20, 22, 27, 44, 54, 68).
- Tobias, Gerard y col. "ChemInform Abstract: New Family of Ruddlesden-Popper Strontium Niobium Oxynitrides: (SrO)(SrNbO₂-xN)_n (n = 1, 2)." En: *ChemInform* 33.9 (2010), no-no. DOI: 10.1002/chin.200209016 (vid. pág. 54).
- Togo, Atsushi e Isao Tanaka. "First principles phonon calculations in materials science". En: *Scripta Materialia* 108 (2015), págs. 1-5 (vid. págs. 19, 39, 70, 75, 77).

- Tokura, Y. “Metal-insulator phenomena in perovskites of transition metal oxide”. En: *Physica B: Condensed Matter* 237-238 (1997), págs. 1-5. DOI: 10.1016/S0921-4526(97)00009-4 (vid. pág. 15).
- Tolba, Sarah A. y col. “The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications”. En: *Density Functional Calculations - Recent Progresses of Theory and Application* (2018), págs. 3-30. DOI: 10.5772/intechopen.72020 (vid. págs. 28, 37, 38, 50, 52, 61).
- Valasek, J. “Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt”. En: *Phys. Rev.* 17 (4 1921), págs. 475-481. DOI: 10.1103/PhysRev.17.475 (vid. pág. 24).
- VASP. *Vienna ab-initio simulation package: VASP the guide*. <https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>. (accessed May 15, 2020) (vid. pág. 50).
- Wang, Lei, Thomas Maxisch y Gerbrand Ceder. “Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework”. En: *Phys. Rev. B* 73 (19 2006), pág. 195107. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.195107 (vid. págs. 50, 51).
- Wang, Vei y col. “VASPKIT: A User-friendly Interface Facilitating High-throughput Computing and Analysis Using VASP Code”. En: *arXiv* (2020). eprint: 1908.08269 (vid. pág. 63).
- Wang, Wei, Moses O. Tadé y Zongping Shao. “Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment”. En: *Chem. Soc. Rev.* 44 (15 2015), págs. 5371-5408. DOI: 10.1039/C5CS00113G (vid. pág. 27).
- Wang, Y y col. “A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar materials”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22.20 (2010), pág. 202201 (vid. págs. 19, 70, 72).
- Whatmore, Roger W. y col. “100 years of ferroelectricity—A celebration”. En: *APL Materials* 9.7 (2021), pág. 070401. DOI: 10.1063/5.0059208. eprint: <https://doi.org/10.1063/5.0059208> (vid. pág. 26).

- Wilson, Chick C. “A basic introduction to thermal motions of atoms in crystal structures, the underlying potentials and the physical information available from their analysis”. En: *Crystallography Reviews* 15.1 (2009), págs. 3-56. DOI: 10.1080/08893110802564245. eprint: <https://doi.org/10.1080/08893110802564245> (vid. pág. 45).
- Woods, Nick. “On the Nature of Self-Consistency in Density Functional Theory”. Tesis doct. University of Cambridge, 2018 (vid. pág. 62).
- Yang, Li-Juan, Ling-Zhi Wu y Shuai Dong. “First-principles study of the relaxor ferroelectricity of Ba(Zr, Ti)O₃”. En: *Chinese Physics B* 24.12 (2015), pág. 127702. DOI: 10.1088/1674-1056/24/12/127702 (vid. pág. 26).
- Yang, Minghui y col. “Anion order in perovskite oxynitrides”. En: *Nature Chemistry* 3.1 (2011), págs. 47-52. DOI: 10.1038/nchem.908 (vid. págs. 18, 22, 23, 27, 54, 58, 59, 69).
- Yoshida, Suguru y col. “Hybrid Improper Ferroelectricity in (Sr,Ca)₃Sn₂O₇ and Beyond: Universal Relationship between Ferroelectric Transition Temperature and Tolerance Factor in n = 2 Ruddlesden-Popper Phases”. En: *Journal of the American Chemical Society* 140.46 (2018), págs. 15690-15700. DOI: 10.1021/jacs.8b07998 (vid. págs. 20, 74).
- Zhang, Hong y col. “Switching on wide visible light photocatalytic activity over Mg₄Ta₂O₉ by nitrogen doping for water oxidation and reduction”. En: *Journal of Catalysis* 377 (2019), págs. 455-464. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.07.052> (vid. pág. 27).

ANEXOS

Anexo A. Operaciones de simetría del grupo cristalográfico $I4/mmm$ (139)

El programa SOD usa dos archivos de entrada para realizar las substituciones, el archivo 'INSOD' y el archivo SGO. Este anexo esta enfocado en el segundo archivo 'SGO', por sus siglas en inglés '*symmetry group operator*'.

Los grupos espaciales están numerados del 1 al 230 y están ordenados según los 7 sistemas cristalinos: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal y cúbico. El archivo SGO contiene todas las operaciones de simetría del grupo espacial cristalográfico. Cada grupo espacial tiene asociado un número único que es independiente de la elección de la celda unitaria ó del etiquetado de los ejes¹⁶⁸. En el caso de la estructura inicial $RP-Sr_2BO_4(B = Ta/Nb)$, el grupo espacial que le corresponde es $I4/mmm$, el número que le corresponde a este grupo espacial es el 139. Dentro del grupo espacial hay 32 operaciones de simetría que el programa SOD debe leer usando el archivo SGO. Las 32 operaciones de simetría son:

¹⁶⁸ Jeremy Karl Cockcroft. *A Hypertext Book of Crystallographic Space Group Diagrams and Tables*. <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/mainmenu.htm>. 1997 (accessed March 19, 2020).

- | | | | |
|--------------------------|---------------------------------|---|---|
| 1. x, y, z | 9. $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ | 17. $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | 25. $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ |
| 2. $\bar{x}, \bar{y}, z$ | 10. $x, y, \bar{z}$ | 18. $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | 26. $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ |
| 3. $\bar{y}, x, z$ | 11. $y, \bar{x}, \bar{z}$ | 19. $\bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | 27. $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ |
| 4. $y, \bar{x}, z$ | 12. $\bar{y}, x, \bar{z}$ | 20. $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | 28. $\bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ |
| 5. $\bar{x}, y, z$ | 13. $x, \bar{y}, \bar{z}$ | 21. $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | 29. $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ |
| 6. $x, \bar{y}, z$ | 14. $\bar{x}, y, \bar{z}$ | 22. $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | 30. $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ |
| 7. y, x, z | 15. $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$ | 23. $y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | 31. $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ |
| 8. $\bar{y}, \bar{x}, z$ | 16. $y, x, \bar{z}$ | 24. $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ | 32. $y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ |

Cada operación de simetría representa una matriz diferente. Las primeras 16 operaciones de simetría son matrices de rotación. Las faltantes 16 operaciones de simetría son matrices de rotación y un vector de traslación. La operación de simetría numero 1 es una matriz diagonal:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La operación de simetría numero 4, $y, \bar{x}, z$ tiene dos cambios respecto a la primera: la barra encima de la componente ($\bar{x}$) significa que el valor de esa columna es negativa; y el segundo cambio es que las componentes cambia de posición, pasan de ser $\bar{x}, y, z$ a ser $y, \bar{x}, z$. En una matriz, la operacion de simetria 4 es:

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Ahora, la operación de simetría numero 32. $y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$ tiene una operacional adicional de translación, es decir, un vector columna de traslación:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{bmatrix}$$

El programa SOD realiza cada una de las 32 operaciones de simetría a las estructuras RP- $Sr_2BO_{3.5}N_{0.5}$ y RP- Sr_2BO_3N teniendo en cuenta las concentración de nitrógeno. Al final el programa define que configuraciones de ocupación aniónica son posibles.

Anexo B. Comparación de la relajación estructural con y sin el parámetro U

En la figura 22 se presenta la energía estructural en función del grupo de simetría para el material $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ sin agregar el parámetro U a los cálculos de relajación estructural. La figura 23 muestra la comparación entre la energía estructural con y sin el parámetro $U = 4eV$.

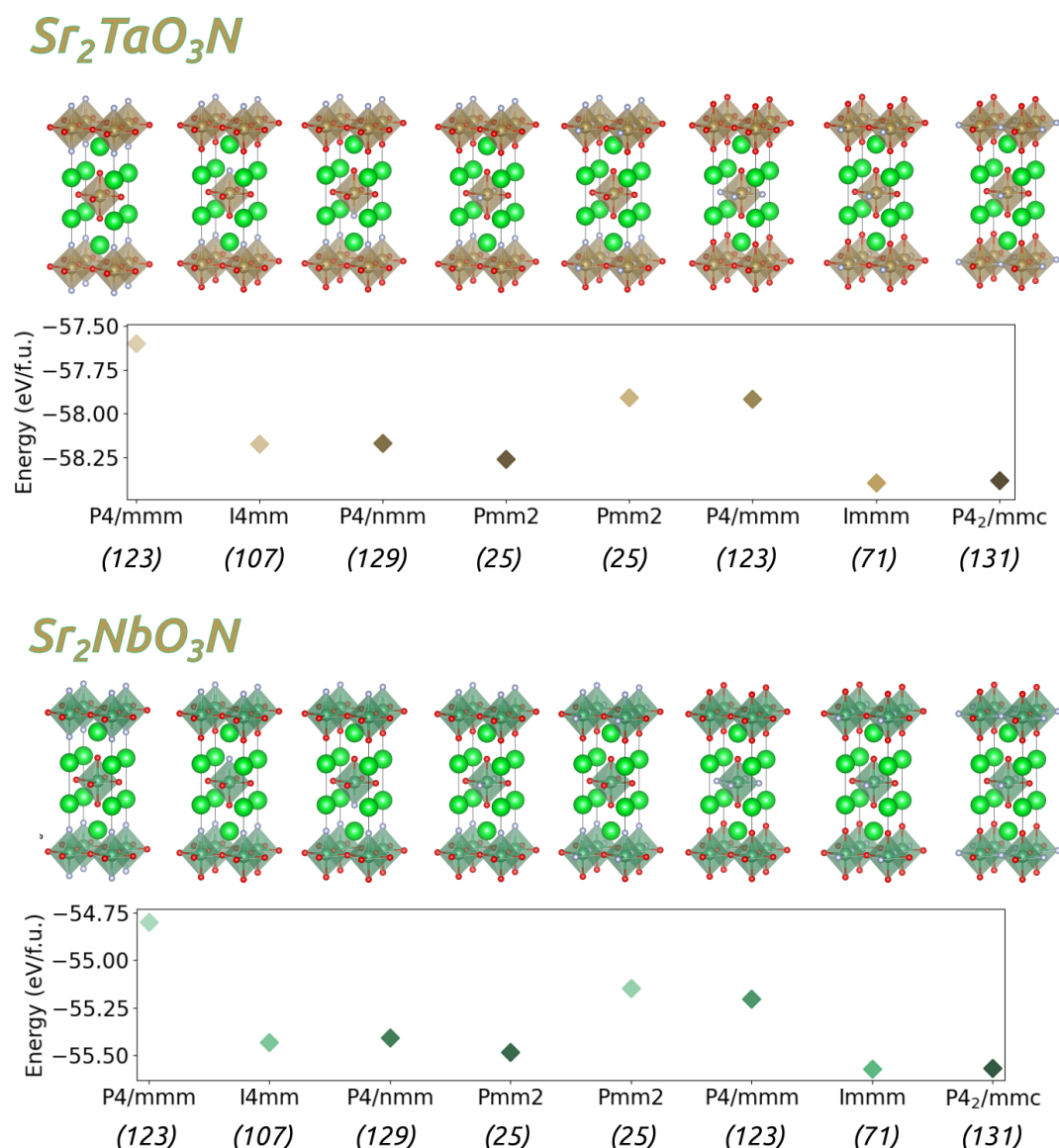
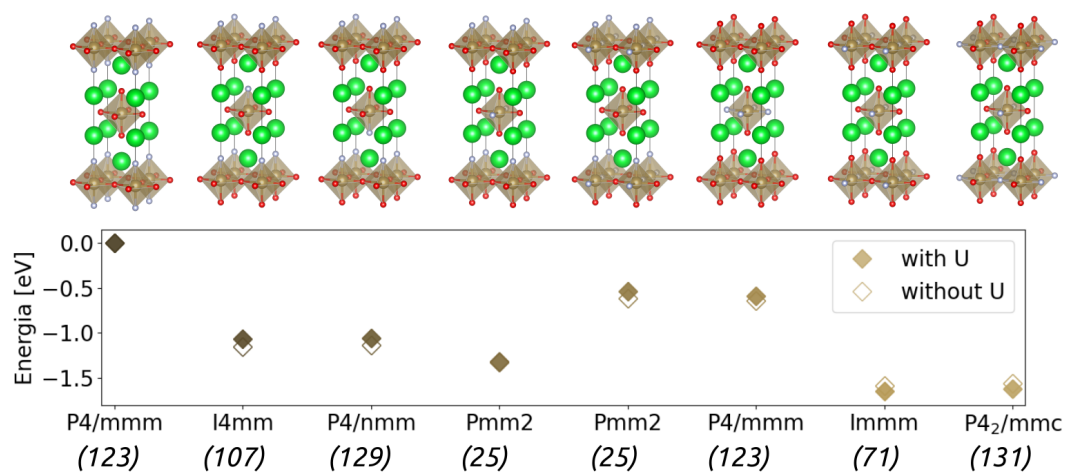


Figura 22. Energía estructural de la concentración $x = 1.0$ en función del grupo de simetría espacial para las estructuras Ruddlesden-Popper (arriba) Sr_2TaO_3N y (abajo) Sr_2NbO_3N .

Las figuras muestran una diferencia amplia de la energía estructural aportada por DFT+U respecto a la energía estructural aportada por DFT. Comparando estos resultados calculados con el parámetro U (figura 11) y los resultados sin el parámetro U (figura 22): Para el caso de la configuración Sr_2TaO_3N , la energía de cada estructura se ve aumentada en un valor aproximado de $3.25eV$. Si tomamos un ejemplo para la estructura Sr_2TaO_3N con grupo de simetría cristalográfico $Immm(71)$, la energía sin el parámetro U es de $-58.39eV$, mientras que la energía con el parámetro U es de $-55.15eV$, es decir existe una diferencia de energía de $-3.24eV$. Para Sr_2NbO_3N , la energía de cada estructura se ve aumentada en un valor aproximado de $3.75eV$. Si se hace el mismo análisis para la estructura Sr_2NbO_3N con grupo de simetría cristalográfico $Immm(71)$, la energía sin el parámetro U es de $-55.57eV$, mientras que la energía con el parámetro U es de $-51.86eV$, es decir existe una diferencia de energía de $-3.71eV$.

Comparando las figuras de energía con y sin U se puede apreciar mas a detalle la diferencia que surge debido a la corrección U. En la figura 23 se muestra la comparación de la energía estructural de la fase Ruddlesden-Popper $Sr_2(Ta, Nb)O_{4-x}N_x$ con y sin el parámetro 'U', tomando en 0.0 la referencia de la estructura de máxima energía, es decir para las energías calculadas sin el parámetro 'U' se toma como referencia la estructura de máxima energía, lo mismo se hace para las energías calculadas con el parámetro 'U'. Ahora quedan barreras de energía reales entre la estructura de mas alta energía y las demás. El hecho de que la energía U afecte mas la configuración con niobio que la configuración con tántalo es debido al tamaño de los átomos. El tántalo es un átomo mas grande, los orbitales están mas lejos, esto hace que entregue los portadores de carga al nitrógeno y al oxígeno mucho mas fácil, pero en el caso de la configuración con niobio, el átomo es mas pequeño, los orbitales están mas cerca del núcleo, esto hace que existan mas problemas de correlación. Los grupos de simetría cristalográficos no cambian respecto a los resultados previos sin el parámetro U debido a que este parámetro se agrega como una energía en los orbitales y los corrige, mas no afecta las posiciones atómicas.

Sr_2TaO_3N



Sr_2NbO_3N

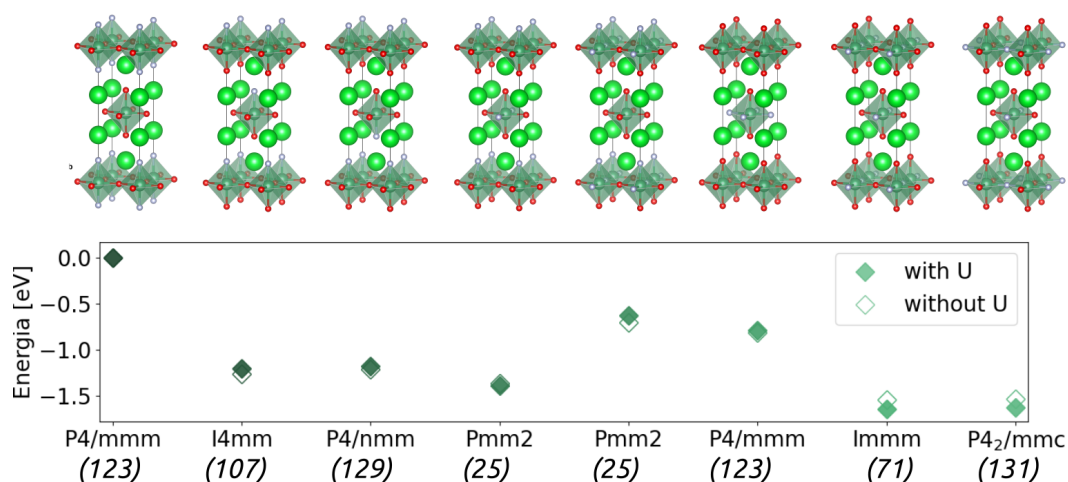


Figura 23. Energía estructural de la fase Ruddlesden-Popper $Sr_2(Ta, Nb)O_3N$ en relación a la simetría de grupo espacial a la que corresponde cada estructura.

Anexo C. Grupos de punto polar y enantomórfico

Uno de los mas importantes conceptos en el campo de ciencia de materiales es la simetría, que juega un papel importante en la construcción de propiedades estructurales. En cristalografía, hay 32 grupos de punto y 230 grupos espaciales que describen las estructuras cristalinas. En especial, la simetría de inversión espacial, la cual indica inmutabilidad bajo inversión de coordenadas espaciales, es de suma importancia en la clasificación de materiales férricos . Entre los 32 grupos de punto , 11 clases centro-simétricas tienen simetría de inversión espacial, mientras que los 21 restantes son no-centro-simétricos¹⁶⁹. Los grupos de punto polar que pueden contener ferroelectricidad son:

Sistema cristalino	Grupo de punto enantiomórfico	
Triclínico	1	
Monoclínico	2	m
Ortorómbico		mm2
Tetragonal	4	4mm
Trigonal	3	3m
Hexagonal	6	6mm
Cúbico		

Tabla 1. Grupos de punto polar en cada sistema cristalino en la notación de Hermann-Mauguin¹⁷⁰.

Los grupos de puntos que no poseen rotaciones impropias se denominan enantomórficos. Los grupos de punto enantomórfico que pueden contener quiralidad son:

¹⁶⁹ Shi y col., ver n. 46.

Sistema cristalino	Grupo de punto enantiomórfico	
Triclínico	1	
Monoclínico	2	
Ortorómbico		222
Tetragonal	4	422
Trigonal	3	32
Hexagonal	6	622
Cúbico	23	432

Tabla 2. Grupos de punto enantiomórfico en cada sistema cristalino en la notación de Hermann-Mauguin¹⁷¹.