

Propiedades Electrónicas y Estructurales del Oxinitruro Tipo Perovskita $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ desde
Primeros Principios

Juan Sebastian Gelves Badillo

Trabajo de Grado para optar al título de
Físico

Director

Andrés Camilo García Castro, Ph.D. Física y Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A mi madre y a mis hermanos.

Les amo con mi vida.

- ¡Pues bien! - Exclamó Miguel Ardán en un tono alegre -.

En ventiséis minutos se pueden hacer muchas cosas.

Se pueden discutir las más graves cuestiones de moral y de política y hasta resolverlas.

Ventiséis minutos bien empleados valen mucho más que ventiséis años sin hacer nada. Unos cuantos segundos de Pascal o Newton son mucho más preciosos que toda la existencia de esta multitud de ...

Julio Verne. Alrededor de la luna.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a la vida por haberme permitido llegar hasta este maravilloso momento en el tiempo y en el espacio. Ha sido un camino lleno de gran variedad de emociones y repleto de aprendizajes en muchos aspectos de la vida.

En segundo lugar me gustaría agradecer todo el amor, apoyo incondicional y mentoría valiosa que mi madre me ha ofrecido durante toda mi vida, en especial durante los 5 años de pregrado que pronto culminan. Gracias Adri.

Especial agradecimiento al profesor Andrés Camilo García Castro por las enseñanzas y las oportunidades brindadas durante el desarrollo de este proyecto de investigación.

Agradezco enormemente a mis compañeros de grupo de investigación y amigos para la vida por las experiencias vividas. El café, el pan, las conversaciones que explotan la mente y ellos mismos, fueron de las cosas más bonitas que me dejó la Física. Juan Alejandro Pinto Castro, Jhonatan Mackalister Durán Pinilla y Luis Gabriel Mesa Suárez; ¡Fue todo un placer!

A Geraldine Andrea Ariza Serrano, por mostrarme que las cosas siempre se pueden hacer mejor. ¡Borde hasta que se le caigan los dedos por favor!

A mis hermanos Germán Andrés y Oscar Miguel, por inconscientemente inculcarme que el límite se torna inexistente cuando se tiene amor por lo que se hace, se trabaja demasiado duro y nunca se deja de confiar en uno mismo.

Last but not least, I wanna thank me. I wanna thank me for believing in me. I wanna thank me for doing all this hard work. I wanna thank me for having no days off. I wanna thank me for always being a giver and try to give more than I receive. I wanna thank me for try to do more right than wrong. I wanna thank me for just being me at all times.

Snoop Dogg.

Tabla de Contenido

Introducción	15
1. Marco Teórico	22
1.1. Estructura Electrónica.	23
1.1.1. Problema de muchos cuerpos	23
1.2. Teoría Funcional de la Densidad	26
1.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	28
1.2.1.1. Teorema 1.	28
1.2.1.2. Corolario 1.	28
1.2.1.3. Teorema 2.	28
1.2.1.4. Corolario 2.	29
1.2.2. Ecuación de Kohn-Sham	29
1.2.3. Energía y Funcional de Correlación-Intercambio	31
1.2.4. Altas Correlaciones: DFT + U	32
1.3. Implementación Computacional de DFT	33
1.3.1. Cálculos Autoconsistentes	33
1.3.2. Cálculos de Fuerzas Interatómicas: Teorema de Hellman - Feynman	35

1.3.3. Cálculos de Optimización Estructural	38
1.4. Perovskitas	39
1.5. Materiales Heteroaniónicos	41
1.6. Oxinitruros	42
1.7. Ordenamientos Aniónicos	43
2. De Óxido a Oxinitruro	45
2.1. Sustituciones de N en el Óxido SrTaO_3	46
2.1.1. Desorden por Ocupación de Sitio	46
2.1.2. Supercelda	48
2.1.3. Detalles Computacionales	53
2.1.4. Estructuras Independientes por Contenido de Nitrógeno	53
2.2. Estructura Iónica del Oxinitruro	
$\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$	55
2.2.1. Detalles Computacionales	55
2.2.2. Estructuras de Mínima Energía	56
2.2.3. Caracterización Cristalográfica de Estructuras de	
Mínima energía	59
2.2.3.1. Distorsiones de Red en la Celda Unitaria	61
2.2.3.2. Parámetros de Red de la Celda Unitaria	64
2.3. Estructura Electrónica del Oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$	67

2.3.1. Detalles Computacionales	67
2.3.2. Análisis de las Propiedades Electrónicas con la Variación de Nitrógeno	68
2.3.2.1. Bandas de Energía	68
2.3.2.2. Densidades de Estados Electrónicos (DOS)	72
2.4. Estructura Magnética del Oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$	86
3. Conclusiones	88
4. Divulgación de Resultados	91
4.1. Participación en congreso internacional.	91
4.2. Publicación de artículo científico en revista internacional indexada A1.	91
Referencias Bibliográficas	92

Lista de Figuras

- Figura 1. Mineral perovskita CaTiO_3 de diferentes orígenes. Imágenes tomadas de Mer-
son [2005]. 15
- Figura 2. Esquema de las bandas de valencia y de conducción en sistemas 2(a) óxidos
y 2(b) nitruros convencionales. Se evidencia que las bandas $2p$ del nitrógeno se en-
cuentran por encima de las bandas $2p$ del oxígeno, esto debido principalmente a la
diferencia de electronegatividad. Tomado y editado de Fuertes [2015]. 20
- Figura 3. Esquema de un sólido compuesto por muchos iones y electrones interactuantes. 23
- Figura 4. Diagrama de flujo de un cálculo autoconsistente en el contexto de DFT. 35
- Figura 5. Diagrama de flujo de un cálculo de relajación estructural en el contexto de DFT. 39
- Figura 6. Celda unitaria de SrTaO_3 con estructura tipo perovskita. En verde, dorado y
rojo se muestran los átomos de estróncio, tántalo y oxígeno, respectivamente. Figura
realizada con el software VESTA Momma and Izumi [2011]. 40
- Figura 7. Tipos de unidades poliédricas presentes en materiales heteroaniónicos. Tomado
y editado de Harada et al. [2019]. 41
- Figura 8. Ordenamientos aniónicos en estructura perovskita. En rojo, plateado y dorado
se muestran los átomos de oxígeno, nitrógeno y tántalo, respectivamente. 44

- Figura 9. Esquema representativo de la definición de equivalencia entre dos configuraciones geométricas. Se evidencia que cada uno de los círculos y triángulos pertenecientes a la configuración A, están relacionados con la configuración B por medio de una operación de reflexión o espejo. 47
- Figura 10. Celda primitiva del óxido perovskita SrTaO_3 con grupo de simetría $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. 49
- Figura 11. Procedimiento para generar la supercelda de SrTaO_3 a partir de la celda primitiva cúbica ideal: (a) Celda primitiva cúbica de SrTaO_3 con dimensiones $a \times a \times a$ vista desde el eje c ; (b) arreglo bidimensional de tres celdas primitivas de SrTaO_3 extendidas en el plano ab , vistas desde el eje c ; (c) vista del plano ab de la supercelda de SrTaO_3 con dimensiones $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times 2a$. 50
- Figura 12. Supercelda de SrTaO_3 con grupo de simetría I4/mcm . En adelante denominada estructura madre. 51
- Figura 13. Distribución de estructuras por concentración de nitrógeno: a) número de estructuras totales generadas por sustitución, b) número de estructuras independientes e inequivalentes obtenidas por SOD por concentración de nitrógeno. 54
- Figura 14. Energía de las estructuras independientes optimizadas por concentración de nitrógeno x . Se observa que la energía del sistema disminuye al aumentar el contenido de N^{-3} . 57
- Figura 15. Estructuras de mínima energía del oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ para cada contenido de nitrógeno (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ y (d) $x = 1$. Las figuras fueron realizadas en el software VESTA. 59

- Figura 16. Distorsiones observadas en las estructuras de mínima energía relajadas del oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$. (a) Desplazamiento del Ta en la dirección c (Ta-Off-Centering), (b) Inclinationes del octahedro (Tiltings), (c) Rotaciones del octahedro (en fase o en desfase). 62
- Figura 17. Parámetros de red por concentración de nitrógeno x . Los datos experimentales para el caso SrTaO_2N son tomados del trabajo realizado por Clarke et al. [2002]. 65
- Figura 18. Dispersión de bandas de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ proyectadas por (a) átomo y (b) espín. La dispersión de bandas de energía es mostrada para un mismo camino de alta simetría en todas las estructuras $(0, 0, 0) - (0, 0, 0.5) - (0.25, 0.25, 0.25) - (0, 0.5, 0) - (0, 0, 0) - (0.5, 0.5, -0.5) \mid (0, 0, 0.5) - (-0.245, 0.245, 0.5)$ 70
- Figura 19. Densidad de estados de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ (a) total y (b) Esquema de densidad estados electrónicos degenerados por espín (figura superior) y no degenerados (figura inferior). 73
- Figura 20. Densidad de estados de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ totales. 75
- Figura 21. Densidad de estados de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ proyectados por átomo. 75
- Figura 22. Esquema de enlace iónico entre un anión A^- y un catión B^+ en una densidad de estados. 80
- Figura 23. Densidad de portadores de carga del tántalo por concentración de nitrógeno x . 81
- Figura 24. Densidad de estados de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ proyectados por (a) orbitales de Ta, (b) orbitales de O y (c) orbitales de N. 83

Figura 25. Esquema de niveles de energía de valencia para un metal de transición con 4 electrones de valencia aislado (izquierda). Rompimiento de la degenerancia en los niveles e_g y t_{2g} (centro). Segundo rompimiento de la degenerancia de los niveles de energía por efecto Jahn Teller de expansión (derecha).

84

Figura 26. Momento magnético por concentración de nitrógeno x .

87

Lista de Tablas

Tabla 1.	Contribuciones energéticas en el hamiltoniano total de un sólido.	25
Tabla 2.	Características de aniones de N^{3-} y O^{2-} reportados en la literatura	42
Tabla 3.	Operaciones de simetría del grupo No. 140: $I4/mcm$ en notación de Hermann-Mauguin y D_{4h}^{18} en notación de Schoenflies.	52
Tabla 4.	Grupo de simetría de estructuras de mínima energía por contenido x de nitrógeno en notación Hermann-Mauguin.	60
Tabla 5.	Tabla de longitud de enlaces promedio por contenido de nitrógeno. En la última fila se presenta la longitud de los enlaces Ta-N y Ta-O encontrados experimentalmente por Gunther et al. [2000] para SrTaO_2N .	63

Resumen

Título: Propiedades Electrónicas y Estructurales Del Oxinitruro Tipo Perovskita $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ Desde Primeros Principios *

Autor: Juan Sebastián Gelves Badillo **

Palabras Clave: Oxinitruros, Perovskita, Ferroeléctricos, Fotocatálisis & DFT.

Descripción: Los oxinitruros con estructura perovskita y de fórmula $\text{ABO}_{3-x}\text{N}_x$ son una familia de materiales con múltiples aplicaciones tecnológicas. En la fase de alta simetría, su estructura cristalina es cúbica con grupo de simetría $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, los cationes A y B se ubican en las esquinas y en el centro del cubo, respectivamente, mientras que los aniones se sitúan en las caras del mismo. La diferencia de electronegatividad, polarizabilidad, radio iónico y grado de oxidación entre O y N, así como el ordenamiento aniónico de estos dos en la celda unitaria, son características muy importantes para la aparición de fases exóticas de la materia dadas por el rompimiento de simetría espacial y temporal. De hecho, la distribución de los sitios aniónicos dentro de la estructura es clave para el diseño de las propiedades deseadas en este tipo de oxinitruros; existen cuatro tipo de clasificaciones de distribución aniónica diferentes convencionalmente llamadas *cis*, *trans*, *mer* y *fac*.

En este proyecto de investigación analizamos cómo afecta el contenido de nitrógeno a la estructura iónica, electrónica y magnética del oxinitruro tipo perovskita $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$. Partimos de considerar todas las diferentes formas posibles en las cuales los aniones de O y N se pueden organizar dentro de la celda. Después, a partir de la metodología de desorden por ocupación de sitio, logramos reducir el espacio configuracional a únicamente aquellas estructuras independientes e inequivalentes por simetría. Posteriormente, realizamos cálculos de primeros principios enmarcados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). Específicamente, llevamos a cabo cálculos de relajación estructural y autoconsistentes para optimizar la estructura iónica y electrónica. Encontramos que al reemplazar oxígeno por nitrógeno dentro la estructura, esta se comprime y sus propiedades eléctricas y magnéticas evolucionan de conductor a aislante y de magnético a no magnético, respectivamente. Entendimos que estos resultados están directamente correlacionados con el estado electrónico adicional que el nitrógeno puede recibir y/o compartir con el tántalo. Adicionalmente, por medio del análisis de la densidad de estados, demostramos la naturaleza mixta iónica-covalente de los enlaces presentes en estos oxinitruros.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Física. Director: Andrés Camilo García Castro, Pregrado en Física.

Abstract

Title: Electronic and Structural Properties of the Oxinitride Perovskite $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ From First Principles *

Author: Juan Sebastián Gelves Badillo **

Key Words: Oxynitrides, Perovskite, Ferroelectrics, Photocatalysis & DFT.

Description: The perovskite $\text{ABO}_{3-x}\text{N}_x$ oxynitrides are a family of materials with multiple technological applications. In the high symmetry phase, their crystalline structure is cubic with space group $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. The A and B cations are located in the corners and center of the cube, respectively. On the other hand, the anions are located on the face of the cube. The difference in electronegativity, polarizability, ionic radii and oxidation level between O and N, as well as the anionic ordering within the unit cell, are very important features for the appearance of new exotic phases given by spatial and time breaking symmetry. In fact, the distribution of the anionic sites within the cell is a key feature for the design of any desired properties in this oxynitrides. There are four main classification for the anionic ordering, namely *cis*, *trans*, *mer* y *fac*.

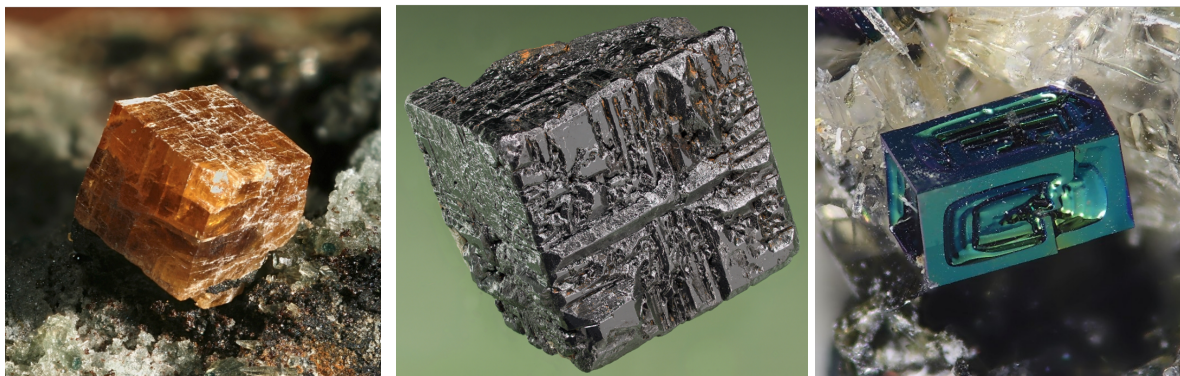
In this research project we analyzed how does the nitrogen content affects the ionic, electronic and magnetic structure of the perovskite $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ oxynitrides. We started off by considering all the different possibilities in which the O and N anions can reorganize within the unit cell. Afterwards, we used the site occupancy disorder method to reduce the dimension of the configurational space up to only the symmetry independent and inequivalent structures. Subsequently, we performed first principles calculations within the Density Functional Theory framework. Specifically, we carried out structural relaxation and self-consistent calculations. We found that replacing oxygen by nitrogen in the structure, the cell compress itself and the electronic and magnetic properties evolve from a conductor to an insulator and from a magnetic to a non magnetic material, respectively. We understood that this behavior is highly correlated to the extra electronic state that the nitrogen can receive or share with the tantalum, in comparison with the oxygen. We further confirmed by the density of states analysis, that the bonds within this materials have a mixed ionic-covalent nature.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Física. Director: Andrés Camilo García Castro, Pregrado en Física.

Introducción

En 1839, el químico y mineralogista alemán Gustav Rose descubrió un mineral cuya composición era CaTiO_3 . Dicho descubrimiento se dio durante una expedición encargada por el Zar Ruso Nicolas I con la finalidad de explorar los Montes del Ural rusos. Posteriormente, este mineral fue nombrado en honor al mineralogista ruso Lev Perovski Navrotsky and Weidner [1989]; sin embargo, su estructura no fue completamente determinada hasta 1957 con el trabajo de Kay and Bailey [1957]. En la figura 1 se muestran cristales de CaTiO_3 encontrados en minas en diferentes países; la diferencia de tonalidades del mismo mineral da una primera idea de la particularidad de este tipo de estructuras.



(a) Italia

(b) Rusia

(c) Alemania

Figura 1. Mineral perovskita CaTiO_3 de diferentes orígenes. Imágenes tomadas de Merson [2005].

La popularidad de los materiales con estructura perovskita no se dio sino hasta más de cien años después, cuando en 1949 se descubrió que el BaTiO_3 tenía propiedades ferroeléctricas Lines and

Glass [2001]. A partir de allí, una gran parte de la comunidad científica se ha dedicado a estudiar las propiedades que los materiales con estructura perovskita en general poseen.

La fórmula química de una perovskita ABX_3 está conformada por dos cationes A y B de diferente tamaño y un anión X que se enlaza con ambos cationes; en su fase más idealizada, la estructura perovskita tiene celda unitaria cúbica con simetría $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. A pesar de lo simple que dicho sistema puede parecer, son múltiples y excepcionales las propiedades físicas y químicas que en él se pueden encontrar. La gran diversidad de propiedades que las perovskitas hospedan implica una vastedad de aplicaciones de estas mismas, por ejemplo, la piezoelectricidad intrínseca del titanato de circonio-plomo $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ha sido ampliamente estudiada teórica Yamada et al. [1982] y experimentalmente Kingon and Srinivasan [2005], encontrando aplicaciones en la fabricación de sensores y actuadores piezoeléctricos. Así mismo, se han encontrado materiales superconductores de alta temperatura con estructura perovskita como el óxido de itrio-bario-cobre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ o comunmente conocido YBCO por sus siglas en inglés Wu et al. [1987]; Beno et al. [1987]. Otro ejemplo son las perovskitas basadas en fluor, en las cuales se han encontrado propiedades ferroeléctricas y multiferroicas con múltiples aplicaciones ópticas y electroquímicas Garcia-Castro et al. [2014]; Garcia Castro [2016]. Son dos las razones principales por las cuales este tipo de materiales hospedan gran variedad de propiedades, la primera es que la estructura perovskita permite una gran combinación de elementos A y B diferentes, lo cual, abre la puerta a gran parte de la tabla periódica. Segundo, la estructura cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ puede ser distorsionada de muchas maneras, esto implica el rompimiento de simetrías espacial y temporal, y explica el surgimiento de propiedades

físicas exóticas Sarmiento-Perez et al. [2015].

Tradicionalmente, la ciencia de materiales teórica y experimental de perovskitas, se ha enfocado en entender, evaluar y diseñar las propiedades que emergen en estos materiales analizando diferentes composiciones catiónicas para un anión en específico, por ejemplo, los óxidos, nitruros y fluoruros. Recientemente, el interés por estudiar materiales con composición aniónica mixta ha ido en ascenso, lo cual ha dado frutos en el entendimiento de materiales oxifluoruros y oxinitruros Kageyama et al. [2018]; Charles et al. [2018]; Harada et al. [2019]. Este tipo de sistemas han se conocen como materiales heteroaniónicos.

Los oxinitruros son materiales heteroaniónicos con estructura perovskita de formula general $\text{ABO}_{3-x}\text{N}_x$, en donde el sitio aniónico está distribuido entre aniones de oxígeno y nitrógeno. Generalmente están formados por metales de transición en el sitio B (V, W, Ta, Nb, Zr, Mo y Ti) y metales alcalinotérreos y tierras raras en el sitio A Fuertes [2012]. Fueron reportados en la literatura por primera vez por Roger and Laurent [1988] debido al comportamiento dieléctrico que presentaban Bacher et al. [1988]; Marchand et al. [1991]. Desde entonces son múltiples los estudios experimentales que reportan propiedades y aplicaciones ferroeléctricas Kikkawa et al. [2016]; Oka et al. [2014], fotocatalíticas Lawley et al. [2020]; Balaz et al. [2013]; Ahmed and Xinxin [2016] y magnetoresistivas Jorge et al. [2008]. De igual forma, el esfuerzo por parte de investigaciones teóricas han logrado describir el origen de dichas propiedades dieléctricas,ferroeléctricas y multiferroicas Vonruti and Aschauer [2018]; Attfield [2013]; Wang et al. [2017]; Bouri and As-

chauer [2018] e inclusive predecir nuevos materiales de este tipo Caracas and Cohen [2007].

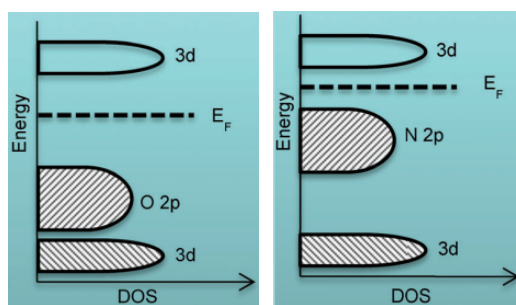
Un aspecto de gran importancia en el comportamiento de los oxinitruros es la forma en la cual se organizan los aniones dentro de la estructura. Dicha relevancia se debe en parte a la diferencia de oxidación y electronegatividad entre el oxígeno (-2) y el nitrógeno (-3), esto implica que el nitrógeno puede compartir más carga con el metal de transición central, haciendo que el enlace M-N se haga más covalente que el M-O Fuertes [2012]. Por lo tanto, dependiendo del ordenamiento aniónico, pueden aparecer distorsiones de la celda unitaria que conlleven al rompimiento de simetría espacial y/o temporal, emergiendo así propiedades ferroeléctricas o magnéticas; esto hace explícita la sensibilidad de los oxinitruros al ordenamiento aniónico Yang et al. [2011].

Los oxinitruros de tántalo-estrónico $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ han sido ampliamente estudiados experimentalmente, en especial para el contenido $x = 1$. Yang et al. [2011] confirmaron la presencia de ordenamiento aniónico cis y trans en los oxinitruros SrMO_2N ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) por medio de difracción de neutrones y electrones. La ferroelectricidad en SrTaO_2N con ordenamiento aniónico cis, fue demostrado experimentalmente por primera vez por Kikkawa et al. [2016] a través de mediciones de microscopía vertical de piezorespuesta (VPRM), en donde comprobaron que el material se polariza como respuesta al potencial aplicado; cabe aclarar que un material se considera ferroeléctrico si posee un momento dipolar eléctrico diferente de cero y a la vez, dicho momento dipolar puede ser reorientado bajo la influencia de un campo eléctrico externo. Por un tiempo se pensó que la ferroelectricidad estaba ligada únicamente al ordenamiento cis, ya que la fase trans en oxinitruros había

sido considerada energéticamente menos estable Page et al. [2007]. Oka et al. [2014] demostraron que la fase trans se podía estabilizar por medio de stress epitaxial, adicionalmente, confirmaron la presencia de ferroelectricidad en SrTaO_2N en dicha fase. A pesar del gran esfuerzo experimental por estudiar y comprender a fondo las propiedades ferroeléctricas en estos sistemas, el origen de dicho comportamiento ha sido menos abordado desde la teoría. Se estima que la diferencia de covalencia en los enlaces Ta-O y Ta-N puede producir desplazamientos en el átomo central, llevando a que la estructura tenga distorsiones del tipo Jahn-Teller de segundo orden, lo cual conllevaría a una distorsión polar de la estructura Kikkawa et al. [2016]; Suemoto et al. [2018].

Las propiedades ferroeléctricas encontradas experimentalmente en SrTaO_2N no son la única motivación e interés para estudiar este tipo de materiales. Se ha reportado que los oxinitruros de tantalito, nióbio y vanadio son buenos agentes fotocatalizadores en reacciones de división de agua (water splitting) Kageyama et al. [2018]. La producción de hidrógeno por división de agua ha sido una alternativa energética ecológica de gran impacto debido a la gran eficiencia del hidrógeno como combustible y caracterizada por la cero emisión de gases de invernadero. El principio físico-químico de la división del agua por energía solar es la fotocatálisis, la cual es una reacción química que convierte la energía solar en energía química haciendo uso de un semiconductor como catalizador. Teniendo en cuenta que el sol irradia su mayor energía en el rango visible, un fotocatalizador que absorba luz en este rango hará más eficiente la reacción de fotocatálisis, ya que habrá mayor emisión de fotoelectrones Ahmed and Xinxin [2016]. Allí radica la importancia de agregar nitrógeno a un óxido convencional si se buscan aplicaciones fotocatalíticas; en la Figura 2 se pre-

senta un esquema del band-gap presente en sistemas óxidos y nitruros convencionales. Debido a que el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, las bandas de valencia de los orbitales $2p$ se sitúan por encima que las $2p$ del oxígeno, generando una reducción en el band-gap entre las bandas de valencia y de conducción Harada et al. [2019]. Reducir al band gap a menos de 2 eV se traduce en absorción de luz de hasta longitudes de onda de 600 nm, lo cual recae en el visible y hace de la reacción fotocatalítica más eficiente [Fuertes, 2015].



(a) Óxido

(b) Nitruro

Figura 2. Esquema de las bandas de valencia y de conducción en sistemas 2(a) óxidos y 2(b) nitruros convencionales. Se evidencia que las bandas $2p$ del nitrógeno se encuentran por encima de las bandas $2p$ del oxígeno, esto debido principalmente a la diferencia de electronegatividad. Tomado y editado de Fuertes [2015].

El objetivo principal de este proyecto de investigación fue estudiar teóricamente el efecto del aumento de la concentración de nitrógeno en el oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$. Para esto, se analizó la estructura electrónica, iónica y magnética para 5 diferentes concentraciones de nitrógeno ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$). La adición de nitrógeno en la estructura se hizo teniendo en cuenta los diferentes ordenamientos aniónicos que se pueden presentar para cada contenido. Con el fin de evaluar todas las combinaciones posibles en las cuales los aniones de N^{-3} y O^{-2} se pueden organizar dentro

de la estructura cristalina, se adoptó la metodología de desorden por ocupación de sitio (SOD) según la implementación realizada por Grau-Crespo et al. [2007] en el software libre SOD. Esta metodología determina si dos estructuras son equivalentes si existe una transformación isométrica que las relacione, y que a la vez, dicha transformación sea una operación de simetría de la estructura en la cual se substituyen los aniones. Bajo este método pudimos abordar la composición aniónica mixta de una forma más amplia, ya que generamos ensambles de estructuras inequivalentes e independientes por contenido, las cuales posteriormente fueron optimizadas con el fin de identificar la estructura de mínima energía de cada ensamble. Este trabajo se enmarcó en la implementación de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) desarrollada en el paquete computacional VASP Kresse and Furthmuller [1996]; Kresse and Joubert [1999]. Nuestros resultados demuestran contundentemente que a medida que se agrega nitrógeno en la estructura, la celda unitaria se comprime con respecto al contenido óxido puro ($x = 0$), la naturaleza eléctrica del sistema evoluciona de conductor a aislante para el oxinitruro SrTaO_2N . Adicionalmente, de una forma más compleja, el sistema pierde las propiedades magnéticas producidas por la carga localizada en los orbitales $5d$ del tántalo a medida que se introduce nitrógeno.

Desde la propuesta de trabajo de grado se evidenció la importancia y necesidad del desarrollo de una investigación de alto impacto para el área de materiales oxinitruros para división de agua. Las explicaciones teóricas encontradas en este trabajo de hallazgos experimentales reportados en la literatura y el cumplimiento de la totalidad de los objetivos propuestos, nos hacen sentir muy orgullosos del trabajo presentado a continuación.

1. Marco Teórico

En este capítulo se muestran los conceptos más relevantes y necesarios para comprender a cabalidad el alcance que pretende este proyecto de investigación. Además, se presenta una introducción a la Teoría Funcional de la Densidad, formalismo teórico bajo el cual se desarrollará el trabajo.

1.1. Estructura Electrónica.

En la siguiente sección se presenta una introducción al estudio de la teoría electrónica de los materiales. Con esta finalidad, se muestra el problema real de la ecuación de Schröndiger cuando se quiere estudiar los sólidos de forma exacta, una versión cuántica del problema de muchos cuerpos. Posteriormente, se introducen las nociones más importante de la teoría funcional de la densidad, metodología aproximada empleada para encontrar la función de onda electrónica de los sistemas y posteriormente, caracterizar su estructura electrónica. El desarrollo mostrado aquí se basa en las magníficas obras de Kaxiras and Joannopoulos [2019] y Martin [2020] sobre teoría cuántica de los materiales y estructura electrónica, respectivamente.

1.1.1. Problema de muchos cuerpos. En principio, un sólido es un sistema de muchos iones (o núcleos) y electrones interactuantes de naturaleza esencialmente cuántica, como se esquematiza en la figura 3.

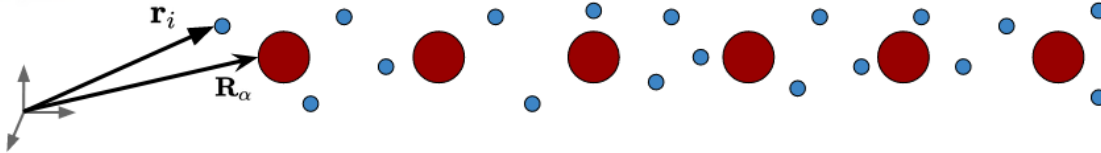


Figura 3. Esquema de un sólido compuesto por muchos iones y electrones interactuantes.

Si uno desea estudiar un sólido desde su perspectiva más *exacta* y fundamental, el problema al cual se enfrenta es a resolver la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos de la forma

$$\hat{H}^{\text{tot}}(\{\mathbf{R}; \mathbf{r}\})\Psi(\{\mathbf{R}; \mathbf{r}\}) = E^{\text{tot}}\Psi(\{\mathbf{R}; \mathbf{r}\}) \quad , \quad (1)$$

en donde el Hamiltoniano total $\hat{H}^{\text{tot}}$ es función de los grados de libertad iónicos $\{\mathbf{R}\}$ y electrónicos $\{\mathbf{r}\}$, y la función de onda total $\Psi(\{\mathbf{R}; \mathbf{r}\})$ describe el estado de cada uno de los cuerpos que compone el sistema con energía asociada E^{tot} .

Es bien conocido desde mecánica clásica la imposibilidad de resolver analíticamente problemas para sistemas de 3 o más cuerpos en general. La imposibilidad analítica de este problema es evidente, la ecuación de Schrödinger 1 involucra alrededor de 10^{23} cuerpos, el orden del número de Avogadro. Debido a que el Hamiltoniano $\hat{H}^{\text{tot}}$ describe el sistema total, este debe contener la contribución energética de cada uno de los iones, electrones y sus respectivas interacciones, tal como se muestra en la ecuación 2.

$$\hat{H}^{\text{tot}}(\{\mathbf{R}; \mathbf{r}\}) = \hat{T}_I(\{\mathbf{R}\}) + \hat{T}_e(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}_{II}(\{\mathbf{R}\}) + \hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}_{Ie}(\{\mathbf{R}, \mathbf{r}\}) . \quad (2)$$

En la tabla 1 se especifica la forma de cada una de estas contribuciones energéticas. Los vectores $\mathbf{R}_\alpha$ y $\mathbf{r}_i$ especifican las posiciones del α -ésimo ion y i -ésimo electrón, respectivamente, es decir, las letras griegas corren por ion y las latinas por electrón.

Tabla 1

Contribuciones energéticas en el hamiltoniano total de un sólido.

Contribución Energética	Forma
Cinética Ion	$\hat{T}_I(\{\mathbf{R}\}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2$
Cinética Electrón	$\hat{T}_e(\{\mathbf{r}\}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2$
Interacción Ion - Ion	$\hat{V}_{II}(\{\mathbf{R}\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{\ \mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}\ }$
Interacción Electrón - Electrón	$\hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{\ \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\ }$
Interacción Ion - Electrón	$\hat{V}_{Ie}(\{\mathbf{R}, \mathbf{r}\}) = -e^2 \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\ \mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i\ }$

En la gran mayoría de casos, se tienen sistemas tal que el movimiento electrónico como respuesta al movimiento iónico es casi instantáneo, esto se debe en principio a la gran diferencia de masa entre los iones y electrones. Esta consideración es conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer Born and Oppenheimer [1927]; la esencia de esta aproximación establece que el movimiento de los electrones y iones se puede tratar *cuasi*-independientemente. Bajo esta consideración, primero se resuelve el Hamiltoniano electrónico para una configuración dada de

iones fijos en una posición $\{\mathbf{R}\}$ y una vez resuelto el problema electrónico, se procede a analizar el movimiento iónico. Considerando el hamiltonio total del sistema como la suma de una parte electrónica y otra iónica $\hat{H}^{\text{tot}} = \hat{H}^{\text{Elec}} + \hat{H}^{\text{Ion}}$, nos centramos únicamente en la parte electrónica bajo la condición de iones estáticos, lo cual permite reescribir la interacción ion - electrón como $\hat{V}_{Ie}(\{\mathbf{R}, \mathbf{r}\}) = \sum_i v(\{\mathbf{r}_i\}) = \hat{V}_{ext}(\{\mathbf{r}\})$, lo cual es simplemente un potencial externo que depende únicamente de la posición de los electrones, así escribimos el Hamiltoniano electrónico de la forma

$$\hat{H}^{\text{Elec}}(\{\mathbf{r}\}) = \hat{T}_e(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}_{ext}(\{\mathbf{r}\}) , \quad (3)$$

y la energía asociada a los electrones para un estado en específico como

$$E_e = \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle = \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi_e \rangle . \quad (4)$$

Es importante notar que la aproximación de Born-Oppenheimer permite reducir los grados de libertad del sistema de $3M$ iónicos y $3N$ electrónicos, a únicamente las coordenadas electrónicas definidas por la función de onda electrónica $\Psi_e = \Psi_e(\{\mathbf{r}\}) = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$; sin embargo, el problema sigue siendo imposible de resolver analíticamente. La teoría funcional de la densidad (DFT) ha sido una de las metodologías desarrolladas bajo drásticas aproximaciones pero con buen fundamento físico para abordar este problema de muchos cuerpos.

1.2. Teoría Funcional de la Densidad

Entre 1964 y 1965, Hohenberg, Kohn y Sham Hohenberg and Kohn [1964]; Kohn and Sham [1965] propusieron la teoría funcional de la densidad como una metodología para resolver en

principio, *de manera exacta*, el problema de muchos cuerpos intrínseco al estudio de los átomos, moléculas y de la materia condensada. La formulación presentada por ellos se puede emplear para estudiar cualquier sistema de partículas interactuantes expuestas a un potencial externo, por ejemplo, un conjunto de electrones en presencia del potencial externo producido por iones fijos (aproximación de Born-Oppenheimer), tal que el Hamiltoniano es de la forma

$$\hat{H}(\{\mathbf{r}\}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} + \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i) . \quad (5)$$

El concepto básico detrás de DFT es que no intenta encontrar de forma directa los eigenestados de 5 por medio de la ecuación de Schrödinger. En vez de esto, define a la densidad de electrones como una variable básica, asignándole un caracter fundamental, de tal forma que todas las propiedades son determinadas únicamente por la densidad electrónica del estado base del sistema.

El número total de electrones dentro de un volumen en específico se puede escribir en términos de la densidad electrónica como

$$N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 . \quad (6)$$

La densidad electrónica se puede escribir en términos de la función de onda según

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N . \quad (7)$$

Es importante notar que en la ecuación 7 la densidad electrónica es función del poten-

cial externo al cual están sometidos los electrones, ya que $v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ define el hamiltoniano y sus eigenestados Ψ . La idea de describir todas las propiedades del sistema en términos de la densidad electrónica, requiere la definición de la función de estado como un funcional de la densidad $\Psi = \Psi[n(\mathbf{r})]$.

1.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn. Los teoremas de Hohenberg-Kohn son el fundamento de la teoría funcional de la densidad. Ellos establecen la unicidad de la densidad electrónica para un potencial externo dado y así mismo, la dependencia funcional del potencial externo con respecto a la densidad. En esta sección se enuncian y discuten brevemente dichos teoremas; la comprobación hace uso del principio varicional, el cual establece que el valor esperado del Hamiltoniano $\hat{H}$ en un estado diferente de su estado base, es mayor que la energía asociada al estado base. Una demostración detallada de los teoremas puede ser encontrada en Martin [2020].

1.2.1.1. Teorema 1.. Para cualquier sistema de partículas interactuantes en presencia de un potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial $v_{ext}(\mathbf{r})$ es determinado únicamente (excepto por una constante) por la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

1.2.1.2. Corolario 1.. El Hamiltoniano del sistema y sus estados propios (base y excitados) quedan determinados completamente por la densidad electrónica del estado base. Lo anterior especifica que todas las propiedades del sistema quedan definidas únicamente por la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

1.2.1.3. Teorema 2.. Se puede definir un funcional universal para la energía $E[n]$ en términos de la densidad electrónica $n_0(\mathbf{r})$ válido para cualquier potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$. Para

un $v_{ext}(\mathbf{r})$ dado, la energía exacta del estado base del sistema es el mínimo global del funcional, la densidad que minimiza el funcional es la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

1.2.1.4. Corolario 2.. El funcional $E[n]$ por si mismo es suficiente para determinar la densidad electrónica del estado base y su respectiva energía.

A partir de los teoremas y colorarios presentados anteriormente, podemos redefinir la energía (ecuación 4) asociada a un estado propio del hamiltoniano electrónico como,

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle + \langle \Psi_e | \hat{V}_{ext} | \Psi_e \rangle \\ &= F[n(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad , \end{aligned} \quad (8)$$

en donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad del estado base, el funcional $F[n(\mathbf{r})]$ contiene los términos cinéticos e interacción electrón-electrón y el último término es la interacción de la densidad electrónica con el potencial externo producido por los iones fijos en una posición dada. A este punto, el problema principal aún no está resuelto, ya que el funcional $F[n(\mathbf{r})]$ es desconocido.

1.2.2. Ecuación de Kohn-Sham. En 1965 Kohn and Sham [1965] presentaron una forma brillante de tratar el problema del desconocimiento de $F[n(\mathbf{r})]$. El enfoque presentado consiste en mapear el sistema de muchos cuerpos interactuantes (ecuacion 5) a un sistema auxiliar del tipo de un solo cuerpo. El modelo propuesto por Kohn y Sham define el funcional universal como

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad , \quad (9)$$

en donde $T[n(\mathbf{r})]$ es la energía cinética de la partícula no interactuante, $V_H[n(\mathbf{r})]$ es el potencial de Hartree (interacción electrón-electrón) y $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es la energía de intercambio.

A partir de las ecuaciones 8 y 9 podemos escribir la ecuación de tipo Schrödinger en el esquema de Kohn-Sham como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (10)$$

en donde el potencial de correlación-intercambio $v_{xc}(\mathbf{r})$ se define como la derivada funcional de la energía de intercambio, es decir:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} . \quad (11)$$

Con el fin de llegar a una ecuación de Schrödinger del tipo *non-interacting single-particle*, podemos reagrupar todos los términos potenciales de la ecuación 10 como un potencial efectivo,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{eff} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle . \quad (12)$$

La ecuación 12 es el resultado principal de este desarrollo. Se conoce como la ecuación de Kohn-Sham para un electrón y sus soluciones $|\phi_i\rangle$ reciben el nombre de orbitales de Kohn-Sham. Así mismo, la densidad electrónica en el esquema de Kohn-Sham queda definida como

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (13)$$

1.2.3. Energía y Funcional de Correlación-Intercambio. La teoría funcional de la densidad es bien conocida como una teoría exacta con excepción del término de correlación-intercambio. Dos de las aproximaciones más usadas para calcular la energía de correlación intercambio son la aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA).

La aproximación LDA considera que la energía por partícula es únicamente función de la posición de dicha partícula, a partir de esto, se define la energía de correlación-intercambio como

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} , \quad (14)$$

en donde $\epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})]$ es la energía de correlación-intercambio del gas homogéneo de electrones, la cual es funcional de la densidad de la forma

$$\epsilon_x^{hom}[n] = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} . \quad (15)$$

Una de las desventajas de la aproximación LDA al momento de implementarse es que puede llegar a desestimar los parámetros de red en comparación con valores experimentales, de igual forma se ha demostrado que el band gap en materiales aislantes es desestimado.

La aproximación de gradiente generalizado ha sido una de las metodologías modernas con

el fin de mejorar la aproximación del término de correlación intercambio, para esto toma en cuenta no solamente la densidad electrónica en un punto en específico, sino que también considera el gradiente de dicha densidad en la vecindad de ese punto. GGA define el funcional de correlación intercambio como

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] d\mathbf{r} . \quad (16)$$

1.2.4. Altas Correlaciones: DFT + U. En materiales altamente correlacionados tales como **óxidos de metales de transición y tierras raras**, DFT por si solo no reproduce datos del todo acordes con el experimento Garcia Castro [2016]. Es por esto que métodos más avanzados y robustos han sido desarrollados con la finalidad de hacer de DFT una teoría más exacta. DFT + U es una estrategia que hace una corrección a la interacción fuerte de Coulomb entre las partículas en sitios determinados Liechtenstein et al. [1995]. El concepto bajo esta corrección es agregar un Hamiltoniano del tipo Hubbard de tal forma que este altere la energía de los estados altamente correlacionados (orbitales d y f). Bajo esta aproximación la energía total del sistema queda definida como

$$E^{DFT+U}[n(\mathbf{r})] = E^{DFT}[n(\mathbf{r})] + E^{Hub} [\rho_{mm'}^{l\sigma}] - E^{dc} [\rho^{l\sigma}] , \quad (17)$$

en donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica, E^{Hub} es la energía asociada al Hamiltoniano de Hubbard que corrige los estados correlacionados, E^{dc} es la energía que corrige el doble conteo (esto se debe a que la ecuación de Kohn-Sham ya contiene términos energéticos de correlación intercambio) y $\rho_{mm'}^{l\sigma}$ son los números de ocupación de los orbitales corregidos.

1.3. Implementación Computacional de DFT

1.3.1. Cálculos Autoconsistentes. En la sección anterior se mostró la ventaja introducida por Hohenberg, Kohn y Sham en su teoría funcional de la densidad. Mapear un sistema de muchos cuerpos interactuantes, a un sistema de una partícula interactuante con un potencial externo, según la ecuación 12. Sin embargo, en un primer intento de resolver la ecuación de Kohn-Sham, uno se encuentra con que todas las variables son desconocidas, el potencial efectivo así como los autovalores y autovectores del Hamiltoniano. De hecho, para resolver esta ecuación se debe tomar un enfoque iterativo hasta alcanzar autoconsistencia. Este es el corazón de la implementación computacional de DFT, encontrar las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham de forma autoconsistente y la energía asociada a dichas soluciones. Para esto, reescribimos cada uno de los términos en 12 y consideramos unidades atómicas de Hartree ($\hbar = m_e = e = 1$):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (18)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\mathbf{I}}(\mathbf{r}) + V_{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (19)$$

$$V_{\mathbf{I}}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \quad (20)$$

$$\nabla^2 V_{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (21)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}(\mathbf{r}), \quad (22)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (23)$$

La imposibilidad de resolver este sistema de ecuaciones de una forma diferente a la iterativa se hace claro al observar que el Hamiltoniano 18 depende del potencial efectivo 19, el cual está definido en términos del potencial de Hartree 21 y el potencial de correlación e intercambio 22, los cuales a su vez dependen de la densidad electrónica 23, la cual está definida fundamentalmente en términos de las soluciones ϕ_i de la ecuación tipo Schrödinger 18.

El procedimiento más convencional para encontrar La solución de este sistema de ecuaciones se realiza de la siguiente manera: empezamos por especificar las coordenadas fijas de los iones de tal forma que podamos definir el potencial producido por dichos iones según 19; estos datos por lo general se obtienen de resultados cristalográficos experimentales. Segundo, se define una densidad electrónica inicial en términos de pseudopotenciales, los cuales no son más que las densidades de carga de los átomos aislados. Con la densidad electrónica de entrada y el potencial iónico definido, se encuentra el potencial de Hartree y de correlación e intercambio. En este punto se tiene el Hamiltoniano en 18 totalmente definido, el paso siguiente es resolver dicha ecuación diferencial por algún método numérico de tal forma que se obtengan los autovalores ϕ_i . Posteriormente se recalcula de nuevo la densidad electrónica asociada a dichos autovalores. El último paso es comparar si la nueva densidad $n(\mathbf{r})$ corresponde a la dada inicialmente; de ser así, hemos llegado a la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, de lo contrario, se sigue el proceso hasta alcanzar la autoconsistencia. Una vez se han encontrado *los orbitales de Kohn-Sham*, es decir, la densidad electrónica del estado base, la energía total del sistema asociada a dicho estado se calcula con la ecuación 8, o explícitamente:

$$E[n] = \int n(\mathbf{r})V_I(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n]. \quad (24)$$

La metodología enunciada anteriormente se resume en el diagrama de flujo mostrado en la figura 4

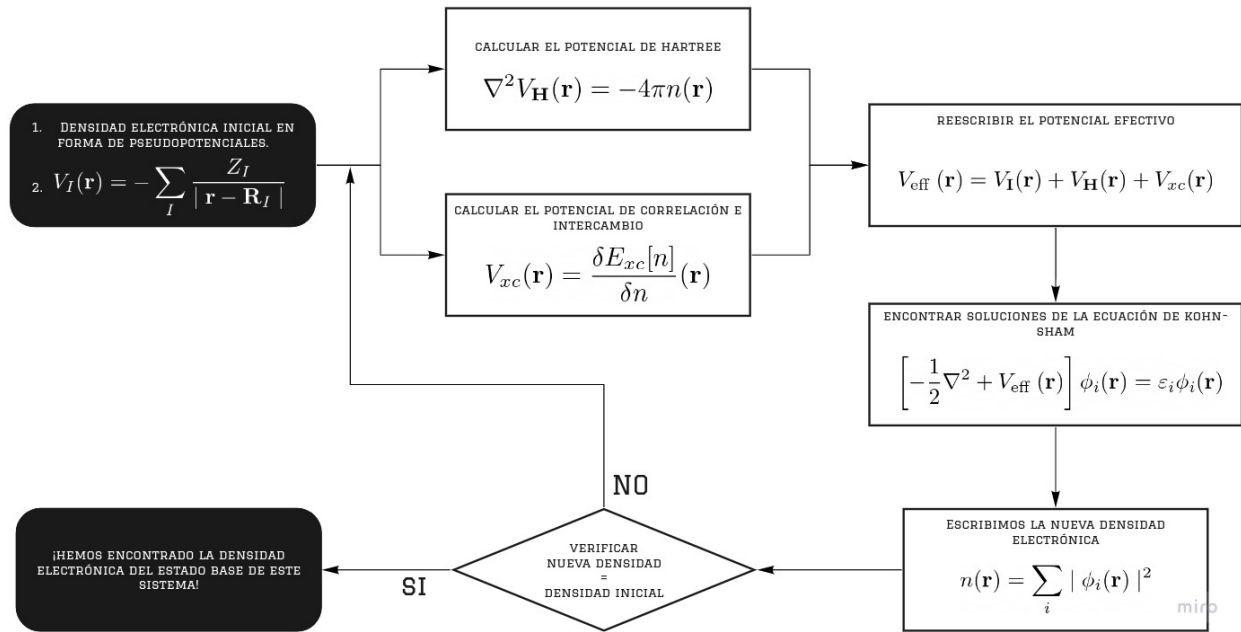


Figura 4. Diagrama de flujo de un cálculo autoconsistente en el contexto de DFT.

1.3.2. Cálculos de Fuerzas Interatómicas: Teorema de Hellman -

Feynman. Entre los grandes objetivos de estudios teórico-computacionales de la ciencia de materiales basados en teoría funcional de la densidad, se destacan la predicción de estructuras iónicas de materiales nuevos, la identificación de nuevas fases cristalográficas de materiales ya sintetiza-

dos, e inclusive, la corroboración teórica de los grupos de simetría reportados experimentalmente de muestras sintetizadas. Los anteriores objetivos giran entorno a encontrar estructuras en equilibrio mecánico cuya energía sea minimizada con respecto a todos los grados de libertad iónicos. Es decir, en un sistema con M iones, se espera que su estructura iónica correspondiente a su estado base, tenga fuerzas interatómicas nulas y que a su vez, minimize la energía del sistema.

Hellman y Feynman en su estudio de fuerzas en moléculas, llegaron independientemente a un hermoso resultado que permite calcular las fuerzas interatómicas de una forma muy sencilla Feynman [1939]. En el planteamiento más general, el teorema de Hellman-Feynman relaciona la derivada de la energía total de un sistema en un estado dado con respecto a un parámetro λ , con la derivada del valor esperado del Hamiltoniano en ese mismo estado, con respecto a ese mismo parámetro:

$$\begin{aligned}
 \frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle \\
 &= \left\langle \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \right\rangle \\
 &= E_\lambda \left\langle \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \right\rangle + E_\lambda \left\langle \psi_\lambda | \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle + \left\langle \psi_\lambda | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \right\rangle \\
 &= E_\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle + \left\langle \psi_\lambda | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \right\rangle \\
 \frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \left\langle \psi_\lambda | \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \right\rangle .
 \end{aligned} \tag{25}$$

Para el caso de interés, el parámetro λ es la distancia entre iones (distancia internuclear). Así, al considerar la derivada de la energía con respecto a una coordenada espacial (por ejemplo

x) según la ecuación 25 obtendríamos:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \psi \, d\mathbf{r} \quad . \quad (26)$$

Ahora, al recordar de mecánica clásica que la fuerza se puede expresar como el negativo del gradiente de la energía, la ecuación 26 generalizada a las tres dimensiones espaciales nos permite calcular explícitamente la fuerza interatómica actuando sobre cada ión considerado en el sistema, simplemente al evaluar la derivada del Hamiltoniano con respecto a las tres coordenadas espaciales. Con el debido desarrollo, se llega a que la fuerza interatómica neta actuando en un ion I está dada por

$$\mathbf{F}_I = Z_I \left[\int \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - \sum_{J \neq I} Z_J \frac{\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I|^3} \right] \quad . \quad (27)$$

La utilidad computacional de la ecuación 27 a la hora de predecir la estructura iónica de un sistema por medio de DFT es única. Aún más, la interpretación física de dicha ecuación también es muy especial. Concretamente, esta ecuación implica que las fuerzas mecano-cuánticas que actúan sobre cada ión de un sistema y que permiten la formación de sólidos y moléculas, tienen su origen en las fuerzas electrostáticas *clásicas* generadas por los campos eléctricos de los demás iones y densidades electrónicas.

Una vez entendido cómo se calculan las fuerzas interatómicas en los sólidos en el marco de la teoría funcional de la densidad, podemos proceder a entender qué es un cálculo de relajación o

optimización estructural.

1.3.3. Cálculos de Optimización Estructural. El proceso de optimización o relajación estructural en el contexto de métodos *ab initio*, hace referencia a la búsqueda de posiciones atómicas óptimas en un cristal, las cuales contribuyen a la minimización de la energía total del sistema considerado. Utilizando como concepto de partida la división del Hamiltoniano de un sistema cristalino en la contribución iónica y electrónica según la aproximación de Born-Oppenheimer (Sección 1.1.1), Yin and Cohen [1982] establecieron un procedimiento para analizar las propiedades estructurales de sólidos haciendo uso de la teoría funcional de la densidad. A grandes rasgos, dicho procedimiento es como sigue: una densidad electrónica inicial es dada en forma de pseudopotenciales, así mismo, una estructura iónica inicial con parámetro de red y grupo de simetría definidos son suministrados. Luego, la densidad electrónica es optimizada por medio de un cálculo autoconsistente como el explicado en la sección anterior, de tal forma que la densidad calculada describa el estado base del sistema. Después, aplicando el teorema de Hellmann-Feynmann (Sección 1.3.2) el cual relaciona las fuerzas iónicas (fuerzas electrostáticas entre iones) con la densidad electrónica (la cual ya ha sido obtenida usando DFT), se calculan las fuerzas interatómicas de la estructura. Posteriormente, se procede a buscar las posiciones iónicas que hacen cero dichas fuerzas por medio de diferentes métodos numéricos, garantizando así el mínimo de energía de la contribución iónica. Por último, se verifica si la estructura generada al introducir las nuevas posiciones atómicas que producen fuerzas interatómicas nulas, corresponde a la misma inicial o a una diferente; en el primer caso, la estructura suministrada de entrada es la estructura de equilibrio del sistema, en el segundo caso, la “nueva” estructura pasa a ser la estruc-

tura de entrada y se sigue el procedimiento iterativamente, hasta corroborar que la estructura de entrada presenta fuerzas interatómicas nulas, con un criterio de tolerancia entre las coordenadas atómicas suministrado Giustino [2014]; Payne et al. [1992]. El procedimiento expuesto anteriormente se resume en el diagrama de flujo mostrado en la figura 5. Es de vital importancia que las fuerzas sean calculadas una vez la densidad electrónica esté cerca al estado base, ya que el teorema de Hellmann-Feynman tiene validez siempre y cuando, la energía asociada a dicha densidad electrónica sea un autovalor del Hamiltoniano del sistema Feynman [1939].

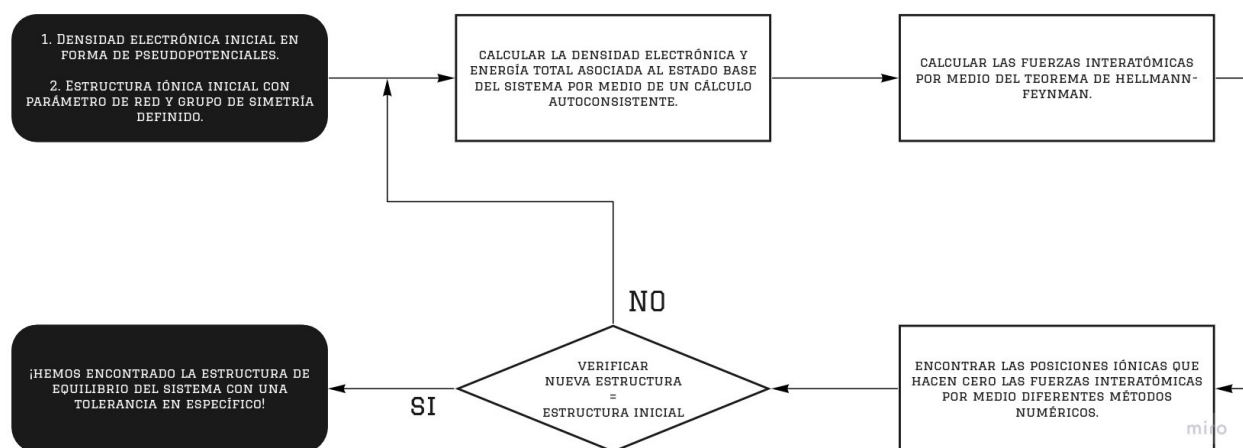


Figura 5. Diagrama de flujo de un cálculo de relajación estructural en el contexto de DFT.

1.4. Perovskitas

Los materiales con estructura cristalina tipo *perovskita* son una amplia familia de compuestos con fórmula química ABX_3 , en donde el sitio X es un anión y los sitios A y B son cationes de diferente especie. Por lo general y para promover la formación y estabilidad de la estructura, el catión A es más grande que el catión B Pena and Fierro [2001]. En la Figura 6 se muestra la coordinación espacial de los átomos que conforman la estructura perovskita ideal de SrTaO_3 . El

sitio A está ocupado por átomos de estróncio (esferas verdes), los cuales se ubican en las esquinas de la celda unitaria y con lo cual, cada esquina es compartida por 8 celdas vecinas, es decir, cada esfera aporta 1/8 de Sr a la fórmula unitaria. El sitio B está ocupado por átomos de tántalo (esfera dorada) ubicados en el centro de la estructura y el sitio X corresponde a los átomos de oxígeno (esferas rojas) los cuales forman un poliedro regular del tipo octahedro centrado en el átomo de tántalo. Cada átomo situado en los vértices del octahedro, es compartido por dos celdas vecinas puesto que los átomos se encuentran en las caras de la celdas, por lo tanto, cada esfera aporta 1/2 de O a la fórmula unitaria.

La estructura perovskita ideal es de fase cúbica cuyo grupo de simetría es el 221, denominado $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ en la notación de Hermann-Mauguin y por lo tanto cuenta con 48 operaciones de simetría. Debido a esto, esta fase es precisamente denominada como una fase de alta simetría y/o alta temperatura Rabe et al. [2007].

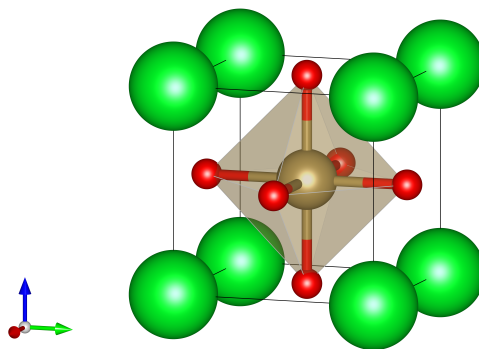


Figura 6. Celda unitaria de SrTaO_3 con estructura tipo perovskita. En verde, dorado y rojo se muestran los átomos de estróncio, tántalo y oxígeno, respectivamente. Figura realizada con el software VESTA Momma and Izumi [2011].

1.5. Materiales Heteroaniónicos

Los materiales heteroaniónicos *HAMs* (Heteroanionic Materials), son aquellos sistemas cuya estructura cristalina implica la presencia de dos o más especies aniónicas diferentes. En general, los HAMs están contruidos por unidades poliédricas de fórmula MA_x en donde M es un metal ubicado en el centro, A es un anión ubicado en las aristas y x define el tipo de poliedro regular que se tiene. Los aniones se pueden organizar de tal forma que generen dos tipos de poliedros, homolépticos (Figura 7(a)) en el cual el metal crea enlaces con un único tipo de anión, o heterolépticos (Figura 7(b)) en el cual el metal tiene ligandos mixtos.

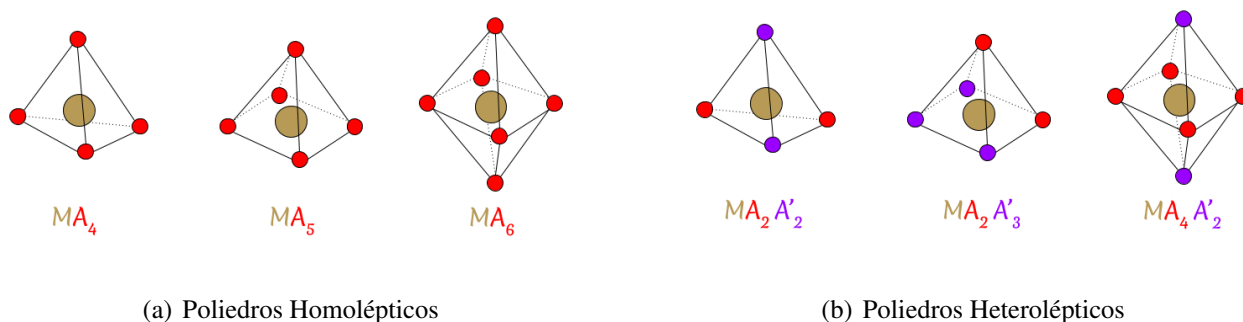


Figura 7. Tipos de unidades poliédricas presentes en materiales heteroaniónicos. Tomado y editado de Harada et al. [2019].

La formación de estas unidades poliédricas está restringida a la compatibilidad física y química de los átomos involucrados, así mismo, que el material esté formado por poliedros homolépticos o heterolépticos va a tener directas repercusiones en la estructura electrónica del material y por ende en las propiedades que este pueda ofrecer Harada et al. [2019].

1.6. Oxinitruros

Los oxinitruros $\text{ABO}_{3-x}\text{N}_x$ son materiales heteroaniónicos formados por unidades octaédricas heterolépticas de la forma $[\text{BO}_y\text{N}_z]$ con $y + z = 6$. La estructura perovskita de los oxinitruros se caracteriza por la distribución del sitio aniónico X entre aniones de O^{2-} y N^{3-} . Como se mencionó anteriormente, la estructura perovskita se forma siempre y cuando los elementos que la conforman tengan propiedades compatibles. El oxígeno y el nitrógeno presentan propiedades electrónicas, químicas y estructurales parecidas (razón por la cual son vecinos en la tabla periódica) tales como polarizabilidad, electronegatividad y radio iónico. Fuertes [2010], en la Tabla 2 se sintetizan dichas características reportadas en la literatura.

Tabla 2

Características de aniones de N^{3-} y O^{2-} reportados en la literatura

Característica	N	O
Carga	-3	-2
Electronegatividad Chang, Raymond and Goldsby, Kenneth [2016]	3.0	3.5
Polarizabilidad Atómica [Fuertes, 2010] [$\text{\AA}$]	1.10	0.80
Radio Iónico Shannon [1976] [$\text{\AA}$]	1.46	1.38

Debido a que el nitrógeno es menos electronegativo, más polarizable y más grande que el oxígeno, al sustituir aniones de oxígeno por aniones de nitrógeno pueden emerger propiedades nuevas e inclusive mejorar algunas ya presentes en los óxidos convencionales.

1.7. Ordenamientos Aniónicos

Las interacciones atómicas presentes en un sistema están directamente relacionadas con las posiciones atómicas que cada uno de las especies ocupa en la estructura del sistema. Desde la estabilidad termodinámica, es decir, la probabilidad de encontrar experimentalmente la estructura en la naturaleza (o laboratorio), hasta propiedades eléctricas y magnéticas que dicho material pueda tener, están fuertemente influenciadas por el ordenamiento de los iones en el sistema. Allí radica la gran importancia de especificar cómo se organizan los átomos dentro de la celda unitaria de un material al momento de analizarlo.

En los materiales heteroaniónicos con estructura perovskita, existen cuatro clasificaciones diferentes según la organización de los átomos en los vértices del octaedro dentro de la celda unitaria, estos reciben los nombres de ordenamiento aniónico *cis*, *trans*, *mer* y *fac*. En la Figura 8 se muestran gráficamente dichos ordenamientos aniónicos; para este caso, cada orden aniónico especifica la distribución de los iones de nitrógeno (esferas de color plateado) situados en las esquinas del octaedro.

Los ordenamientos *cis* (Figura 8(a)) y *trans* (Figura 8(b)) especifican las posiciones de dos aniones de la misma especie cuyos enlaces con el catión central forman ángulos aproximados de 90° y 180° respectivamente. El ordenamiento *mer* (Figura 8(c)) especifica tres aniones de la misma especie que pertenecen a un plano y el ordenamiento *fac* (Figura 8(d)) especifica tres átomos de la misma especie cuyos enlaces con el catión del centro son ortogonales entre sí.

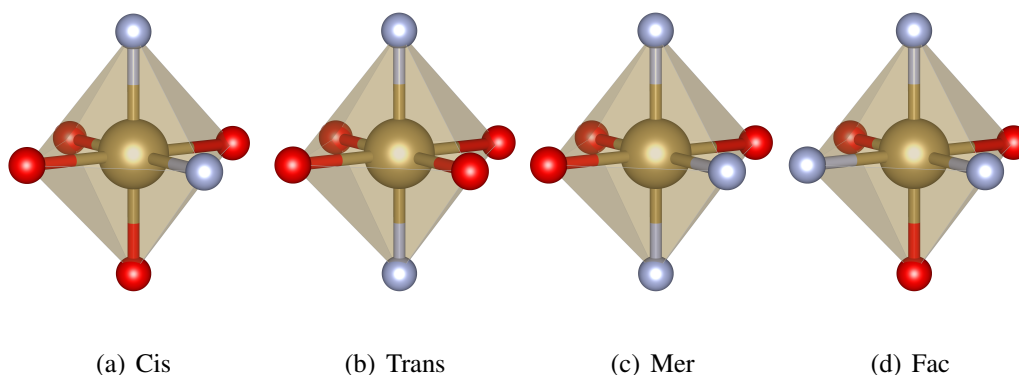


Figura 8. Ordenamientos aniónicos en estructura perovskita. En rojo, plateado y dorado se muestran los átomos de oxígeno, nitrógeno y tántalo, respectivamente.

El ordenamiento aniónico en los oxinitruros tiene fuertes implicaciones sobre sus propiedades. En oxinitruros de metales de transición del tipo SrMO_2N ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) se ha demostrado por medio de difracción de electrones y neutrones la presencia de ordenamiento aniónico *cis* en las unidades octahedrales que forman el cristal Yang et al. [2011]. Por otro lado, el ordenamiento aniónico puede inducir la pérdida de inversión de simetría local, ya que la diferencia de longitud entre enlaces de Ta-O y Ta-N hacen que el metal de transición se desplace del centro del octaedro en la dirección de los iones de nitrógeno. Esto último conllevaría a la aparición de un momento dipolar eléctrico diferente de cero, generando propiedades dieléctricas y posiblemente ferroeléctricas [Attfield, 2013]. Según lo anterior, es claro que la ocupación aniónica en la estructura y la razón de concentración O/N, son grados de libertad altamente correlacionados con las propiedades electrónicas y estructurales de los oxinitruros.

2. De Óxido a Oxinitruro

En este capítulo centramos nuestros esfuerzos en estudiar cómo varían las propiedades del oxinitruro tipo perovskita $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ con el aumento de la concentración de nitrógeno en la estructura. Específicamente, estudiamos cómo varían las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de cada sistema. Para esto, en la sección 2.1 empezamos por generar un ensamble de estructuras simétricamente independientes e inequivalentes para cada contenido de nitrógeno. Posteriormente, en la sección 2.2 realizamos cálculos de relajación estructural para cada una de las configuraciones encontradas, esto, con el fin de obtener las posiciones atómicas de equilibrio en cada estructura. Seguidamente, precedemos a seleccionar las estructuras de mínima energía por ensamble y a caracterizarlas cristalográficamente. Con el propósito de estudiar la estructura electrónica y el momento magnético de cada una de las configuraciones de mínima energía, en las secciones 2.3 2.4 realizamos cálculos autoconsistentes para encontrar la respectiva densidad de carga y así, poder analizar la estructura de bandas de energía y la densidad de estados para un camino en específico y para toda la primera zona de Brillouin, respectivamente.

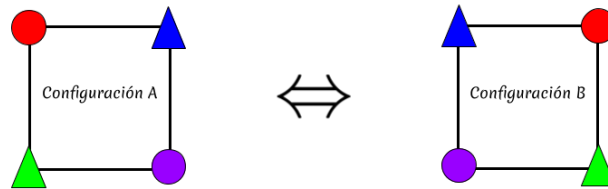
2.1. Sustituciones de N en el Óxido SrTaO_3

En esta sección nuestro objetivo es estudiar las múltiples formas en las cuales se pueden organizar los aniones de oxígeno y nitrógeno en la estructura perovskita de la forma ABX_3 . Para nuestro caso, el sitio A y el sitio B son cationes de estroncio (Sr) y tántalo (Ta) respectivamente, mientras que el sitio X está distribuido entre aniones de oxígeno (O) y nitrógeno (N), con lo cual nuestro sistema es del tipo $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$. Dependiendo de la razón O/N, diferentes configuraciones simétricamente independientes e inequivalentes se genererarán.

2.1.1. Desorden por Ocupación de Sitio. El desorden por ocupación de sitio hace referencia a la no periodicidad en un cristal que un átomo en un sitio en específico puede generar. Como se ha especificado anteriormente, es de gran importancia para este proyecto de investigación analizar todas las diferentes configuraciones posibles de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ para contenidos de $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1 . La importancia radica en el hecho de que para un mismo contenido, los átomos pueden ocupar diferentes posiciones dentro de la estructura perovskita, presentando diferentes ordenamientos aniónicos y con ello, diferentes propiedades físicas.

El método y algoritmo computacional SOD (Site-Occupancy Disorder) es una metodología implementada por Grau-Crespo et al. [2007] para modelar sustituciones atómicas en un cristal. La funcionalidad principal de esta metodología es reducir el número de estructuras a ser analizadas, al considerar las operaciones de simetría de la estructura madre (estructura a la cual se substituyen los átomos inicialmente). A diferencia de métodos convencionales, SOD es una metodología que toma ventaja de la simetría del cristal para encontrar estructuras que son simétricamente *equiva-*

lentes, lo cual permite una reducción del espacio de configuraciones al restringir el análisis a las estructuras inequivalentes. La equivalencia entre dos estructuras está determinada bajo la existencia de una transformación isométrica que relacione dichas estructuras Giacovazzo et al. [2011]. Una transformación isométrica es una operación geométrica (reflexión, traslación, rotación) que al aplicarla sobre un objeto, las distancias y ángulos en el, permanecen invariantes, es decir, el objeto transformado no se distorsiona con respecto al original. En la Figura 9(a) se muestran dos configuraciones equivalentes, lo cual se puede asegurar gracias a la existencia de una transformación de reflexión que mapea los puntos pertenecientes a la configuración A a la configuración B, lo cual se muestra en la Figura 9(b).



(a) Configuraciones equivalentes A y B.



(b) Transformación isométrica entre las configuraciones A y B.

Figura 9. Esquema representativo de la definición de equivalencia entre dos configuraciones geométricas. Se evidencia que cada uno de los círculos y triángulos pertenecientes a la configuración A, están relacionados con la configuración B por medio de una operación de reflexión o espejo.

Específicamente, el algoritmo genera todas las configuraciones posibles al sustituir los átomos seleccionados (generando el espacio de configuraciones), en este caso, oxígeno por nitrógeno. Después, usando las operaciones de simetría de la estructura madre como transformaciones isométricas de prueba en una configuración A, busca estructuras equivalentes a A en el espacio de configuraciones, es decir, verifica si alguna operación de simetría perteneciente al grupo mapea una de las configuraciones del espacio a la configuración A, de ser así, la identifica como estructura equivalente a A y guarda solo una de las identificadas como tal. Identificando todas las estructuras equivalentes entre sí de forma iterativa, y seleccionando solo una de ellas, el algoritmo logra conformar un ensamble de estructuras simétricamente **inequivalentes** para un mismo contenido de nitrógeno. Así, el resultado final es un subespacio del espacio de configuraciones generado por estructuras únicamente inequivalentes entre sí.

2.1.2. Supercelda. El análisis de sustitución aniónica en el oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$, consiste en sustituir átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno en el óxido puro SrTaO_3 para cada contenido x . Se parte de identificar la estructura del óxido puro en donde se realizarán las sustituciones, la cual es denominada estructura madre. Teniendo en cuenta que la celda unitaria de una estructura cristalina no es única, es evidente que se deben tener consideraciones físicas al momento de escoger la estructura madre. En este estudio tuvimos en cuenta que la estructura madre dispusiera de átomos suficientes para obtener razones de concentración entre átomos de oxígeno y nitrógeno de 12/0, 11/1, 10/2, 9/3 y 8/4, las cuales corresponden a concentraciones de $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, y 1, respectivamente; lo anterior especifica que la estructura madre debe disponer de 12 átomos de oxígeno.

En la Figura 10 se muestra la celda *primitiva* del óxido perovskita SrTaO_3 , cuya estructura es cúbica con parámetro de red $a = 4.067$ [Å] Jain et al. [2013a] y grupo de simetría $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. En las esquinas del cubo se sitúan los átomos de estroncio (esferas verdes), en las caras los átomos de oxígeno (esferas rojas) y en el centro el átomo de tántalo (esfera dorada).

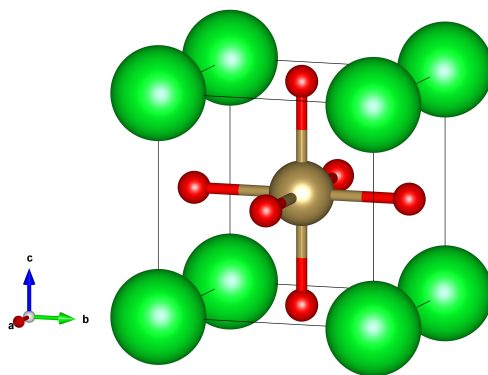


Figura 10. Celda primitiva del óxido perovskita SrTaO_3 con grupo de simetría $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

La celda primitiva (Figura 10) corresponde a la formula unitaria SrTaO_3 , por lo tanto esta contiene únicamente 3 átomos de oxígeno (1/2 por cada esfera roja en las caras del cubo). Una supercelda con 12 átomos de oxígeno que permita obtener información valiosa sobre la distribución de los aniones y las posibles interacciones con celdas vecinas, puede ser generada a partir de las diagonales de la celda primitiva, tal como se muestra en la Figura 11. En la Figura 11(a) se muestra la vista del plano ab de la celda primitiva cúbica de SrTaO_3 con parámetro de red a ; si se replica dicha celda tres veces en las direcciones $\vec{a}$ y $\vec{b}$, y se observa desde el eje c , se obtiene el arreglo mostrado en la Figura 11(b). La supercelda en cuestión es generada al trasladar el sistema de referencia al átomo central (Ta) y rotarlo de tal forma que los vectores base de la supercelda

coincidan con las diagonales pertenecientes al plano ab de la celda primitiva; en la Figura 11(c) se muestra el plano ab de la supercelda construida con dimensiones $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2}$.

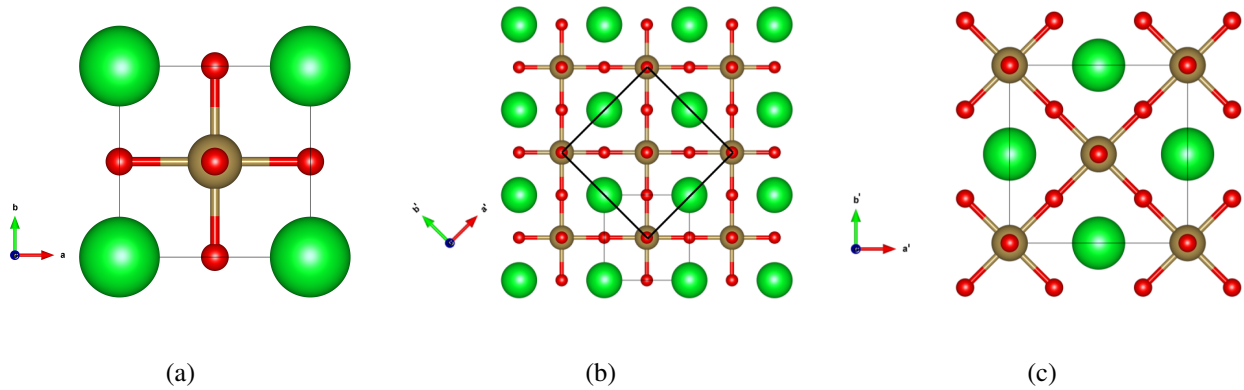


Figura 11. Procedimiento para generar la supercelda de SrTaO_3 a partir de la celda primitiva cúbica ideal: (a) Celda primitiva cúbica de SrTaO_3 con dimensiones $a \times a \times a$ vista desde el eje c ; (b) arreglo bidimensional de tres celdas primitivas de SrTaO_3 extendidas en el plano ab , vistas desde el eje c ; (c) vista del plano ab de la supercelda de SrTaO_3 con dimensiones $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times 2a$.

La construcción de la supercelda o estructura madre en la dirección $\vec{c}$ consiste en replicar dos veces la celda primitiva en dicha dirección, por consiguiente, la supercelda tiene dimensiones de $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times 2a$ en las direcciones $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$, respectivamente. En la Figura 12 se muestra la estructura madre de SrTaO_3 construida para realizar sustituciones de oxígeno por nitrógeno por medio del método de desorden por ocupación de sitio. Dicha estructura comprende cuatro formulas unitarias (4SrTaO_3), es decir, dispone de 4 átomos de estroncio, 4 de tántalo y 12 de oxígeno.

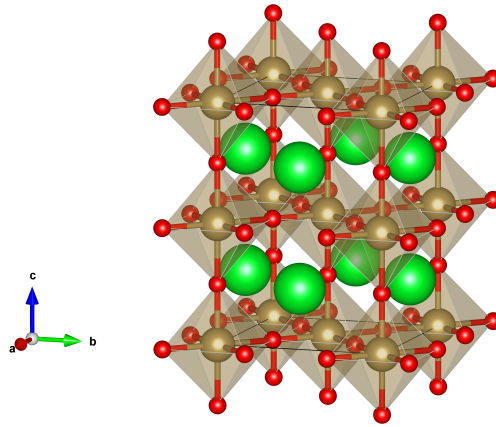


Figura 12. Supercelda de SrTaO_3 con grupo de simetría $I4/mcm$. En adelante denominada estructura madre.

La estructura madre del óxido puro mostrado en la Figura 12 tiene grupo de simetría No. 140, denotado como $I4/mcm$ (H-M) o D_{4h}^{18} (Schoenflies), cuyas 32 operaciones de simetría se listan en la Tabla 3. Cada una de las operaciones de simetría son operaciones de transformación que al aplicarlas sobre la estructura madre (Figura 12) la dejan invariante.

Tabla 3

Operaciones de simetría del grupo No. 140: $I4/mcm$ en notación de Hermann- Mauguin y D_{4h}^{18} en notación de Schoenflies.

Número	Operación	Número	Operación
1	(x, y, z)	17	$(x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2)$
2	$(x, -y, -z + 1/2)$	18	$(x + 1/2, -y + 1/2, -z)$
3	$(-x, y, -z + 1/2)$	19	$(-x + 1/2, y + 1/2, -z)$
4	$(-x, -y, z)$	20	$(-x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2)$
5	$(-y, -x, -z + 1/2)$	21	$(-y + 1/2, -x + 1/2, -z)$
6	$(-y, x, z)$	22	$(-y + 1/2, x + 1/2, z + 1/2)$
7	$(y, -x, z)$	23	$(y + 1/2, -x + 1/2, z + 1/2)$
8	$(y, x, -z + 1/2)$	24	$(y + 1/2, x + 1/2, -z)$
9	$(-x, -y, -z)$	25	$(-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1/2)$
10	$(-x, y, z + 1/2)$	26	$(-x + 1/2, y + 1/2, z)$
11	$(x, -y, z + 1/2)$	27	$(x + 1/2, -y + 1/2, z)$
12	$(x, y, -z)$	28	$(x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2)$
13	$(y, x, z + 1/2)$	29	$(y + 1/2, x + 1/2, z)$
14	$(y, -x, -z)$	30	$(y + 1/2, -x + 1/2, -z + 1/2)$
15	$(-y, x, -z)$	31	$(-y + 1/2, x + 1/2, -z + 1/2)$
16	$(-y, -x, z + 1/2)$	32	$(-y + 1/2, -x + 1/2, z)$

2.1.3. Detalles Computacionales. Los cálculos de sustitución aniónica en la estructura de SrTaO_3 fueron realizados por medio del software libre `Site Order Disorder SOD` Grau-Crespo et al. [2007]. Como estructura madre se utilizó una supercelda con dimensiones $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times 2a$ con $a = 4.067$ [] según lo reportado en la base de datos `Materials Project` Jain et al. [2013a]. La identificación de estructuras inequivalentes se realizó a partir de las operaciones de simetría del grupo No. 140 ($I4/mcm$), las cuales fueron tomadas del sitio en línea `Hypertext Book of Crystallographic Space Group Diagrams and Tables` Cockcroft [1999].

2.1.4. Estructuras Independientes por Contenido de Nitrógeno. El problema que abordamos en este trabajo es fundamentalmente complejo, ya que existe un gran rango de posibilidades en las cuales los aniones de O y N se pueden organizar dentro de una estructura, en un mismo contenido. Con el fin de tener una idea de la dimensionalidad de los ensambles que se obtendrían sin considerar criterios de equivalencia, en la figura 13(a) mostramos el número de estructuras posibles generadas al sustituir los átomos en la estructura madre para cada contenido. Es claro que sin considerar criterios de simetría, realizar un estudio de primeros principios es inviable, debido al gran tiempo que llevaría realizar cálculos en un ensamble de 66 o 495 estructuras, como se evidencia en la gráfica de barras. Así, el empleo de la metodología de SOD propuesta por Grau-Crespo et al. [2007] viabiliza este estudio al reducir el número de estructuras a estudiar sin perder carácter físico alguno. En la Figura 13(b) se muestra la cantidad de estructuras independientes que conforma cada ensamble. Se evidencia que a mayor concentración de nitrógeno, mayor cantidad de

estructuras inequivalentes se encuentran. Dicho comportamiento de la distribución se debe a que al disminuir la concentración del oxígeno (y aumentar la de nitrógeno), existen mayor cantidad de sitios disponibles para que el nitrógeno se ubique, lo cual implica más posibilidades (inequivalentes entre si) de reorganización de los diferentes aniones dentro de la estructura cristalina.

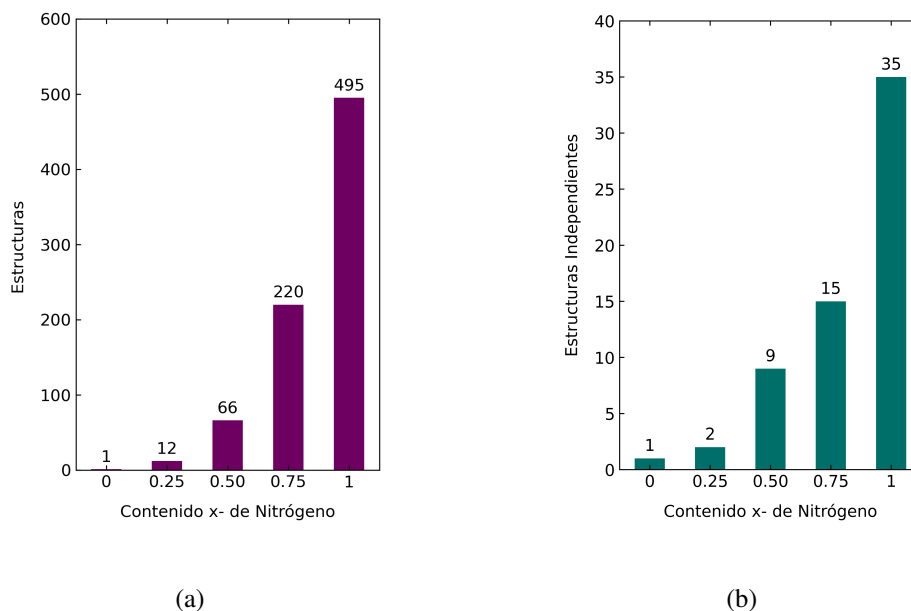
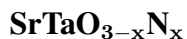


Figura 13. Distribución de estructuras por concentración de nitrógeno: a) número de estructuras totales generadas por sustitución, b) número de estructuras independientes e inequivalentes obtenidas por SOD por concentración de nitrógeno.

Una vez generados los ensambles, se procedió a indagar sobre las posiciones atómicas óptimas de cada uno de los iones que conforman las estructuras y de su estabilidad energética; dicho análisis se presenta en la siguiente sección.

2.2. Estructura Iónica del Oxinitruro



En esta sección realizamos cálculos de optimización estructural en cada una de las estructuras generadas por simetría previamente. Seguidamente, se procedió a caracterizar energéticamente dichas estructuras optimizadas, con el fin de determinar la estructura de mínima energía de cada ensamble. Por último, se caracterizaron cristalográficamente las estructuras de mínima energía por medio de la identificación del grupo de simetría, parámetros de red y distorsiones de la red. Cada uno de los análisis anteriores se realizó de forma comparativa entre contenidos, con el objetivo de estudiar el papel del nitrógeno en la estructura iónica del oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$.

2.2.1. Detalles Computacionales. Los cálculos de relajación estructural fueron realizados por medio del código VASP Kresse and Furthmuller [1996]; Kresse and Joubert [1999], el cual es una implementación computacional de la teoría funcional de la densidad. El método de Projected-Augmented Waves (PAW) Blochl [1994] se utilizó para representar los electrones del core y de valencia. Las configuraciones electrónicas consideradas en los pseudopotenciales para los cálculos fueron, Sr: ($4s^2 4p^6 5s^2$, versión 07Sep2000), Ta: ($5p^6 5d^3 6s^2$, versión 07Sep2000), O: ($2s^2 2p^4$, versión 08Apr2002) y N: ($2s^2 2p^3$, versión 08Apr2002). La energía de correlación-intercambio fue representada dentro de la parametrización de la aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation GGA-PBEsol) Perdew et al. [2008]. La energía de los electrones de los orbitales d fue corregida considerando DFT+ U dentro del formalismo de Liechtenstein Liechtenstein et al. [1995] usando un valor de $U = 4.0$ eV para el tántalo; el valor de U

fue incluido para corregir la descripción de los electrones en los orbitales $5d$ del tántalo, debido a la fuerte correlación inducida por los diferentes ordenamientos aniónicos y ocupación parcial de dicho orbital. La periodicidad del cristal fue representada utilizando funciones de Bloch con una malla de puntos k - Monkhorst-Pack Monkhorst and Pack [1976] de $8 \times 8 \times 6$, la energía de corte fue establecida en 600 eV y la tolerancia en el valor de las fuerzas fue tal que el error fuera menor a $0.001 \text{ eV} \cdot^{-1}$.

2.2.2. Estructuras de Mínima Energía. En la Figura 14 se muestra la energía total de cada una de las estructuras independientes encontradas por el método de SOD, la cual fue estimada en el cálculo de relajación estructural. En el eje horizontal el contenido x de nitrógeno y en el eje vertical la energía en electrónvoltios por fórmula unitaria. Cada rombo representa una estructura diferente. La energía presentada en dicha figura se encuentra estandarizada según el convex hull. Esta estandarización es necesaria para poder comparar la estabilidad energética entre estructuras de diferente contenido de oxígeno/nitrógeno. Para el sistema SrTaO_pN_q en donde $p + q = 3$, la energía de convex hull para una estructura con contenido q de nitrógeno se define como:

$$E_{convex}^q = E_{tot}^q - [(1 - x) * E_{tot}^{p=3}] - (x * E_{tot}^{q=3}) \quad , \quad (28)$$

en donde $x = \frac{q}{p+q}$ es la concentración de nitrógeno normalizada. Las energías E_{tot}^q , $E_{tot}^{p=3}$ y $E_{tot}^{q=3}$, corresponden a la energía total de las estructuras de SrTaO_pN_q , SrTaO_3 y SrTaO_3 y SrTaO_3 y SrTaO_3 , respectivamente, las cuales son calculadas en el proceso de optimización.

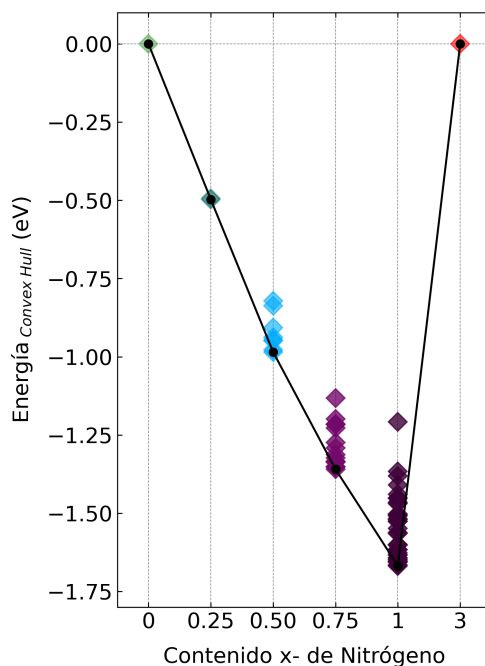


Figura 14. Energía de las estructuras independientes optimizadas por concentración de nitrógeno x . Se observa que la energía del sistema disminuye al aumentar el contenido de N^{-3} .

Los resultados de relajación estructural indican que al aumentar el contenido de nitrógeno en el oxinitruro desde $x = 0$ hasta $x = 1$, el ensamble de estructuras como un todo se baja en energía, ya que las energías se hacen más negativas (más pequeñas) con la adición de nitrógeno. De esto se puede inferir que las estructuras con contenido $x = 1$ son energéticamente más estables en comparación con las demás, así, la síntesis experimental de SrTaO_2N podría ser un poco menos laboriosa que la de sistemas (por ejemplo) del tipo $\text{SrTaO}_{2.75}\text{N}_{0.25}$. La tendencia a la estabilidad energética con el aumento del contenido de nitrógeno puede ser entendida *a priori* en términos del criterio de la neutralidad de la carga estequiométrica. Teniendo en cuenta que las valencias nominales del estroncio, tántalo, oxígeno y nitrógeno son +2, +4, -2, y -3, respectivamente, y que el nitrógeno modula la valencia del oxígeno a medida que se introduce en la estructura, la

carga neta por formula unitaria de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ depositada en los orbitales d del tántalo se puede encontrar según la ecuación 29:

$$\begin{aligned} \text{Sr}^{+2} \text{Ta}^{+4+\lambda} \text{O}_{3-\lambda}^{-2} \text{N}_{\lambda}^{-3} & \quad (29) \\ \text{Sr}^{+2} \text{Ta}^{+4} \text{O}_3^{-2} & \rightarrow d^1 \\ \text{Sr}^{+2} \text{Ta}^{+4.25} \text{O}_{2.75}^{-2} \text{N}_{0.25}^{-3} & \rightarrow d^{0.75} \\ \text{Sr}^{+2} \text{Ta}^{+4.50} \text{O}_{2.50}^{-2} \text{N}_{0.50}^{-3} & \rightarrow d^{0.50} \\ \text{Sr}^{+2} \text{Ta}^{+4.75} \text{O}_{2.25}^{-2} \text{N}_{0.75}^{-3} & \rightarrow d^{0.25} \\ \text{Sr}^{+2} \text{Ta}^{+5} \text{O}_2^{-2} \text{N}_1^{-3} & \rightarrow d^0 \end{aligned}$$

De 29 podemos ver que los contenidos menores a $x = 1$ no son eléctricamente neutros, ya que el la razón de concentración de O/N no es la suficiente para aceptar y/o compartir todos los 3 electrones proporcionados por los orbitales 5d el Ta (los otros 2 electrones de valencia del Ta son del orbital 6s). En la física del estado sólido se ha identificado y estudiado a profundidad que un sistema neutro tiende a ser energéticamente más estable a uno con carga neta diferente de cero.

Una vez analizado el efecto del aumento del nitrógeno sobre el espectro energético de los oxinitruros, se procedió a identificar y caracterizar las estructuras cuya energía corresponde a la mínima de cada contenido. En la Figura 15 se muestran dichas estructuras para cada contenido x de nitrógeno en $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$, las cuales al ser el estado base de cada ensamble, presentan mayor probabilidad de ser sintetizadas en el laboratorio.

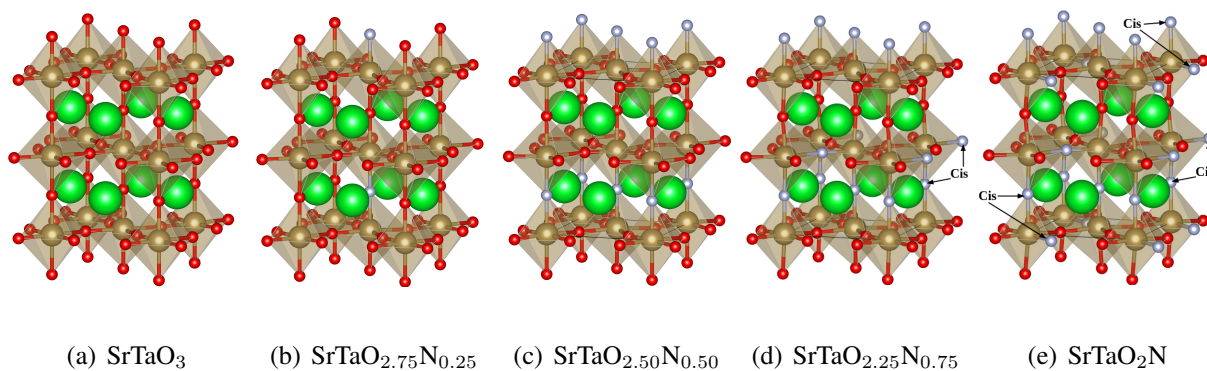


Figura 15. Estructuras de mínima energía del oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ para cada contenido de nitrógeno (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ y (d) $x = 1$. Las figuras fueron realizadas en el software VESTA.

Es importante notar que para las concentraciones de $x = 0.25$ y $x = 0.50$, los aniones de nitrógeno no son suficientes para definir un ordenamiento aniónico total o parcial en la estructura iónica. Para el caso de $x = 0.75$ se evidencia ordenamiento aniónico parcial, ya que el nitrógeno se organiza en coordinación *cis* en planos intermedios (es decir, en octahedros intermedios en la dirección $\vec{c}$). El sistema SrTaO_2N tiene la cantidad de aniones suficiente para definir una configuración aniónica determinada, ya que presenta la posibilidad de generar octahedros del tipo $\text{Ta}(\text{O}_6\text{N}_2)$ dentro de la estructura perovskita; específicamente, la estructura de mínima energía para la razón de concentración de oxígeno-nitrógeno de 2/1 mostrada en la Figura 15(e) presenta ordenamiento aniónico total *cis*.

2.2.3. Caracterización Cristalográfica de Estructuras de

Mínima energía. Ahora centramos nuestros esfuerzos en caracterizar cristalográficamente cada una de las estructuras de mínima energía mostradas en la Figura 15. Con este fin, por medio del software libre FINDSYM Stokes and Hatch [2005] identificamos el grupo de simetría de las estruc-

turas, lo cual es de vital importancia para tener una primera idea de qué propiedades eléctricas y/o magnéticas cada sistema puede hospedar. En la Tabla 4 se listan los grupos de simetría identificados en notación de Hermann-Mauguin y el tipo de estructura cristalina de cada configuración. Bajo criterios únicamente de simetría, los contenidos de $x = 0.75$ y $x = 1$ podrían hospedar propiedades ferroeléctricas, puesto que los grupos de simetría Cm y P2 son grupos polares Shi et al. [2016].

Tabla 4

Grupo de simetría de estructuras de mínima energía por contenido x de nitrógeno en notación Hermann-Mauguin.

x	Grupo de Simetría (H-M)		Estructura Cristalina	Energía [eV/f.u.]
0	#140	I4/mcm	Tetragonal	-41.2272
0.25	#89	P422	Tetragonal	-41.6504
0.50	#125	P4/nbm	Tetragonal	-42.0637
0.75	#8	Cm	Monoclínica	-42.3639
1	#3	P2	Monoclínica	-42.5989

Como se evidencia en la tabla 4, todos los contenidos oxinitruros tienen simetría más baja en comparación con el óxido puro (el número del grupo de simetría para $x = 0$ es mayor al de los demás contenidos). La reducción de la simetría está directamente ligada con la aparición de distorsiones de la red a medida que se hace la sustitución aniónica en el sistema, por consiguiente, es importante entrar en detalle en dichas distorsiones.

2.2.3.1. Distorsiones de Red en la Celda Unitaria. Diferentes distorsiones de la red tales como, rotaciones e inclinaciones octahedrales y desplazamientos atómicos son observadas en las estructuras. En principio, dichas distorsiones podrían propiciar características polares en los oxinitruros considerados. En la Figura 16 se esquematizan las distorsiones presentes en *todos* los contenidos estudiados, a excepción del óxido puro (únicamente presenta rotación en desfase de los octahedros). En la Figura 16(a) se muestra una distorsión que implica el rompimiento de simetría espacial, específicamente, el átomo central de tántalo se encuentra ligeramente desplazado en la dirección $\vec{c}$. Dicho desplazamiento conocido como *B-site off-centering* corresponde a una distorsión polar y ha sido identificado como principal causante de propiedades polares y ferroeléctricas en este tipo de oxinitruros Gelves-Badillo et al. [2021] y otros tipos de perovskitas. En la Figura 16(b) se muestra la inclinación de los octahedros, comunmente conocida como *tilting*; se ha confirmado que dichas distorsiones acopladas con otro tipo de interacciones (como el strain ejercido por el sustrato de crecimiento) pueden generar propiedades ferroeléctricas en los materiales Harada et al. [2019]; Oka et al. [2014]. La distorsión mostrada en la Figura 16(c) corresponde a la rotación en desfase (entre planos) de los octahedros alrededor del eje c ; se ha sugerido (desde primeros principios) que dicha rotación puede inducir desplazamientos en el sitio A (Sr) de la perovskita tal que se rompa la inversión de simetría espacial y aparezcan propiedades ferroeléctricas, dicho fenómeno ha sido denominado como ferroelectricidad geométrica Garcia-Castro et al. [2014]. Según el análisis previamente expuesto, podemos expresar que únicamente bajo criterios de simetría y análisis de la red, se tienen fuertes indicios de que este tipo de sistemas pueden albergar diversas

propiedades eléctricas de gran interés tecnológico.

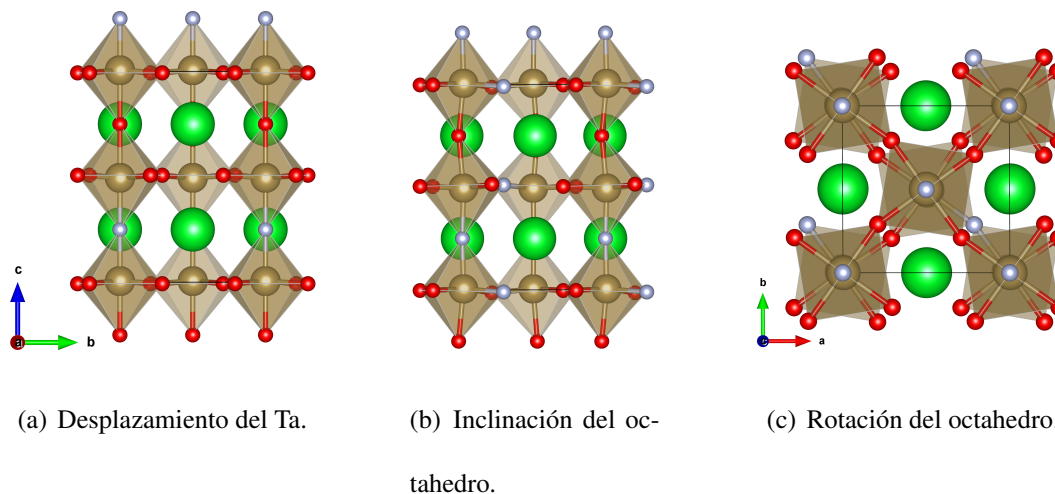


Figura 16. Distorsiones observadas en las estructuras de mínima energía relajadas del oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$. (a) Desplazamiento del Ta en la dirección c (Ta-Off-Centering), (b) Inclinaciones del octahedro (Tiltings), (c) Rotaciones del octahedro (en fase o en desfase).

El desplazamiento del tántalo dentro del octahedro observado en nuestras estructuras, es propiciado por la diferencia de longitud y robustez entre los enlaces Ta-O y Ta-N. En la Tabla 5 se muestra la longitud promedio de dichos enlaces, en donde se evidencia que para todos los contenidos, el enlace de Ta-N es más corto que el Ta-O. Además, mostramos resultados experimentales para el caso SrTaO_2N , los cuales son consecuentes con nuestros resultados teóricos.

Tabla 5

Tabla de longitud de enlaces promedio por contenido de nitrógeno. En la última fila se presenta la longitud de los enlaces Ta-N y Ta-O encontrados experimentalmente por Gunther et al. [2000] para SrTaO_2N .

Contenido x de Nitrógeno	Longitud de Enlace Promedio [Å]	
	Ta-O	Ta-N
0	2.03325	—
0.25	2.03504	1.99182
0.50	2.07164	2.00853
0.75	2.09172	1.99913
1	2.09021	2.00480
SrTaO_2N Gunther et al. [2000]	2.025	2.012

Por otro lado, las inclinaciones y rotaciones (en fase y desfase) octahedrales se deben a la combinación específica de sitios en los cuales están organizados los átomos de nitrógeno, es decir, dichas distorsiones están fuertemente ligadas al ordenamiento aniónico en la estructura. Por ejemplo, en nuestros resultados encontramos que las estructuras con ordenamiento *trans* son más propensas a hospedar distorsiones de desplazamiento del Ta, mientras que aquellas con ordenamiento *Cis*, tienden a hospedar inclinaciones octahedrales.

Una vez identificado el grupo de simetría y las distorsiones presentes en las estructuras de

mínima energía de cada contenido de nitrógeno, procedemos a analizar cómo afecta el incremento de nitrógeno a las constantes de red y el volumen de la celda unitaria del oxinitruo $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$.

2.2.3.2. Parámetros de Red de la Celda Unitaria. En la Figura 17 se muestran los valores de las constantes de red y del volumen de la celda unitaria para cada contenido de nitrógeno; las barras de error en cada caso corresponden a la desviación estandar de los datos de los parámetros de red de todas las estructuras, con respecto a la de mínima energía. En la misma figura también se muestran los resultados experimentales obtenidos por Clarke et al. [2002] al caracterizar muestras de SrTaO_2N por difracción de neutrones, los cuales están en completa concordancia con nuestros resultados teóricos. En el recuadro superior se muestran las dimensiones de la celda en el plano ab . Se observa que para los contenidos hasta $x = 0.75$, los parámetros a y b coinciden casi perfectamente, esto especifica que el tipo de estructura tetragonal tiende a preservarse con la adición de nitrógeno. Para el contenido $x = 1$, dicha estructura cristalina se torna un poco distorsionada, ya que la característica de tener dos parámetros de red iguales no se cumple totalmente. Teniendo en cuenta que la diferencia entre ambos parámetros es de solo 0.0066 , podemos inferir que para tal contenido el oxinitruo toma una estructura *cuasi*-tetragonal (formalmente la estructura es monoclinica como se muestra en la tabla 4). En el recuadro del centro se muestra la variación del parámetro de red c , el cual especifica la dimensión de la celda en la dirección afuera del plano (*out-of-plane-direction*). Se observa que para contenidos menores a $x = 0.50$ el parámetro c aumenta, lo que quiere decir que la celda se alarga en dicha dirección. Para contenidos superiores, el comportamiento se invierte y por ende la celda se comprime "verticalmente". El último recuadro de la Figura 17 muestra la evolución del volumen de la celda unitaria a medida que se sustituye

nitrógeno en ella. Una vez más al comparar entre contenidos, el comportamiento del volumen está estrechamente relacionado con los sitios en donde se sustituye el N^{-3} . Sin embargo, el efecto neto de dicha sustitución es la reducción del volumen de la celda del oxinitruro en comparación con el óxido puro. Este fenómeno es no trivial puesto que al sustituir un ión mas grande (N^{-3}), se espera una expansión neta de la celda unitaria. Dicha discrepancia se disipa al considerar la interacción covalente fuerte entre Ta-N. Al tener mayor disponibilidad de nitrógeno en la estructura, el tántalo formará más enlaces con este tipo de anión. El resultado final de tener mayor cantidad de enlaces Ta-N interactuando covalentemente de forma fuerte, es la reducción de la “longitud” de los enlaces en promedio y con ello, la compresión y disminución del volumen de la celda. Esta última idea de interacción covalente se aclarará totalmente por medio del análisis de la densidad de los estados electrónicos para cada elemento de la composición $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$.

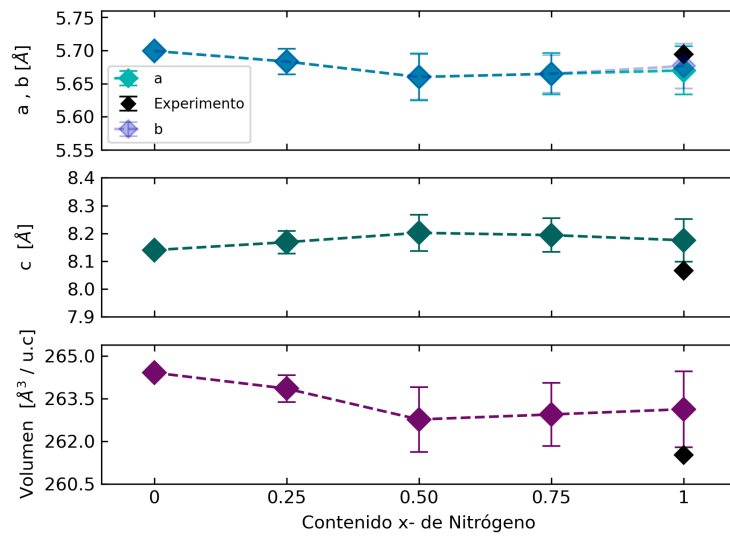


Figura 17. Parámetros de red por concentración de nitrógeno x. Los datos experimentales para el caso SrTaO_2N son tomados del trabajo realizado por Clarke et al. [2002].

Es interesante notar tres cosas; **primero**, las variaciones de los parámetros en el plano son opuestos a la variación fuera del plano, específicamente, para contenidos menores a $x = 0.50$ la celda se comprime en el plano y se alarga en la dirección c , para contenidos superiores el comportamiento es al revés, la celda se expande en el plano y se comprime en la dirección vertical. Dicho comportamiento se puede entender como un efecto de estrain biaxial compresivo en el plano hasta el contenido crítico, y posteriormente un efecto de estrain biaxial de expansión en el plano. **Segundo**, la explicación a dicho comportamiento puede ser dada al tratar de correlacionar la variación de los parámetros de la red con el sitio en donde se sustituye el nitrógeno en la estructura (ver Figura 15) cristalina. El nitrógeno tiene una oxidación más alta y por ende puede compartir más carga con el tántalo, dicho enlace se hace más fuerte y más corto, con lo cual el tántalo tiende a desplazarse hacia la dirección del N^{-3} . En los primeros dos contenidos el nitrógeno se ubica en los vértices verticales de los octahedros, con lo cual el tántalo tiende a desplazarse en la dirección c ; así mismo, el Ta “hala” los iones de oxígeno pertenecientes al plano, explicando así la disminución de dichos parámetros. Para los subsecuentes contenidos de $x = 0.75$ y 1, el nitrógeno gana un sitio en el plano ab y los papeles se invierten, el tántalo se desplaza en la dirección de los iones de nitrógeno (tanto en componente vertical como del plano), comprimiendo un poco la celda en c y expandiéndola en el plano. La **tercera** notación importante de nuestros resultados y quizá de más relevancia surge al analizar el caso óxido puro contra el caso oxinitruro. Para cualquiera de los contenidos, el efecto neto de agregar nitrógeno en la estructura es comprimir la celda en ab y expandirla en c , ya que los valores de los parámetros de red son inferiores y superiores al caso SrTaO_3 , respectivamente.

En la sección que culmina con este parrafo, se caracterizó la estructura iónica de las estructuras de mínima energía de cada uno de los ensambles generados por simetría para cada contenido de nitrógeno. Se analizó el grupo de simetría, los parámetros de la red y el volumen de la celda unitaria. Encontramos que el efecto promedio de la adición de nitrógeno en el óxido puro SrTaO_3 es el de estabilizar energéticamente las estructuras y disminuir el volumen de la celda unitaria considerada. En la siguiente sección pretendemos estudiar a profundidad las propiedades electrónicas de cada oxinitruro, para esto analizaremos diferentes representaciones de las estructuras de bandas electrónicas, densidades de estados electrónicos y la ocupación de estados.

2.3. Estructura Electrónica del Oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$

En esta sección estudiamos la estructura electrónica de las estructuras de mínima energía para cada contenido de nitrógeno. A través del análisis de diferentes representaciones de las bandas de energía y las densidades de los estados, caracterizamos y comparamos las propiedades electrónicas que cada sistema puede hospedar. Específicamente, para la estructura de bandas se analizó un camino de la zona de Briolluin común a todas las estructuras, mientras que para analizar las densidades de estados electrónicos se examinó la estructura electrónica en toda la zona de Brillouin; las diferentes representaciones comprenden proyecciones por átomo y por espín de las bandas de energía y de las DOS. Así mismo, un exhaustivo análisis de los portadores electrónicos cerca al nivel de Fermi es presentado para cada concentración.

2.3.1. Detalles Computacionales. Los cálculos de estructura electrónica se realizaron bajo las mismas especificaciones computacionales enunciadas en la sección 2.2.1. Adicionalmente, el procesamiento de datos de los cálculos autoconsistentes necesarios para encontrar

la densidad electrónica de cada sistema fue realizado por medio del software libre VASPKIT Wang et al. [2020].

2.3.2. Análisis de las Propiedades Electrónicas con la Variación de Nitrógeno .

2.3.2.1. Bandas de Energía. Con la densidad electrónica calculada, procedimos a realizar la proyección de esta sobre un camino en específico de la zona de Brillouin con el fin de estudiar la dispersión electrónica en dicha dirección. Con el objetivo de poder comparar las propiedades electrónicas entre contenidos consecuentemente, se escogió el mismo camino para cada estructura. En este punto es importante aclarar que debido a que cada estructura tiene un grupo de simetría diferente, así mismo tienen diferentes zonas de Brillouin entre si.

En la Figura 18 se muestran las proyecciones de las bandas de energía por espín (Figura 18(a)) y por átomo (Figura 18(b)) de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$. La proyección de los estados de energía sobre la zona de Brillouin sigue el camino de alta simetría $(0, 0, 0) - (0, 0, 0.5) - (0.25, 0.25, 0.25) - (0, 0.5, 0) - (0, 0, 0) - (0.5, 0.5, -0.5) \mid (0, 0, 0.5) - (-0.245, 0.245, 0.5)$. La representación por espín muestra que para SrTaO_3 y SrTaO_2N los estados de conducción no distinguen entre espín up y down, es decir, los estados son degenerados por espín. Por otro lado, los contenidos intermedios rompen dicha degenerancia, lo cual es reflejado en las bandas de energía como un desplazamiento entre los estados up (rojo) y down (azul). El rompimiento de la degenerancia de los estados de conducción mostrada en la dispersión de bandas corresponde al tipo Zeeman, ya que el corrimiento se da en la energía (desplazamiento vertical) y no a lo largo de la dirección k (desplazamiento horizontal). A pesar de que para los contenidos $x = 0.25, 0.50$ y 0.75 las bandas no están degeneradas

por espín, en nuestro análisis no consideramos espín up y down por separado, simplemente contaremos que cada banda corresponde a dos estados electrónicos (uno por cada espín) y que ambos tienen asociados la misma energía. La Figura 18(b) permite estudiar la contribución a los estados de valencia y de conducción por especie atómica del oxinitruro considerado. La contribución del estroncio a los estados de valencia no se aprecia en la figura ya que están muy abajo en energía con respecto al nivel de Fermi, se dice que dichos electrones hacen parte del *core* y por ende no son relevantes al analizar las interacciones entre los iones. Por otro lado, los estados de conducción aportados por el estroncio son los de más alta energía y por ende solo se visualizan en la parte superior de la gráfica (círculos en color verde). El comportamiento de las bandas de conducción del estroncio es explicado en términos de su baja electronegatividad (0.95). Este elemento es el menos electronegativo de los considerados en este oxinitruro, por lo que no tiene gran capacidad de atraer (o conducir) electrones; por medio de esto se deduce que dichos estados asequibles son altamente energéticos y por ende los electrones tienen muy baja probabilidad de ocuparlos. El tántalo debido a su carácter metálico, es el principal elemento que contribuye a la conducción de electrones entre estados de valencia y de conducción para los contenidos menores a $x = 1$. La contribución a la banda de conducción por parte de los aniones de oxígeno y nitrógeno se debe a la formación de enlaces con el tántalo, el cual predomina en el carácter conductivo del material.

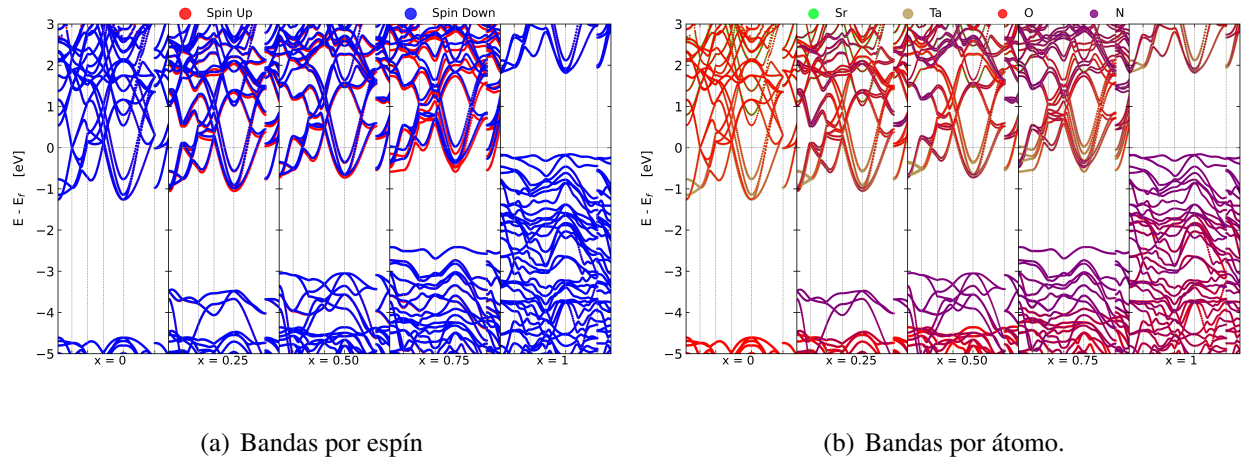


Figura 18. Dispersión de bandas de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ proyectadas por (a) átomo y (b) espín. La dispersión de bandas de energía es mostrada para un mismo camino de alta simetría en todas las estructuras $(0, 0, 0) - (0, 0, 0.5) - (0.25, 0.25, 0.25) - (0, 0.5, 0) - (0, 0, 0) - (0.5, 0.5, -0.5) | (0, 0, 0.5) - (-0.245, 0.245, 0.5)$

Es interesante observar en la Figura 18 que los contenidos menores a $x = 1$ se comportan como conductores, ya que algunas bandas de conducción se encuentran por debajo de la energía de Fermi. La tendencia es que dicha característica conductora disminuye hasta llegar al oxinitruro SrTaO_2N , en donde el sistema se hace completamente aislante, puesto que el borde superior de la banda de valencia se encuentra en Fermi y está separada por una brecha de energía (comunmente conocido como *bandgap*) del mínimo de la banda de conducción. También es intrigante la existencia de un *pseudo-bandgap* para los contenidos conductores, el cual es producto de la diferencia de energía intrínseca entre los átomos de tántalo y los aniones de nitrógeno y oxígeno; sin embargo, al aumentar el contenido de nitrógeno dicho *pseudo-bandgap* se reduce, ya que las bandas del nitrógeno se ubican más arriba que las del oxígeno. De hecho, se ha observado múltiples veces que el *bandgap* de los óxidos aislantes (*pseudo-bandgap* para conductores) es mucho más ancho que el de

los oxinitruros Oka et al. [2018]. Ahora bien, ¿a qué se debe dicho fenómeno? O específicamente, ¿por qué las bandas del nitrógeno se ubican arriba de las del oxígeno? De nuevo, la electronegatividad nos ayuda a responder esta pregunta. Debido a que el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, los orbitales $2p$ del nitrógeno son más energéticos que los $2p$ del oxígeno, así, las bandas de los orbitales $\text{N}:2p$ se ubican arriba en energía de las del $\text{O}:2p$ Aguiar et al. [2008], lo cual explica la disminución del bandgap a medida que se introduce nitrógeno en el sistema.

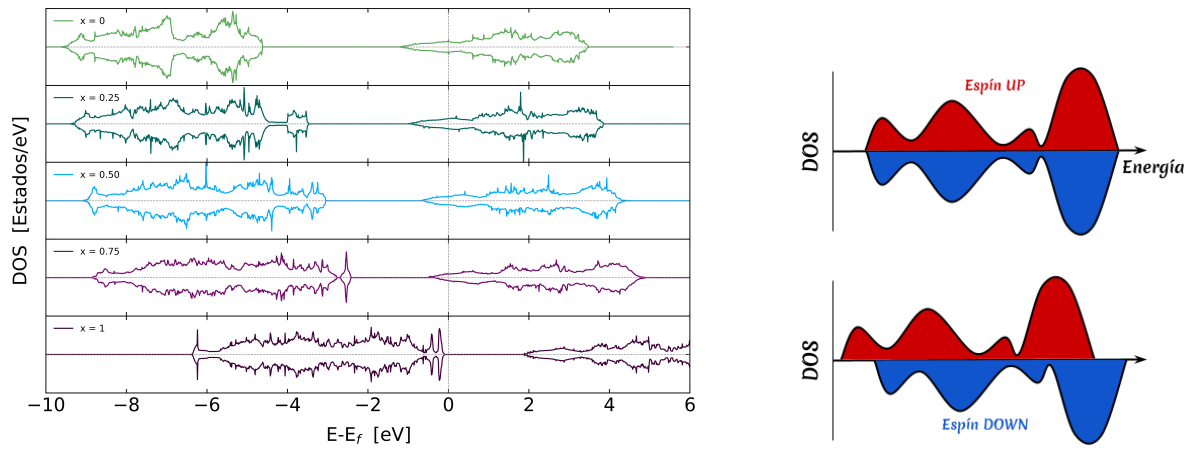
De la estructura de bandas de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ observamos que dependiendo del contenido de nitrógeno, el sistema pasa de tener naturaleza conductora a ser un material aislante para la razón de concentración O/N de 2/1. Es esta una de las grandes ventajas de este tipo de oxinitruros y de los materiales heteroaniónicos en general, dependiendo de la razón de concentración de los aniones involucrados en la estequiometría, la naturaleza del sistema puede cambiar, llegando a dar origen a propiedades muy interesantes de aplicación tecnológica Kageyama et al. [2018]. Específicamente para el caso de los oxinitruros, se ha demostrado que es precisamente el *tuning* de la razón de concentración entre oxígeno y nitrógeno el factor clave para obtener un bandgap ideal para aplicaciones de semiconductor fotocatalizador para división de agua Jiang et al. [2021]. En esta aplicación se busca que la brecha de energía entre los estados de valencia y de conducción sea de a lo máximo 2 eV, entre otras condiciones. Teniendo en cuenta que el bandgap es una característica energética que se manifiesta ópticamente en los semiconductores, decidimos contrastar la brecha de energía calculada en nuestro trabajo para SrTaO_2N con valores reportados en la literatura. Nuestros resultados estiman el bandgap para tal sistema en $E_{\text{bandgap}} = 1.98$ [eV] y algunos valores reportados

en la literatura son $E_{bandgap} = 2.1$ Kim et al. [2004] y 2.2 Balaz et al. [2013] [eV], lo cual de nuevo nos indica que nuestros cálculos están en acuerdo con resultados experimentales de forma particularmente precisa.

Con la finalidad de entender mejor por qué el sistema evoluciona de conductor a aislante con la adición de nitrógeno, se hace necesario estudiar la ocupación electrónica en los orbitales Ta:5d, O:2p y N:2p para cada contenido, ya que es la hibridización de dichos orbitales los que generan los enlaces entre los diferentes átomos relevantes en la naturaleza electrónica del sistema. Dicho análisis lo llevamos a continuación por medio del análisis de diferentes representaciones de las densidades de los estados electrónicos.

2.3.2.2. Densidades de Estados Electrónicos (DOS). En la Figura 19(a) se muestran las densidades de los estados (DOS por sus siglas en inglés) electrónicos por espín, calculados desde primeros principios para $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$. Cada celda de la figura es un contenido x de nitrógeno en específico, empezando desde el óxido puro (primer celda de arriba a abajo) hasta el oxinitruro SrTaO_2N (última celda en el mismo orden). Para cada contenido, la parte superior de la gráfica representa la densidad de estados electrónicos de espín up, mientras que la parte inferior aquellos estados down. Como se evidenció en la Figura 18(a) y se explicó previamente, los contenidos $x = 0.25, 0.50$ y 0.75 rompen la degenerancia de espín en los estados electrónicos, ya que existe un pequeño desplazamiento en energía entre estados con espines opuestos. Convencionalmente, el rompimiento de la degenerancia de espín se analiza cualitativa y cuantitativamente a partir de la DOS, en donde dicho comportamiento se manifiesta como un “corrimiento horizontal” entre

la parte superior e inferior de la gráfica, tal como se esquematiza en la Figura 19(b). Dicho desplazamiento característico no es fácilmente apreciable en la Figura 19(a), lo cual sustenta nuestra decisión de no incluir en nuestro análisis la distinción de espín, ya que la diferencia de energía entre dichos estados es relativamente pequeña y no apreciable en la densidad de estados. A partir de esto, de ahora en adelante nos centramos únicamente en la parte positiva de la densidad de los estados y consideramos la multiplicidad doble debido a ambos estados de espín permitios.



(a) DOS totales.

(b) Esquema de estados degenerados

y no degenerados por espín.

Figura 19. Densidad de estados de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ (a) total y (b) Esquema de densidad estados electrónicos degenerados por espín (figura superior) y no degenerados (figura inferior).

La densidad de estados electrónicos totales por concentración de nitrógeno y su proyección por especies atómicas de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ son mostrados en las Figuras 20 y 21. La escala de energía es tal que el cero coincide con la energía de Fermi para cada caso. En este trabajo, por energía de Fermi nos referimos a la energía asociada al último estado electrónico ocupado a temperatura cero (teniendo en cuenta que DFT es fundamentalmente una teoría de estado base y por ende,

temperatura cero). En este orden de ideas, y como es de costumbre en la física del estado sólido, podemos clasificar nuestros sistemas según la localización de la energía de Fermi. En la Figura 20 se observa que para contenidos de nitrógeno $x < 1$, los últimos estados electrónicos ocupados pertenecen a la banda de conducción, ya que la energía de Fermi se encuentra en dicha banda, por lo tanto, dichos sistemas son formalmente conductores. Es interesante notar que a medida que se sustituye oxígeno por nitrógeno en la estructura, el carácter conductivo disminuye, lo cual se evidencia en la disminución de la ocupación de estados electrónicos de la banda de conducción. Cuando se llega a la razón de concentración de O/N de 2/1, en el SrTaO_2N la energía de Fermi se sitúa en la banda de valencia, característica típica de un semiconductor o aislante de forma más general. Así, de la Figura 20 podemos concluir que el óxido puro conductor evoluciona a un oxinitruro semiconductor con la adición de nitrógeno. Sin embargo, para poder entender por qué sucede esto, debemos estudiar a profundidad la contribución de estados electrónicos de cada especie atómica.

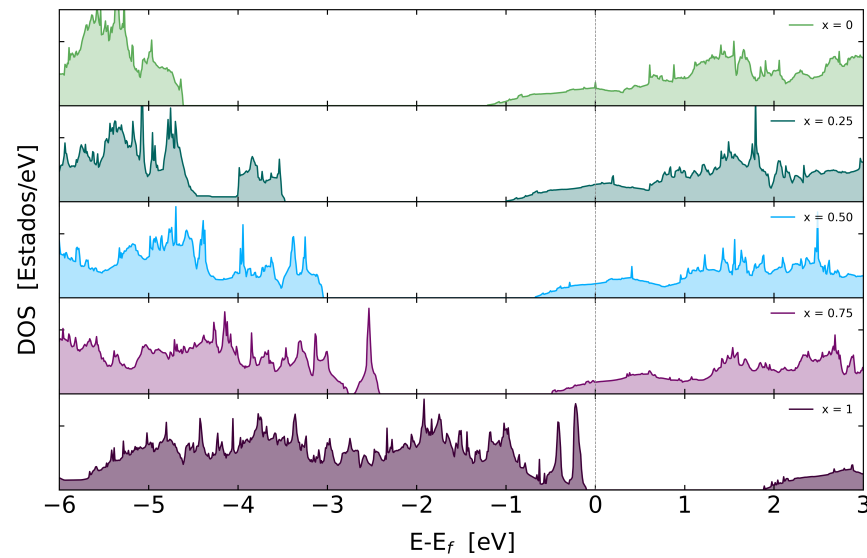


Figura 20. Densidad de estados de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ totales.

En la Figura 21 se expone la proyección de la densidad de los estados electrónicos por especie atómica, para cada contenido de nitrógeno estudiado.

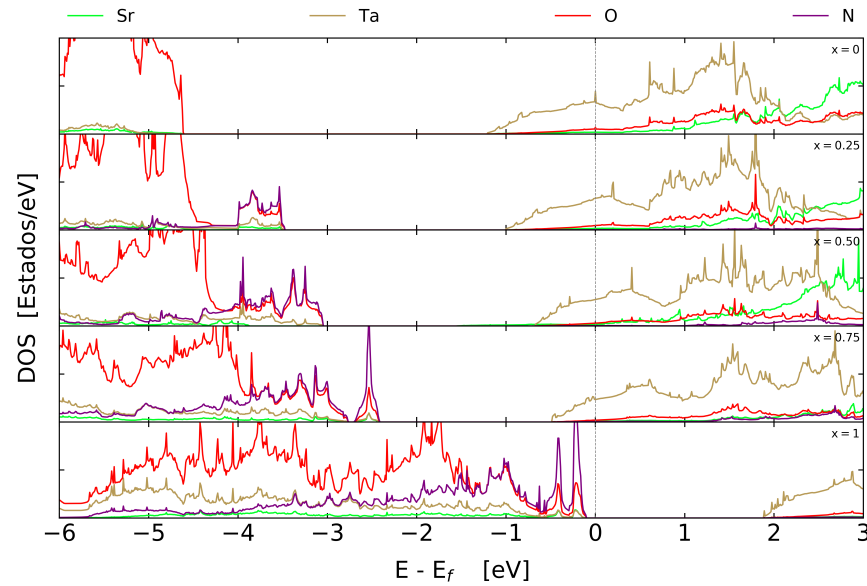


Figura 21. Densidad de estados de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ proyectados por átomo.

Fijemos nuestra atención en el análisis de la banda de valencia de la Figura 21 en primera instancia. En el óxido puro ($x = 0$), se evidencia que el borde superior de la banda de valencia (rango de energía aproximado entre -6 y -4.6 eV) está formada en su gran mayoría por estados electrónicos proporcionados por el oxígeno (graficados en color rojo); esto se infiere debido a la desproporcional diferencia que hay entre los picos de DOS del oxígeno, estróncio y tántalo en dicho rango. Los estados asociados a estos últimos elementos son casi imperceptibles en el borde superior de la B.V. para dicho contenido. Una vez se empieza a reemplazar O^{-2} por N^{-3} , empiezan a aparecer los estados asociados al nitrógeno en la densidad de estados. Como se observa en la misma gráfica, dichos estados se ubican por encima en energía de los estados del oxígeno. Por ejemplo, en el contenido $x = 0.25$, el bulto de los estados electrónicos proporcionados por el oxígeno en el borde superior de la banda de valencia llega aproximadamente hasta -4.5 eV, mientras que los estados introducidos por la pequeña concentración de nitrógeno se ubican desde -4 hasta -3.5 eV, aproximadamente. Lo mismo sucede para todos los otros contenidos oxinitruros, los estados electrónicos proporcionados por el nitrógeno son más energéticos que aquellos proporcionados por el oxígeno Polfus et al. [2013]. Pero, ¿por qué? Como se mencionó anteriormente, la diferencia en la electronegatividad entre los aniones involucrados en el enlace con el tántalo es la clave en este fenómeno. En 1931, Linus Pauling [1931] publicó *The Nature of Chemical Bond*, en donde sentó las bases de la naturaleza físico-química del enlace entre átomos y moléculas. En el mismo artículo, Pauling definió la idea de *electronegatividad* como la tendencia de un átomo a atraer electrones hacia si mismo. Así, el oxígeno con electronegatividad de 3.0 tiene mayor capacidad de atraer electrones que el nitrógeno (electronegatividad de 2.5). Teniendo esto en cuenta, uno

puede pensar en una estrecha relación entre los estados del nitrógeno siendo más energéticos que los del oxígeno, y el oxígeno siendo más electronegativo que el nitrógeno; dicha relación puede ser entendida en términos de la probabilidad de ocupación de los estados electrónicos. El hecho de que el oxígeno sea más electronegativo que el nitrógeno implica que un electrón compartido por los orbitales $5d$ del tántalo, tiene mayor probabilidad de ocupar el orbital $2p$ del oxígeno que el $2p$ del nitrógeno, ya que por lo general y bajo condiciones normales, un electrón siempre tiende a ocupar estados que minimicen su energía. Desde este punto entendemos el por qué los estados proporcionados por el nitrógeno se ubican por encima en energía que los del oxígeno.

El siguiente paso para entender qué sucede en la banda de valencia de la estructura electrónica de estos oxinitruros, es el análisis y la interpretación de la evidente superposición de estados electrónicos entre diferentes especies atómicas en dicho rango de energía.

En la banda de valencia de cada uno de los sistemas mostrados en la densidad de estados 21, se evidencia la existencia de estados electrónicos degenerados asociados a diferentes especies atómicas; es decir, existen estados de diferentes átomos que se solapan entre sí en un mismo rango de energía. Dicho solapamiento es la manifestación estrella de hibridizaciones entre diferentes orbitales de diferentes átomos. Así, de la B.V. mostrada en la Figura 21, podemos decir que hay una fuerte contribución covalente a la naturaleza de los enlaces entre los diferentes iones en la estructura, ya que estos comparten una gran cantidad de electrones (estados electrónicos). En este punto, otra pregunta interesante es inmediata. ¿Cómo obtenemos indicios o información sobre qué tan fuerte es dicha hibridización? La respuesta a esta pregunta es concisa y contundente. Entre mayor sea el rango de energía en el cual estados electrónicos de diferentes especies atómicas se degeneran,

mas fuerte será la hibridización entre los orbitales asociados a dichos estados e involucrados en las diferentes interacciones dentro del sistema Hu et al. [2014]; Woicik et al. [2002]. Por lo tanto, al analizar la densidad de los estados mostrada en 21, se observa que en promedio, la hibridización de los orbitales del oxígeno (curva roja) con el tántalo (curva dorada) es mucho más fuerte que la de nitrógeno (curva morada) con tántalo, ya que el traslape de los estados O-Ta se dan en un rango de energía mucho más extenso que el de los estados N-Ta; este último predomina primordialmente en el borde superior de la B.V. Sin embargo, es importante notar que dicho efecto es de caracter global, con lo cual, al tener mayor cantidad de oxígeno que de nitrógeno en cualquiera de los contenidos, deben existir mayor cantidad de orbitales hibridizados de O-Ta que de N-Ta, lo cual se refleja en la extensión de los rangos de energía en donde se solapan los estados. También es importante aclarar lo siguiente; existe un valor de energía crítica para cada contenido de nitrógeno a partir del cual la contribución de estados electrónicos de N son mas que las de O, es decir, existe mayor número de estados compartidos entre N-Ta que O-Ta, lo cual implica que el nitrógeno comparte mayor carga con el tántalo en comparación con el oxígeno, como era de esperarse debido al electrón extra que el nitrógeno puede recibir. Así mismo, la fortaleza de la hibridización de los orbitales N-Ta se hace más fuerte a medida que aumenta con el contenido de nitrógeno, como se observa en la Figura 21, en donde el rango de energía de degenerancia de estados de N con Ta aumenta paulatinamente al agregar nitrógeno. Esperamos que con lo expuesto hasta el momento, la evolución de la banda de valencia de la estructura electrónica de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ con el aumento de nitrógeno haya sido lo suficientemente clara. Ahora centramos nuestros esfuerzos en extraer la mayor física posible de la banda de conducción de cada sistema.

En la Figura 21 la línea vertical divide la densidad de estados de cada sistema $\text{SrTaO}_3 - x\text{N}_x$ en banda de valencia (a la izquierda, ya explicada) y banda de conducción. En el estado sólido, los estados con energía superior a la energía de Fermi se les denomina estados *Anti-bonding* y se dice que todo este conjunto de estados accesibles forman la banda de conducción de un material. De la banda de conducción de estos sistemas, hay esencialmente dos aspectos por comprender; el primero es la contribución iónica al carácter total de los enlaces en el sistema, y el segundo, es la disminución del carácter conductivo en el oxinitruro a medida que se agrega nitrógeno.

Así como un enlace covalente se puede identificar en la densidad de los estados por el solapamiento de DOS de diferentes especies atómicas y por la presencia de un pseudogap entre estados de valencia y de conducción, la característica estrella de un enlace iónico es la distribución sesgada de estados de valencia y de conducción, es decir la distribución es más (o menos) pronunciada a la izquierda (o derecha) de la energía de Fermi, como se esquematiza en la Figura 22. En un enlace iónico, el ión positivo cede sus electrones y el ión negativo los recibe. En términos de la proyección de cada ión en la densidad de estados del sistema, el catión debe tener mayor cantidad de estados en la banda de conducción, ya que al ceder los electrones de valencia al anión, sus estados de la banda de valencia quedan desocupados. Similarmente, al anión recibir los electrones del catión, sus estados de valencia se llenan total o parcialmente, por lo que la distribución de la densidad de estados debe estar concentrada principalmente en la banda de valencia.

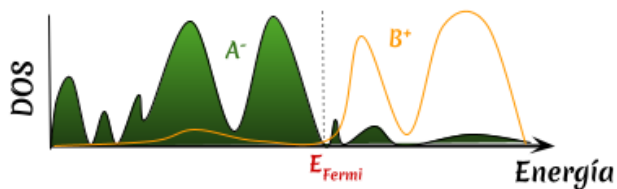


Figura 22. Esquema de enlace iónico entre un anión A^- y un catión B^+ en una densidad de estados.

En la figura 21 se evidencia lo explicado anteriormente. El tántalo contribuye principalmente a los estados electrónicos de conducción del $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ debido a que su proyección se centra en dicha región, mientras que el nitrógeno y el oxígeno contribuyen con mayor intensidad a la banda de valencia. Según lo anterior, se evidencia que los sistemas estudiados en este proyecto de grado son de gran complejidad, ya que la naturaleza de los enlaces moleculares que dan origen a las estructuras cristalinas, tienen caracter mixto entre iónico y covalente, al grado de precisión considerada por nuestros cálculos.

Ahora con respecto a la evolución del caracter conductivo del material, en la ecuación 29 se muestra el cálculo de la cantidad de electrones que quedan en el Ta por fórmula unitaria a partir del balance de la fórmula estequiométrica y de la valencia nominal de cada especie atómica. Ese simple cálculo nos dice que a medida que agregamos nitrógeno en la estructura, menos carga queda en el tántalo a tal punto que cuando $x=1$, los orbitales 5d del Ta quedan vacíos. El hecho de que exista carga en en dichos orbitales tiene dos consecuencias. Primero, que se pueda producir conducción de carga (debido a los estados de valencia parcialmente llenos) y segundo, que dicha carga proporcione propiedades magnéticas al sistema, esto último será analizado a profundidad en la sección de la estructura magnética de estos oxinitruros. Podemos concluir que durante la evolución del

sistema de óxido a oxinitruro, este pasa de ser un conductor a un aislante porque el nitrógeno actúa como un dopante aceptor de carga Polfus et al. [2013], puesto que habilita un estado adicional para compartir con el tántalo y así dejar vacío los orbitales de valencia de este.

El cálculo de portadores de carga permite cuantificar el carácter conductivo de un material. En la Figura 23 se muestra el cálculo de la densidad de portadores de carga (portadores por volumen de la celda unitaria) para cada uno de los contenidos de nitrógeno considerados. Los puntos azules corresponden al cálculo por medio de la valencia nominal de cada uno de las especies atómicas, específicamente son los valores calculados en 29 dividido por el volumen de la celda unitaria de cada x . Los puntos morados corresponden al cálculo de los portadores de carga mediante la integración de la densidad de estados de la cola de la banda de conducción que se encuentra a la izquierda de la energía de Fermi en la Figura 21.

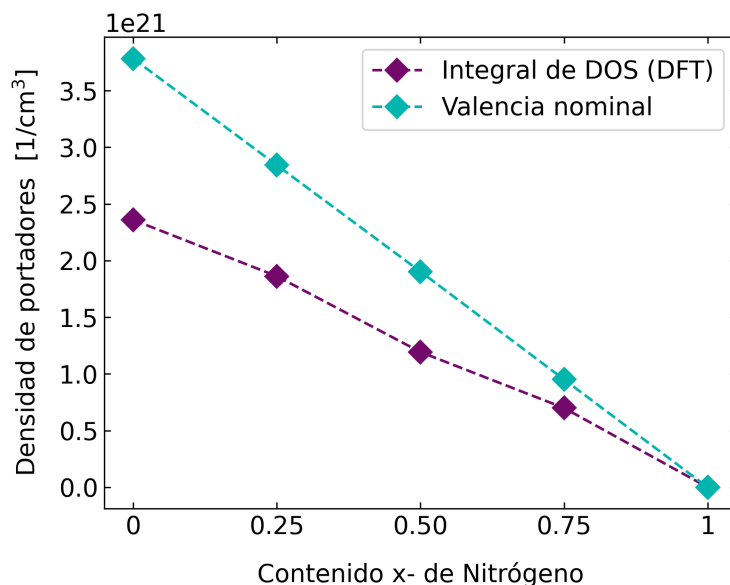
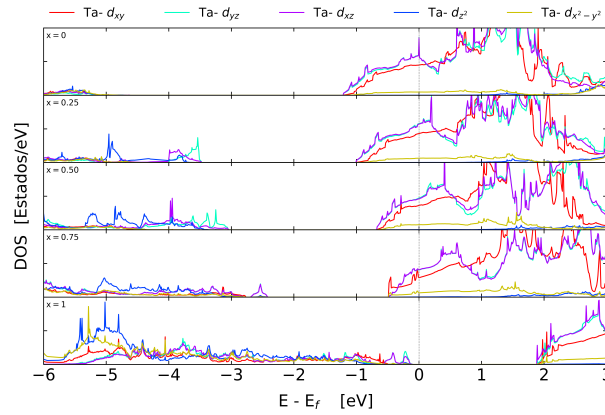


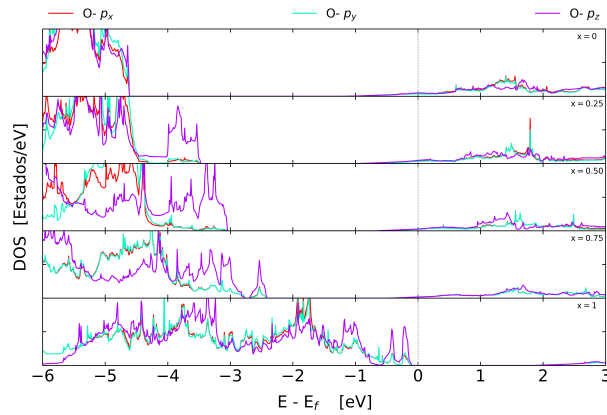
Figura 23. Densidad de portadores de carga del tántalo por concentración de nitrógeno x .

La figura 23 corrobora lo enunciado anteriormente. Se observa que la cantidad de portadores de carga disminuye al aumentar el contenido de nitrógeno, lo cual implica la disminución del caracter conductivo de estos oxinitruos.

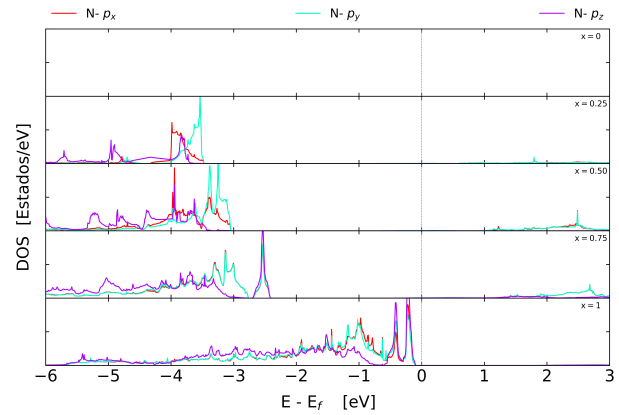
En la Figura 24 se muestra la proyección por orbital de las DOS de tántalo 24(a), oxígeno 24(b) y nitrógeno 24(c). La visualización de la contribución por orbital permite verificar la hibridización entre las diferentes especies aniónicas e inferir cualitativamente cuales orbitales tienen mayor participación en las hibridizaciones. Por ejemplo, en el borde superior de la banda de valencia se observa que para los contenidos $x = 0.25, 0.50, 0.75$ el solapamiento es principalmente entre los orbitales Ta: (d_{yz}, d_{xz}) , O: p_z y N: (p_x, p_y) .



(a) DOS por orbital de Ta



(b) DOS por orbital de O



(c) DOS por orbital de N

Figura 24. Densidad de estados de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ proyectados por (a) orbitales de Ta, (b) orbitales de O y (c) orbitales de N.

Otro resultado interesante perceptible en la Figura 24 es la presencia del *efecto de campo cristalino* y del fenómeno de *distorsión de expansión de Jahn Teller*. El efecto de campo cristalino se denomina al rompimiento de la degenerancia de la energía de los orbitales d de un metal de transición cuando se encuentra inmerso en un ambiente cristalino aniónico, el cual se da por la interacción con el campo eléctrico generado por las nubes electrónicas de los aniones que lo rodean.

Este fenómeno se da básicamente en cualquier arreglo octahedral en donde en el centro hay un metal de transición y en las esquinas del octahedro un anión, en donde el efecto se debe principalmente a la repulsión electrostática entre la nube electrónica del anión y la de metal Blundell [2001]. El rompimiento de la degenerancia de los orbitales d del metal de transición es tal que produce dos sets de orbitales degenerados; los orbitales t_{2g} (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) y los orbitales e_g ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$). El siguiente fenómeno presente en los oxinitruros estudiados es el efecto Jahn Teller. Este efecto es una segunda ruptura de la degenerancia de los orbitales acompañado de una distorsión geométrica de la estructura cristalina, específicamente, una expansión o compresión de la celda unitaria. En la Figura 25 se esquematizan el rompimiento de la degenerancia de la energía de los orbitales d de un metal de transición con 4 electrones de valencia rodeado por 6 aniones.

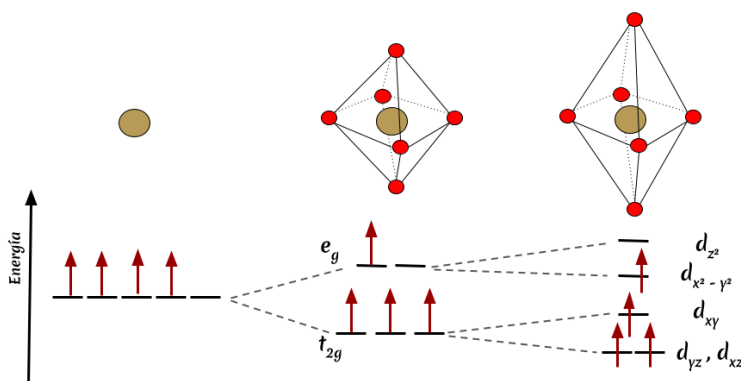


Figura 25. Esquema de niveles de energía de valencia para un metal de transición con 4 electrones de valencia aislado (izquierda). Rompimiento de la degenerancia en los niveles e_g y t_{2g} (centro). Segundo rompimiento de la degenerancia de los niveles de energía por efecto Jahn Teller de expansión (derecha).

Como se mencionó anteriormente, estos fenómenos explicados son perceptibles en la estructura electrónica de los oxinitruros estudiados. Nuestros resultados expuestos en la sección 2.2

demuestran que la celda unitaria se expande en la dirección c en todos los contenidos, con respecto al óxido puro. Según lo expuesto anteriormente, la proyección por orbital del Ta en la densidad de los estados debe reflejar el patrón de energía de los orbitales según el efecto Jahn Teller. Esto es completamente perceptible en la banda de conducción (incluyendo la parte a la izquierda de la energía de Fermi) de la figura 24(a). En dicha figura se observa que los estados Ta: d_{xz} (curva morada) y Ta: d_{yz} (curva cyan) están degenerados y son los de mínima energía. Después le sigue en energía el Ta: d_{xy} (curva roja), el Ta: $d_{x^2-y^2}$ (curva amarilla) y por último el Ta: d_{z^2} , el cual aparentemente se encuentra vacío, como lo predice el efecto Jahn Teller.

En este capítulo estudiamos exhaustivamente la estructura electrónica de los oxinitruros con estructura perovskita $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$. Encontramos que hasta cierto grado de aproximación, todos los contenidos son degenerados por espín. También encontramos que el sistema evoluciona de conductor a aislante a medida que se sustituye oxígeno por nitrógeno, debido principalmente al estado electrónico adicional que el nitrógeno puede recibir y/o compartir con el tántalo. Más aún, entendimos que los enlaces moleculares que forman la estructura cristalina tienen contribución tanto iónica como covalente. Por último estudiamos y analizamos la presencia del efecto Jahn Teller en este tipo de materiales.

El último objetivo de este proyecto de investigación pretende analizar brevemente la estructura magnética de los oxinitruros propuestos. Por lo tanto, procedemos con la última sección de esta tesis.

2.4. Estructura Magnética del Oxinitruro $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$

En la figura 26 se presenta el momento magnético por celda unitaria para cada contenido de nitrógeno en la estructura, obtenido por cálculos de primeros principios. El comportamiento magnético del sistema $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ es un poco más complejo. Los estudios sobre las propiedades magnéticas de SrTaO_3 presentan resultados contradictorios, algunos lo reportan como un sistema no magnético Jain et al. [2013b] y algunos otros lo reportan con momento magnético pequeño pero diferente de cero Ali et al. [2015]. Debido a esto, limitaremos nuestro análisis de la estructura magnética a los contenidos oxinitruros y lo correlacionaremos únicamente con los resultados obtenidos de la estructura electrónica. El completo análisis de la estructura electrónica realizado previamente nos anunciaba implícitamente el comportamiento de la magnetización. Efectivamente, a medida que se sustituye oxígeno por nitrógeno en la estructura, el momento magnético disminuye. Este resultado era de esperarse, ya que la condición necesaria para magnetismo generado por metales de transición es la existencia de orbitales d parcialmente llenos. En la sección anterior se demostró que para los contenidos de $x = 0.25, 0.50, 0.75$ existe carga remanente en los orbitales $5d$ del tántalo, la cual disminuía con el aumento de la razón de concentración. Esta es la razón por la cual entendemos el comportamiento del magnetismo de estos sistema.

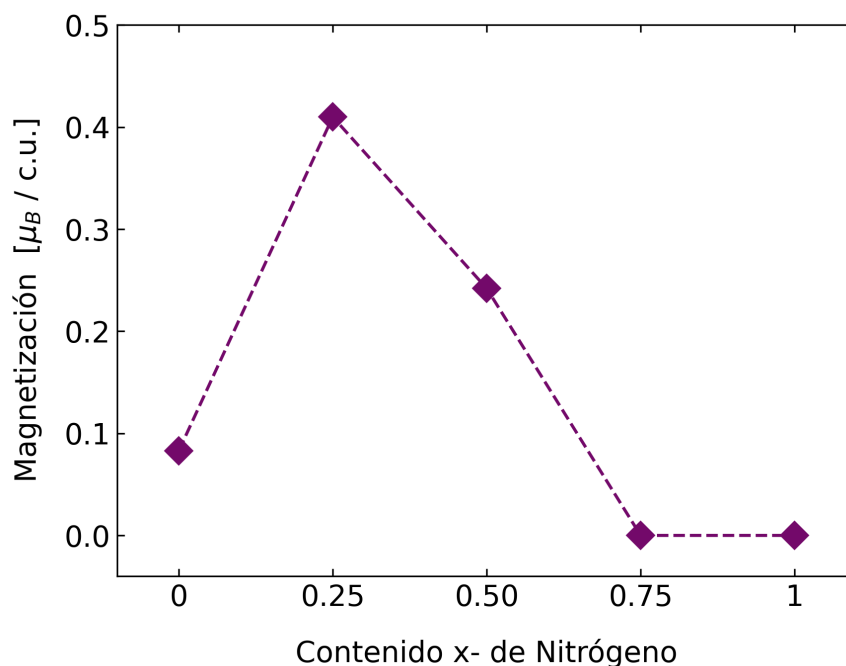


Figura 26. Momento magnético por concentración de nitrógeno x .

En la Figura 19(a) se mostró la densidad de estados proyectadas por espín, en donde aclaramos que existe un pequeño rompimiento de la degenerancia de espín para los contenidos intermedios. En aquella interpretación, mencionamos que dicho rompimiento se debe a un efecto Zeeman interno, puesto que el corrimiento es en la energía y no en los puntos K . De física moderna entendemos que el efecto Zeeman es el desdoblamiento de los niveles de energía o líneas espectrales debido a la interacción de los electrones con algún campo magnético externo. A partir de esto, entendemos dicho rompimiento de la degenerancia de espín como la interacción de los electrones del sistema con el campo magnético generado por la carga remanente en los orbitales $5d$ al formar enlace con las demás especies atómicas para contenidos menores a uno. Esto también lo reafirmamos con el hecho de que el sistema SrTaO_2N no presenta dicha distinción de espín, y el

cual a la vez desocupa completamente los orbitales de valencia del tántalo.

3. Conclusiones

Con nostalgia, en este pequeño apartado agrupamos y resaltamos los hallazgos más importantes de este proyecto de investigación. En este proyecto de grado enmarcado en la ciencia de materiales computacional y la teoría funcional de la densidad, se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del oxinitruro con estructura perovskita $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$.

Primero nos propusimos estudiar todas las estructuras posibles por simetría para los contenidos de nitrógeno $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ en el oxinitruro considerado. Allí encontramos que a medida que aumentamos el contenido de nitrógeno, mayor cantidad de estructuras independientes son posibles. Observamos que esto se debe a que al disminuir los sitios ocupados por el oxígeno, abre la puerta a nuevas posibilidades de sitios ocupados por el nitrógeno. Posteriormente, pretendimos encontrar la estructura de mínima energía de cada ensamble generado por contenido. Para esto, optimizamos las estructuras y caracterizamos el espectro energético de cada ensamble. Encontramos que las estructuras se bajan en energía con el aumento de la concentración de nitrógeno, tal que el sistema SrTaO_2N es el contenido con la energía de convex hull más baja. Esto lo entendimos en términos del criterio de neutralidad de la carga, el cual es satisfecho por dicho contenido ya que la razón de concentración de O/N es tal que el tántalo desocupa sus estados $5d$.

Seguidamente, continuamos con el proceso de caracterización de la estructura iónica de cada configuración de mínima energía. Identificamos el grupo de simetría así como los parámetros

de red de cada una de ellas. Encontramos que el volumen de la celda unitaria de cada contenido oxinitruo disminuye con respecto al óxido puro SrTaO_3 , lo cual se debe a que los enlaces de Ta-N son más cortos que los de O-N, puesto que el nitrógeno puede compartir un electrón más con el tántalo en comparación con el oxígeno. También observamos que la dirección en la cual se distorsiona la celda depende fuertemente del sitio aniónico en donde se reemplaza O^{-2} por N^{-3} .

La caracterización de la estructura electrónica de cada una de las configuraciones de mínima energía nos permitió identificar y entender el carácter conductivo y/o aislante observado en los diferentes contenidos. Específicamente, observamos que los contenidos de nitrógeno $x < 1$ son conductores, ya que parte de sus estados de conducción se encuentran ocupados (es decir, se encuentran por debajo de la energía de Fermi). Así mismo, por medio del cálculo de la densidad de portadores de carga, comprobamos que dicho carácter conductivo disminuye hasta llegar a una fase aislante con el sistema SrTaO_2N . Por otro lado, haciendo uso de diferentes representaciones de las densidades de los estados electrónicos, logramos observar que todos los contenidos de $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$ tienen enlaces de carácter iónico y covalente simultáneamente, como era de esperarse debido a la alta complejidad del material. La proyección por orbitales atómicos de los estados electrónicos nos permitió identificar y entender el efecto de campo cristalino y la distorsión de Jahn Teller en los orbitales $5d$ del tántalo.

Como último objetivo nos propusimos caracterizar el comportamiento magnético de cada sistema; para esto, calculamos el momento magnético por celda unitaria para todas las concentra-

ciones. No pudimos identificar una tendencia clara del magnetismo del sistema a medida que se aumentó el contenido de nitrógeno, sin embargo, identificamos que el único sistema no magnético es el SrTaO_2N . Este resultado lo correlacionamos con la deslocalización de los electrones de los orbitales $5d$ del tántalo al tener la razón de concentración 2/1 de O/N, teniendo en cuenta que dichos electrones son la principal fuente posible de magnetismo para el material $\text{SrTaO}_{3-x}\text{N}_x$.

Actualmente se ha demostrado experimentalmente la ferroelectricidad en el material SrTaO_2N con ordenamientos aniónicos cis y trans. En un trabajo futuro sería interesante partir de las diferentes caracterizaciones obtenidas en este proyecto de investigación y analizar el espectro vibracional de dicha concentración en específico. Esto permitiría correlacionar distorsiones ferroeléctricas perceptibles en la dispersión de fonones, con la estructura electrónica y los sitios aniónicos del material. Un exitoso proyecto alrededor de este tema generaría como resultado un material estable y sintetizable, con propiedades ferroeléctricas y un bandgap de energía activo en el rango visible. Las anteriores características son las del semiconductor ideal para aplicaciones de fotocatalizador para el proceso de división de agua.

4. Divulgación de Resultados

4.1. Participación en congreso internacional.

En abril de 2021 participamos en el congreso internacional *2021 VIRTUAL MRS® SPRING MEETING & EXHIBIT* en modalidad de poster con el trabajo titulado **“Origin of the Ferroelectric Response in the $\text{Sr}(\text{Nb,Ta})\text{O}_2\text{N}$ Oxynitrides”**.

4.2. Publicación de artículo científico en revista internacional indexada A1.

En agosto de 2021 publicamos el artículo titulado **“Unveiling the mechanisms behind the ferroelectric response in the $\text{Sr}(\text{Nb,Ta})\text{O}_2\text{N}$ Oxynitrides”**, en donde mostramos parte de nuestros resultados a la comunidad científica internacional en la revista británica *Physical Chemistry Chemical Physics*, de la casa editorial *Royal Society of Chemistry*.

Por el excelente trabajo publicado, la revista *PCCP* escogió nuestro artículo para ser **la portada principal del volumen 23 del año 2021**.

Referencias Bibliográficas

- Aguiar, R., Logvinovich, D., Weidenkaff, A., Rachel, A., Reller, A., and Ebbinghaus, S. G. (2008). The vast colour spectrum of ternary metal oxynitride pigments. *Dyes and Pigments*, 76(1):70–75.
- Ahmed, M. and Xinxin, G. (2016). A review of metal oxynitrides for photocatalysis. *Inorg. Chem. Front.*, 3:578–590.
- Ali, Z., Khan, I., Ahmad, I., Khan, M. S., and Asadabadi, S. J. (2015). Theoretical studies of the paramagnetic perovskites MTaO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba). *Materials Chemistry and Physics*, 162:308–315.
- Attfield, J. P. (2013). Principles and Applications of Anion Order in Solid Oxynitrides. *Crystal Growth & Design*, 13(10):4623–4629.
- Bacher, P., Antoine, P., Marchand, R., L'Haridon, P., Laurent, Y., and Roult, G. (1988). Time-of-flight neutron diffraction study of the structure of the perovskite-type oxynitride $\text{lawo}_{0.6}\text{n}_{2.4}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 77(1):67 – 71.
- Balaz, S., Porter, S. H., Woodward, P. M., and Brillson, L. J. (2013). Electronic Structure of Tantalum Oxynitride Perovskite Photocatalysts. *Chemistry of Materials*, 25(16):3337–3343.
- Beno, M. A., Soderholm, L., Capone, II, D. W., Hinks, D. G., Jorgensen, J. D., Grace, J. D., Schuller, I. K., Segre, C. U., and Zhang, K. (1987). Structure of the single-phase high-

- temperature superconductor $\text{YBa}/\text{sub } 2/\text{Cu}/\text{sub } 3/\text{O}/\text{sub } 7-\delta/$. *Appl. Phys. Lett.*; (*United States*), 51:1.
- Bloch, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979.
- Blundell, S. (2001). *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford.
- Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484.
- Bouri, M. and Aschauer, U. (2018). Bulk and surface properties of the Ruddlesden-Popper oxynitride $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:2771–2776.
- Caracas, R. and Cohen, R. (2007). Prediction of polar ordered oxynitride perovskites. *Applied Physics Letters*, 91(9):092902.
- Chang, Raymond and Goldsby, Kenneth (2016). *General chemistry: the essential concepts*. 12 ed. Boston: McGraw-Hill.
- Charles, N., Saballos, R. J., and Rondinelli, J. M. (2018). Structural Diversity from Anion Order in Heteroanionic Materials. *Chemistry of Materials*, 30(10):3528–3537.
- Clarke, S. J., Hardstone, K. A., Michie, C. W., and Rosseinsky, M. J. (2002). High-Temperature Synthesis and Structures of Perovskite and $n = 1$ Ruddlesden-Popper Tantalum Oxynitrides. *Chemistry of Materials*, 14(6):2664–2669.

Cockcroft, J. K. (1999). A Hypertext Book of Crystallographic Space Group Diagrams and Tables.

Feynman, R. P. (1939). Forces in Molecules. *Phys. Rev.*, 56:340–343.

Fuertes, A. (2010). Synthesis and properties of functional oxynitrides from photocatalysts to cmr materials. *Dalton Trans.*, 39:5942–5948.

Fuertes, A. (2012). Chemistry and applications of oxynitride perovskites. *Journal of Materials Chemistry*, 22(8):3293–3299.

Fuertes, A. (2015). Metal oxynitrides as emerging materials with photocatalytic and electronic properties. *Mater. Horiz.*, 2:453–461.

Garcia Castro, A. C. (2016). *Study and characterization of magnetic and multiferroic materials by first-principle calculations*. PhD thesis, Universite de Liege, Liege, Belgique.

Garcia-Castro, A. C., Spaldin, N. A., Romero, A. H., and Bousquet, E. (2014). Geometric ferroelectricity in fluoroperovskites. *Phys. Rev. B*, 89:104107.

Gelves-Badillo, J. S., Romero, A. H., and Garcia-Castro, A. C. (2021). Unveiling the mechanisms behind the ferroelectric response in the $\text{Sr}(\text{Nb,Ta})\text{O}_2\text{N}$ oxynitrides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23:17142–17149.

Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Artioli, G., Viterbo, D., Milanesio, M., Gilli, G., Gilli, P., Zanotti, G., Ferraris, G., and Catti, M. (2011). *Fundamentals of Crystallography*. International Union of Crystallography Texts on Crystallography. Oxford University Press, Oxford, 3 edition.

- Giustino, F. (2014). *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press.
- Grau-Crespo, R., Hamad, S., Catlow, C. R. A., and De Leeuw, N. (2007). Symmetry-adapted configurational modelling of fractional site occupancy in solids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(25):256201.
- Gunther, E., Hagenmayer, R., and Jansen, M. (2000). Strukturuntersuchungen an den Oxidnitriden SrTaO_2N , CaTaO_2N und LaTaON_2 mittels Neutronen- und Röntgenbeugung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 626(7):1519–1525.
- Harada, J. K., Charles, N., Poeppelmeier, K. R., and Rondinelli, J. M. (2019). Heteroanionic Materials by Design: Progress Toward Targeted Properties. *Advanced Materials*, 31(19):1–26.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871.
- Hu, Q.-M., Vitos, L., and Yang, R. (2014). Theoretical investigation of the ω -related phases in TiAl – Nb/Mo alloys. *Phys. Rev. B*, 90:054109.
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., and Persson, K. a. (2013a). The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1):011002.
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., and Persson, K. a. (2013b). The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1):011002.

- Jiang, S., Liu, Y., and Xu, J. (2021). Rare earth oxynitrides: promising visible-light-driven photocatalysts for water splitting. *Mater. Adv.*, 2:1190–1203.
- Jorge, A. B., Oro-Sole, J., Bea, A. M., Mufti, N., Palstra, T. T. M., Rodgers, J. A., Attfield, J. P., and Fuertes, A. (2008). Large Coupled Magnetoresponses in EuNbO_2N . *Journal of the American Chemical Society*, 130(38):12572–12573. PMID: 18759396.
- Kageyama, H., Hayashi, K., Maeda, K., Attfield, J. P., Hiroi, Z., Rondinelli, J. M., and Poeppelmeier, K. R. (2018). Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions. *Nature Communications*, 9(1).
- Kaxiras, E. and Joannopoulos, J. D. (2019). *Quantum Theory of Materials*. Cambridge University Press.
- Kay, H. F. and Bailey, P. C. (1957). Structure and properties of CaTiO_3 . *Acta Crystallographica*, 10(3):219–226.
- Kikkawa, S., Sun, S., Masubuchi, Y., Nagamine, Y., and Shibahara, T. (2016). Ferroelectric Response Induced in cis-Type Anion Ordered SrTaO_2N Oxynitride Perovskite. *Chemistry of Materials*, 28(5):1312–1317.
- Kim, Y.-I., Woodward, P. M., Baba-Kishi, K. Z., and Tai, C. W. (2004). Characterization of the Structural, Optical, and Dielectric Properties of Oxynitride Perovskites AMo_2N ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$). *Chemistry of Materials*, 16(7):1267–1276.

- Kington, A. I. and Srinivasan, S. (2005). Lead zirconate titanate thin films directly on copper electrodes for ferroelectric, dielectric and piezoelectric applications. *Nature Materials*, 4(3):233–237.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186.
- Kresse, G. and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775.
- Lawley, C., Nachtegaal, M., Stahn, J., Roddatis, V., Döbeli, M., Schmidt, T. J., Pergolesi, D., and Lippert, T. (2020). Examining the surface evolution of LaTiO_xN_y an oxynitride solar water splitting photocatalyst. *Nature Communications*, 11(1):1728.
- Liechtenstein, A. I., Anisimov, V. I., and Zaanen, J. (1995). Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52:R5467–R5470.
- Lines, M. E. and Glass, A. M. (2001). *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford University Press, Oxford.
- Marchand, R., Laurent, Y., Guyader, J., L’Haridon, P., and Verdier, P. (1991). Nitrides and oxynitrides: Preparation, crystal chemistry and properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 8(4):197 – 213.

- Martin, R. M. (2020). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2 edition.
- Merson, D. (-2005). Mindat.org: Perovskite.
- Momma, K. and Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6):1272–1276.
- Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192.
- Navrotsky, A. and Weidner, D. J. (1989). *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, volume 45.
- Oka, D., Hirose, Y., Kamisaka, H., Fukumura, T., Sasa, K., Ishii, S., Matsuzaki, H., Sato, Y., Ikuhara, Y., and Hasegawa, T. (2014). Possible ferroelectricity in perovskite oxynitride SrTaO_2N epitaxial thin films. *Scientific Reports*, 4(1):4987.
- Oka, D., Hirose, Y., Kaneko, M., Nakao, S., Fukumura, T., Yamashita, K., and Hasegawa, T. (2018). Anion-Substitution-Induced Nonrigid Variation of Band Structure in $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) Epitaxial Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(41):35008–35015.
- Page, K., Stoltzfus, M. W., Kim, Y.-I., Proffen, T., Woodward, P. M., Cheetham, A. K., and Seshadri, R. (2007). Local Atomic Ordering in BaTaO_2N Studied by Neutron Pair Distribution Function Analysis and Density Functional Theory. *Chemistry of Materials*, 19(16):4037–4042.

- Pauling, L. (1931). THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. APPLICATION OF RESULTS OBTAINED FROM THE QUANTUM MECHANICS AND FROM A THEORY OF PARAMAGNETIC SUSCEPTIBILITY TO THE STRUCTURE OF MOLECULES. *Journal of the American Chemical Society*, 53(4):1367–1400.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1097.
- Pena, M. A. and Fierro, J. L. G. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, 101(7):1981–2018. PMID: 11710238.
- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., and Burke, K. (2008). Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:136406.
- Polfus, J. M., Norby, T., and Haugrud, R. (2013). The defect chemistry of nitrogen in oxides: A review of experimental and theoretical studies. *Journal of Solid State Chemistry*, 198:65–76.
- Rabe, K. M., Dawber, M., Lichtensteiger, C., Ahn, C. H., and Triscone, J.-M. (2007). *Modern Physics of Ferroelectrics: Essential Background*, pages 1–30. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Roger, M. and Laurent, Y. (U.S. Patent 4734390A, 1988). Nitrogen or oxnitrogen compounds hav-

ing a perovskite structure, their preparation and their application to the manufacture of dielectric components.

Sarmiento-Perez, R., Cerqueira, T. F. T., Körbel, S., Botti, S., and Marques, M. A. L. (2015).

Prediction of Stable Nitride Perovskites. *Chemistry of Materials*, 27(17):5957–5963.

Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances

in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767.

Shi, P.-P., Tang, Y.-Y., Li, P.-F., Liao, W.-Q., Wang, Z.-X., Ye, Q., and Xiong, R.-G. (2016). Sym-

metry breaking in molecular ferroelectrics. *Chem. Soc. Rev.*, 45:3811–3827.

Stokes, H. T. and Hatch, D. M. (2005). FINDSYM: program for identifying the space-group

symmetry of a crystal. *Journal of Applied Crystallography*, 38(1):237–238.

Suemoto, Y., Masubuchi, Y., Nagamine, Y., Matsutani, A., Shibahara, T., Yamazaki, K., and

Kikkawa, S. (2018). Intergrowth between the Oxynitride Perovskite SrTaO_2N and the Ruddlesdenâ€“Popper Phase $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$. *Inorganic Chemistry*, 57(15):9086–9095. PMID: 30010331.

Vonruti, N. and Aschauer, U. (2018). Epitaxial strain dependence of band gaps in perovskite

oxynitrides compared to perovskite oxides. *Phys. Rev. Materials*, 2:105401.

Wang, V., Xu, N., Liu, J. C., Tang, G., and Geng, W.-T. (2020). VASPKIT: A User-friendly Inter-

face Facilitating High-throughput Computing and Analysis Using VASP Code.

Wang, X., Huang, H., Zhao, M., Hao, W., Li, Z., and Zou, Z. (2017). Oxygen-Impurity-Induced

- Directâ€“Indirect Band Gap in Perovskite SrTaO_2N . *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(12):6864–6867.
- Woicik, J. C., Nelson, E. J., Kronik, L., Jain, M., Chelikowsky, J. R., Heskett, D., Berman, L. E., and Herman, G. S. (2002). Hybridization and Bond-Orbital Components in Site-Specific X-Ray Photoelectron Spectra of Rutile TiO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 89:077401.
- Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., and Chu, C. W. (1987). Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58:908–910.
- Yamada, T., Ueda, T., and Kitayama, T. (1982). Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate/polymer composite. *Journal of Applied Physics*, 53(6):4328–4332.
- Yang, M., Oro-Sole, J., Rodgers, J. A., Jorge, A. B., Fuertes, A., and Attfield, J. P. (2011). Anion order in perovskite oxynitrides. *Nature chemistry*, 3(1):47–52.
- Yin, M. T. and Cohen, M. L. (1982). Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge. *Phys. Rev. B*, 26:5668–5687.