



FACULTAD DE INGENIERÍA

TESIS DE DOCTORADO

**Estudio de materiales de interés
ambiental: celdas
fotoelectroquímicas y oxinitruros
ferroeléctricos**

Ruby Carolina Bastidas Briceño

Para la obtención del título de
DOCTORA EN INGENIERÍA

Dirigida por
Roberto Emilio Alonso
Victoria Fernández

Departamento de Ciencias Básicas
Facultad de Ingeniería Universidad Nacional de La Plata

Marzo del 2024

Agradecimientos

A lo largo de este período, son numerosas las personas e instituciones que han contribuido de manera significativa a este proyecto, y deseo expresar mi profundo agradecimiento por la ayuda que me han brindado. En primer lugar, quiero agradecer al Departamento de Ciencias Básicas de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata y al directorio del Instituto de Física de La Plata (IFLP) por proporcionarme el espacio de trabajo y el apoyo necesario durante el desarrollo de mi formación. De igual manera agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por su respaldo financiero a través de la Beca para postulantes provenientes de Países Latinoamericanos. Un agradecimiento muy especial merecen mis directores el Dr. Roberto Alonso y la Dra. Victoria Fernández, por su paciencia, apoyo y enseñanzas durante este periodo. No puedo pasar por alto a mis compañeros de oficina y amigos, quienes han compartido innumerables horas de trabajo conmigo. Agradezco sinceramente su tolerancia y su inestimable ayuda. Finalmente, mi gratitud se extiende a cada persona que ha sido testigo y ha compartido conmigo la travesía de esta tesis doctoral.

A Dios, por ser mi guía en cada paso de este arduo camino académico, brindándome la fortaleza necesaria y profundo entendimiento que me permitieron culminar con éxito este viaje académico

A mis padres, hermano y familia por acompañarme desde la distancia, pues a pesar de no estar presentes físicamente, su apoyo fue incondicional.

Índice general

1. Introducción	2
1.1. Materiales de Interés	4
1.2. Contribuciones Originales	6
1.2.1. Ferroelectricidad	6
1.2.2. Fotoelectroquímica	6
1.2.3. Soluciones sólidas de SrTaO ₂ N y CaTaO ₂ N	7
1.2.4. Organización de la tesis	7
2. Fundamento Teórico	9
2.1. Sistemas de Muchos Cuerpos	9
2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	9
2.2. Teoría de la Funcional Densidad	10
2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	11
2.2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham	11
2.2.3. Funcionales de Intercambio y Correlación.	13
2.3. Solución de la Ecuación de Kohn-Sham	14
2.4. Dinámica Molecular	14
3. Metodología de cálculo	16
3.1. Implementación de la DFT	16
3.1.1. El Método APW	16
3.1.2. El método LAPW	17
3.1.3. Esquema de la Funcional Tran-Blaha	19
3.2. Dinámica Molecular para el análisis del agua	20
3.2.1. Modelo TIP4P del agua en MD	20
3.2.2. Ensamble canónico (NVT)	21
3.2.3. Termostato de Berendsen	21
3.3. Herramientas Computacionales	22
3.3.1. Quantum ESPRESSO	23
3.3.2. WIEN2k	24
3.3.3. DLPOLY	26
4. Sistemas de Estudio	28
4.1. Perovskita SrTiO ₃	28
4.2. Perovskitas tipo oxinitruro ABO ₂ N	30

4.2.1.	Oxinitruro SrTaO_2N	31
4.2.2.	Oxinitruro CaTaO_2N	32
4.2.3.	Soluciones sólidas $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TaO}_2\text{N}$	33
5.	Ferroelectricidad en la interfaz	
	$\text{SrTaO}_2\text{N}/\text{SrTiO}_3$	35
5.1.	Introducción	35
5.2.	Conceptos asociados a la Ferroelectricidad	38
5.2.1.	Ferroelectricidad, Piezoelectricidad y Piroelectricidad. Aplicaciones	38
5.2.2.	Polarización espontánea	39
5.2.3.	Mecanismos de Polarización	40
5.2.3.1.	Polarización electrónica	40
5.2.3.2.	Polarización iónica	41
5.2.3.3.	Polarización Dipolar	41
5.2.4.	Transición de fase en ferroelectricos	41
5.2.5.	Transiciones de fase en cristales ferroelétricos	42
5.2.5.1.	Mecanismo displacivo	42
5.2.5.2.	Mecanismo orden-desorden	42
5.2.6.	Ferroelétricos con estructura de perovskita	43
5.2.7.	SrTiO_3 en estado masivo	44
5.3.	Interfaz STN/STO. Construcción	44
5.3.1.	Terminación de las estructuras periódicas multicapa y vacío	46
5.3.2.	Estructuras periódicas multicapa	47
5.3.3.	Estructuras periódicas con vacío	48
5.4.	Métodos de cálculo de polarización	49
5.4.1.	Método de fase de Berry	50
5.4.2.	Método de tensor de cargas de Born	52
5.5.	Detalles computacionales	53
5.6.	Resultados	54
5.6.1.	Optimización de la Interfaz STN/STO	54
5.6.2.	Polarización iónica de la estructura en capas n- SrTaO_2 / n- SrTiO_3	56
5.6.3.	Polarización iónica de V/n- $\text{SrTaO}_2\text{N}/m\text{-SrTiO}_3$	60
5.6.4.	Polarización Total	62
6.	Alineación de bandas en la interfaz $\text{SrTaO}_2\text{N}/\text{H}_2\text{O}$	66
6.1.	Introducción	66
6.2.	Conceptos asociados a la Fotoelectroquímica	67
6.2.1.	Electrólisis del agua	67

6.2.2.	Celdas fotoelectroquímicas	68
6.2.3.	Semiconductores Fotocatalizadores	70
6.2.3.1.	Óxido de titanio TiO_2	70
6.2.4.	Oxinitruros de Perovskita ABO_2N	71
6.3.	Descripción del sistema	71
6.3.1.	Datos de la estructura cristalina y optimización del STN en estado masivo	71
6.3.2.	Modelado de superceldas de STN y optimización	72
6.3.3.	Modelado de cajas de agua mediante dinámica molecular	73
6.3.4.	Modelado Interfaz STN/ H_2O	75
6.4.	Método para la alineación de bandas	76
6.4.1.	Detalles Computacionales	79
6.5.	Resultados	79
7.	Soluciones sólidas	
	CaTaO_2N - SrTaO_2N	86
7.1.	Introducción	86
7.2.	Descripción del Sistema	87
7.2.1.	Optimización de las estructuras masivas	87
7.2.2.	Modelado de las cajas de agua	87
7.2.3.	Modelado de interfaces	88
7.2.4.	Detalles Computacionales	89
7.3.	Resultados obtenidos	90
8.	Conclusiones	97
8.1.	Ferroelectricidad en la interfaz $\text{SrTaO}_2\text{N}/\text{SrTiO}_3$	97
8.2.	Fotoelectroquímica de $\text{SrTaO}_2\text{N}/\text{H}_2\text{O}$	98
8.3.	Soluciones sólidas $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TaO}_2\text{N}/\text{H}_2\text{O}$	98
9.	Bibliografía	107

Índice de figuras

3.1. División de una celda unitaria en regiones de muffin-tin y la región intersticial, para un caso con dos átomos	16
3.2. Diagrama de la molécula del agua de cuatro sitios	21
3.3. Diagrama de flujo del código WIEN2k. Las líneas punteadas indican que ese paso es opcional	25
4.1. Estructura en fase masiva del SrTiO ₃ : a) <i>Pm3m</i> , b) <i>I4mcm</i> y c) <i>P4mm</i>	28
4.2. Disposición de aniones en oxinitruros de perovskita.	31
4.3. Estructura <i>I4mcm</i> del SrTaO ₂ N en estado masivo.	31
4.4. Estructura CaTaO ₂ N <i>Pnma</i> en estado masivo	32
4.5. Estructuras de los compuestos en estado masivo: a) Sr _{0,5} Ca _{0,5} TaO ₂ N (<i>Pnma</i>) b) Sr _{0,5} Ca _{0,5} TaO ₂ N (<i>I4mcm</i>)	33
5.1. Transición de fases BaTiO ₃	36
5.2. Ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico.	39
5.3. Comportamiento de los dominios antes, durante y después de la aplicación de un campo externo.	40
5.4. Distribución atómica esquemática en SC 4-SrTaO ₂ N/4-SrTiO ₃ (superior) y V/4-SrTaO ₂ N/8-SrTiO ₃ (inferior).	46
5.5. Vista lateral detallada de los diferentes modos de terminación en la interfaz (a nivel del plano constituido por una capa de Sr). Terminación tipo SrO corresponde al octaedro TiO ₆ /TaO ₅ N (a), mientras que el tipo SrN la terminación corresponde al octaedro TiO ₅ N/TaO ₄ N ₂ (b).	47
5.6. Densidad parcial de estados para los átomos Ta-d, Ti-d, O-p y N-p en las diferentes subceldas calculado para el V-4 × 8 SC. Los átomos correspondientes están alineados con el gráfico. La escala de energía está referida al nivel de Fermi.	56
5.7. Constante de red de subcelda <i>c</i> (eje izquierdo) y polarización iónica $\delta\vec{P}$ (eje derecho) calculadas para los SC 3 × 3, 4 × 4 y 5 × 5. Las flechas y los colores indican el eje vertical correspondiente.	58
5.8. Proyección sobre el plano bc de las posiciones atómicas y las constantes de red antes (azul) y después (rojo) de las posiciones atómicas y las relajaciones celdas en el 5 × 5 SC. Los símbolos atómicos son Sr (círculo), Ta (pentágono), O (cuadrado), N (estrella) y Ti (rombo))	59

5.9.	Constante de red de subcelda c (eje izquierdo) y polarización iónica $\delta\vec{P}$ (eje derecho) para los SC V-4 \times 8 y V-5 \times 10 (tipo SrO y SrN)	61
5.10.	Polarización total en función del parámetro de orden λ para las SC 3 \times 3, 4 \times 4 y 5 \times 5. Los gráficos muestran el incremento de la P calculada al variar casi continuamente λ desde la estructura inicial ($\lambda = 0$) hasta la estructura final ($\lambda = 1$). Se muestran tres ramas contiguas separadas entre sí por el correspondiente cuanto de polarización en la dirección c	63
6.1.	Diagrama de fotoelectroquímica del agua	69
6.2.	Esquema de la división fotocatalítica del agua.	70
6.3.	Distribución atómica en la supercelda 2x2x3 001(a) y la supercelda 1x1x3 001(b) de SrTaO ₂ N.	73
6.4.	Caja de agua de 54 moléculas 2x2x3 para STN 001.	74
6.5.	Gráfico de DOS total (en unidades arbitrarias) para un sistema de agua-líquido de 56 moléculas con configuraciones atómicas obtenidas después de 100 ps MD más una relajación final utilizando la DFT.	75
6.6.	Distribución atómica esquemática de la interfaz 2x2x3-SrTaO ₂ N/H ₂ O en la dirección (001).	75
6.7.	Diagrama de alineación de bandas de la interfaz STN/H ₂ O: en el lado izquierdo se encuentra el mínimo de la CB del STN en estado masivo y el correspondiente HP, y en el lado derecho las correspondientes a H ₂ O.	77
6.8.	Valor medio del HP promedio en el plano ab en la interfaz (001) SrTaO ₂ N/H ₂ O. La línea azul representa el valor medio de éste en la dirección c del lado del agua y la línea roja el corresponde al lado del SC.	81
6.9.	Alineación de bandas para la estructura (001). (a) sin relajación de los átomos cerca de la interfaz; (b) con relajación de los átomos cerca de la interfaz. Las líneas rojas representan el VBM y las líneas negras CBM. Las líneas de puntos indican los niveles de agua H ₂ O/H ₂ y H ₂ O/O ₂ . Cada segmento vertical se etiquetó (dentro del rectángulo) con el valor del gap usando TB-mBJ0 en eV.	84
6.10.	Alineación de bandas para las estructuras (110). Las líneas rojas representan VBM y las líneas negras CBM. Las líneas de puntos indican los niveles de agua H ₂ O/H ₂ y H ₂ O/O ₂ . Los rectángulos muestran el gap en eV obtenidos utilizando TB-BJ0.	85
7.1.	Interfaz de CSTN. Tetragonal de 2x2x3 (superior) y ortorrómbica de 2x1x5 (inferior).	89

7.2.	HP en la interfaz de $\text{CaTaO}_2\text{N}/\text{H}_2\text{O}$. La línea azul de la izquierda representa la recta media del HP promedio del agua y la línea roja de la derecha corresponde la recta media del HP promedio del SC.	92
7.3.	HP en la interfaz de $\text{CaTaO}_2\text{N}/\text{H}_2\text{O}$. La línea azul de la izquierda representa la recta media del HP promedio del agua y la línea roja de la derecha corresponde a la recta media del HP promedio del lado del SC y en verde se observa el HP obtenido en la celda semiconductor + vacío.	92
7.4.	HP en el sistema agua + vacío. La línea azul de la izquierda representa la recta media del HP promedio del agua y la línea roja de la derecha corresponde a la recta media del HP promedio del vacío.	93
7.5.	Valores experimentales ajustados con un polinomio de grado 5	94
7.6.	Alineación de las bandas de valencia y conducción (segmentos horizontales) de CSTN. Los segmentos horizontales en rojo representan el máximo de la VB y los negros el mínimo de la CB. Las líneas punteadas indican los niveles redox del agua $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Cada segmento vertical se etiquetó (dentro del rectángulo) con el valor del gap utilizado en eV: el obtenido por extrapolación de los datos experimentales (superior) y los obtenidos usando los cálculos TB-mBJ1 y TB-mBJ0 (inferior) . . .	96

Lista de acrónimos

APW	Augmented Plane Wave
ASW	Augmented Spherical Wave
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States
FP-LAPW	Full Potential Linearized Augmented Plane Wave
GGA	Generalized Gradient Approximation
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave
LDA	Local Density Approximation
LMTO	Linearized Muffin-Tin Orbital
PAW-PW	Projector Augmented Wave - Plane Wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof Funcional
PP-PW	Pseudo Potentials-Plane Wave
USPP-PW	Ultrasoft Pseudo Potentials-Plane Wave

1. Introducción

El cambio climático y los daños ambientales producto de la contaminación plantean una problemática que ha captado gran atención en los últimos años debido a sus múltiples efectos adversos. Entre ellos se encuentran el incremento de la temperatura promedio en las regiones terrestres y oceánicas, el aumento del nivel del mar y las intensas precipitaciones en diversas zonas, así como sequías y déficit de precipitaciones en otras regiones. Se anticipa que los riesgos relacionados con el clima, como la salud, la seguridad alimentaria y el suministro de agua, aumentarán a medida que los impactos del calentamiento global se intensifiquen debido a la emisión de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO_2).

Como resultado de esto, ha surgido un amplio interés global en el desarrollo de energías alternativas que sean renovables y respetuosas con el medio ambiente debido a la creciente preocupación por los efectos del cambio climático y el agotamiento de los recursos naturales no renovables. Por lo tanto, el impulso hacia el desarrollo de energías renovables se basa en la búsqueda de soluciones más sostenibles y responsables con el entorno.

El objetivo de los recursos energéticos sostenibles y renovables es descarbonizar el sector energético, disminuir las pérdidas de energía y reducir las emisiones de CO_2 . Es por ello, que la investigación destinada a descubrir las propiedades físicas y químicas de diferentes materiales y su aplicación en el desarrollo de energías renovables se vuelve cada vez más importante. En 2011, la Agencia Internacional de la Energía afirmó que el desarrollo de tecnologías solares limpias, económicas e inagotables proporcionaría enormes beneficios a largo plazo [1]. Estas tecnologías aumentarían la seguridad energética de todos los países al utilizar fuentes de energía locales e inagotables, reducirían la contaminación, disminuirían los costos de mitigación del cambio climático y evitarían aumentos excesivos en los precios de los combustibles fósiles.

Una solución propuesta para abordar este problema es disminuir el consumo de combustibles fósiles y reemplazarlo con fuentes de energía libre de emisiones de CO_2 , como la energía nuclear, hidroeléctrica o las conocidas como "fuentes de energía renovables" (eólica, solar, geotérmica, biomasa, celdas de combustible, entre otras), para generar electricidad. En las últimas décadas ha habido un aumento de investigaciones científicas relacionadas a la búsqueda de materiales cada vez más eficientes para obtener energías no contaminantes.

En el contexto del aprovechamiento de la energía solar, el hidrógeno (H) se presenta como uno de los principales candidatos para la obtención de esta fuente de energía. Una de sus formas de producción se logra mediante la captura de la luz solar y la consecuente disociación de las moléculas de agua, para luego proceder a su almacenamiento. Éste es considerado un vector energético limpio con un enorme potencial para el futuro, ya que supera en eficiencia de conversión de energía a los combustibles fósiles tradicionales y genera sustancias no perjudiciales durante su proceso de combustión. El H tiene varias aplicaciones como combustión en motores internos para propulsar vehículos, dispositivos eléctricos, naves espaciales y calefacción doméstica. Actualmente, la producción a gran escala de hidrógeno se realiza mediante la reforma o gasificación de combustibles fósiles. Para lograr esto, existen varios métodos para la división del agua y obtener H, como: fotocatalisis, radiólisis, fotobiológico, descomposición térmica y fotoelectroquímica. Este último método, es uno de los más sencillos, eficientes, económicos y limpios. Sin embargo, uno de los mayores problemas para la producción de H es que los materiales usados como fotocatalíticos tienen baja eficiencia por lo cual uno de los principales objetivos de la comunidad científica es encontrar nuevos catalizadores con mejor eficiencia.

Por otro lado, el plomo es conocido por ser un gran contaminante ambiental y actualmente es muy usado en dispositivos de microelectrónica. Uno de los materiales ferroeléctricos actualmente más usado y ampliamente explotado es el titanato de circonato de plomo $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{T}_{1-x})\text{O}_3$, (PZT). Si bien, estos materiales se producen generalmente a partir de la técnica de mezcla de óxidos, la cual es relativamente simple y económica, en su formulación se emplea un alto contenido de óxido de plomo (aproximadamente 70%). Dado que el plomo y sus compuestos son considerados tóxicos y peligrosos, no sólo por la contaminación directa que genera el proceso de manufactura y maquinado de los compuestos, sino también porque los productos que contienen PZT no pueden ser fácilmente reciclados.

La ferroelectricidad confiere a los materiales características que los hacen idóneos para una amplia variedad de aplicaciones como: sensores, detectores infrarrojos, filtros de microondas, memorias de almacenamiento, entre otros. Se trabaja permanentemente en investigación para obtener materiales con esta propiedad con la finalidad de obtener dispositivos de mayor fiabilidad, menor consumo de potencia, menor costo de fabricación, mayor capacidad de almacenamiento de datos y miniaturización de los dispositivos. Las propiedades claves que hacen que estos materiales sean valiosos incluyen su altísima constante dieléctrica, temperatura de transición, polarización espontánea, entre otras. En la actualidad, la comunidad científica está profundamente comprometida en la búsqueda de materiales ferroeléctricos que sean libres de plomo y que puedan

sustituir al PZT en dispositivos de microelectrónica convirtiéndolos en alternativas respetuosas con el medio ambiente. Este interés refleja una creciente preocupación por desarrollar alternativas más seguras y ecológicas en la fabricación de materiales ferroeléctricos.

1.1. Materiales de Interés

En la búsqueda de materiales que contribuyan a la disminución de la contaminación ambiental y al aprovechamiento de la energía solar se encuentran las perovskitas ABO_3 , donde $A = Ca, Pb, Sr, Ba$ o lantánido, entre otros y $B = Ti, Hf, Zr, Ta$ o Nb , también entre otras posibilidades. Dependiendo de las combinaciones A y B , se han encontrado compuestos con propiedades físicas muy deseables como la superconductividad [2], las transiciones metal-aislante [3], la ferroelectricidad [4]. Estos últimos han tomado gran relevancia para ser usados en la microelectrónica, algunos de ellos presentan drásticas anomalías en su constante dieléctrica a una temperatura dada que indican la ocurrencia de una transición de fase, por ejemplo, una transición de fase paraeléctrica a ferroeléctrica o paraeléctrica a antiferroeléctrica.

Por otra parte, en los últimos años, se ha generado un gran interés en los oxinitruros tipo perovskita ABO_2N ($A = Ca, Sr, Ba, La$; $B = Ti, Nb, Ta$). Estos materiales han atraído mucha atención debido a sus nuevas funcionalidades electrónicas, tales como la absorción de luz visible [5], actividad foto-catalítica [6], magneto resistencia colosal [7] y alta constante dieléctrica [8]. Estas características presumiblemente se derivan de la interacción concomitante entre los iones oxígeno y nitrógeno, que tienen diferentes ionicidades/covalencias [9]. La sustitución de O por N puede cambiar el color de los polvos inicialmente blancos. De esta manera, los oxinitruros son potencialmente adecuados como materiales para la fabricación de pigmentos coloreados seguros, capaces de reemplazar los metales pesados contaminantes utilizados actualmente (Cr, Cd, Pb , etc.) [5]. Para el uso en fotoelectroquímica el ancho de la banda prohibida (gap, de aquí en adelante se llamará así, debido a que es un anglicismo) de las ABO_3 suele ser demasiado grande (> 3 eV). Esta brecha de energía se origina debido a la diferencia entre los niveles de energía ocupados $2p$ de los átomos de oxígeno y los niveles d vacíos del catión central. Por el contrario, los oxinitruros poseen anchos de bandas prohibidas menores que 2,1 eV, de modo que la luz visible e infraroja (400 - 800 nm) que representa más de la mitad del espectro de energía solar pueda ser utilizada termodinámicamente para la división del agua y obtener H_2 , sin necesidad de aplicar un potencial externo de polarización (bias).

En la búsqueda de materiales fotoelectroquímicos adecuados, los oxinitruros $ATaO_2N$, donde $A = Sr$ y Ca , han sido identificados como grandes candidatos en función del tamaño de su gap. Sin embargo para un óptimo funcionamiento de una celda fotoelectroquímica, no sólo es crucial considerar el tamaño del gap, sino también un correcto alineamiento de las bandas respecto de los niveles redox del agua. Es decir, que el nivel mínimo de la banda de conducción (CB) sea más negativa que el nivel H_2O/H_2 del agua y el nivel máximo de la banda de valencia (VB) sea más positivo que el nivel H_2O/O_2 del agua. Estudios han revelado que ambos oxinitruros exhiben una notable absorción de luz visible, pero presentan una baja actividad fotocatalítica, debido a una rápida recombinación de cargas, lo que resulta en una eficiencia reducida en la producción de hidrógeno. Sin embargo, recientemente, se observó que al introducir Sr en un sitio B del oxinitruro o al sintetizar una solución sólida entre dos oxinitruros $SrTaO_2N$ y $CaTaO_2N$ se mejoró la eficiencia de la reacción de división del agua en estos materiales.

En el oxinitruro $SrTaO_2N$ se combinan diferentes propiedades: por un lado como material fotocatalítico y a su vez se han reportado propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente, cuando películas delgadas de este material son crecidas sobre un sustrato de $SrTiO_3$. Este comportamiento fue encontrado previamente en estos materiales por separado [10, 11]. El $SrTaO_2N$ tiene una simetría de inversión en su estructura cristalina, con un espacio grupal $I4mcm$. Esta característica impide que exhiba propiedades ferroeléctricas por sí solo. Por otro lado el $SrTiO_3$ es considerado un posible material ferroeléctrico a bajas temperaturas (4 K) con una constante dieléctrica muy grande del orden de 10^4 . Sin embargo, debido a fluctuaciones cuánticas no alcanza un ordenamiento en todo el rango de temperaturas, por lo que se lo denomina un paraeléctrico cuántico. Al crecer epitaxialmente una película delgada de $SrTaO_2N$ sobre un sustrato de $SrTiO_3$ se reportó la existencia de ferroelectricidad en pequeños dominios de $10^1 - 10^2$ nm en una matriz circundante con un comportamiento de tipo relaxor donde aparece un momento dipolar permanente que sugiere que la ferroelectricidad se forma por esfuerzos epitaxiales. Este resultado fue sorprendente y de confirmarse en otros compuestos proporcionara una nueva vía para la obtención de materiales ferroeléctricos que, en principio, carecen de esta propiedad a través de mecanismos de esfuerzo de compresión y tracción.

Los objetivos de esta tesis se centran en la investigación de la doble aplicabilidad de las perovskitas tipo oxinitruro de $SrTaO_2N$, con el fin de desarrollar materiales más respetuosos con el medio ambiente y sustituir aquéllos que son contaminantes. En primer lugar, se estudiará su potencial como material ferroeléctrico bajo condiciones de compresión y tracción, centrándose en la obtención de ferroelectricidad del oxinitruro

de STN cuando se crece epitaxialmente sobre un sustrato con una constante de celda menor. En segundo lugar, se evaluará su capacidad como posible fotocatalizador para la disociación de la molécula de agua y la posible fabricación de celdas fotoelectroquímicas. Además, se analizará el papel desempeñado por las sustituciones catiónicas y aniónicas en las perovskitas tipo oxinitruros para el estudio de materiales de soluciones sólidas $ATaO_2N$, donde $A = Sr - Ca$.

1.2. Contribuciones Originales

1.2.1. Ferroelectricidad

Se implementaron cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) para analizar la polarización de las heteroestructuras $SrTaO_2N/SrTiO_3$. Este análisis abordó diferentes heteroestructuras de la terminación de la superficie en el plano de la interfaz, y el apilamiento periódico o no periódico en la dirección perpendicular. Este estudio está basado en hallazgos previos que muestran que la capa del oxinitruro de $SrTaO_2N$ se comprime a lo largo del plano ab , mientras que del lado de la perovskita de $SrTiO_3$ se genera una tensión de tracción, generado por el crecimiento epitaxial del oxinitruro sobre el sustrato de $SrTiO_3$ que permite modificar las constantes del celda de ambos materiales favoreciendo la formación de un entorno local $P4mm$ de las heteroestructuras, siendo éste un mecanismo clave para lograr que el material se convierta en ferroeléctrico. Además, se realizó un análisis detallado de la polarización iónica en función de la distancia a la interfaz para cada celda unitaria individual. La polarización resultante depende de la presencia de átomos de nitrógeno u oxígeno en la interfaz, así como de la deformación asimétrica y no uniforme del eje c , que es inducida por la tensión en el plano ab . Finalmente, se calculó la polarización total resultante en la disposición periódica de estas estructuras.

1.2.2. Fotoelectroquímica

En este trabajo se analizó la alineación de bandas en la interfaz $SrTaO_2N/H_2O$ usando al STN como material fotocatalizador capaz de disociar la molécula de agua, ya que es capaz de absorber el espectro de luz visible y además cumple con las condiciones necesarias de alineación de los bordes de las bandas que conducen a reacciones de división del agua. Sin embargo, no es un fotocatalizador natural con buena eficiencia. En base a un trabajo anterior donde se encontró que el $SrTaO_2N$ al ser sometido a

esfuerzos de compresión y tracción sus constantes de red se modificaron observando efectos de polarización neta, en este trabajo se propuso estudiar como se ajusta la alineación de bandas al ir variando las constantes de celda del material, para ello es necesario que se cumpla el proceso completo de división del agua, donde la CB debe ser más negativa que el potencial de reducción H a H₂, mientras que el VB debe ser más positivo que el potencial de oxidación de H₂O a O₂. Las estructuras de las moléculas de agua se construyeron utilizando dinámica molecular clásica y para determinar las propiedades electrónicas de la interfaz que proporcionen los datos para calcular la alineación de bandas, se emplearon cálculos de primeros principios basados en la DFT.

1.2.3. Soluciones sólidas de SrTaO₂N y CaTaO₂N

Los oxinitruros SrTaO₂N y CaTaO₂N individualmente no presentan gran eficiencia para ser candidatos fotocatalíticos. Recientes estudios experimentales muestran que el ancho del gap y las posiciones de los bordes de la banda, se pueden ajustar sucesivamente variando la relación molar Sr/Ca en el sitio A, mejorando su actividad fotocatalítica. En este trabajo se analizan distintas composiciones de soluciones sólidas Sr_{1-x}Ca_xTaO₂N (0.0 ≤ x ≤ 1.0) para estudiar la alineación de bandas en la interfaz Sr_{1-x}Ca_xTaO₂N/H₂O.

1.2.4. Organización de la tesis

La presente tesis está organizada de la siguiente manera:

Capítulo 1: el presente capítulo consta de una breve introducción de la problemática actual generada por la contaminación ambiental y se presenta una propuesta de materiales no contaminantes que favorezcan a la disminución de combustibles fósiles y el remplazo de materiales contaminantes en microelectrónicas a partir de las propiedades fotoeléctricas.

Capítulo 2: se introduce en forma breve la base teórica de la teoría de la funcional densidad y de la dinámica molecular clásica.

Capítulo 3: se describen los métodos de calculo auto consistentes: onda plana aumentada linealizada de potencial completo (FP-LAPW) y pseudopotenciales, junto con la implementación de los métodos computacionales de los códigos WIEN2k, Quantum ESPRESSO y el método de cálculo mediante las ecuaciones del movimiento de Newton utilizando el programa DLPOLY.

Capítulo 4: en este capítulo se muestran las propiedades de las estructuras de interés y la recopilación de los diferentes datos experimentales obtenidos de varias bibliografías, además de los cálculos teóricos de las estructuras del material puro. Esto servirá como una base de datos con los cuales serán comparados los resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo.

Capítulo 5: en este capítulo se estudia la aparición de ferroelectricidad en la interfaz $\text{SrTaO}_2\text{N}/\text{SrTiO}_3$. Se calcula la polarización iónica de cada subcelda y la polarización total, en función de la terminación de la superficie.

Capítulo 6: se presenta el estudio de la alineación de bandas en la interfaz $\text{SrTaO}_2\text{N}/\text{SrTiO}_3$ y se analiza el comportamiento del gap variando las constantes de red en los dos tipos de superficies propuestos para estas estructuras: polar y no polar.

Capítulo 7: está dedicado al estudio de las soluciones sólidas SrTaO_2N y CaTaO_2N para el análisis de la alineación de bandas en la interfaz $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TaO}_2\text{N}/\text{H}_2\text{O}$.

Capítulo 8: por último, se expondrán las conclusiones finales y se presentan posibles líneas de trabajo futuro.

2. Fundamento Teórico

2.1. Sistemas de Muchos Cuerpos

Para lograr una correcta descripción y determinación de las propiedades físicas y químicas de un sólido es necesario tener en cuenta el comportamiento eléctrico de cada núcleo y los N electrones de todos los átomos que componen el sistema en estudio y sus interacciones. Se considera el problema en un régimen no-relativista y se plantea la Ecuación de Schrödinger correspondiente a los núcleos y N electrone con el Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.1)$$

donde M_i es la masa de los núcleos, m_e la de los electrones, R y r las coordenadas de los núcleos y los electrones respectivamente y Z el número atómico. Los tres últimos términos describen la interacción de Coulomb entre electrones y núcleos, entre electrones y otros electrones, y entre núcleos y otros núcleos. La solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un problema de muchos cuerpos como este resulta inasequible.

2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Los electrones son mucho más livianos que los núcleos, por lo que sus velocidades son mucho mayores. El núcleo experimenta la interacción con los electrones como si éstos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si éstos estuvieran estáticos. Por lo tanto, podemos suponer que los electrones están en equilibrio instantáneo entre ellos y se puede despreciar la contribución de la energía cinética de los núcleos y el primer término de 2.1 desaparece. En función de esto el Hamiltoniano 2.1 pede ser reescrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.2)$$

El hamiltoniano 2.2 corresponde a un movimiento de electrones inmersos en un potencial externo producido por los núcleos, donde el último término denota la interacción entre los núcleos, la cual es considerada una cantidad constante que no influye en la función de onda.

Luego, la ecuación 2.2 puede ser descrita de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

donde, \hat{H} es denominado el hamiltoniano electrónico: el primer término representa el operador energía cinética de los electrones, el segundo término corresponde al operador de interacción electrón-núcleo y el último es el operador de repulsión electrónica. De esta manera, los electrones y los núcleos pueden ser tratados separadamente, y este tipo de desacoplamiento del movimiento electrónico se le conoce como Aproximación de Born-Oppenheimer [12].

En la actualidad se ha demostrado que los cálculos de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT) que se presenta a continuación, constituyen una de las herramientas teóricas más precisas para el cálculo de propiedades electrónicas de sólidos. En esta teoría se trabaja con la densidad electrónica a diferencia del método Hartree Fock donde se emplean funciones de onda electrónicas, que dependen de todas las coordenadas de todos los electrones. Los métodos basados en la densidad utilizan la densidad electrónica 3D como variable básica para evaluar la energía total de un sistema, y con ella obtener propiedades físicas como configuración de equilibrio, módulo de bulk, bandas de energía, etc, para analizar propiedades de defectos en sólidos, catálisis, reacciones orgánicas y biomoleculares y magnetismo.

2.2. Teoría de la Funcional Densidad

El origen de la teoría de la funcional densidad (DFT) tiene sus raíces en los trabajos L. Thomas [13] y E. Fermi [14] en 1927, en el que proponen un método para calcular la estructura electrónica de un problema de muchos cuerpos a través de la densidad electrónica. Sin embargo, ni Thomas ni Fermi tuvieron en cuenta el

intercambio y la correlación entre los electrones. Posteriormente, Dirac, en 1930 [15], añade un funcional de energía de intercambio. A pesar de esta corrección introducida por Dirac, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac seguía siendo imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, debido a la mala representación de la energía cinética como función de la densidad.

En 1964 P. Hohenberg y W. Khon [16], y en 1965 W. Khon y L.J. Sham [17] siguiendo la idea de Thomas y Fermi se enfocaron en formular la DFT como una teoría exacta de los sistemas de muchos cuerpos.

2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El formalismo del funcional de la densidad consiste de dos teoremas:

Teorema I: El valor medio de cualquier observable puede representarse por una única funcional de la densidad electrónica exacta del estado fundamental $\rho(r)$

Para cualquier observable O , su valor de expectación puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental exacto.

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (2.4)$$

Teorema II: La densidad electrónica exacta del estado fundamental minimiza la funcional de la energía total de un estado no degenerado, la cual es una funcional única de la densidad $\rho(r)$. La funcional $E[\rho]$ puede escribirse como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r)\rho(r) \quad (2.5)$$

donde el $F[\rho]$ es la funcional de la densidad universal de Hohenberg-Kohn para cualquier sistema de muchos cuerpos.

2.2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham

Las ecuaciones de Kohn y Sham nos permiten determinar la energía y la densidad electrónica del estado fundamental. En 1965, estos autores propusieron reescribir la DFT propuesta por Hohenberg y Kohn de la siguiente forma [17]:

$$F_{HK} = T_o + V_H + V_{xc} \quad (2.6)$$

donde T_0 es el funcional de la energía cinética de un gas de electrones que no interactúa, es decir, es el funcional de la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes. V_H es la contribución de Hartree, que describe la interacción con un potencial promedio producido por los demás electrones. Este potencial, a pesar de no describir una interacción electrón-electrón, es una buena aproximación para la interacción entre electrones. V_{xc} se lo denomina el potencial de intercambio y correlación, el cual contiene las correcciones de energía total, debido a que considera la interacción culombiana [18] entre partículas indistinguibles.

Si asumimos por un momento que conocemos V_{xc} , podemos escribir explícitamente la energía funcional.

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.7)$$

La ecuación 2.7 puede ser interpretada como la funcional de energía de un sistema de partículas no interactuantes sometidas a dos potenciales externos: el potencial nuclear y otro debido a los efectos de intercambio y correlación.

El correspondiente hamiltoniano llamado el hamiltoniano de Kohn-Sham es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r}') + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde el potencial de correlación de intercambio viene dado por la derivada funcional:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.9)$$

El teorema de Kohn y Sham ahora se puede reformular de la siguiente manera:

La densidad exacta del estado fundamental $\rho(\vec{r})$ de un sistema de N electrones es

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (2.10)$$

donde las funciones de onda para una sola partícula $\phi_i(\vec{r})$ son las N soluciones de la ecuación de Kohn-Sham (KS)

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.11)$$

Las funciones de onda ϕ_i no son funciones del electrón. Éstas describen funciones matemáticas que carecen de un significado físico en especial.

2.2.3. Funcionales de Intercambio y Correlación.

El abordaje de Kohn-Sham es exacto hasta este punto, pero para resolver el problema en el marco de la DFT es necesario contar con una expresión explícita para $E_{xc}[\rho]$. Al no contar con una expresión exacta para este funcional, se utilizan distintas aproximaciones para describirlo.

La primera aproximación a este funcional ha sido ampliamente usada y es denominada la Aproximación de la Densidad Local (LDA, siglas en inglés), la cual tiene la siguiente forma [19]:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.12)$$

donde ϵ_{xc} es la función de intercambio y correlación para un gas de electrones, que es numéricamente conocida por medio de cálculos Monte-Carlo [20]. Algunos funcionales LDA son: VWN[21], PZ81[22], CP[23] y PW92[24]. Entonces, la energía de intercambio y correlación debida a una densidad particular $\rho(r)$ podría encontrarse dividiendo el material en volúmenes infinitesimales con una densidad constante. El siguiente paso para mejorar LDA es considerar que la contribución de intercambio y correlación de cada volumen infinitesimal no solo depende de la densidad local en ese volumen, sino también de la densidad de los volúmenes vecinos.

Otra aproximación utilizada es la aproximación del gradiente generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation) [25], en donde se tiene en cuenta a la densidad local $\rho(r)$ y a su gradiente:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (2.13)$$

A diferencia del E_{xc}^{LDA} que sólo existe una expresión para el ϵ_{xc} , el E_{xc}^{GGA} puede ser implementado de muchas formas debido a que se pueden considerar diferentes versiones de ϵ_{xc} para GGA, entre ellas: PW91[25], BP86[26], B88[26], BLYP[26] LSD [27], revPBE[28, 29], PBE[30], PBEsol[31], donde algunos de ellas son obtenidos por medio de ajustes de datos experimentales. Los métodos LDA tienden a subestimar la estabilidad de los átomos arrojando en promedio valores de energía del estado fundamental,

15 % mayores que los determinados experimentalmente. Respecto a parámetros de red en los sólidos, LDA tiende subestimarlos aproximadamente en un 1 %.

2.3. Solución de la Ecuación de Kohn-Sham

Las ecuaciones de KS se reformulan aquí como:

$$\left(\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right) \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (2.14)$$

donde ϕ_m son los orbitales de Kohn y Sham de una partícula con energía ϵ_m , \hat{V}_H y \hat{V}_{xc} son los potenciales de Hartree y de correlación e intercambio respectivamente, ambos dependientes de ρ .

En el cálculo se requiere de la solución autoconsistente de las ecuaciones 2.10 y 2.14. Es decir, la densidad encontrada debe ser tal que el potencial que se derive de ésta, sea el potencial en una nueva iteración, estas iteraciones continúan hasta que la nueva densidad coincide con la anterior dentro de una tolerancia aceptable.

2.4. Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular (MD) (en inglés Molecular Dynamics) es una técnica de cómputo que permite obtener una trayectoria que describe cómo cambian en el tiempo las posiciones y velocidades de las partículas en un sistema. En general, los sistemas moleculares son complejos y consisten de un gran número de partículas, por lo cual sería imposible encontrar sus propiedades de forma analítica. Para superar esta limitación, la MD utiliza métodos numéricos que permiten simular y analizar el comportamiento de las partículas a nivel molecular.

En MD las partículas interactúan unas con otras mediante potenciales. Estos potenciales se manifiestan como fuerzas que actúan de manera instantánea entre las partículas haciendo que éstas cambien sus posiciones. En el momento en que estas posiciones relativas varían, se produce también un cambio en las fuerzas que actúan sobre cada partícula, haciendo nuevamente que las posiciones varíen nuevamente, lo cual se convierte en un proceso cíclico de interacción y movimiento [32].

Esta técnica trabaja desde una aproximación de la física clásica de un sistema de partículas que interactúan entre sí, por lo cual en MD las partículas se mueven de

acuerdo a las leyes de la mecánica clásica, más precisamente de acuerdo a la segunda Ley del Movimiento de Newton:

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad (2.15)$$

En la ecuación 2.15 se expresa la fuerza \vec{F} , sobre cada partícula i en un sistema constituido por N partículas, siendo m , la masa de cada una de las partículas por la aceleración de cada partícula donde \vec{r} , es la posición para cada una.

3. Metodología de cálculo

3.1. Implementación de la DFT

3.1.1. El Método APW

El método de onda plana aumentada (APW) fue desarrollado por Slater en 1937 [33, 34] quien, usando la llamada aproximación muffin-tin como punto de partida, construyó un conjunto de funciones básicas, llamadas ondas planas aumentadas. Este método considera ondas planas en regiones de potencial de variación lenta, pero se transforman en funciones similares a orbitales atómicos tan pronto como el potencial exige una descripción de funciones de onda de variación más rápida.

El espacio se divide en dos tipos de regiones. La región alrededor de cada núcleo es descrita por una esfera de muffin-tin (MT) que consta de una esfera que no se superpone con las correspondientes a otros núcleos, centrada alrededor de cada sitio atómico, (S_α) de radio, (R_α). El espacio fuera de las esferas se denomina región intersticial (I), ver figura 3.1 [35].

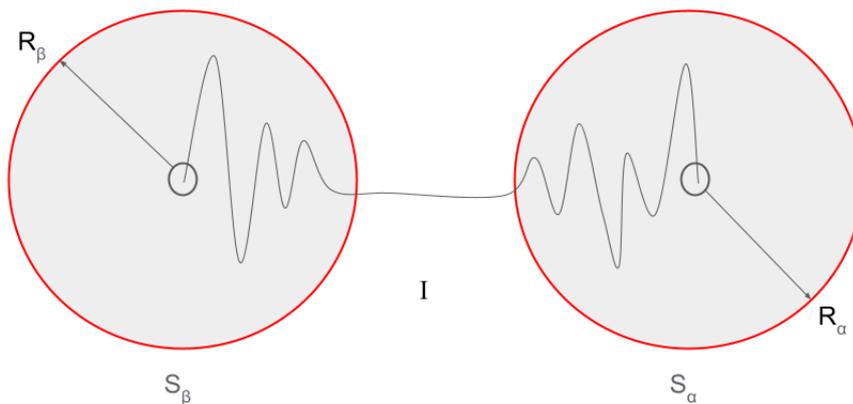


Figura 3.1: División de una celda unitaria en regiones de muffin-tin y la región intersticial, para un caso con dos átomos

Así, en el método APW, las funciones de onda se definen como:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.1)$$

siendo V el volumen de la celda, \vec{k} perteneciente a la primera zona de Brillouin y \vec{K} los vectores de la red recíproca. La posición dentro de las esferas está dada con respecto al centro de cada esfera por $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$. Y_m^l son los armónicos esféricos. $A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ son los coeficientes de expansión y $u_l^\alpha(r', E)$ es una solución de la ecuación radial de Schrödinger en el origen, con energía E , manteniendo los factores \hbar y m_e^2 .

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V_s(r) - E \right] r \cdot u_l^\alpha(r', E) = 0 \quad (3.2)$$

En la ecuación 3.1, los coeficientes de expansión $A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$, así como la energía E son parámetros indeterminados. En el método APW, la función de aumento $u_l^\alpha(r', E)$ corresponde al estado propio exacto del potencial de muffin-tin de energía propia E . Debido a esta dependencia energética de la función $u_l^\alpha(r', E)$, el problema del valor propio será no lineal en energía y debe resolverse iterativamente. Esto es costoso computacionalmente. En lugar de realizar una única diagonalización para resolver la ecuación Kohn-Sham, se necesita evaluar repetidamente (para muchas energías de prueba) el determinante de la ecuación secular para encontrar sus ceros y, por lo tanto, los valores propios de una sola partícula ϵ_i [36].

3.1.2. El método LAPW

Las funciones de onda en el método de Onda Plana Aumentada Linealizada (LAPW) [35, 36, 37] en la región intersticial utilizan la misma base que las funciones de onda del método APW. Esta base se fundamenta en los mismos conceptos presentados en la ecuación 3.1, la cual divide el espacio de manera similar al método APW. Sin embargo, en el caso del LAPW, la esfera de muffin-tin varía y se expresa como:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell,m} \left(A_{\ell,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E_0) + B_{\ell,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_\ell^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.3)$$

El procedimiento del método APW puede optimizarse quitando la dependencia explícita de E , utilizando un desarrollo de Taylor de primer orden para $u_\ell^\alpha(r', E)$, donde

$\dot{u}_\ell^\alpha(r', E_0) = \frac{\partial u_\ell^\alpha(r', E)}{\partial E}$, evaluada en E_0 .

$$u_\ell^\alpha(r', E) = u_\ell^\alpha(r', E_0) + (E - E_0)\dot{u}_\ell^\alpha(r', E_0) + O(E - E_0)^2 \quad (3.4)$$

Si la energía E_0 difiere levemente de la verdadera energía de banda E , una combinación lineal reproducirá la función radial APW de la energía de banda. Además, los dos coeficientes $A_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ y $B_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$, no pueden ser determinados por medio de una expansión de Taylor porque este proceso introduciría una dependencia con la energía, que nos guiaría al mismo problema del APW. Entonces, pueden ser determinados bajo las condiciones de continuidad de las funciones de onda en los límites de la esfera de MT.

Generalizando este criterio para todos los valores de ℓ del átomo donde α , donde E_ℓ^α es normalmente elegido en el centro de la correspondiente banda de carácter ℓ , se obtiene la base [19, 35, 36, 37]:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \left(A_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E_{1, \ell}^\alpha) + B_{\ell, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_\ell^\alpha(r', E_{1, \ell}^\alpha) \right) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.5)$$

si E_ℓ^α es cuidadosamente elegido para cada valor del momento angular, una simple diagonalización producirá un eficiente conjunto de energías de bandas para cada punto k de la red recíproca. Las bases LAPW, en la ecuación 3.5, poseen dos parámetros que deben ser optimizados, el primero es el ℓ_{max} que controla el tamaño de la base LAPW, y el segundo parámetro es la onda plana de corte, K_{max} , la cual está relacionada con la energía cinética de corte y determina el tamaño del conjunto de la base, por lo que sólo las funciones que conformen dicho conjunto con un k que satisfaga la relación $|k - K_{max}|$ serán incluidos [35]. Debido a esto, podemos asegurar que los parámetros ℓ_{max} y K_{max} son determinantes, en la eficiencia y calidad del cálculo.

Sin embargo, estos parámetros no son completamente independientes, pues una vez establecidas las condiciones de contorno, ambos deben de coincidir, dado que para un ℓ_{max} , la función $Y_m^{\ell_{max}}$ pueda tener $2\ell_{max}$ nodos a lo largo de una circunferencia alrededor de la esfera de Muffin-tin, tomando en cuenta, un círculo de longitud $2\pi R_{MT}$, donde R_{MT} son los radios Muffin-tin. Podemos establecer la relación entre los nodos por unidad de longitud $\frac{2\ell_{max}}{2\pi R_{MT}} = \frac{\ell_{max}}{\pi R_{MT}}$ [35]. Adicionalmente, las ondas planas en el período más corto tienen K_{max} nodos por unidad de longitud. En consecuencia, obtenemos la condición que aparece en la siguiente ecuación:

$$R_{MT} \times K_{max} = \ell_{max} \quad (3.6)$$

Podríamos indicar que la ecuación 3.6 reduce la optimización a un solo parámetro, pues si se conociera el valor de K_{max} , sería posible encontrar el valor de ℓ_{max} .

3.1.3. Esquema de la Funcional Tran-Blaha

La teoría de la funcional de densidad es ampliamente empleada en la investigación de propiedades estructurales y electrónicas de semiconductores. No obstante, presenta limitaciones en la descripción precisa de algunas propiedades electrónicas. En particular, las aproximaciones LDA y GGA tienden a subestimar las brechas de energía de banda, es decir, las magnitudes de estas brechas suelen ser demasiado pequeñas en comparación con los resultados experimentales.

Inicialmente Becke y Johnson (BJ) propusieron un potencial de intercambio [38], que fue diseñado para reproducir la forma del potencial efectivo optimizado (OEP) de intercambio exacto de los átomos. Este potencial se muestra a continuación:

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}, \quad (3.7)$$

donde $\rho_{\sigma}(r)$ es la densidad electrónica y $t_{\sigma}(r)$, es la densidad de la energía cinética y $v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ es el potencial de intercambio Becke-Roussel (BR).

Este potencial de intercambio BJ se ha implementado [39] de manera autoconsistente en el código WIEN2k [40, 41] que se basa en el método de orbitales locales y onda plana aumentada de potencial completo (linealizado) para resolver las ecuaciones KS para sistemas periódicos. Se demostró que el potencial de BJ sólo presenta una leve mejora sobre LDA y PBE para la descripción de las brechas de banda.

Por ello, se propuso una mejora adicional mediante una versión modificada del potencial de intercambio BJ (llamado TB-mBJ) [42] que calcula gaps con una precisión muy comparable a resultados experimentales. La modificación consiste en introducir un parámetro “c” para cambiar los pesos relativos de los dos términos en el potencial BJ:

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}, \quad (3.8)$$

El valor actual de c , en el TB-mBJ es calculado como:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{celda}} \int_{celda} \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

donde V_{celda} , es el volumen de la celda unidad y α y β son dos parámetros libres. La minimización del error absoluto promedio de los sólidos, para el ancho de banda prohibida de los sólidos investigados por Tran et al. [42] dieron como resultado los valores $\alpha = -0,012$ y $\beta = 1,023 \text{ bohr}^{1/2}$.

3.2. Dinámica Molecular para el análisis del agua

3.2.1. Modelo TIP4P del agua en MD

El modelo TIP4P [43] es un potencial de interacción plano rígido de cuatro sitios para el agua, que tiene una geometría similar al modelo de Bernal y Fowler, que se propuso en 1933 [44].

Este es un modelo rígido y no polarizable diseñado para replicar la densidad y el calor de vaporización en condiciones ambientales. Está compuesto por un átomo de oxígeno con potencial de Lennard-Jones y tres sitios cargados: dos en los átomos de hidrógeno y uno en un sitio ficticio denominado M. La distancia entre el oxígeno y el sitio ficticio M es de $r_{OM} = 0,15 \text{ \AA}$ y el $\angle HOH = 104,52^\circ$.

La carga del átomo de oxígeno en este modelo es nula, mientras que cada átomo de hidrógeno tiene una carga de $q_H = 0,52 e$, y el sitio M tiene una carga de $q_M = -2q_H = -1,04 e$. La geometría se ilustra en la figura 3.2. Los parámetros $\sigma = 3,154 \text{ \AA}$ y $\epsilon/k(K) = 78,0 K$.

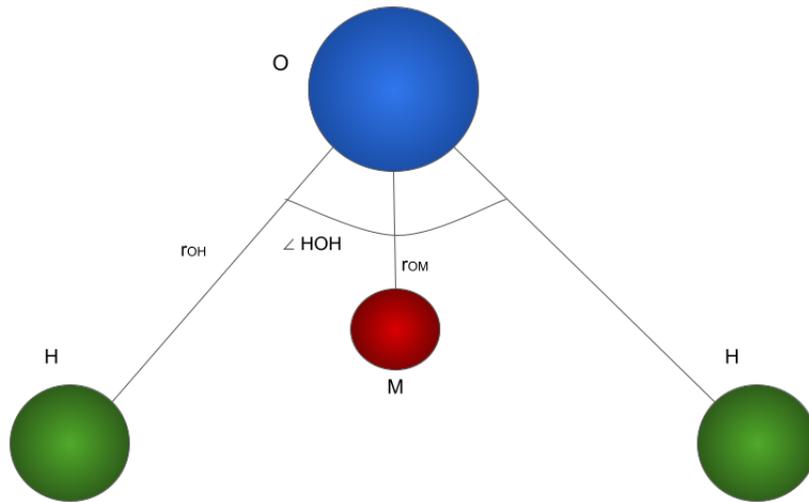


Figura 3.2: Diagrama de la molécula del agua de cuatro sitios

3.2.2. Ensamble canónico (NVT)

En el ensamble canónico (NVT), el volumen del sistema se mantiene constante (V) y no hay intercambio de masa (N). La temperatura (T) se controla alrededor de un valor medio deseado. En la colectividad NVT, se utiliza un termostato para intercambiar energía con el sistema y mantener la temperatura promedio constante. Los termostatos permiten mantener la temperatura y presión constantes respectivamente mediante distintos métodos. Por ejemplo el método de Berendsen [45] o el de Nose-Hoover [46]. Estos termostatos añaden o eliminan energía al/del sistema para mantener la temperatura deseada.

3.2.3. Termostato de Berendsen

En el termostato de Berendsen, la forma de mantener la temperatura del sistema es acoplarlo a un baño térmico externo que esté a la temperatura deseada, dicho baño aplica o remueve calor (energía) al/del sistema cuando sea necesario. Las velocidades se escalan a cada paso, de forma que el cambio de temperatura en el tiempo es proporcional a la diferencia de la temperatura del baño T_{bath} y la temperatura del sistema T .

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_{bath} - T(t)}{\tau_T} \quad (3.10)$$

donde τ_T es el parámetro de acoplamiento que determina qué tan estrechamente están acoplados el baño y el sistema.

Este método da una caída exponencial del sistema hacia la temperatura deseada. El cambio de temperatura entre pasos de tiempo sucesivos es:

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau_T} (T_{bath} - T(t)) \quad (3.11)$$

Por lo tanto, el factor de escala para las velocidades es:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{bath}}{T(t)} - 1 \right) \quad (3.12)$$

En la práctica, τ_T se utiliza como parámetro empírico para ajustar la fuerza del acoplamiento. Es valioso, pero tiene que ser elegido con cuidado. En el límite $\tau_T \rightarrow \infty$ el termostato Berendsen está inactivo y la corrida está muestreando un conjunto microcanónico. Las fluctuaciones de temperatura crecerán hasta alcanzar el valor apropiado de un conjunto microcanónico. Sin embargo, nunca alcanzarán el valor apropiado para un conjunto canónico. Los valores de $\tau_T \approx 0,1$ ps se usan típicamente en simulaciones DM de sistemas de fase condensada.

3.3. Herramientas Computacionales

En esta tesis, se llevaron a cabo cálculos de propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de los materiales estudiados utilizando tres paquetes de simulación: Quantum ESPRESSO [47], WIEN2k[40, 41] y DLPOLY[48]. Estos paquetes de simulación proporcionan herramientas y algoritmos que permiten realizar cálculos precisos y detallados de las propiedades de los materiales. Cada uno de ellos tiene sus características y enfoques particulares, lo que permite obtener una comprensión más completa de los sistemas estudiados.

Las implementaciones Quantum ESPRESSO y WIEN2k se basan en la DFT para realizar los cálculos. El Quantum ESPRESSO utiliza los métodos de ondas planas y pseudopotenciales [49], mientras que WIEN2k utiliza los potenciales de todos los electrones, incluidos los más profundamente ligados a los núcleos, con el método linealizado de ondas planas aumentadas (LAPW). Por otro lado, DLPOLY utiliza las leyes de Newton para llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular clásica en líquidos, y es un tipo de simulación molecular computacional que permite analizar el compor-

tamiento o evolución de un sistema (físico, químico o biológico) a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman mediante las ecuaciones del movimiento de Newton.

3.3.1. Quantum ESPRESSO

El programa Quantum ESPRESSO (QE) [47] es una herramienta de código abierto diseñada para investigaciones en estructura electrónica, simulación y optimización. Se trata de un paquete modular que utiliza subprogramas para abordar diferentes aspectos y caracterizar completamente un sistema. Por ejemplo, uno de sus subprogramas, *pw.x*, permite calcular la energía total del sistema utilizando la teoría del funcional de la densidad. Este programa utiliza los que se han denominado "pseudopotenciales". Consiste en, teniendo en cuenta que los electrones más internos de los átomos están tan fuertemente ligados a los núcleos que prácticamente no juegan ningún rol en los enlaces químicos, más que aquel de producir un efecto uniforme radial de apantallamiento de la carga nuclear, reemplazar el potencial de los electrones internos de las capas completas por un potencial esférico equivalente, o pseudopotencial. En virtud de este modelo, se reduce drásticamente el número de electrones del Hamiltoniano efectivo, con la consecuente ventaja en los recursos computacionales necesarios. El programa resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham mediante un proceso iterativo de autoconsistencia, en el cual se determinan los potenciales de Hartree a partir de una densidad de carga inicial. Luego, se calcula el Hamiltoniano electrónico, se determina la función de onda y, finalmente, se obtiene la densidad propia del sistema.

Con el subprograma *pw.x* también se puede optimizar la geometría, proporcionándole las posiciones arbitrarias para los átomos en la entrada y el programa intenta evolucionar las posiciones siguiendo la dirección que minimiza las fuerzas interatómicas, hasta llegar a un punto en el que todas las fuerzas que actúan sobre cada átomo son cercanas a cero. Es importante tener en cuenta que la configuración iónica bajo la condición de fuerza cero es probablemente un mínimo local de la energía total del sistema, pero hasta el momento no existe un método que garantice obtener un mínimo global para un conjunto arbitrario de átomos. Por lo tanto, se requieren cantidades físicas adicionales. También es posible calcular las energías electrónicas interpoladas para un conjunto arbitrario de puntos k dentro de la zona de Brillouin del sistema, lo que permite construir el diagrama de bandas.

El subprograma *dos.x* toma la optimización previa del conjunto de ondas planas y la utiliza para calcular la densidad de estados total. Por su parte, *projwfc.x* calcula las proyecciones de las funciones de onda sobre los orbitales atómicos y *pp.x* calcula la

densidad de carga.

3.3.2. WIEN2k

El código consta de subprogramas que están escritos en lenguaje Fortran 90 y se ejecutan en sistema operativo GNU/LINUX. Se divide en tres tipos de programas: inicialización, ciclo auto-consistente y de cálculo de propiedades. Los archivos para el ciclo auto-consistente son generados en la parte de del ciclo inicialización. Luego, los programas auto-consistentes generan archivos necesarios para el cálculo de las propiedades electrónicas y estructurales de los materiales en estudio.

La inicialización consiste en una serie de pequeños programas auxiliares que generan las entradas al programa principal, para una configuración determinada de los átomos. Aquí se definen las distintas posiciones cristalinas, los respectivos números atómicos de los átomos en la celda unidad, el grupo de simetría espacial del cristal y puntual correspondiente a cada sitio en la celda, el tamaño que se le asigna a cada átomo. Seguido a este paso, se construye la densidad electrónica inicial para el cálculo autoconsistente, superponiendo las densidades de los átomos aislados. También se determina cómo tratar a los diferentes orbitales y se genera una grilla de puntos k para la primera zona de Brillouin teniendo en cuenta las simetrías.

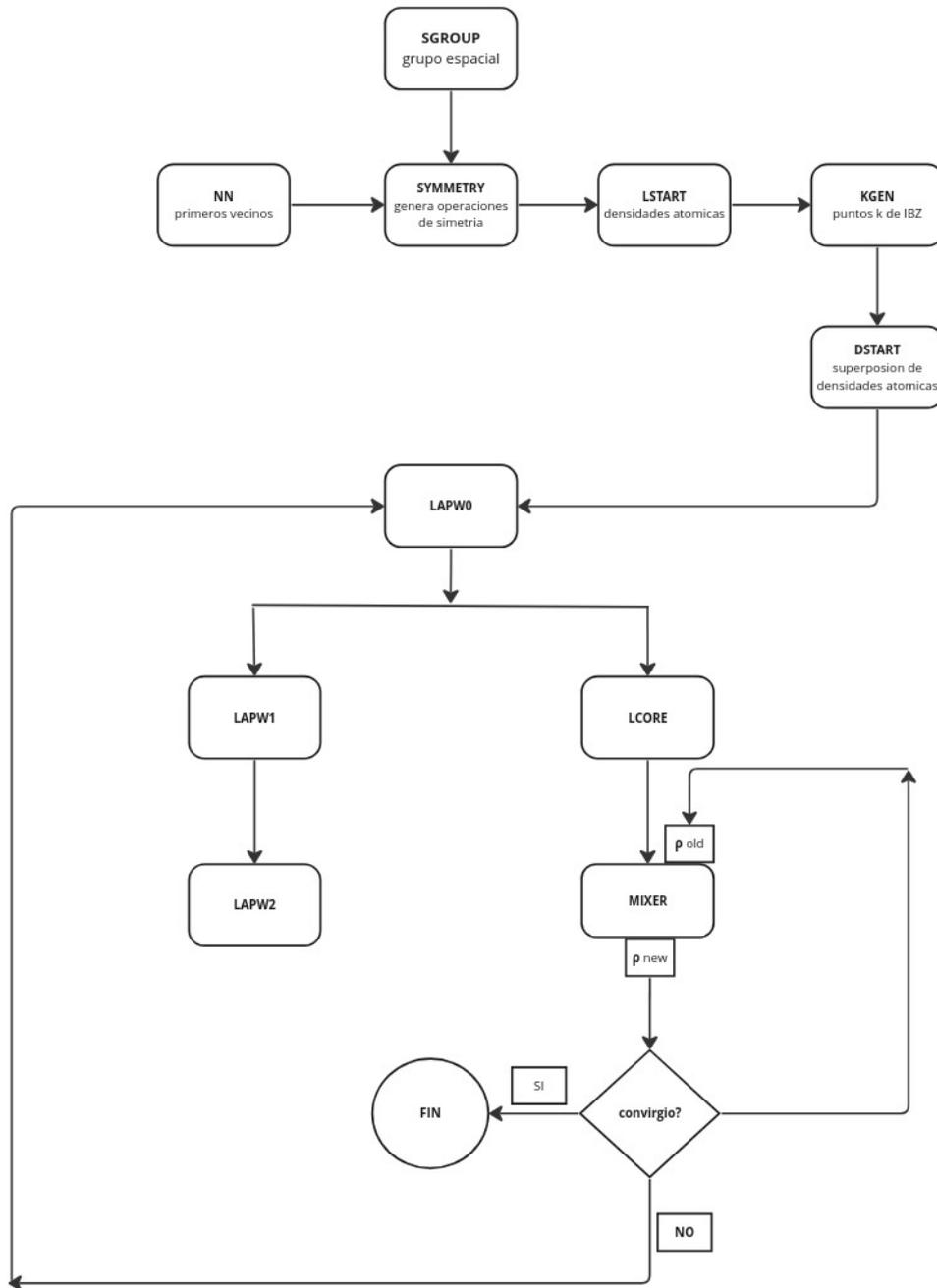
Una vez elegido un criterio de convergencia, se inicia el ciclo autoconsistente que consiste en los siguientes pasos:

1. LAPW0: genera el potencial a partir de la densidad electrónica.
2. LAPW1: calcula los autovalores y autovectores.
3. LAPW2: obtiene las densidades de carga a partir de los autovectores calculados en LAPW1.
4. LCORE: calcula los estados ligados a los núcleos, en los que la carga está totalmente confinada dentro de la esfera atómica correspondiente y sus respectivas densidades.
5. MIXER: mezcla las densidades de entrada y salida siguiendo el criterio elegido.

En la figura 3.3 se observa un diagrama de flujo que sintetiza un ciclo autoconsistente realizado con el código WIEN2k implementando el método FP-LAPW.

El código dispone de cuatro tipos de potencial de intercambio y correlación de los cuales hemos empleado GGA para los estudios realizados.

1. LSDA
2. GGA1 (Perdew et al. 92) [27]
3. GGA2 (Perdew et al. 96) [25]
4. meta-GGA



miro

Figura 3.3: Diagrama de flujo del código WIEN2k. Las líneas punteadas indican que ese paso es opcional

Las propiedades que se calculan con este paquete computacional son la densidad de estados y la estructura de bandas de energía, para lo cual se utilizan los siguientes programas: TETRA Y SPAGHETTI. Para estos dos cálculos se necesita definir la grilla de puntos K en el espacio recíproco.

1. TETRA: Este programa calcula la densidad de estados (DOS) parcial y total por medio del método del tetraedro, para lo cual utiliza las cargas parciales generados por LAPW2.

2. SPAGHETTI: Calcula y genera las gráficas de la estructuras de bandas de energía, a lo largo de caminos entre puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin, los cuales se definen previamente. En este proceso es conveniente introducir el valor encontrado de la energía de Fermi para graficar las bandas con la misma referencia con que lo hace el programa anterior con la DOS.

3.3.3. DLPOLY

DLPOLY es un programa que realiza simulaciones de dinámica molecular y minimización de energías. Estas son dos de las muchas técnicas pertenecientes al ámbito de la química computacional y modelización molecular y requiere al menos de tres archivos de entrada para que se pueda realizar la simulación, los cuales se describen brevemente a continuación:

1. CONFIG: contiene los datos necesarios de la configuración inicial del sistema, como son posiciones, velocidades y fuerzas, así como datos de las condiciones de frontera a aplicar.

2. CONTROL: contiene la información necesaria para poder controlar la simulación, como es temperatura, presión, ensamble utilizado, pasos de simulación, tamaño del paso de simulación, entre otras.

3. FIELD: contiene información acerca de los potenciales empleados para el modelamiento del sistemas, como son ángulos de enlace, parámetros para las interacciones entre partículas, por mencionar algunas.

Se realiza un ciclo que se repetirá hasta haber alcanzado la evolución del sistema durante el tiempo de simulación indicado anteriormente. El ciclo consta de dos etapas: primero se calculan las fuerzas sobre cada partícula, que provienen de pares de partículas no enlazadas y partículas enlazadas; después se integran numéricamente las ecuaciones de Newton para actualizar la configuración del sistema, esto es, nuevas

posiciones y velocidades de las partículas. De forma adicional se van guardando datos sobre posiciones, velocidades, presiones, fuerzas, temperaturas, etc. de cada paso de dinámica para después ser procesados. Una vez terminado el ciclo se calculan los diferentes promedios requeridos. Este programa genera hasta ocho archivos de salida:

1. HISTORY: coordenadas atómicas, velocidades y fuerzas.
2. DEFECTS: coordenadas atómicas de partículas y sitios vacíos.
3. OUTPUT: resumen de la simulación.
4. REVCON: configuración final.
5. REVIVE: la estadística final.
6. RDFDAT: funciones de distribución radial.
7. ZDNDAT: densidad z .
8. STATIS: estadística de la simulación.

4. Sistemas de Estudio

4.1. Perovskita SrTiO₃

El SrTiO₃ a temperatura ambiente presenta una estructura de perovskita cúbica simple $Pm\bar{3}m$ con cinco átomos por celda unitaria, como se muestra en la figura 4.1a. Los cationes Sr²⁺ se ubican en las esquinas del cubo y los aniones O²⁻ en el centro de sus caras, rodeando al catión Ti⁴⁺ en el centro del cubo formando un octaedro TiO₆. Los cationes Sr²⁺ y Ti⁴⁺ presentan simetría cúbica.

Al descender la temperatura, alrededor de los 105 K experimenta una transición de fase estructural a una simetría tetragonal: $Pm\bar{3}m \rightarrow I4mcm$. Esta fase es antiferroeléctrica y presenta una red tetragonal centrada en el cuerpo con una inclinación de los octaedros de TiO₆ (ver figura 4.1 b)), a lo largo de uno de los ejes cristalinos, donde los octaedros adyacentes se inclinan en direcciones opuestas. Esta transformación corresponde a una transición de fase de segundo orden. Dichos cambios estructurales se caracterizan por los parámetros, $c/a = 1,00056$ y $\angle = 2,1^\circ$ [50]; donde c/a es una medida de la distorsión tetragonal y \angle es el ángulo de rotación de los octaedros de TiO₆ alrededor de un eje cristalino.

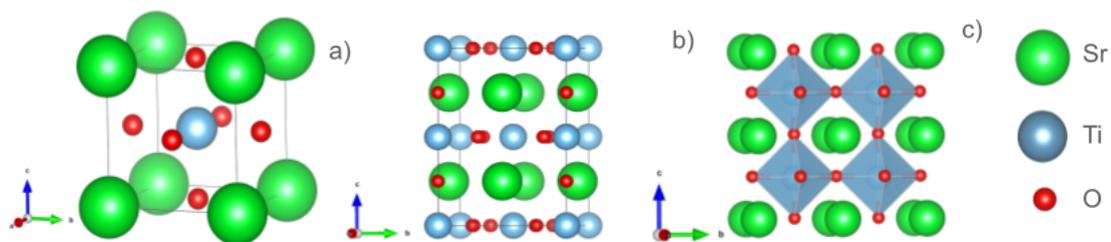


Figura 4.1: Estructura en fase masiva del SrTiO₃: a) $Pm\bar{3}m$, b) $I4mcm$ y c) $P4mm$

Si se sigue bajando la temperatura, la variación de las frecuencias de algunos estados fonónicos predicen la existencia de otra transición de fase, alrededor de los 30 K, que en principio sería ferroeléctrica. Esto ha sido observado tanto por estudios teóricos como experimentales. Sin embargo, la fase de baja temperatura nunca ha sido detectada en el compuesto masivo. Se asume que, la distorsión ferroeléctrica es tan pequeña en cuanto a desplazamientos atómicos, que tienen rangos que caen dentro del

principio de incertidumbre de Heisenberg, con lo cual, el material no se ordena, y se frustra la transición de fase. Por este motivo se lo llama paraeléctrico cuántico [51].

A efectos de la validación del método de modelado que se pretende utilizar para el estudio de las heteroestructuras objeto del capítulo siguiente, se realizaron los cálculos que se describen a continuación en la estructura del SrTiO₃ (STO) en estado masivo, cuyas propiedades estructurales son conocidas. Para ello se analizaron, mediante cálculos DFT usando el código QE con la aproximación GGA, diferentes estructuras posibles que modelan el STO, realizando la optimización de constantes de red y posiciones atómicas. Como el compuesto bajo estudio va a ser deformado en sus constantes de red y posiciones atómicas en virtud de ser sometido a esfuerzos de compresión/-tensión, la estructura resultante puede ser alguna entre muchas posibles. Dado que el compuesto con el que se va a formar una heteroestructura tiene simetría tetragonal, se espera que el STO también adopte una estructura con esta simetría. Dentro de las estructuras tetragonales posibles, las más simples son la $P4mm$ (no centrosimétrico) y la $I4mcm$ (centrosimétrica). La primera puede dar lugar a una polarización eléctrica neta, mientras que la segunda no, por poseer simetría de inversión. Así, en este trabajo, se construyeron una estructura en fase cúbica $Pm3m$ (STOc) y dos estructuras en fase tetragonal: la centro-simétrica $I4mcm$ (STOtc) y la no centro-simétrica $P4mm$ (STOtn) (ver figura 4.1). Para la STOc, la constante de red después de la optimización dio como resultado un volumen de celda unidad 2,6% más alto que el valor experimental. Este hecho se encuentra dentro de la sobrestimación normal de los cálculos de volumen cuando se utiliza la aproximación GGA. En la optimización de la STOtc, los valores finales de a y c fueron casi los mismos, lo que resultó en una celda cuasi-cúbica, en muy buen acuerdo con el valor experimental de a . Esto, en primer lugar valida el método de cálculo en su conjunto, y además, los cálculos predicen que la estructura de equilibrio es la cúbica, lo cual coincide con la estructura experimental. En cambio, para la STOtn, se obtuvo como resultado una distorsión tetragonal con $c/a = 1,015$, con los consecuentes desplazamientos de cationes y aniones en direcciones opuestas, lo que da lugar a una polarización eléctrica neta. Haciendo un análisis energético, la diferencia de energía total entre las tres estructuras es de alrededor de 7×10^{-4} eV, lo cual no es significativo, ya que esta diferencia de energías se encuentra dentro del error del método de cálculo y, como ya fue mencionado, las fluctuaciones cuánticas desempeñan un papel importante en el STO, evitando que este compuesto experimente una transición de fase a una estructura ferroeléctrica. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1. Para la búsqueda de comportamiento ferroeléctrico en las dos capas de la heteroestructura, se utilizará la $P4mm$, como se describe más adelante.

Sistema	Método	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Ref.
STOc $Pm3m$	Experimental	3,9052(1)		59,547	[52]
		3,939		61,12	
STOtn $P4mm$	QE	3,9285	3,98654	61,52	
STOtc $I4mcm$		3,939	3,9384	61,10	

Tabla 4.1: Constantes de red experimentales y teóricas y volumen del STO.

4.2. Perovskitas tipo oxinitruro ABO_2N

Los semiconductores de tipo $ABO_{3-x}N_x$, presentan propiedades físicas y químicas interesantes especialmente en su estructura de bandas [53]. La menor electronegatividad del nitrógeno del ABO_2N con respecto al oxígeno de la ABO_3 disminuye el ancho de las bandas prohibidas, resultando que el gap se encuentra en el rango de energías de la luz visible, abriendo el camino a una gran cantidad de aplicaciones optoelectrónicas [8].

A diferencia de las perovskitas ABO_3 , en los oxinitruros la estructura electrónica está dominada por la composición química, es decir, la proporción O/N. La electronegatividad más baja del nitrógeno en comparación con la del oxígeno sitúa los orbitales $2p$ del N energéticamente por encima de los orbitales $2p$ del O, reduciendo el tamaño del gap. De esta forma, la introducción de nitrógeno puede aumentar la actividad fotocatalítica de estos materiales donde generalmente la VB está compuesta principalmente por los orbitales atómicos del anión y la parte inferior de la CB está compuesta principalmente por los orbitales d del metal de transición [54].

Las estructuras ABO_2N presentan dos posibles ordenamientos aniónicos como se muestra en la figura 4.2; se observa que cada átomo B está rodeado por dos átomos de N y cuatro átomos de O en dos posibles ordenamientos locales: trans (con enlaces N-B-N de 180°) y cis (con enlaces N-B-N de 90°), siendo en muchos casos este último el estable desde el punto de vista energético.

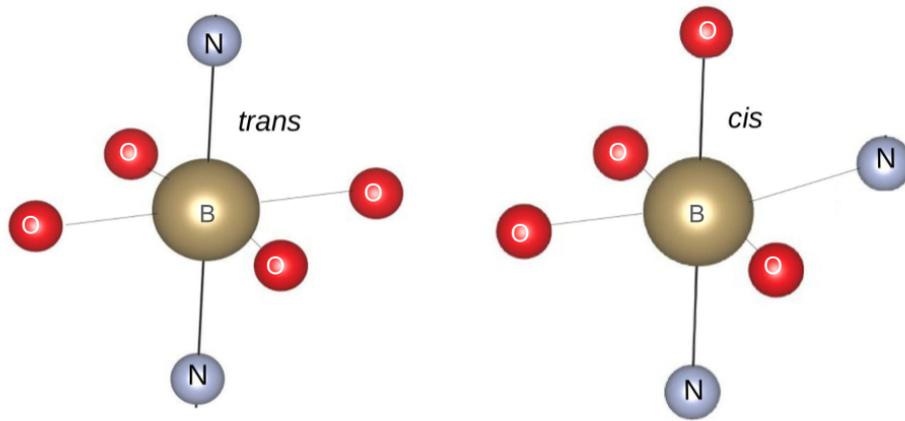


Figura 4.2: Disposición de aniones en oxinitruros de perovskita.

4.2.1. Oxinitruro SrTaO_2N

El oxinitruro SrTaO_2N (STN) (ver figura 4.3), presenta a temperatura ambiente una estructura tetragonal con el grupo espacial $I4mcm$ [8, 55]. Las posiciones atómicas de Wyckoff son: Ta 4c (0,5, 0,5, 0), Sr 4b (0, 0,5, 0,25), N 4a (0, 0, 0,25) y O 8h (0,7721(4), 0,2648, 0). Los únicos grados de libertad en la estructura son a , c y x .

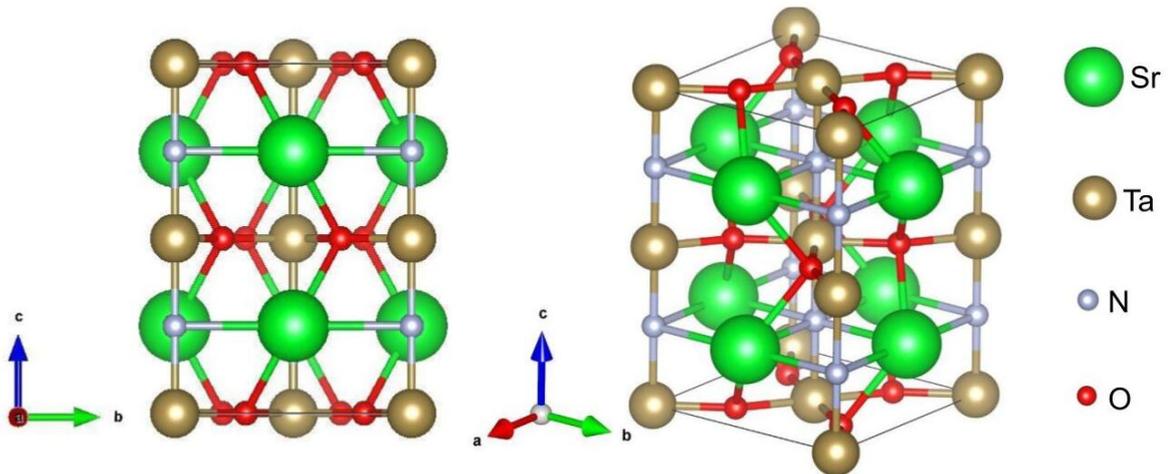


Figura 4.3: Estructura $I4mcm$ del SrTaO_2N en estado masivo.

En la tabla 4.2, se presentan los parámetros a , c y x de la estructura masiva del STN extraídos de referencias experimentales. Para este trabajo, se construyó la estructura correspondiente, y se procedió al cálculo de las propiedades estructurales por medio de la relajación atómica y estructural usando tanto el códigos QE como

el WIEN2k. Los resultados se presentan en la tabla 4.2, y se observa un muy buen acuerdo con el experimento. En particular, los resultados obtenidos con QE en todos los casos se acercan más a los valores experimentales.

Sistema	Método	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	O x	Ta - N (Å)	Ta - O (Å)	Sr - O (Å)	Sr - N (Å)	Ref.
STN $I4mcm$	Experimental	5,7049(3)	8,0499(3)	261,99(4)	0,7721(4)	2,012(1)	2,025(1)	2,726(1)	2,852(1)	[55]
		5,70251(6)	8,05420(16)	261,912(3)		2,01355(4)	2,019(5)			[8]
		5,69411(7)	8,0658(2)	261,516(7)		2,01645(4)	2,01841(6)	2,7486(5)	2,84705(4)	[56]
	WIEN2k	5,586	8,2152	256,34	0,801	2,054	2,016	2,584	2,793	
	QE	5,643	8,218	261,66	0,796	2,055	2,028	2,621	2,821	

Tabla 4.2: Constantes de red experimentales y teóricas, volumen y distancias interatómicas del STN

La estructura tiene un borde de absorción de 570 nm en el rango visible[57]. El gap experimental reportado es de 2,1 eV [8, 58] y 2,2 eV [57, 59]. Este fue analizado con la técnica UV-vis diffuse reflectance spectra.

4.2.2. Oxinitruro CaTaO_2N

El oxinitruro CaTaO_2N (CTN) (ver figura 4.4), tiene a temperatura ambiente una estructura ortorrómbica $Pnma$. Las posiciones atómicas con la convención de Wyckoff son: Ta 4b (0.5, 0, 0), Ca 4c (0.0307(7), 0,25, -0.003(1)), N 4c (0.4824(8), 0,25, 0.0764(9)) y O 8d (0.2937(5), 0.0409(5), 0.7079(6)) [55]. con un borde de absorción en 510 nm en el rango visible [60]. El gap experimental reportado es de 2,4 eV [57, 59] y 2,6 eV [59], medido con UV/Vis diffuse reflectance spectral.

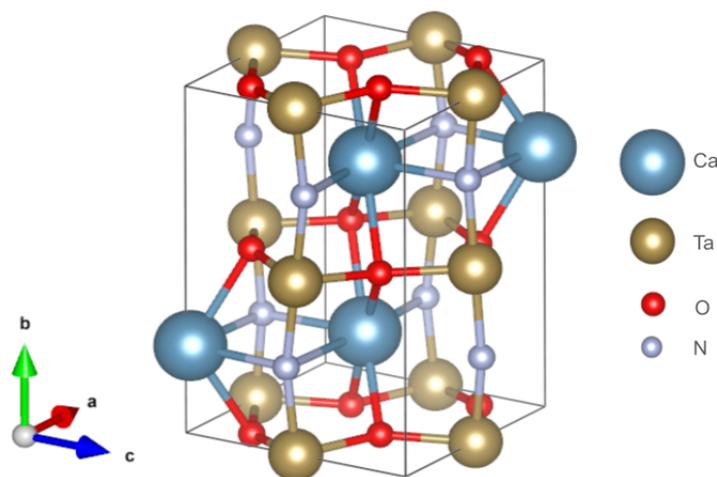


Figura 4.4: Estructura CaTaO_2N $Pnma$ en estado masivo

Se realizó la optimización de las constantes de celdas y posiciones atómicas usando el código WIEN2k. Los resultados se muestran en la tabla 4.3 además de los valores experimentales.

Sistema	Método	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	O x	Ta - O (Å)	Ta - O (Å)	Ta - N (Å)	Ref.
CTN $Pnma$	Experimental	5,6239(3)	7,8954(4)	5,5473(3)	246,32(3)	0,2937	2,025	2,044	2,017	[55]
		5,61895(4)	7,89309(5)	5,54878(3)	246,094(3)		2,033(8)	2,026(2)	2,020(8)	[8]
	WIEN2k	5,502	8,123	5,511	246,260		2,020	2,021	2,0413	

Tabla 4.3: Constantes de red experimentales y teóricas, volumen y distancias interatómicas del STN

4.2.3. Soluciones sólidas $Sr_{1-x}Ca_xTaO_2N$

En este trabajo fueron analizadas las soluciones sólidas compuestas por los oxinitruros $SrTaO_2N$ y $CaTaO_2N$, es decir, $Sr_{1-x}Ca_xTaO_2N$ con $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ y 1 . En la referencia [61] se reportaron los valores experimentales de $Sr_{1-x}Ca_xTaO_2N$ con $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ y 1 . A fin de comparar las composiciones analizadas en esta tesis con las estructuras experimentales reportadas en [61] se realizó una interpolación de los datos experimentales. En los cálculos se realizó la optimización de cada una de las estructuras construidas usando QE. En la tabla 4.4, se pueden observar los resultados obtenidos y los valores interpolados mencionados.

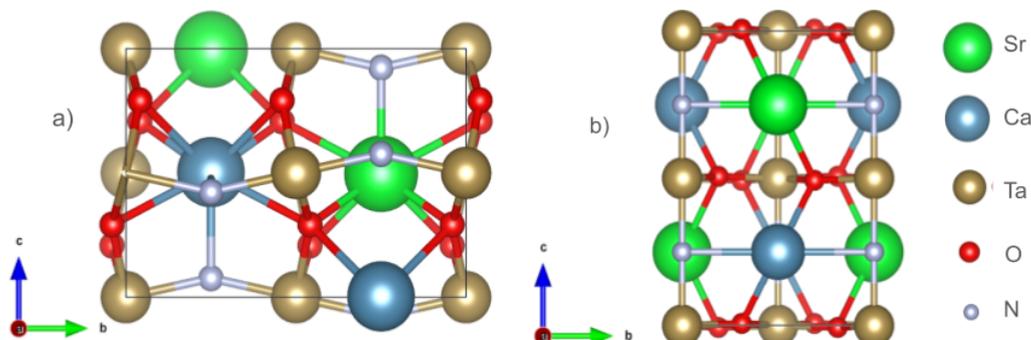


Figura 4.5: Estructuras de los compuestos en estado masivo: a) $Sr_{0,5}Ca_{0,5}TaO_2N$ ($Pnma$) b) $Sr_{0,5}Ca_{0,5}TaO_2N$ ($I4mcm$)

Como la estructura de $Sr_{0,5}Ca_{0,5}TaO_2N$ es ortorrómbica ($Pnma$) (ver figura 4.5(a)) y la STN es tetragonal ($I4mcm$) (ver figura 4.5(b)), al construir las SCs de la soluciones sólidas se respetaron las estructuras reportadas en [61] para cada composición. Sin embargo, para el caso de $Sr_{0,5}Ca_{0,5}TaO_2N$, su estructura no está reportada, y se encuentra muy cerca de una transición de fase morfotrópica. A raíz de ello, se realizaron dos SCs,

una para cada una de las dos posibles. El análisis energético dió como resultado que la estructura tetragonal tiene una energía total 0,118 eV menor que la ortorrómbica, de esta forma prediciendo que si la estructura fuera perfectamente ordenada, la primera sería la estable. Aún así, en los cálculos subsiguientes de alineación de bandas (ver capítulo 7) se analizaron ambas estructuras, teniendo en cuenta que el desorden en muestras reales puede llegar a estabilizar fases con diferencias pequeñas de energías. Las dos posibles estructuras se presentan en la figura 4.5.

Composición	Fase	Método	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Ta - O (Å)	Ta - O (Å)	Ta - N (Å)	Ref.
$x = 1$	$Pnma$	interpolación datos experimentales	5,6239(3)	7,8954(4)	5,5473(3)	246,32(3)	2,017	2,044	2,025	[55]
$x = 0,75$			5,6070(3)	7,9385(5)	5,6366(3)	250,892(3)	2,003(1)			
$x = 0,50$	$I4mcm$		5,6451(2)	7,9894(4)	5,6585(3)	255,205(2)	2,012(2)			[61]
$x = 0,25$			5,6756(2)	8,0422(2)	5,6756(2)	259,060(2)	2,019(2)			
$x = 0$			5,7049(3)	5,7049(3)	8,0499(5)	261,99(4)	2,025	2,025	2,012	[55]
$x = 1$	$Pnma$	QE	5,502	8,123	5,511	246,260	2,020	2,021	2,0413	
$x = 0,75$			5,562	8,112	5,562	250,880	1,977	2,047	2,0406	
$x = 0,50$	5,590		8,153	5,598	255,090	1,943	2,088	2,042		
$x = 0,50$	$I4mcm$		5,588	8,155	5,599	255,147	2,023	2,023	2,842	
$x = 0,25$			5,603	5,603	8,216	257,890	2,024	2,028	2,050	
$x = 0$			5,644	5,644	8,222	261,900	2,029	2,029	2,055	

Tabla 4.4: Constantes de red, volumen y distancias interatómicas experimentales interpoladas y calculadas, de la solución sólida $Sr_{1-x}Ca_xTaO_2N$

5. Ferroelectricidad en la interfaz

$\text{SrTaO}_2\text{N}/\text{SrTiO}_3$

5.1. Introducción

El efecto ferroeléctrico fue descubierto en 1920 por Joseph Valasek, quien realizó experimentos con la sal de Rochelle y obtuvo curvas de histéresis análogas a las curvas B-H del ferromagnetismo [62] y también estudió en detalle la histéresis eléctrica y la respuesta piezoeléctrica del cristal. Durante aproximadamente 15 años después de este descubrimiento, la ferroelectricidad se consideró una propiedad muy específica de la sal de Rochelle.

En 1935 Busch y Scherrer encontraron ferroelectricidad en el Fosfato de Dihidrógeno de Potasio, KH_2PO_4 (KDP) y el cristal isomorfo arsenato [63].

En la década de 1940, comenzaron a aparecer publicaciones en las que se reportaban trabajos sobre el BaTiO_3 , encontrando una alta constante dieléctrica, en varios países incluyendo Estados Unidos, Reino Unido, la Unión Soviética y Japón. En ese momento, la mica se usaba en la mayoría de los condensadores como material dieléctrico [64]. Posteriormente, entre 1945 y 1946, el trabajo de Wul y Goldman [65] en la URSS y el grupo de von Hippel [66] en el Instituto de Tecnología de Massachusetts se estableció que la fuente de la alta constante dieléctrica de este material emanaba de sus propiedades ferroeléctricas. Este descubrimiento fue de gran importancia, ya que mostraba por primera vez la existencia de ferroelectricidad en materiales de óxidos simples y que ésta puede estar presente en ausencia de enlaces de hidrógeno.

El BaTiO_3 es un material cerámico ferroeléctrico, piroeléctrico y piezoeléctrico ampliamente usado en la fabricación de dispositivos piezoeléctricos, elementos electro-ópticos, capacitores cerámicos y resistores PTC. Este material tiene cuatro fases: cúbica, tetragonal, ortorrómbica y romboédrica, tres de ellas ferroeléctricas. Las distorsiones que rompen la simetría cúbica hacia las otras fases son muy pequeñas. En la figura 5.1 se muestran las diferentes simetrías, en las que se ha exagerado las distorsiones para facilitar su interpretación visual.

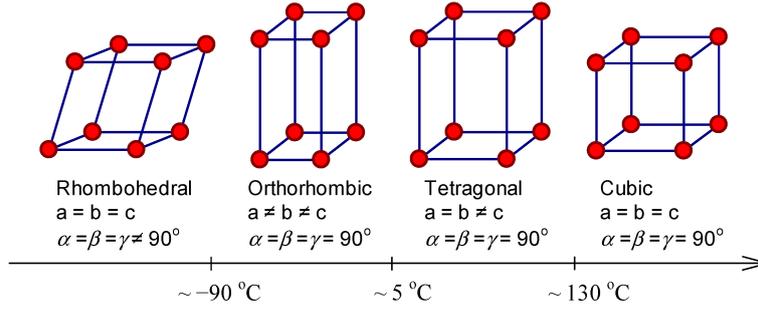


Figura 5.1: Transición de fases BaTiO_3 .

Existen familias de materiales ferroeléctricos que están estrechamente relacionadas con las perovskitas, así como otras familias que no lo están, por ejemplo: Mn_3TeO_6 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$, $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, BaAl_2O_4 y $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [4]. La evidencia de la ferroelectricidad en BaTiO_3 estimuló la investigación en otros óxidos de perovskita tales como: titanato de circonio de plomo (PZT) [67, 68, 69], niobato y tantalato de litio (LiNbO_3 y LiTaO_3) [70], titanato de estroncio (SrTiO_3) [71], entre otros, formados por octaedros de oxígenos con esquinas compartidas, teniendo éstos una estructura particularmente importante porque está formada por compuestos muy conocidos, estudiados y utilizados en diferentes aplicaciones.

En particular, el SrTiO_3 (STO) ha generado un notable interés debido a su capacidad para servir como sustrato para crecimiento epitaxial de alta calidad de superconductores de alta temperatura y también para películas delgadas a base de óxidos. Este compuesto, que es cúbico a temperatura ambiente con un parámetro de red de $3,905 \text{ \AA}$, resulta altamente adecuado como sustrato para el crecimiento de una amplia variedad de otros óxidos, debido a sus propiedades estructurales y a su compatibilidad con algunos materiales como aluminato de lantano (LaAlO_3) [72], rutenato de estroncio (SrRuO_3), manganita a base de gadolinio (GdMnO_3) [73], zirconato de calcio (CaZrO_3) [44], niobato de estroncio (SrNbO_3) [74], entre otros. Eso lo convierte en una opción favorable para el desarrollo de nuevos compuestos ferroeléctricos.

Los oxinitruros (ABO_2N) poseen propiedades interesantes desde el punto de vista óptico, ya que la sustitución de un O por N permite cambiar el gap del compuesto masivo. A su vez, por tener constantes de red similares al del STO, resultan apropiados para la fabricación de películas delgadas sobre dicho sustrato. Los cambios en los enlaces y en la estructura que acompañan la introducción de iones de nitruro, también podrían dar lugar a un cambio en el comportamiento dieléctrico. La sustitución aliovalente proporciona un mecanismo para mejorar la polarizabilidad dieléctrica [75]. Además, la menor electronegatividad del ion nitruro en comparación con el ion oxígeno tiende a aumentar la covalencia de los enlaces entre cationes y aniones. Esta mayor covalencia

en los enlaces, a su vez, puede aumentar la probabilidad de desplazamientos catiónicos a través de una distorsión tipo Jahn-Teller de segundo orden del catión d^0 [76, 77, 78].

En la literatura, estos desplazamientos se suelen asociar al origen de la ferroelectricidad. Por otro lado, la ocupación mixta de los sitios aniónicos en los oxinitruros, $AB(O_{1-x}N_x)_3$, genera una condición similar a la que se encuentra en los materiales tipo relaxor, ya que los cationes octaédricos polarizados experimentarán entornos químicos aleatorios si no hay un orden completo de O/N. Por lo tanto, resulta interesante examinar si los oxinitruros poseen de manera intrínseca una alta constante dieléctrica (κ) y exhiben características similares a los materiales de tipo relaxor [79]. Las propiedades electrónicas de los oxinitruros de perovskita estarán influenciadas por la configuración geométrica de los átomos de O y N alrededor de sus cationes centrales. En los oxinitruros de tipo ABO_2N , los cationes B están rodeados por cuatro O y dos N, formando un octaedro BO_4N_2 . En cada octaedro, hay dos configuraciones aniónicas posibles: los dos iones nitrógeno pueden ocupar sitios adyacentes (tipo cis) u opuestos (tipo trans) como se observa en la Figura 4.2 del capítulo 4. Estudios previos han demostrado que las propiedades dieléctricas de estos materiales están relacionadas con dicha disposición de los aniones: por ejemplo, Page et al. sugirieron que la posible existencia de ferroelectricidad en las fases $ATaO_2N$ ordenadas por aniones de tipo trans ($A = Sr, Ba$) podría ser causada por el desplazamiento de los iones de Ta [80]. Posteriormente se investigó este concepto, estudiando teóricamente la estabilidad de fases con diferentes arreglos de nitrógeno y grupos espaciales. Sin embargo, las fases de tipo trans en este sistema son menos estables energéticamente que las fases de tipo cis, y se ha confirmado que las muestras volumétricas de STN exhiben configuraciones de tipo cis en un grupo espacial centrosimétrico $I4mcm$ [81, 82].

Recientemente se detectaron diferentes regiones ferroeléctricas tipo relaxor en muestras de películas delgadas de STN crecidas epitaxialmente sobre un sustrato de STO a temperatura ambiente [11, 83]. El desajuste de la red entre el compuesto y el sustrato produce tensión en el oxinitruro en el plano paralelo a la interfaz, reduciendo sus constantes de red en dicho plano. Esta deformación inducida favorece la estabilización de una estructura no centrosimétrica $P4mm$ de tipo trans [80, 11].

Se han publicado algunos estudios previos sobre la estabilidad de fase en STN y STO sometidos a tensión [80, 11, 10, 84, 79]. Sin embargo, el comportamiento de la interfaz entre STO y STN plantea nuevas interrogantes acerca de las tensiones y deformaciones mutuamente inducidas en la celda, así como del posible acoplamiento de momentos dipolares tanto por encima como por debajo de la interfaz. La desajuste en los parámetros de red ($a_{STO} = 3,905 \text{ \AA}$, $a_{STN} = 4,0271 \text{ \AA}$) genera una tensión de tracción en la capa de STO y una tensión de compresión en la capa de STN al

formarse la interfaz. En consecuencia, ambos compuestos podrían estabilizarse en la fase ferroeléctrica $P4mm$. En este capítulo, hemos examinado diversas configuraciones de interfaces STO/STN utilizando la teoría de la funcional densidad (DFT) [17]. Serán analizadas las distorsiones ferroeléctricas en las fases $P4mm$ tetragonales inducidas por encima y por debajo de la interfaz, debido a la deformación por compresión en el lado del STN y a la deformación por tracción correspondiente al STO, para calcular el momento dipolar neto resultante.

5.2. Conceptos asociados a la Ferroelectricidad

5.2.1. Ferroelectricidad, Piezoelectricidad y Piroelectricidad. Aplicaciones

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por poseer polarización eléctrica (P) espontánea e invertible mediante la aplicación de un campo eléctrico externo [4]. La ferroelectricidad toma su nombre por analogía con el ferromagnetismo. Así, el prefijo ferro, que significa hierro, se usó para describir la propiedad a pesar de que la mayoría de los materiales ferroeléctricos no contienen hierro. Cuando un material posee tanto ferroelectricidad como ferromagnetismo, se le denomina multiferroico.

Entre los materiales ferroeléctricos se encuentran los piroeléctricos (modificación de la polarización con la temperatura) y los materiales piezoeléctricos (polarización dependiente de la deformación). Una propiedad muy interesante es la capacidad de cambiar la dirección de P entre dos estados estables, las cuales representan la base del código binario para la construcción de memorias ferroelectricas no volátiles de acceso aleatorio (NVFRAMs) de uso en computadoras y tarjetas inteligentes [85]. También, algunos exhiben actividad electro-óptica, es decir, su índice de refracción puede cambiar con la aplicación de una diferencia de potencial. Esta característica se emplea por ejemplo en filtros de color, pantallas de computadoras, celulares, etc., sistemas de almacenamientos de imágenes y llaves ópticas de sistemas ópticos integrados [85], así como también en la construcción de láseres [4].

Los materiales ferroeléctricos presentan ciclos de histéresis en la polarización cuando se le aplica un campo eléctrico externo. En forma análoga a los ciclos de histéresis magnéticos, el ciclo de histéresis describe una característica única de los materiales en fase ferroeléctrica la cual se manifiesta por debajo de cierta temperatura. Se llama temperatura de Curie a la temperatura por debajo de la cual algunos materiales pasan

de una fase paraeléctrica a una ferroeléctrica. Los ciclos de histéresis eléctricos pueden explicarse por la formación de dominios polarizados. En la Figura 5.2 se observa que, por ejemplo, partiendo de un campo eléctrico externo nulo, cuando se lo empieza a aumentar en la dirección positiva, el material ferroeléctrico aumenta su polarización neta hasta alcanzar su máximo P_s (polarización de saturación). Luego, si se empieza a disminuir el campo aplicado, el material pierde algo de su polarización, pero mantiene un valor significativo P_r (polarización remanente), aún a campo externo cero. Al invertir el campo hacia valores negativos, se alcanza un valor E_c (campo coercitivo), lo suficientemente fuerte como para anular la polarización anterior. Al continuar aumentando en la dirección negativa el campo externo, empiezan a formarse dominios en su misma dirección, con su polarización correspondiente, hasta alcanzar de nuevo una polarización de saturación en el sentido opuesto ($-P_s$). El proceso de regreso al campo nulo completa el ciclo de histéresis.

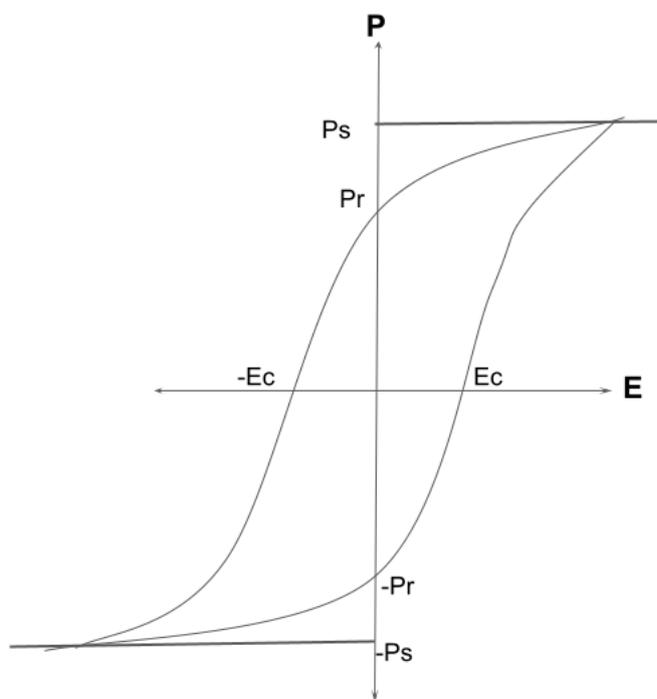


Figura 5.2: Ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico.

5.2.2. Polarización espontánea

La polarización espontánea es un fenómeno que se encuentra en los materiales ferroeléctricos y está asociada al momento dipolar eléctrico neto en ausencia de un campo eléctrico externo. Para que exista esta polarización, es condición necesaria que la celda unidad no posea simetría de inversión. En los materiales macroscópicos, la

polarización espontánea ferroeléctrica del material usualmente no está distribuida uniformemente en el volumen. En los materiales cerámicos existen regiones que tienen diferentes orientaciones de la polarización, que se denominan dominios ferroeléctricos, y la separación entre dos de estos se llaman paredes de dominio. Estos dominios se forman para minimizar la energía electrostática del campo eléctrico y de la energía elástica asociada a las deformaciones que sufren los materiales en fase ferroeléctrica.

Como se ha explicado anteriormente, un campo eléctrico suficientemente fuerte puede invertir la polarización existente en los dominios y obligar a todos los dipolos a orientarse en la dirección del campo. En la figura 5.3 se representa el comportamiento de los momentos dipolares en las diferentes fases de polarización. En la figura (a) se observa una estructura policristalina antes de aplicar un campo, los momentos dipolares microscópicos están orientados de tal manera de minimizar la energía total, de manera tal que la polarización macroscópica neta es muy baja. En la parte (b) de la figura se observa el comportamiento cuando se aplica un campo eléctrico externo: el material se polariza cuando los dipolos se reorientan en la dirección del campo para minimizar su energía libre. Finalmente, en (c) se observa el comportamiento final cuando se deja de aplicar el campo eléctrico externo: algunos de los dominios se reorientan, mientras que otros permanecen mayormente orientados, formando la polarización remanente.

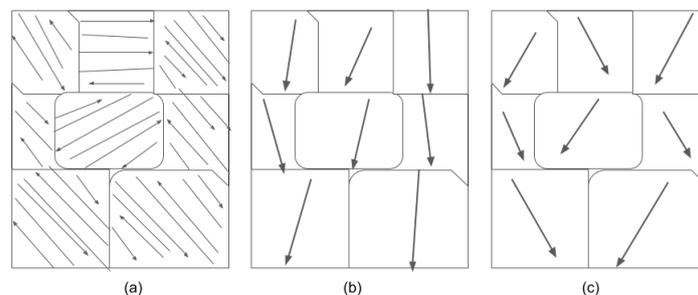


Figura 5.3: Comportamiento de los dominios antes, durante y después de la aplicación de un campo externo.

5.2.3. Mecanismos de Polarización

5.2.3.1. Polarización electrónica

Cuando se aplica un campo eléctrico a un átomo se produce un desplazamiento en la densidad de electrones con respecto al núcleo del átomo formando un dipolo, de

forma que los centros de carga positiva y negativa no coinciden.

5.2.3.2. Polarización iónica

Cuando un material iónico se coloca en un campo eléctrico, las uniones entre iones se deforman elásticamente. En consecuencia, la carga iónica se desplaza ligeramente dentro del material. Los cationes y aniones se acercan o se alejan dependiendo de la dirección del campo y la geometría local. Estos dipolos inducidos causan polarización y también pueden modificar las constantes de celda del material.

5.2.3.3. Polarización Dipolar

Este tipo de polarización ocurre en dieléctricos formados por moléculas con momento dipolar eléctrico permanente. Cuando se aplica un campo eléctrico los dipolos se orientan en la dirección del campo. Simultáneamente, la agitación térmica realiza un efecto contrario, mediante colisiones, evitando que exista una orientación preferencial. Después de un cierto tiempo de aplicación del campo, se alcanzará una situación de equilibrio en la que en cualquier instante existirá un mayor número de moléculas orientadas en una dirección próxima al campo que en otras. A diferencia de los tipos de polarización anteriores, ésta depende fuertemente de la temperatura del sistema.

5.2.4. Transición de fase en ferroelectricos

La mayoría de los ferroeléctricos presentan transiciones de fase de primero y segundo orden. Estas transiciones conllevan anomalías en la constante dieléctrica o en la polarización como función de la temperatura. En las transiciones de primer orden la polarización cae abruptamente a cero, mientras que en las de segundo la polarización decrece continuamente a cero. En ambos casos la permitividad dieléctrica sigue la ley de Curie-Weiss para temperaturas mayores a la temperatura crítica:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C} \quad (5.1)$$

donde C es la constante de Curie. La transición hacia una fase ferroeléctrica suele involucrar, además de las anomalías en la constante dieléctrica y la polarización, también está acompañada de cambios en las dimensiones y la simetría de la celda unidad correspondiente a la estructura cristalina.

5.2.5. Transiciones de fase en cristales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos se pueden clasificar acorde a su composición química y tipo de estructura en el estado sólido surgiendo dos propuestas para describir las transiciones de fase ferroeléctricas: Uno llamado displacivo (o de modo blando) y otro llamado orden-desorden.

5.2.5.1. Mecanismo displacivo

En el caso displacivo, se transita de una fase paraeléctrica, donde no hay presencia de momentos dipolares, a una fase ferroeléctrica polar inducida por el desplazamiento de los iones dentro de la celda. Como resultado de este desplazamiento, los centros de carga positiva y negativa se ubican en puntos diferentes, generando un momento dipolar eléctrico en la celda unidad. En estas transiciones, la frecuencia del autovector denominado "blando", correspondiente al fonón transversal óptico de menor frecuencia en el punto γ de la zona de Brillouin, se hace imaginaria, dando lugar al paso de un movimiento oscilatorio a una deformación estática, con la consiguiente ruptura de simetría.

En 1962 Cowley [86], verificó por primera vez la existencia de un modo blando mediante experimentos de dispersión inelástica de neutrones en un amplio rango de temperaturas en SrTiO_3 . Pudo determinar una dependencia lineal del cuadrado de la frecuencia del modo blando con la temperatura. Un comportamiento similar también fue observado en KTaO_3 . Sin embargo, estos dos compuestos son paraeléctricos a cualquier temperatura, es decir, el modo blando ferroeléctrico no alcanza la inestabilidad por encima de 0K al descender la temperatura y no se produce la transición, por lo cual se los ha denominado ferroeléctricos incipientes. La estabilización de la fase PE cerca de 0K se produce por fluctuaciones cuánticas.

5.2.5.2. Mecanismo orden-desorden

En esta transición, la fase paraeléctrica de alta temperatura es localmente polar pero macroscópicamente no-polar. En ésta, el sólido está compuesto por cationes que se encuentran en un potencial local tipo doble pozo acopladas entre sí por interacciones armónicas donde en la fase paraeléctrica todos los pozos de potencial tienen igual probabilidad de ocupación. Pero, por debajo de la temperatura crítica, alguno de esos sitios adquiere una mayor probabilidad que los demás al tornarse más profundos los pozos y limitado el salto entre ellos por la altura de la barrera de potencial. Suele

presentarse en cristales con enlaces de H en los que el movimiento de los protones está relacionado con las propiedades ferroeléctricas. La ferroelectricidad en los materiales tipo KH_2PO_4 y sales isomorfas suele ser explicada en términos de este modelo.

5.2.6. Ferroeléctricos con estructura de perovskita

Los compuestos pertenecientes a esta familia poseen una fórmula química de la forma ABO_3 , donde A y B representan cationes y el oxígeno actúa como anión. Las propiedades físicas de esta familia son muy diversas: dependiendo de la composición y el orden de los cationes, pueden ser metálicas, aislantes o semiconductoras, y mostrar diferentes tipos de órdenes estructurales, eléctricos y magnéticos. Los óxidos de perovskitas ferroeléctricos son una subfamilia de éstos.

En las diferentes formas prototípicas de las fases paraeléctricas, los centros geométricos de carga positiva y negativa totales producidos por los iones A, B y O^{2-} coinciden en un mismo punto, dando lugar a una red no polar. En las fases ferroeléctricas, los iones A y B se desplazan con respecto a los iones O^{2-} para dar lugar a una polarización neta a la red. Estos desplazamientos conllevan a cambios en la estructura de la red y se producen al bajar la temperatura. La formación de dipolos por el desplazamiento de iones no conducirá a la polarización espontánea si hay un patrón de compensación de los dipolos formados que producen un momento dipolar neto nulo. Éstas últimas se llaman fases anti-ferroeléctricas.

La estructura de perovskita ideal es una estructura de alta simetría con un grupo espacial $Pm3m$, una red cúbica simple y un motivo de 5 átomos. Al bajar la temperatura, pueden producirse una amplia gama de deformaciones estructurales que generan desplazamientos iónicos de sus posiciones anteriores originando dipolos eléctricos. Estos momentos dipolares se producen por, por ejemplo, rotaciones y distorsiones del octaedro de oxígeno, desplazamiento en direcciones opuestas de cationes y aniones, etc.. Cada óxido de perovskita presenta un balance diferente entre estas inestabilidades, por ejemplo en el KNbO_3 y en el BaTiO_3 se presenta una secuencia de tres transiciones ferroeléctricas, en el PbTiO_3 sólo una, a su vez el KTaO_3 es un paraeléctrico a toda temperatura y el SrTiO_3 , es un paraeléctrico cuántico. Este último es objeto de estudio en esta tesis.

5.2.7. SrTiO₃ en estado masivo

Como se dijo, el STO a temperatura ambiente es una perovskita cúbica (grupo espacial $Pm3m$) de estructura centrosimétrica con un comportamiento paraeléctrico y aislante es decir no presenta polarización espontánea. Por debajo de 105 K, el compuesto experimenta una transición estructural a una estructura tetragonal centrosimétrica con grupo espacial $I4mcm$ [87]. A temperaturas inferiores a 4K, se observan indicios de una transición ferroeléctrica pero a pesar de esto, se mantiene su comportamiento paraeléctrico debido a los efectos de interferencia cuántica, lo cual se ha denominado como "paraeléctrico cuántico" [88].

Como se mencionó en la introducción del presente capítulo esta perovskita es conocida por ser un excelente sustrato para el crecimiento epitaxial de superconductores a alta temperatura y de películas delgadas a base de óxido. Esto ha generado un gran interés en el estudio de simulaciones cuánticas basadas en cálculos de primeros principios con el fin de estudiar la ferroelectricidad en películas delgadas de STN crecidas sobre este sustrato, para poder explicar el resultado de estudios experimentales realizados previamente.

5.3. Interfaz STN/STO. Construcción

Recientemente, películas delgadas de STN/STO han sido estudiadas experimentalmente [11, 83]. En ambos trabajos, se empleó el método de deposición de láser pulsado asistido por Nitrógeno para la formación de la película. Ésta es una técnica de depósito fuera de equilibrio. La figura 2(d) en la referencia [11] muestra una imagen TEM de la sección transversal de la interfaz. En ella se puede observar una interfaz SrTaO₂N/SrTiO₃ nítida de la separación película/sustrato. Y en la figura 2(e) del mismo trabajo se muestra una estructura reticular de perovskita uniforme sin segregación. A pesar de la aparente calidad de la interfaz, no se llevó a cabo un análisis experimental más exhaustivo para detectar la presencia de dislocaciones y defectos que podrían surgir debido al desajuste de red. En estos trabajos también se analizan las características de la película delgada en función del contenido de nitrógeno, y se realizaron análisis XRD de las estructuras de la muestra, determinando una estructura tetragonal para las dos composiciones. También se observan dominios ferroeléctricos, y el origen de este fenómeno se atribuye a la deformación que sufre el STN debido al esfuerzo de compresión dado por el sustrato.

Debido a las diferencias en sus constantes de red, el sustrato STO se somete

a una alta tensión de tracción. Esta tensión puede alterar la simetría de la red de STO, haciendo que cambie de una estructura cúbica a tetragonal, los parámetros de red informados (en la descripción pseudocúbica) son $a \approx 4,032 \text{ \AA}$ y $c \approx 4,0271 \text{ \AA}$) [11]. Observaron que esta transformación estructural da como resultado la aparición de fonones de primer orden inactivos en Raman [83].

Además, en el lado STN, una tensión de compresión paralela a la superficie puede estabilizar una fase $P4mm$ de tipo trans ferroeléctrico, según la sugerencia de Page et al [80]. Como consecuencia el desajuste de la red pueden provocarse dislocaciones inadaptadas y otras características microestructurales, como fases secundarias, defectos interfaciales, cambios en la estequiometría de los materiales, entremezclado de cationes en la interfaz, fallas de apilamiento y otras, que permiten aliviar la tensión. Todas estas características pueden cambiar la física de la interfaz, en particular, la polarización de las subceldas implicadas. El estudio de Uberuaga et al. [89] destaca que si la deformación del desajuste es relativamente pequeña (inferior al 7% - 8%), los materiales pueden acomodarla, logrando así mantener la coherencia. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la tolerancia al porcentaje de desajuste variará dependiendo del espesor de la película, el método de deposición y las características particulares de las muestras que forman la heteroestructura.

En esta sección modelizamos el compuesto estudiado experimentalmente, como así también, un compuesto con capas intercaladas de STN y STO periódico, según pueden verse en la figura 5.4. Para ello utilizamos superceldas (SC) con y sin vacío intermedio de cada uno de los compuestos de la interfaz, según se detalla de aquí en más. Para la construcción de todas las SCs que serán estudiadas en este trabajo, se utilizó una configuración tetragonal inicial para ambas capas, donde la constante de red inicial común a ambas a se ha elegido como un valor intermedio de las correspondientes a STO y STN en estado masivo. En las tablas 4.1 y 4.2, se muestran algunas constantes de red a temperatura ambiente, extraídas de varias fuentes bibliográficas.

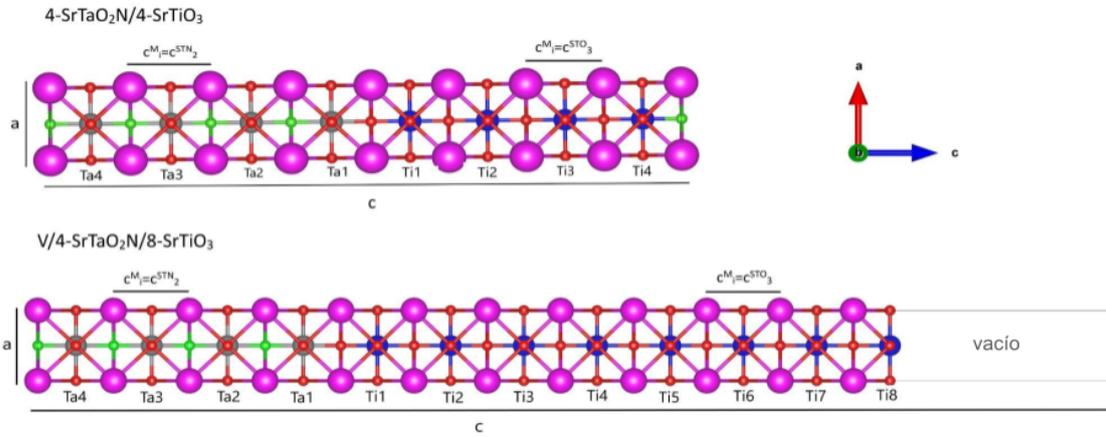


Figura 5.4: Distribución atómica esquemática en SC 4-SrTaO₂N/4-SrTiO₃ (superior) y V/4-SrTaO₂N/8-SrTiO₃ (inferior).

5.3.1. Terminación de las estructuras periódicas multicapa y vacío

Antes de estudiar los dos tipos de superceldas (estructuras periódicas multicapa y estructura periódica con vacío), resulta importante analizar la terminación para ambos tipos de estructuras. En los dos casos se analizará el comportamiento electrónico de dos tipos diferentes de terminación de interfaz simultáneamente: SrO y SrN.

El tipo de interfaz SrO se da cuando la interfaz se construye a lo largo del plano ab , al nivel de los átomos de Sr, entonces, en el centro del cuadrados formado por Sr habrá un átomo de N o un átomo de O. Si hay un átomo de O la subcelda STO justo encima de la interfaz tiene un octaedro normal TiO₆, mientras que la subcelda STN inmediatamente debajo de la interfaz tiene un octaedro TaO₅N (ver figura 5.5(a)).

En contraste, para la interfaz de tipo SrN, con el fin de mantener la estequiométrica, en la interfaz subsiguiente que se forma debido a las condiciones periódicas de borde, se posiciona un átomo de N en el centro del cuadrado formado por los átomos de Sr. En esta configuración, la subcelda STO justo debajo de la interfaz asume una estructura de octaedro TiO₅N, mientras que la subcelda STN situada justo arriba tiene la disposición de un octaedro TaO₄N₂ (ver figura 5.5(b)), representando así una configuración característica de los oxinitruros tipo trans.

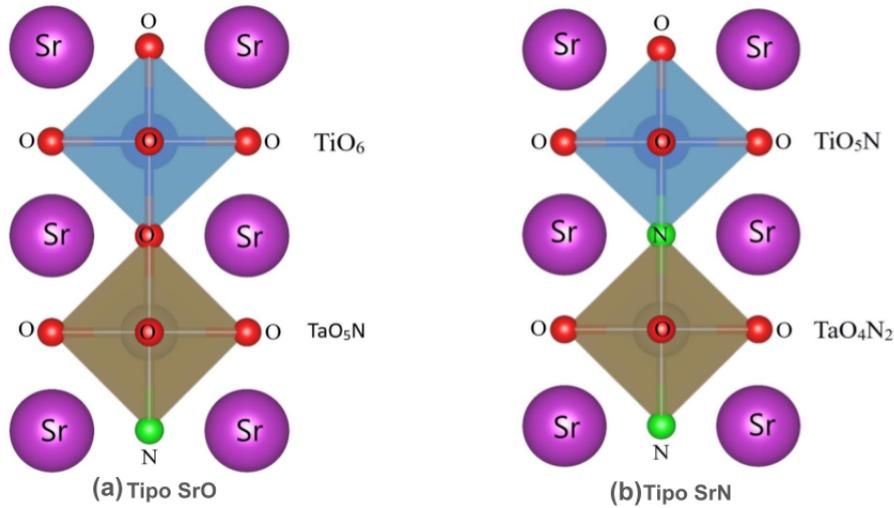


Figura 5.5: Vista lateral detallada de los diferentes modos de terminación en la interfaz (a nivel del plano constituido por una capa de Sr). Terminación tipo SrO corresponde al octaedro $\text{TiO}_6/\text{TaO}_5\text{N}$ (a), mientras que el tipo SrN la terminación corresponde al octaedro $\text{TiO}_5\text{N}/\text{TaO}_4\text{N}_2$ (b).

Los detalles de la construcción de las superceldas se presentan a continuación:

5.3.2. Estructuras periódicas multicapa

Para comenzar, se organizan n diferentes capas de STN sobre n capas de STO en la dirección (001). Estas estructuras, debido a las condiciones periódicas de contorno, forma una multicapa infinita que permite analizar el efecto tensión/compresión, la polarización eléctrica inducida y su dependencia con la distancia a la interfaz. Con este fin se construyeron SCs con diferentes tamaños n y configuraciones.

Con el objetivo de estudiar cada estructura individual de subceldas de perovskita se construyeron SC $n\text{-SrTaO}_2\text{N}/n\text{-SrTiO}_3$ con $n = 3, 4$ y 5 (30, 40 y 50 átomos en la estructura respectivamente). Un ejemplo de estas estructuras para $n = 4$ se puede observar en la figura (5.4 (superior)). Como ya se mencionó, la condición periódica de borde transforma esta geometría en una multicapa periódica $\dots/\text{STN}/\text{STO}/\text{STN}/\dots$ con interfaces planas.

5.3.3. Estructuras periódicas con vacío

Para modelar aproximadamente el efecto de una sola capa delgada sobre un sustrato como en el experimento de la referencia [11], se construyó una heteroestructura diferente: se apilaron n capas de STN sobre m capas de STO, con $m > n$ (figura 5.4 (inferior)) con una capa separadora de vacío para asegurar que las condiciones de contorno periódicas tengan un efecto insignificante.

Las celdas $V/n\text{-SrTaO}_2\text{N}/m\text{-SrTiO}_3$, se construyeron con $n \times m = 4 \times 8$ y 5×10 (60 y 75 átomos en la estructura respectivamente) como se observa en la figura (5.4 (inferior)). Cabe resaltar que estas SCs con vacío tienen el doble de subceldas unitarias de STO con respecto a las de STN, y el espesor de la capa separadora de vacío es de 10 Å en la dirección (001). La capa de vacío (V) evita la inducción mutua de momentos dipolares y deformaciones entre los extremos del lado izquierdo del STN y el del lado derecho de STO en virtud de las inevitables condiciones periódicas que involucran este tipo de cálculos. Esto si ocurre y resulta deseable en el esquema multicapa anterior. Para determinar el espesor de la capa de vacío, se estudiaron las posiciones finales de los átomos después de la relajación para diferentes espesores crecientes de vacío, hasta que las diferencias en las posiciones atómicas fueran inferiores a 0,001 Å. Además, el mayor número de subceldas de STO en comparación con las de STN, refleja mejor la situación experimental mencionada [11]. Las SCs $V/n\text{-SrTaO}_2\text{N}/m\text{-SrTiO}_3$ se construyeron con dos posibles tipos de terminaciones en la interfaz: con un átomo de O o de N en el plano de separación de la interfaz (correspondiente a los tipos SrO o SrN respectivamente) (ver figura 5.5).

Finalmente construidas todas las SCs, se seleccionaron las posiciones iniciales para la capa STO, como una configuración centrosimétrica (4/mmm), mientras que para la capa STN se seleccionó una configuración no centrosimétrica (4/mm), siendo los átomos de Ta ligeramente desplazados fuera del plano de simetría. Todas las subceldas iniciales de cada capa se construyeron con la misma configuración. A partir de estas configuraciones iniciales, todas las posiciones atómicas y las constantes de celda se relajaron, como se describe en la sección 5.5.

También, se realizaron pruebas con respecto a la orientación de los átomos de N en la capa STN tipo trans paralelos al plano ab de la interfaz. Esto resultó en estructuras ortorrómbicas, y con energías totales finales superiores a las correspondientes a las estructuras representadas anteriormente (trans en la dirección c). Por ejemplo, para la SC $3\text{-SrTaO}_2\text{N}/3\text{-SrTiO}_3$, la diferencia de energía entre las estructuras con los átomos de N de tipo trans paralelos y perpendiculares al plano ab resultó en 0,034 eV, que

es mayor que la precisión del método de cálculo. A partir de este resultado, solo se consideraron los átomos de N de tipo trans ordenados en la dirección c .

5.4. Métodos de cálculo de polarización

Para los cálculos de las contribuciones iónicas y electrónicas a la polarización para el estudio de interfaces STN/STO, se utilizó la teoría moderna de la polarización mediante el concepto de fase de Berry siguiendo las pautas del trabajo de Spalding [90] y el tensor de carga efectiva de Born [91, 92].

Para cada SC, se calculó la polarización iónica de cada subcelda constituida por cada estructura de celda perovskita individual.

Al estudiar una molécula o un grupo de ellas con carga neta, la polarización se define de manera directa en función de la separación de los centros de cargas positivas y negativas en el sistema que forman un momento dipolar eléctrico neto por unidad de volumen. Sin embargo, en sólidos masivos, debido a la periodicidad, la polarización en estos sistemas es una magnitud multivaluada. Las diferentes elecciones posibles de vectores de red, lo que resulta en diferentes formas de especificar las posiciones de los átomos, redundan en que para cada elección, se calcule un valor de polarización diferente. Por lo tanto, en lugar de un vector de polarización, se puede definir una red de polarización. Si todos los iones ocuparan posiciones con simetría de inversión, entonces esa estructura sería no polar.

Las discrepancias sobre cómo calcular la polarización en sólidos masivos se resolvieron con la llamada "teoría moderna de la polarización" [93]. Si se cambia la forma y/o el tamaño de la celda unidad, por ejemplo mediante esfuerzos de tensión o compresión, la red de polarización también cambiará en respuesta a esta deformación. Conforme a esta teoría, la comparación entre una medida experimental debe hacerse con la variación de la polarización calculada entre un estado inicial y final, porque, a pesar de ser una magnitud multivaluada, los incrementos son invariantes frente a cambios de elección (arbitraria) del sistema de representación. Como se mostrará a continuación, la fase de Berry, es la fase que adquiere un sistema al efectuar una trayectoria continua desde una configuración inicial (normalmente paraeléctrica) a una final (ferroeléctrica), a medida que varía un parámetro de forma adiabática.

5.4.1. Método de fase de Berry

Es posible calcular la polarización espontánea \vec{P} de un material haciendo uso del concepto de fase de Berry en el marco de la teoría moderna de la polarización [90].

En primer lugar, considerando conocidos los parámetros de red y las posiciones atómicas en las fases inicial (sin relajar-cuasi paraeléctrica) y final (relajada-polarizada) de las estructuras a estudiar en esta tesis. Teniendo en cuenta esto, se puede variar continuamente las posiciones atómicas hacia la estructura final mediante un parámetro único λ que va desde 0 hasta 1, es decir desde la estructura inicial a la estructura final, y así poder calcular la variación de la polarización como:

$$\delta\vec{p} = \int_0^1 \frac{d\vec{P}}{d\lambda} d\lambda \quad (5.2)$$

Dentro de este método, se calculan por separado los dos tipos de contribuciones a la polarización:

$$\Delta\vec{P} = \delta\vec{p}_{ionic} + \delta\vec{p}_{electronic} \quad (5.3)$$

Mientras, la parte electrónica depende de λ en forma continua, la parte iónica solo contribuyen las posiciones iniciales y finales. La fórmula para calcular la contribución iónica a la polarización es:

$$\delta\vec{p}_{ionic} = \vec{p}^f - \vec{p}^0 = \frac{1}{V} \sum_i (q_i^f r_i^f - q_i^0 r_i^0) \quad (5.4)$$

donde V es el volumen de la celda unidad, q_i representa la carga iónica del átomo individual ubicado en r_i^λ (vector posición) para cada estructura a estudiar dada por $\lambda = 1$ ó 0 . Los superíndices f y 0 se refieren a las estructuras de red final (polarizada, $\lambda = 1$) e inicial (normalmente no polar, $\lambda = 0$) respectivamente. Considerando la simetría proporcionada por las condiciones periódicas, la suma sera realizada sobre átomos no equivalentes.

Por otra parte, al igual que la contribución iónica, se seguirá tratando la contribución electrónica como cargas puntuales. Dado que las funciones de Wannier están localizadas, se calculará la posición promedio de los electrones en la función de Wannier. Esta posición de la función de Wannier se llama centro de Wannier que se describe de la siguiente manera:

$$\delta\vec{p}_{electronic} = \frac{1}{V} \sum_{m=1}^M \left((-q)g \langle w_m^f | \hat{R} | w_m^f \rangle - (-q)g \langle w_m^0 | \hat{R} | w_m^0 \rangle \right) \quad (5.5)$$

donde f es el numero de ocupación de los estados en las M bandas de valencia, reemplazando los vectores posición de las cargas puntuales por los centros de Wannier $\langle \hat{R} \rangle w_m^\lambda = \langle w_m^\lambda | \hat{R} | w_m^\lambda \rangle$, que son los valores medios del operador posición para las funciones de Wannier $|w_m^\lambda\rangle$ de cada banda m .

Y como consecuencia directa, se define cada componente de la polarización iónica y electrónica a menos de un múltiplo de la componente correspondiente del cuanto de polarización:

$$\frac{q_e}{V_C} \vec{R} = \frac{q_e}{V_C} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3) \quad (5.6)$$

donde q_e es la carga del electrón, V_C es el volumen de la celda y los a_i son los vectores de la red de Bravais de la estructura asociada con V_C .

Por otra parte, con el fin de analizar las diferentes contribuciones a la polarización total, es necesario calcular la polarización iónica de cada subcelda individual. Sin embargo, se debe tener cuidado al aplicar la fórmula mencionada anteriormente. Por construcción, dos estructuras de perovskita diferentes se combinan para generar el compuesto.

La polarización iónica de cada subcelda constituida por cada estructura de celda individual de perovskita se calculó como la diferencia entre los momentos dipolares de cada subcelda, antes y después del desplazamiento desde la posición simétrica, como se indica en la ecuación 5.4. Antes de la relajación, en casi todas las subceldas $\vec{p}^0 = 0$, excepto aquellas dos con una carga neta no nula.

Primero, se encuentran las posiciones de los centros de carga neta positiva y negativa en cada subcelda individual. La posición del centro de carga neta positiva final r_{q+}^f se calcula mediante una suma ponderada de las posiciones $r_{i,q+}^f$ de cada catión individual en la subcelda:

$$r_{q+}^f = \frac{\sum_i w_i v_i r_{i,q+}^f}{Q_{sub-cell}^+} \quad (5.7)$$

donde el peso de cada componente se calcula multiplicando su carga de valencia v_i , por la fracción w_i (calculada dividiendo el número de subceldas que comparten este átomo individual) y la multiplicidad m_i de átomos equivalentes dentro de la subcelda, luego esto se divide por la carga positiva total de la subcelda $Q_{sub-cell}^+$. Se utiliza una fórmula similar para calcular todos los demás centros de posición de carga, reemplazando las

posiciones iniciales en lugar de las posiciones finales, y las posiciones de carga negativa $r_{i,q-}^f$ y $Q_{sub-cell}^-$ para los aniones. Entonces se forma una estructura de dipolo eléctrico neto orientada en la dirección c , donde el desplazamiento del dipolo $d^f = r_{q+}^f - r_{q-}^f$.

Finalmente, la polarización iónica local se obtiene a partir del momento dipolar:

$$\vec{p}^f = \frac{q_e}{V_{sub-cell}} d^f \quad (5.8)$$

De igual manera, se calcula \vec{p}_{ionic}^0 . Se debe destacar que no existe una relación aditiva entre la polarización iónica de las subceldas individuales y la polarización iónica total de toda la estructura de la supercelda (SC). Esto se debe a que en cada subcelda individual se tuvieron en cuenta tanto los átomos de los planos superiores como los inferiores del plano ab , ya que no son equivalentes, por lo que todos los átomos en los planos ab contribuyen a dos subceldas diferentes, mientras que en la polarización iónica total, los átomos de los planos ab deben contarse solo una vez.

5.4.2. Método de tensor de cargas de Born

La carga efectiva de Born, introducida originalmente en 1933, es un tensor que relaciona el cambio de la componente macroscópica de la polarización en cada dirección x_i con el desplazamiento colectivo de un átomo de tipo k en la dirección x_j :

$$Z_{kij} = V \left. \frac{\partial P_i}{\partial x_{kj}} \right|_{\vec{E}=0} \quad (5.9)$$

donde V es el volumen de la célula, y \vec{E} es el campo eléctrico macroscópico, P_i es la componente en la dirección x_i de la polarización macroscópica por celda unidad, x_{kj} es la coordenada de desplazamiento colectivo del tipo de átomo k en la dirección x_j . La carga efectiva de Born de un átomo dado es una carga dinámica en el sentido de que representa la respuesta de la polarización a un tipo dado de desplazamiento atómico [91]:

$$\Delta P_i \cong \frac{1}{V} \sum_{k=i}^N \sum_{j=i}^3 Z_{kij} \Delta x_{kj} \quad (5.10)$$

donde Δx_{kj} representa los desplazamientos atómicos desde las estructuras iniciales hasta las finales.

Es importante señalar que es posible aplicar el método de tensor de cargas de

Born tanto en el contexto de cálculos *ab initio* como en el de modelos atomísticos. Además, este formalismo permite discriminar la contribución a la polarización total por parte de cada átomo k en cada dirección cartesiana x_j

5.5. Detalles computacionales

Los cálculos han sido realizados utilizando DFT [17], por medio del código Quantum ESPRESSO [47]. Para el potencial de correlación e intercambio electrónico se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) basada en la expresión de Perdew-Burke Ernzerhof [25], para poder determinar el potencial autoconsistente y la densidad de carga de las diferentes configuraciones analizadas, y a partir de estos cálculos de primeros principios obtener la polarización de la celda. Se consideró lo siguiente: la interacción electrón-ión se trató utilizando pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt [94], con la configuración electrónica de valencia: Sr($4s^2 5s^2 4p^6 5p^0$), Ti($3s^2 4s^2 3p^6 4p^0 3d^2$), Ta($5s^2 6s^2 5p^6 6p^0 5d^3$), N($2s^2 2p^3$) y O($2s^2 2p^4$). Las funciones de onda se expandieron mediante ondas planas con un límite de energía cinética de 75 Ry y un límite de energía de 600 Ry para la densidad de carga. La zona irreducible de Brillouin se muestreó utilizando el esquema Monkhorst-Pack con una malla de $6 \times 6 \times 1$ [95]. Para calcular la densidad de estados (DOS) se utilizó el método del tetraedro con una malla más densa de $20 \times 20 \times 5$ [96], mientras que las densidades de estados proyectados sobre los átomos (PDOS) se calcularon utilizando las poblaciones de Lowdin [97]. La estructura de equilibrio para cada caso se obtuvo mediante relajaciones iónicas realizadas hasta que las fuerzas residuales sobre los iones fueran menores a 10 meV \AA^{-1} con el algoritmo de Broyden, Fletcher, Goldfarb y Shanno, y un umbral de convergencia de presión de 0,5 kBar para la celda.

Para el análisis de la contribución iónica y electrónica a la polarización se utilizó la teoría moderna del formalismo de polarización según King-Smith y Vanderbilt [93], y el método del tensor de carga efectiva de Born [91, 92].

Para verificar la confiabilidad de este enfoque teórico y la aplicabilidad de los pseudopotenciales seleccionados, el método se aplicó primero para determinar las propiedades bien establecidas del STN y STO en estado masivo (ver capítulo 4). Los resultados obtenidos se compararon con los cálculos realizados utilizando el método de "todos los electrones" tratado con ondas planas aumentadas y linearizadas de potencial completo más el método de orbital local (FP-APW) en la versión escalar relativista [36, 35], en la implementación WIEN2k [40, 41], utilizando el mismo potencial de intercambio-correlación. Para los cálculos de WIEN2k, el criterio de energía de corte

fue $R_{\text{mt}} K_{\text{max}} = 8$ para el sistema (R_{mt} denota el radio muffin-tin más pequeño y K_{max} el número de onda más grande del conjunto base).

La integración en el espacio recíproco se realizó por el método del tetraedro, considerando 300 k -puntos en la zona de Brillouin completa (BZ), que se reducen a 10 k -puntos en la celda irreducible de la BZ (IBZ).

5.6. Resultados

5.6.1. Optimización de la Interfaz STN/STO

Una vez validado el método con cálculos de DFT de los compuestos puros, tal como se detalla en el capítulo 4, y con las SCs ya construidas, se procedió a realizar el cálculo de relajación de las constantes de red y las coordenadas atómicas de las estructuras cristalinas correspondientes a las diferentes combinaciones: n -SrTaO₂N/ n -SrTiO₃ y V/ n -SrTaO₂N/ m -SrTiO₃.

Para analizar el comportamiento interno de cada una de las unidades individuales de perovskita SrBO_xN_y (B = Ti o Ta, $x + y = 3$) que componen cada bloque de STN o STO, se consideraron las constantes de red de la subcelda individual como aquellas correspondientes a la distancia entre los átomos de Sr que pertenecen al mismo plano ab en el caso de la constante a_i^M , y como aquellas correspondientes a la distancia entre los átomos de Sr de planos adyacentes en el caso de la constante c_i^M , donde M indica la capa de STN o STO e $i = 1, \dots, n$ indica posición de la subcelda con respecto a la interfaz, por ejemplo, $i = 1$ es la que contiene a la interfaz, $i = 2$ la segunda en distancia a la interfaz, etc. (ver figura 5.4).

En las tablas 5.1 y 5.2 se puede observar que, incluso partiendo de la configuración inicial donde para cada lado de la interfaz las constantes de celda individuales a_i^M y c_i^M son iguales para todos los i dentro de cada capa M , el resultado después de la optimización es más complejo. Debido a las condiciones periódicas de contorno, las constantes a_i^M son iguales para todos los i en ambos lados de la interfaz, obteniendo un valor intermedio entre las correspondientes a los compuestos STN y STO en estado masivo. Los valores obtenidos son cercanos a 3,96 Å, en estrecha concordancia con el valor informado en referencia [11] (3,98 Å). Este resultado indica que en las muestras analizadas en esa referencia no se ha producido formación de defectos ni dislocación por mala adaptación entre ellas. Entonces, la capa STN se comprime mientras que la capa STO se elonga, dando lugar a una tensión de compresión para la primera y a una tensión de

tracción para la segunda, como se esperaba. Esto da lugar a un posible comportamiento ferroeléctrico en ambas capas, como se analizará más adelante. En contraste, las constantes c_i^M de las subceldas individuales después de la relajación estructural dan lugar a un esquema más complejo que se analizará en la siguiente sección. En la Figura 5.6, se muestran las PDOS de los átomos para el caso de la SC V/4-SrTaO₂N/8-SrTiO₃ (V-4 × 8) (las demás estructuras muestran un comportamiento similar). Se pueden observar diferentes desplazamientos de los niveles electrónicos en comparación con los compuestos puros. Estos desplazamientos son múltiples debido al valor diferente de las constantes c_i^M resultantes y al consecuente reordenamiento atómico local dentro de cada subcelda. Estudios previos en otras heteroestructuras como CaZrO₃/SrTiO₃ [98, 99] y AHfO₃/SrTiO₃ [100] muestran un comportamiento inducido por la polarización y la formación de un gas de electrones bidimensional a nivel de la interfaz, fuertemente dependientes de la tensión, la disposición de las capas y del grosor. En esos estudios se demostró que la transición metal-aislante ocurre en un grosor fuertemente dependiente de la terminación de la superficie. En el presente estudio no se observan bandas que crucen la energía de Fermi para ninguna de las diferentes heterouniones estudiadas, lo que sugiere que la presencia de nitrógeno evita este tipo de comportamiento.

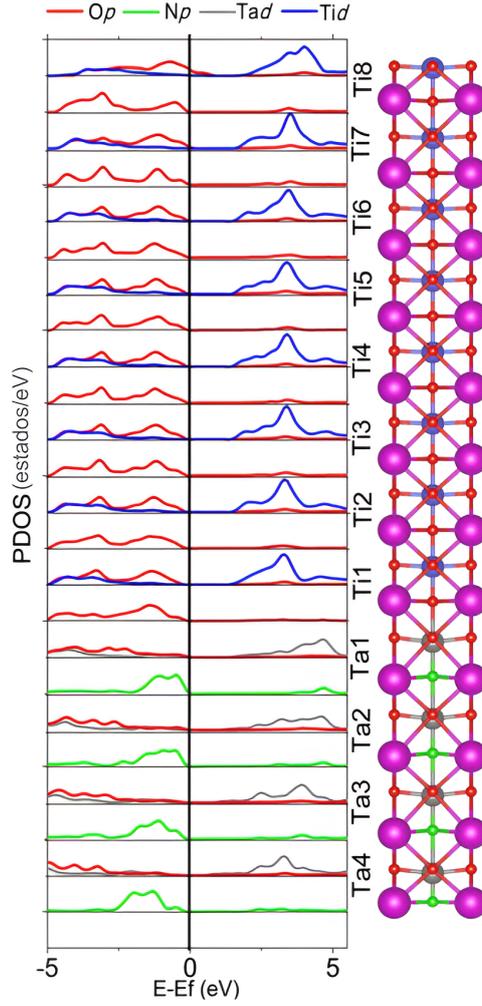


Figura 5.6: Densidad parcial de estados para los átomos Ta-d, Ti-d, O-p y N-p en las diferentes subceldas calculado para el $V-4 \times 8$ SC. Los átomos correspondientes están alineados con el gráfico. La escala de energía está referida al nivel de Fermi.

5.6.2. Polarización iónica de la estructura en capas $n\text{-SrTaO}_2/n\text{-SrTiO}_3$

Aunque toda la SC es eléctricamente neutra, no ocurre lo mismo con cada subcelda individual. Las subceldas pertenecientes a la interfaz tienen un átomo N^{-3} en una cara y un átomo O^{-2} en la cara opuesta. Después de la relajación, debido a la compresión o elongación, cada subcelda tendrá un volumen diferente: el mismo a_i para todas las subceldas, pero diferentes c_i^M . Esto provoca una falta de periodicidad en la dirección c . Además, los átomos O, N y Ta/Ti de los diferentes octaedros se mueven a lo largo de la dirección (001) en diferentes longitudes. Por lo tanto, se debe tener cuidado al calcular la polarización iónica de cada subcelda individual debido a que los

átomos en el plano ab inferior de cada subcelda no son equivalentes a los del plano ab superior.

Como se explico anteriormente en la subseccion 5.3.1 todas estas celdas unidad se construyeron con la primera subcelda teniendo un octaedro O simétrico en el lado del Ti de la interfaz (es decir, correspondiente a un octaedro TiO_6) y un octaedro O-N no simétrico en el lado del Ta (correspondiente a un octaedro TaO_5N) para $i = 1$. Esta geometría corresponde al tipo de terminación SrO. En la parte superior e inferior de la SC, siguiendo el eje c , las condiciones de contorno periódicas forman otras interfaces con simetría invertida. Por ejemplo, la SC 3×3 tiene un octaedro TiO_5N (no simétrico) y un octaedro TaO_4N_2 (simétrico trans) en cada lado de la interfaz para $i = 3$. Esto corresponde a un tipo de terminación SrN.

En base a lo mencionado anteriormente y teniendo en cuenta las posiciones atómicas iniciales y finales de las SCs, se procedió al cálculo de la polarización iónica (Ecs. 5.4, 5.7 y 5.8). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.1 para la constante c_i^M y la polarización iónica de cada subcelda en los sistemas $n \times n$. Cada subcelda ha sido etiquetada como Ta_i y Ti_i con $i = 1, \dots, n$, siendo $i = 1$ la subcelda correspondiente a la interfaz central. Los resultados muestran que, para las capas que contienen Ti, las subceldas presentan valores de polarización alrededor de $4,25 \times 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ para el 3×3 , $3,3 \times 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ para el 4×4 , y $2,73 \times 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ para el 5×5 en aquellas con octaedros simétricos ($i = 1, \dots, n - 1$), y una polarización iónica mayor, de alrededor de tres veces la obtenida anteriormente ($12,3, 9,33$ y $7,65 \times 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ respectivamente) en las subceldas no simétricas ($i = n$). Por otro lado, para las capas que contienen Ta los valores de polarización promedio obtenidos son $12,3 \times 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ para el 3×3 , $9,33 \times 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ para el 4×4 y $7,65 \times 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ para el 5×5 para las subceldas trans simétricas ($i = 2, \dots, n$), observándose una disminución de aproximadamente un tercio ($3,9, 3,0$ y $2,4 \times 10^{-3} \text{ Cm}^{-2}$ respectivamente) para las subceldas no simétricas ($i = 1$).

Este comportamiento se puede observar en la figura 5.7. En esta figura, se representan en el eje izquierdo los valores obtenidos para la constante de red de la subcelda c_i^M y en el eje derecho los correspondientes a la polarización iónica. Se puede observar que en los tres casos, la constante de red de la subcelda c_1^{STN} resultan ser más largas que las siguientes en la misma capa. Esto se debe a la falta de simetría del octaedro de TaO_5N que produce un alargamiento de la subcelda correspondiente. Por otro lado, la última subcelda en la capa de Ti c_n^{STO} resulta más corta que las anteriores en la misma capa, en este caso para el octaedro no simétrico de TiO_5N .

Tipo	Celda	$\delta\vec{P}$ ($10^{-3}C/m^2$)	a (Å)	c (Å)	Tipo	Celda	$\delta\vec{P}$ ($10^{-3}C/m^2$)	a (Å)	c (Å)	Tipo	Celda	$\delta\vec{P}$ ($10^{-3}C/m^2$)	a (Å)	c (Å)
	Ti 3	12.6		3.863	Ti 4	10.5		3.869		Ti 5	7.9		3.871	
	Ti 2	4.4		3.926	Ti 3	3.5		3.935		Ti 4	2.8		3.942	
	Ti 1	4.1	3.960	3.906	Ti 2	3.3		3.941		Ti 3	2.8		3.950	
3 x 3	Ta 1	3.9		4.416	Ti 1	3.2	3.960	3.912		Ti 2	2.7		3.946	
	Ta 2	12.1		4.324	Ta 1	3.0		4.422		Ta 1	2.4	3.959	3.917	
	Ta 3	12.5		4.354	Ta 2	9.2		4.326		Ta 2	7.5		4.328	
					Ta 3	9.3		4.327		Ta 3	7.5		4.326	
					Ta 4	9.5		4.362		Ta 4	7.6		4.330	
										Ta 5	7.97		4.365	

Tabla 5.1: Constantes de celda y polarización iónica obtenidas para los SC 3×3 , 4×4 y 5×5 después de la relajación total de las posiciones atómicas y las constantes de celda. La numeración de la subcelda comienza con 1 justo encima/debajo de la interfaz y aumenta a medida que se mueve hacia arriba (para las subceldas Ti) o hacia abajo (para las subceldas Ta) desde ella.

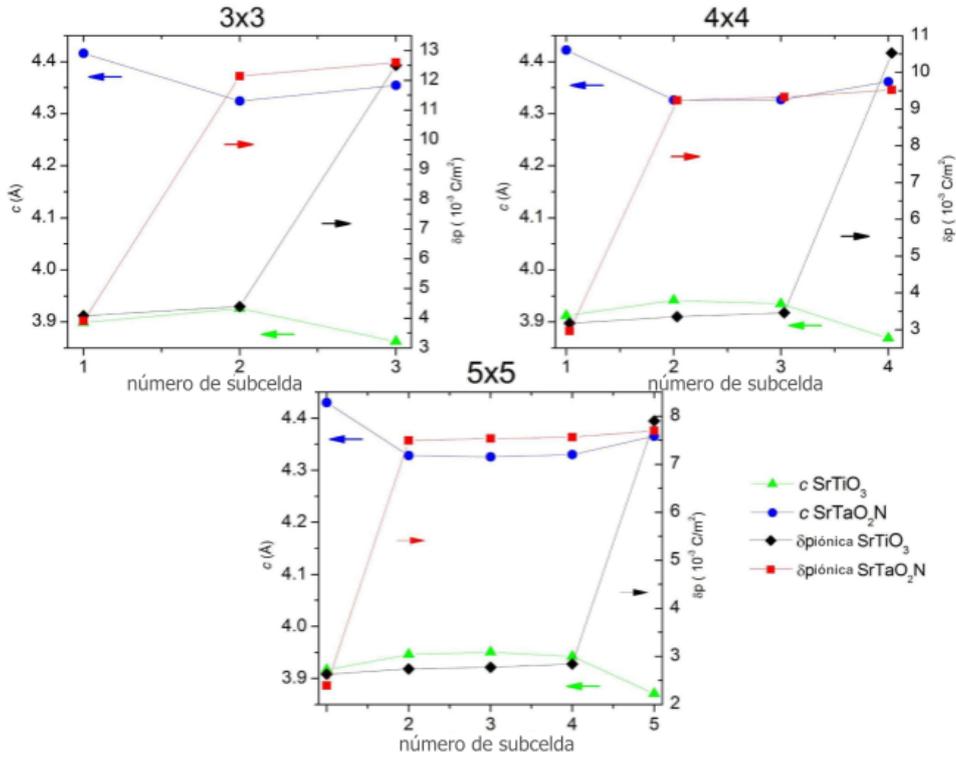


Figura 5.7: Constante de red de subcelda c (eje izquierdo) y polarización iónica $\delta\vec{P}$ (eje derecho) calculadas para los SC 3×3 , 4×4 y 5×5 . Las flechas y los colores indican el eje vertical correspondiente.

Otro aspecto destacado en el análisis del origen del momento dipolar eléctrico surge de la comparación del desplazamiento individual de los iones fuera de las posiciones de simetría central. En las perovskitas masivas ABO_3 con fases ferroeléctricas en el grupo espacial $P4mm$, el momento dipolar surge del desplazamiento en direcciones opuestas del catión central B y los aniones O a lo largo del eje c (en esta representación,

tomando la posición de los átomos A como los límites de la celda, y el plano ab en $c/2$ como el plano de simetría). En contraste, para los sistemas actuales, se observa un comportamiento diferente en los desplazamientos de aniones y cationes. La Figura 5.8 muestra una proyección de las posiciones atómicas en el plano bc antes y después de la relajación estructural en la SC multicapa 5×5 . Como se mencionó, las estructuras iniciales se construyeron con posiciones centro-simétricas para las capas de Ti y posiciones no centro-simétricas para las capas de Ta, con un pequeño desplazamiento inicial en una dirección de los cationes Ta (hacia abajo desde el plano central en la figura 5.8). Después de la reorganización atómica resultante de la relajación, el Ta se desplaza hacia arriba, ocupando ahora posiciones ligeramente por encima del plano de simetría central, y los átomos de oxígeno y nitrógeno se alejan en la misma dirección. Esta configuración resulta en un momento dipolar neto, pero basado en longitudes de desplazamiento diferentes de cationes y aniones en la misma dirección. También en la Figura 5.8 se puede observar que la única excepción ocurre en la primera subcelda de Ta correspondiente a la interfaz, debido a la asimetría del octaedro TaO_5N , en el que el Ta permanece ligeramente por debajo del plano de simetría, y los aniones se mueven por encima de él. La polarización de la subcelda individual en el lado de la capa de Ti presenta un comportamiento similar para algunas subceldas (Ti 4–5 en la figura 5.8), pero no para todas ellas. Sin embargo, la polarización local de la subcelda tiene el mismo signo en los cinco casos Ti 1–5.

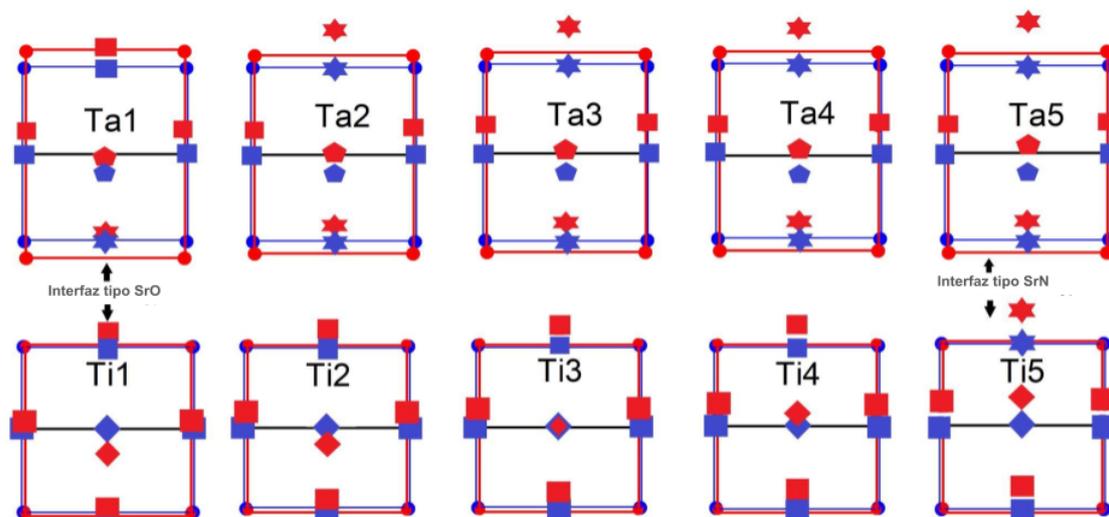


Figura 5.8: Proyección sobre el plano bc de las posiciones atómicas y las constantes de red antes (azul) y después (rojo) de las posiciones atómicas y las relajaciones celdas en el 5×5 SC. Los símbolos atómicos son Sr (círculo), Ta (pentágono), O (cuadrado), N (estrella) y Ti (rombo)

5.6.3. Polarización iónica de V/n-SrTaO₂N/m-SrTiO₃

Para las SCs (V-4 × 8 y V-5 × 10), se construyeron dos terminaciones de interfaz diferentes: una con el par de octaedros TiO₆/TaO₅N (tipo SrO) y otra con el par de octaedros TiO₅N/TaO₄N₂ en la interfaz (tipo SrN).

Consideraciones de energía total muestran que las estructuras tipo SrO son más estables que las tipo SrN ($\Delta E = 7$ meV y 11 meV para V-4 × 8 y V-5 × 10, respectivamente).

En la tabla 5.2 y en la figura 5.9 se muestran los resultados obtenidos para c_i^M y la polarización iónica de las respectivas subceldas internas.

Los resultados muestran que la polarización en cada subcelda tanto en las capas de Ti como de Ta son mucho más bajas que las obtenidas para las estructuras multicapa $n \times n$. Este efecto puede estar asociado con que el acoplamiento de dipolos eléctricos para las multicapas $n \times n$ ocurre desde las caras superior e inferior de las SCs, teniendo las multicapas dos interfaces (diferentes) por SC, mientras que para las SCs V- $n \times m$ solo hay una interfaz de acoplamiento. Además, no se observa una disminución importante de la polarización iónica en función de la distancia a la interfaz, lo que sugiere un comportamiento colectivo en cada capa. El valor casi nulo de polarización para la última subcelda Ta en la estructura tipo SrN se debe a la falta de simetría del último octaedro TaO₅N. Este hecho es requisito para mantener la neutralidad del sistema.

Al comparar la polarización iónica entre las estructuras de interfaz tipo SrO y SrN, se pueden observar grandes diferencias: la polarización iónica resulta mucho más baja en las capas que contienen Ti para el tipo SrN, debido al primer octaedro TiO₅N no simétrico. Además, la forma de inicializar la capa de Ta afecta el signo de la polarización resultante: en las celdas de tipo SrN, las capas de Ta presentan valores de polarización con signo opuesto al de las capas de Ti, mientras que para el tipo SrO, las polarizaciones de las subceldas individuales son en la misma dirección, excepto la primera. Cabe señalar que la polarización iónica de las subceldas es menor para el tipo SrN en comparación con la correspondiente al tipo SrO, y para la capa que contiene Ti en el tipo SrN, es casi nula para la SC V-5 × 10.

Cabe mencionar que, para asegurar que las configuraciones atómicas finales no hayan caído en un mínimo de energía local, se tomaron diferentes caminos para optimizar las estructuras iniciales, lo que resultó en puntos finales similares para todas las trayectorias estudiadas para cada SC. En la información adicional se proporcionan

todas las posiciones atómicas y parámetros de celda.

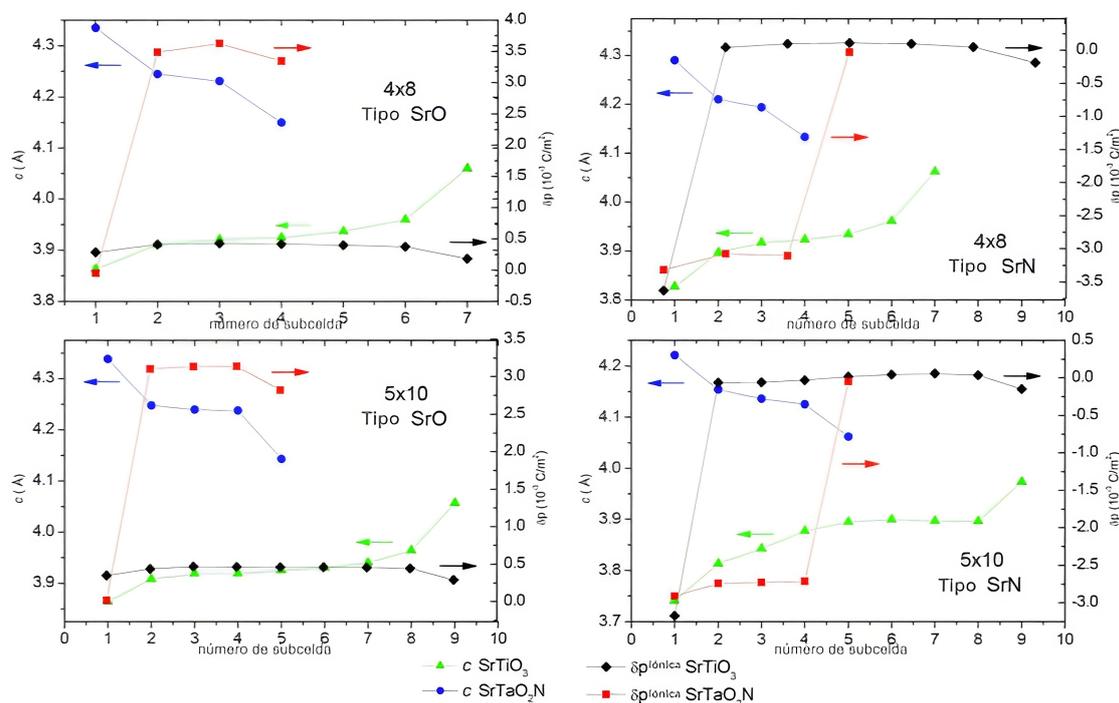


Figura 5.9: Constante de red de subcelda c (eje izquierdo) y polarización iónica $\delta\vec{P}$ (eje derecho) para los SC $V-4 \times 8$ y $V-5 \times 10$ (tipo SrO y SrN)

Tipo	Celda	$\delta\vec{P}$ ($10^{-3}C/m^2$)	a (Å)	c (Å)	Tipo	Celda	$\delta\vec{P}$ ($10^{-3}C/m^2$)	a (Å)	c (Å)
V-4 × 8 tipo SrO	Vacio			13.738	V-4 × 8 tipo SrN	Vacio			13.923
	Ti 7	0.2		4.060		Ti 7	-0.2		4.062
	Ti 6	0.4		3.960		Ti 6	0.1		3.961
	Ti 5	0.4		3.937		Ti 5	0.1		3.934
	Ti 4	0.4		3.925		Ti 4	0.1		3.923
	Ti 3	0.4	3.954	3.921		Ti 3	0.1	3.958	3.917
	Ti 2	0.4		3.911		Ti 2	0.1		3.897
	Ti 1	0.3		3.863		Ti 1	-3.6		3.827
	Ta 1	-0.1		4.335		Ta 1	-3.3		4.290
	Ta 2	3.6		4.245		Ta 2	-3.1		4.210
Ta 3	3.6		4.231	Ta 3	-3.1		4.194		
Ta 4	3.4		4.150	Ta 4	-0.0		4.133		

Tabla 5.2: Constantes de celda y polarización iónica obtenidas para las SCs $V-4 \times 8$ tipo SrO y SrN, después de la relajación total de las posiciones atómicas y las constantes de celda. La numeración de la subcelda unidad de la perovskita simple comienza con 1 justo encima/debajo de la interfaz y aumenta a medida que se mueve hacia arriba (para las subceldas Ti) o hacia abajo (para las subceldas Ta) desde ella. La capa de vacío también está incluida.

Tipo	Celda	$\delta\vec{P}$ ($10^{-3}C/m^2$)	a (Å)	c (Å)	Tipo	Celda	$\delta\vec{P}$ ($10^{-3}C/m^2$)	a (Å)	c (Å)
V-5 × 10 tipo SrO	Vacio			13.749	V-5 x 10 tipo SrN	Vacio			14.804
	Ti 9	0.3		4.057		Ti 9	-0.2		3.973
	Ti 8	0.4		3.964		Ti 8	0.0		3.896
	Ti 7	0.5		3.940		Ti 7	0.1		3.897
	Ti 6	0.5		3.930		Ti 6	0.1		3.900
	Ti 5	0.5		3.925		Ti 5	0.0		3.895
	Ti 4	0.5		3.919		Ti 4	-0.0		3.877
	Ti 3	0.5	3.956	3.919		Ti 3	-0.1		3.843
	Ti 2	0.4		3.908		Ti 2	-0.1	3.959	3.813
	Ti 1	0.4		3.864		Ti 1	-3.2		3.959
	Ta 1	0.0		4.339		Ta 1	-2.9		4.221
	Ta 2	3.1		4.248		Ta 2	-2.7		4.154
	Ta 3	3.1		4.240		Ta 3	-2.7		4.136
	Ta 4	3.1		4.238		Ta 4	-2.7		4.125
Ta 5	2.8		4.143	Ta 5	-0.1		4.062		

Tabla 5.3: Constantes de celda y polarización iónica obtenidas para la SCs V-5 × 10 tipo SrO y SrN, después de la relajación total de las posiciones atómicas y las constantes de celda. La numeración de la subcelda unidad de la perovskita simple comienza con 1 justo encima/debajo de la interfaz y aumenta a medida que se mueve hacia arriba (para las subceldas Ti) o hacia abajo (para las subceldas de Ta) desde ella. La capa de vacío también está incluida.

5.6.4. Polarización Total

Finalmente, se calculó la polarización total (es decir, la polarización iónica más la electrónica) para las estructuras optimizadas. Para los cálculos, se utilizaron tanto la teoría moderna de la polarización mediante el concepto de fase de Berry siguiendo las pautas del trabajo de Spalding [90], como el tensor de carga efectiva de Born [91, 92].

Para el método de la fase de Berry, al igual que en la subsección anterior para el cálculo de la polarización iónica (ecuación 5.4), se definió la fase inicial como aquella construida a partir de la estructura relajada, pero desplazando la posición z de los átomos apicales O/N en cada octaedro hacia el plano de los átomos Sr correspondientes (es decir, llevándolos al centro de las caras superior e inferior), junto con el desplazamiento de la posición z de los átomos centrales Ta/Ti y O hacia el plano equidistante a los planos formados por los Sr superiores e inferiores. Así, la estructura de cada subcelda tiene simetría de inversión, manteniendo su propia distorsión tetragonal, y resulta paraeléctrica. De esta manera, podemos variar continuamente las posiciones atómicas hacia la estructura relajada final mediante un parámetro único λ que va desde 0 hasta 1, usando la ecuación 5.2.

Debido a la mencionada característica multivaluada de la polarización calculada, hay que tener cuidado al pasar de una estructura a otra para el cálculo de la variación de polarización $\Delta\vec{P}$, dado que los valores iniciales y finales deben corresponder a la misma

rama de la red de polarización. Siguiendo lo expuesto por Spaldin [90], para cada SC $n \times n$ se construyeron 10 estructuras intermedias, partiendo de la estructura inicial ($\lambda = 0$) y acercándose gradualmente a la estructura final ($\lambda = 1$) aumentando λ en pasos de $1/11$. Además, se calcularon los cuantos de polarización para cada estructura. De esta forma se pudo identificar y/o corregir los valores intermedios calculados para asegurar que pertenecen a la misma rama. En la figura 5.10 se muestran los resultados de tres ramas diferentes para cada SC.

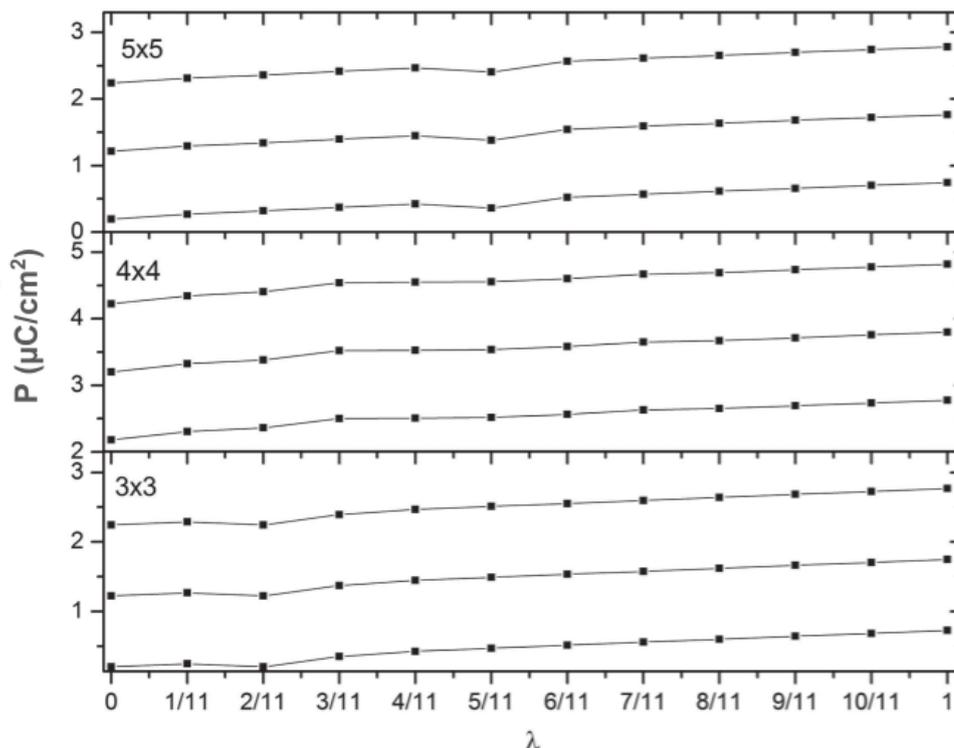


Figura 5.10: Polarización total en función del parámetro de orden λ para las SC 3×3 , 4×4 y 5×5 . Los gráficos muestran el incremento de la P calculada al variar casi continuamente λ desde la estructura inicial ($\lambda = 0$) hasta la estructura final ($\lambda = 1$). Se muestran tres ramas contiguas separadas entre sí por el correspondiente cuanto de polarización en la dirección c

Para el cálculo de la polarización utilizando el método del tensor de cargas de Born, se utilizó la ecuación 5.10 donde se determina la contribución atómica individual a la polarización total. Los valores individuales obtenidos se muestran en el apéndice de esta tesis 8.3.

Los resultados obtenidos para $\Delta\vec{P} = \delta\vec{p}_{ionic} + \delta\vec{p}_{electronic}$ en la dirección (001) se presentan en la tabla 5.4 según ambos métodos. Para las estructuras multicapa de 3×3 , 4×4 y 5×5 , la polarización es de alrededor de -0.5 Cm^{-2} , mientras que para las estructuras de interfaz única $V/4\text{-SrTaO}_2\text{N}/8\text{-SrTiO}_3$ y $V/5\text{-SrTaO}_2\text{N}/10\text{-SrTiO}_3$

los valores correspondientes son más bajos: ~ -0.029 y -0.039 Cm^{-2} , respectivamente. Como referencia, estos valores pueden compararse con el de la polarización de BaTiO_3 en fase tetragonal ferroeléctrica a temperatura ambiente $\approx 0.26 \text{ Cm}^{-2}$.

Este resultado es alentador para futuras implementaciones tecnológicas de este tipo de estructuras multicapa a través del estudio de las técnicas de fabricación. Además, se puede observar una muy buena concordancia en los valores de polarización obtenidos por dos métodos de cálculo muy diferentes para las estructuras multicapa $n \times n$. Para las estructuras $V/n\text{-SrTaO}_2\text{N}/m\text{-SrTiO}_3$, para utilizar el método de la fase de Berry, la capa de vacío dificulta enormemente la convergencia de los cálculos de la polarización, en virtud de lo cual se lo descartó y solo se muestran los resultados obtenidos mediante el método de las cargas efectivas de Born.

Se observa que, para las estructuras multicapa $n \times n$, la contribución principal proviene del Ta y Ti con octaedros asimétricos (TaO_5N y TiO_5N), el Ti y Ta con TiO_6 y TaO_4N_2 simétricos en la interfaz, los átomos de N y los átomos de O correspondientes al octaedro de Ti intermedio (es decir, que no pertenecen a una interfaz). Por otro lado, para las estructuras de interfaz única $V\text{-}4 \times 8$ y $V\text{-}5 \times 10$, las principales contribuciones provienen del átomo de Ta en la interfaz, el N único en la superficie de vacío, los átomos de O en la interfaz y los átomos de O apicales del octaedro intermedio de TiO_6 .

Tipo de SC	Método de fase de Berry (Cm^{-2})	Método de tensor de cargas de Born (Cm^{-2})
3 x 3	-0.52	-0.51
4 x 4	-0.59	-0.49
5 x 5	-0.54	-0.49
V-4 x 8		-0.029
V-5 x 10		-0.039

Tabla 5.4: Polarización total para los diferentes SCs relajadas $n \times n$ y $V\text{-}m \times n$ obtenidos usando la teoría moderna de polarización por el método de la fase de Berry y el método del tensor de cargas efectivas de Born.

La polarización macroscópica para las estructuras multicapa $n \times n$ resultó similar para las tres SCs bajo estudio, independientemente de n . Por los resultados de las búsquedas bibliográficas realizadas, este tipo de celdas multicapa aún no ha sido construido. Si bien la diferencia en las constantes de red entre SrTiO_3 y SrTaO_2N es un poco grande, la interfaz simple sí se ha construido con éxito en los trabajos experimentales citados. Por lo tanto, se puede esperar que este tipo de estructura periódica también pueda fabricarse. Estos resultados muestran que su desarrollo puede ser de

enorme interés. En el caso de las estructuras $V/n\text{-SrTaO}_2\text{N}/m\text{-SrTiO}_3$, este último formato de celda es adecuado para modelar el tipo de muestras utilizadas en los estudios experimentales sobre películas delgadas de STN depositadas sobre un sustrato de STO. Aunque el valor obtenido para la polarización total es menor que el de las estructuras multicapa, no es cero, por lo tanto, los resultados presentados en este trabajo brindan un modelo de sustento a los resultados experimentales del trabajo de Oka et al. [11]. Esta modelización ha logrado demostrar un concepto novedoso: el esfuerzo que se produce en la superficie de heterojunturas de compuestos que en fase masiva son paraeléctricos, puede producir la ruptura de la simetría de inversión en cada uno de ellos, dando lugar a la formación de un nuevo material compuesto ferroeléctrico. Dado que en la naturaleza los materiales ferroeléctricos en estado masivo naturales son escasos, especialmente a temperatura ambiente, este trabajo abre nuevos caminos futuros de exploración para la creación de estructuras más complejas que den lugar a esta valiosa propiedad.

6. Alineación de bandas en la interfaz SrTaO₂N/H₂O

6.1. Introducción

La fotoelectroquímica de semiconductores empezó a cobrar importancia a partir de 1955, cuando Brattain y Garrett consiguieron establecer relaciones entre las propiedades fotoelectroquímicas de semiconductores monocristalinos y las características especiales de su estructura electrónica [101]. Al mismo tiempo, se empezó a fundamentar la rama usando los principios de la electroquímica teórica clásica. Un avance fundamental en el desarrollo de la disciplina lo construyeron los trabajos de Gerischer quien propuso la teoría de la foto-descomposición de los electrodos semiconductores, pero finalmente el área recibió un fuerte impulso en la década de los 70 cuando Fujishima y Honda demostraron la foto-descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno usando una celda consistente en un semiconductor TiO₂ y un electrodo metálico sumergidos en un electrolito acuoso, que consiguió la conversión de luz en la energía química de los productos de reacción en los electrodos. El impacto de este trabajo se amplificó debido a la crisis energética de 1973. Es así como la fotoelectroquímica se ha convertido en un área de investigación activa como posible método de producción de hidrógeno [102].

La reacción de disociación del agua tiene lugar cuando un material fotocatalítico semiconductor rodeado por moléculas de agua se irradia con luz con una energía fotónica igual o mayor que su gap. Luego, los electrones de la VB se excitan hacia la CB, dejando huecos en la VB. Estos electrones y huecos fotogenerados provocan reacciones de reducción y oxidación en la molécula de agua, respectivamente. Para que un material semiconductor sea un buen fotoánodo, es necesario que el mínimo de su banda de conducción sea más negativo que el potencial de reducción del agua (NHE), y el máximo de su banda valencia sea más positivo que el potencial de oxidación del agua. Por lo tanto, se necesita que el ancho del gap del semiconductor sea mayor que el valor de energía mínimo para disociar la molécula de agua (1,23 eV que corresponde al ancho entre los niveles redox del agua), pero a la vez no ser muy grande, para aprovechar el máximo del espectro de radiación solar (alrededor de 2 eV).

Entre los oxinitruros de tipo perovskita ABO₂N, el STN se destaca por ser un material prometedor para la división del agua mediante fotocátalisis impulsada por

luz visible debido a su estrecho tamaño de gap (2,1 eV). Sin embargo este oxinitruro presenta una recombinación de cargas un tanto rápida. Se cree que las especies de Ta reducidas (Ta^{4+}) forman estados trampa dentro del gap y se consideran centros de recombinación [103]. La energía de luz absorbida se disipa en forma de radiación o vibración de la red, lo que conduce a una pérdida de actividad fotocatalítica.

En el capítulo anterior, se analizó cómo algunas propiedades ferroeléctricas del STN pueden ser modificadas cuando las constantes de red varían ligeramente [104]. De igual manera, es de esperar que las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas también cambien bajo la tensión de tracción/compresión producida por películas delgadas crecidas sobre diferentes sustratos. Otro aspecto a tener en cuenta es cuál es el rol que la orientación de la superficie desempeña en este estudio. En este capítulo se analizará la alineación de bandas entre el oxinitruro STN y el agua, considerando diferentes tipos de interfaz y variación de la constante de red del STN, y a su vez se estudiará si el efecto de estas variaciones pueden influir en la mejora de sus propiedades catalíticas por medio de cálculos de la DFT utilizando el método de alineación de bandas propuesto por Wu [105].

6.2. Conceptos asociados a la Fotoelectroquímica

6.2.1. Electrólisis del agua

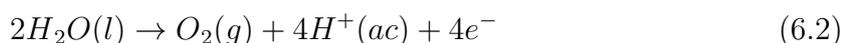
La electrólisis es un proceso químico que ocurre cuando se aplica una diferencia de potencial a dos electrodos sumergidos en una solución que contiene un electrolito. Entre estos electrodos, se lleva a cabo la disociación del electrolito. El ánodo, adquiere una carga positiva debido a la pérdida de electrones, mientras que el cátodo, se carga negativamente debido al exceso de electrones. Estos electrodos cumplen la función de ser la fuente y el receptor de electrones en la solución. En el caso del agua como electrolito, la reacción que se produce es la siguiente:



El potencial necesario para que esta reacción se produzca es de 1,23 eV. En la práctica, un potencial significativamente mayor debe ser aplicado, siendo el incremento aproximadamente de un 25 %. Éste recibe el nombre de “sobrepotencial”, con lo cual el potencial que se debe generar en el caso del agua es de al menos 1,5 eV [106].

6.2.2. Celdas fotoelectroquímicas

Las celdas fotoelectroquímicas (PEC) son dispositivos que utilizan la luz solar como fuente de energía para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno (conversión de energía electromagnética en energía química) [107]. La descomposición de la molécula de agua para formar H_2 y O_2 involucra las semirreacciones redox en el fotoánodo y el cátodo:



Una celda PEC está conformada esencialmente por un fotoánodo y un cátodo inmersos en un electrolito acuoso e interconectados eléctricamente mediante un circuito externo. A su vez, el fotoánodo está compuesto por un sustrato conductor eléctrico transparente, sobre el cual se encuentra soportado material semiconductor, encargado de promover la disociación del agua. Debido a que un dispositivo PEC es un sistema de reacción heterogénea [108], es decir, las reacciones se llevan a cabo en las interfaces ánodo-electrolito y cátodo-electrolito, se busca generalmente que el área de estas interfaces sea lo más elevada posible, como se puede ver en la figura 6.1. El diseño de materiales a escala nanométrica y su uso en dispositivos PEC tiene un impacto significativo en la eficiencia de éstos; los fotoánodos que poseen películas semiconductoras nanoestructuradas poseen un área de contacto mayor que aquéllos con películas densas, característica que incrementa su desempeño.

Cuando un semiconductor absorbe fotones de mayor energía que la energía de su gap, los electrones en la banda de valencia son excitados y “saltan” hacia la banda de conducción. Este fenómeno genera un hueco electrónico en la banda de valencia, el cual viaja hacia la interfaz semiconductor-electrolito, donde genera la oxidación de la molécula del agua. Simultáneamente, los electrones excitados son extraídos hacia el cátodo a través de un circuito eléctrico externo, donde reducen los protones generados en el fotoánodo, formando átomos de hidrógeno

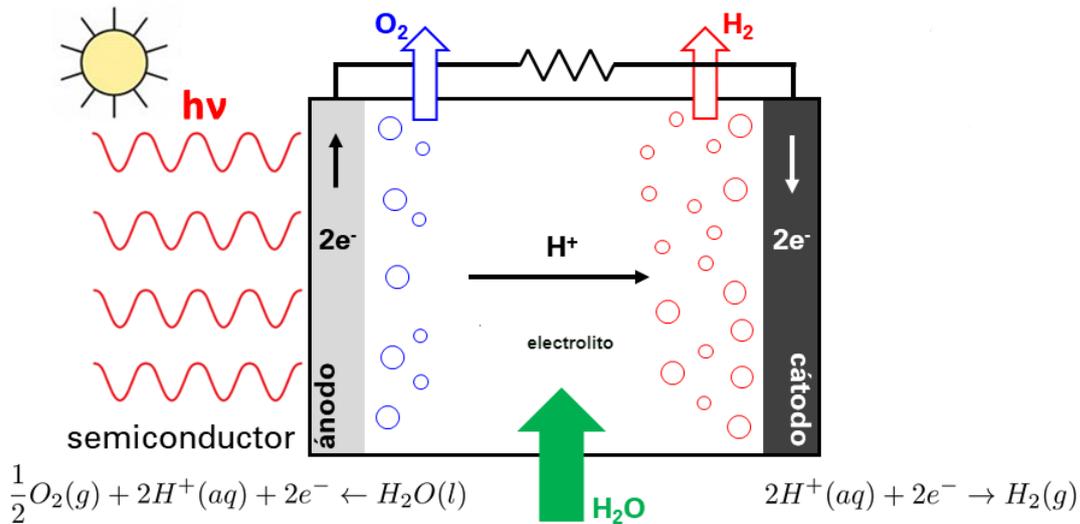


Figura 6.1: Diagrama de fotoelectroquímica del agua

Dependiendo de las posiciones relativas de los niveles de energía de las bandas con respecto a los potenciales de hidrógeno u oxígeno, los semiconductores pueden ser utilizados para descomponer agua utilizando energía solar, como se puede observar en la figura 6.2. Las moléculas de agua son reducidas por los electrones para formar H_2 y la oxidación producida por los huecos para formar O_2 en la disociación de agua. El nivel más bajo de la banda de conducción tiene que ser más negativo que el potencial redox de H/H_2O (1.23 eV) que corresponde a luz de aproximadamente 1100 nm. El ancho del gap es calculado mediante la relación $e = h/\lambda$, donde h es la constante de Planck y λ es la longitud de onda de absorción.

$$bandgap(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (6.4)$$

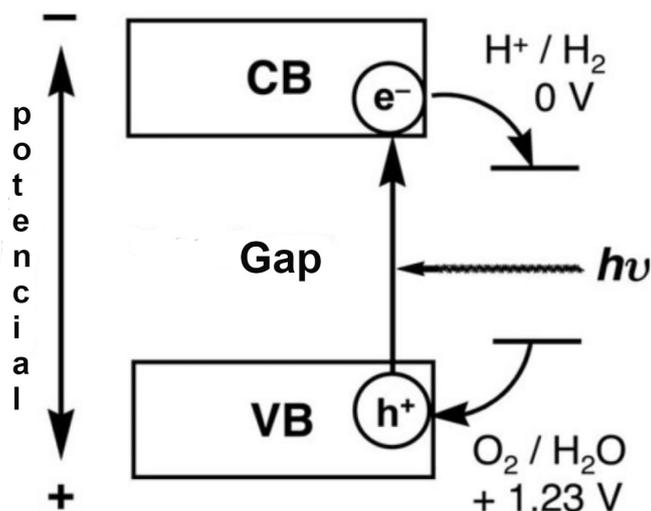


Figura 6.2: Esquema de la división fotocatalítica del agua.

6.2.3. Semiconductores Fotocatalizadores

6.2.3.1. Óxido de titanio TiO_2

En 1972 Fujishima y Honda publicaron un artículo en Nature sobre la fotólisis electroquímica del agua con un electrodo de rutilo expuesto a luz UV [102]. Este artículo tuvo una importante influencia, aunque no inmediata, para consolidar el TiO_2 como referente entre los materiales fotoactivos por su estabilidad en disoluciones acuosas en condiciones muy variadas. No fue hasta 1983 que el grupo de Ollis reportó uno de los primeros usos del TiO_2 como fotocatalizador para la degradación de compuestos orgánicos[109]. Investigaciones posteriores han demostrado que el TiO_2 es más adecuado para una amplia variedad de aplicaciones medioambientales que otros semiconductores de elevado gap como WO_3 , SrTiO_3 o ZnO .

Los semiconductores con elevado ancho del gap como el TiO_2 suelen presentar una muy alta actividad bajo irradiación con luz ultravioleta, por el alto poder oxidativo y reductor de sus bandas de valencia y de conducción, respectivamente. Sin embargo, el mayor impedimento para el desarrollo de tecnologías más eficientes y/o económicas con estos fotocatalizadores es el tamaño del gap que impide la absorción y utilización de luz visible. Considerando que la luz solar, como fuente ideal de excitación por motivos medioambientales, se compone en su mayor parte por luz del rango visible y del rango infrarrojo con tan sólo un 5 % de luz UV [110], la búsqueda de fotocatalizadores con un

band-gap adecuado que permita el aprovechamiento de la fracción visible es un objetivo crucial. Además, en el caso de fotocatalizadores para su uso en ambientes interiores, en los que la iluminación no tiene fracción UV, la capacidad de utilizar luz visible es indispensable.

6.2.4. Oxinitruros de Perovskita ABO_2N

El primer informe sobre la división fotocatalítica del agua en H_2 y O_2 con un fotocatalizador de oxinitruro se publicó en 2002. Kasahara et al. informó sobre las propiedades fotocatalíticas de $LaTiO_2N$ y $La_{0,75}Ca_{0,25}TiO_{2,75}N_{0,25}$ preparados mediante la amonólisis térmica de los precursores de óxido correspondientes obtenidos a través de la ruta cítrica [6]. El oxinitruro de $LaTaON_2$ tiene una estructura de perovskita con La^{3+} y Ta^{5+} en las posiciones A y B, respectivamente. Los perovskitas de oxinitruro de tantalio, niobio y titanio son candidatos prometedores para la división fotocatalítica del agua bajo la iluminación con luz visible. Los gaps y la posición del borde de banda de $CaTaO_2N$, $SrTaO_2N$, $LaTaON_2$ y $BaNbO_2N$ son adecuadas tanto para la oxidación como para la reducción del agua. Tienen gaps más pequeños que el TiO_2 (1,5 - 2,5 eV) y son estables en soluciones acuosas, y la presencia de tantalio ofrecen una alta eficiencia, debido a que muchos fotocatalizadores de mayor eficiencia contienen tantalio [59].

6.3. Descripción del sistema

6.3.1. Datos de la estructura cristalina y optimización del STN en estado masivo

El STN en estado masivo exhibe una configuración de perovskita del tipo cis en el grupo espacial $I4mcm$ a temperatura ambiente (RT) con constantes de red $a = 5,70251(6)\text{Å}$ y $c = 8,05420(16)\text{Å}$ [8].

A los efectos del presente estudio, donde se pretende investigar la variación del comportamiento fotoelectroquímico por medio de la variación de las constantes de celda (a través del crecimiento epitaxial de películas delgadas de STN sobre un sustrato con constantes de red diferentes), en primer lugar fueron relajadas las posiciones atómicas y las constantes de red del STN en estado masivo para obtener la estructura optimizada. A partir de la nueva constante de celda a se construyeron seis celdas unidad variando la

constante de red a desde -3 % hasta 3 % en pasos de 1 % es decir -3 %, 2 %, 1 %, 0 %, 1 %, 2 %, 3 %. Estas 6 celdas fueron, a su vez, optimizadas permitiendo que las posiciones atómicas internas se relajaran, como así también la constante de celda c , hasta que la componente máxima de la fuerza sobre cualquier átomo fuera menor que 0,01 eV/Å, y la componente máxima del tensor de esfuerzos fuera menor que 0,0001 eV/Å³, obteniendo estructuras alargadas/comprimidas. Con este método, los parámetros de estructura de mínima energía obtenidos se muestran en la Tabla 6.1, donde se puede observar que estos valores están en buen acuerdo con los datos experimentales presentados en la tabla 4.2.

Variación		-3 %	-2 %	-1 %	optimizado	1 %	2 %	3 %
Constantes de red (Å)	a	5,478	5,535	5,591	5,648	5,704	5,761	5,817
	c	8,346	8,302	8,258	8,284	8,180	8,146	8,113

Tabla 6.1: Constantes de red para las diferentes estructuras alargadas/comprimidas para el SrTaO₂N en estado masivo.

6.3.2. Modelado de superceldas de STN y optimización

Al momento de analizar una película delgada de STN, la superficie de la interfaz de la misma puede estar orientada en diferentes direcciones. En esta tesis, se seleccionaron las dos direcciones principales: superceldas polares (001) y superceldas no polares (110).

A partir de las siete diferentes celdas masivas del STN optimizadas, se comenzó construyendo las superceldas con superficie 001 apilando n celdas unidad. Para establecer el número óptimo que deben apilarse se realizaron varias pruebas, calculando la diferencia entre los valores medios del potencial de Hartree (HP) en el lado del semiconductor y el lado del agua, de manera que fuera menor que 0,1 eV. Esta condición se cumple completamente para $n=3$.

Las siete superceldas STN con la terminación de superficie 001 corresponden a las constantes de red de equilibrio $a = b$, y c obtenidas después de la optimización de las constantes de red y las posiciones atómicas (ver Tabla 6.1). Se construyeron las superceldas con dimensiones $2a \times 2b \times 3c$, como se puede ver en la figura 6.3(a), que luego serán unidas a una caja que contiene agua líquida (ver la próxima sección).

Se siguió el mismo procedimiento para construir las siete estructuras con la terminación de superficie 110. Aunque en este caso, las constantes de red de la estructura de equilibrio serán $a^* = \sqrt{2a}$, $b^* = c$ y $c^* = \sqrt{2a}$, donde a y c son las constantes de red

del STN en estado masivo optimizadas (tabla 6.1). Las superceldas construidas tienen dimensiones $1a^* \times 1b^* \times 3c^*$ como se observa en la figura 6.3(b).

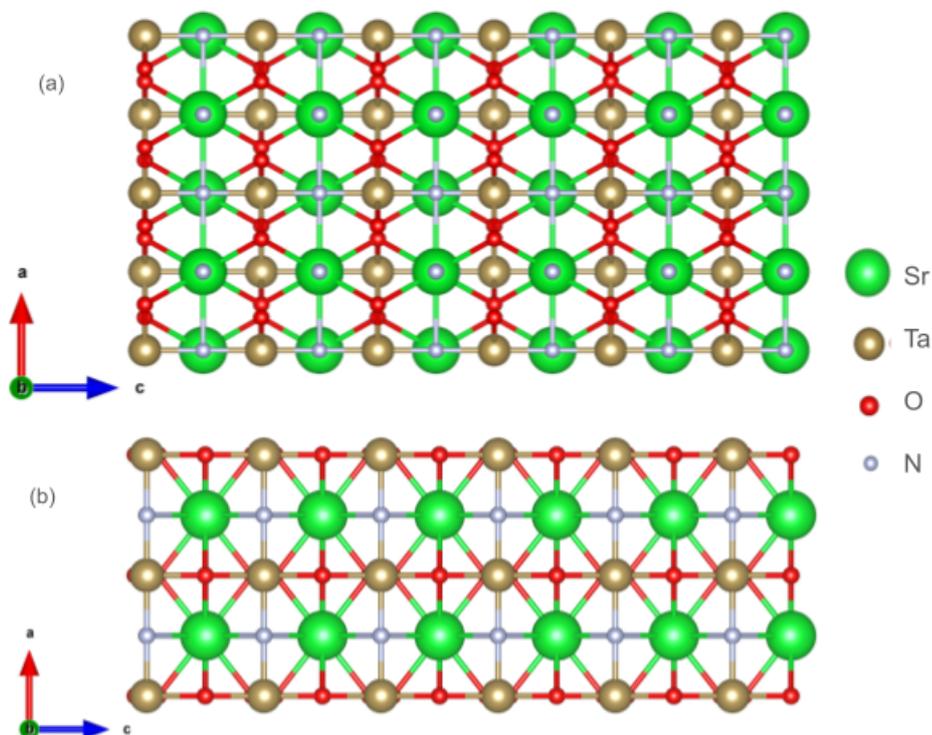


Figura 6.3: Distribución atómica en la supercelda $2 \times 2 \times 3$ 001(a) y la supercelda $1 \times 1 \times 3$ 001(b) de SrTaO₂N.

6.3.3. Modelado de cajas de agua mediante dinámica molecular

Se modelaron catorce cajas con agua líquida que coincidieran con cada supercelda de STN, adecuando para cada valor el parámetro de red a y b de la caja para que se corresponda con la de cada supercelda de STN. Las cajas para la superficie 001 presentan m moléculas de H₂O con un tamaño de $2a \times 2a \times 13,17$ Å (ver figura 6.4) y las cajas de agua líquida correspondientes a la superficie 110 se construyeron con un tamaño de $a^* \times b^* \times 13,17$ Å. El número de moléculas m se seleccionó para mantener aproximadamente la densidad del agua en condiciones normales de presión y temperatura: 1 g/cm^3 .

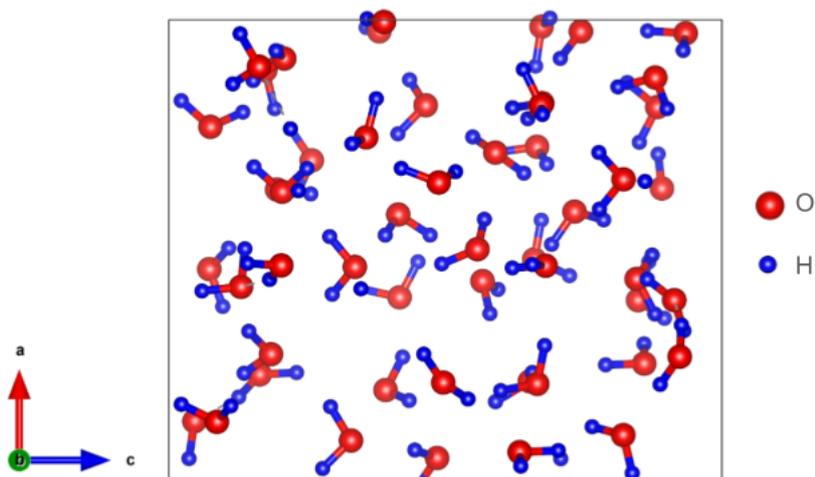


Figura 6.4: Caja de agua de 54 moléculas 2x2x3 para STN 001.

Antes de implementar cálculos *ab initio* en las interfaces construidas STN/H₂O, se deben preparar las configuraciones de cajas de agua líquida. Para este propósito, se siguió el trabajo anterior de Y. Wu [105] donde se partió de una configuración inicial de m moléculas de H₂O en una caja, y luego se realizó dinámica molecular clásica (MD), utilizando el programa DLPOLY. La interacción entre las moléculas de agua se modeló con el potencial TIP4P.

Posteriormente, se realizaron simulaciones MD que se equilibraron dentro del conjunto NVT durante 100 ps a 300 K. La temperatura fue controlada por un termostato de Berendsen, y se tomaron las configuraciones atómicas finales instantáneas que se utilizaron como entrada para los cálculos de la DFT de cada caja. A modo de prueba, para algunas de las estructuras obtenidas de esta manera, se realizaron cálculos de la Densidad de Estados (DOS) en las posiciones atómicas finales y se compararon con la DOS de sistemas correspondientes, obteniendo una buena concordancia [105]. Las posiciones atómicas se obtuvieron mediante métodos cuánticos. En la Figura 6.5 se muestra la gráfica de la DOS para un sistema de 56 moléculas de agua líquida después de 100 ps de evolución de MD, junto con una relajación final de la DFT, en buen acuerdo con la Figura correspondiente en la Ref. [105].

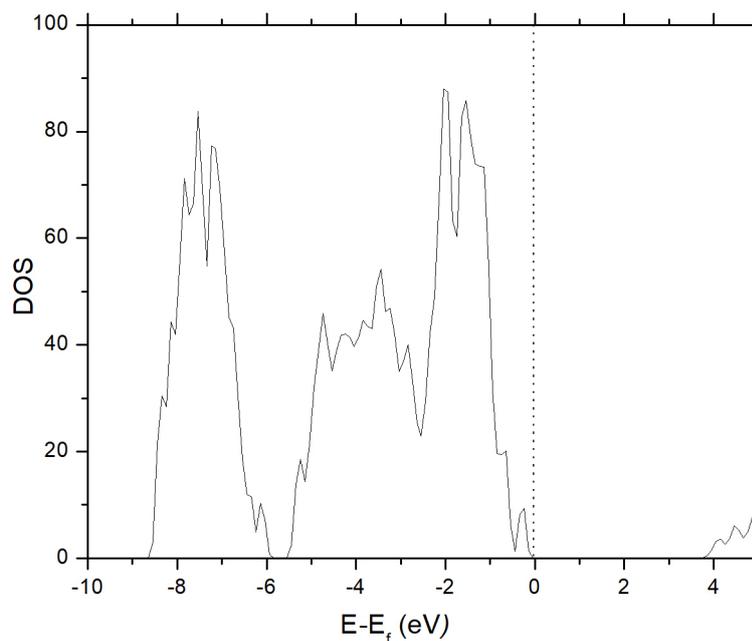


Figura 6.5: Gráfico de DOS total (en unidades arbitrarias) para un sistema de agua-líquido de 56 moléculas con configuraciones atómicas obtenidas después de 100 ps MD más una relajación final utilizando la DFT.

6.3.4. Modelado Interfaz STN/H₂O

Se procedió a unir cada una de las SCs de STN optimizadas en las terminaciones 001 y 110 con las cajas de agua equilibradas con MD. Esta unión se realizó en la dirección c . En la figura 6.6 se observa la interfaz de STN/H₂O (con terminación 001 del STN).

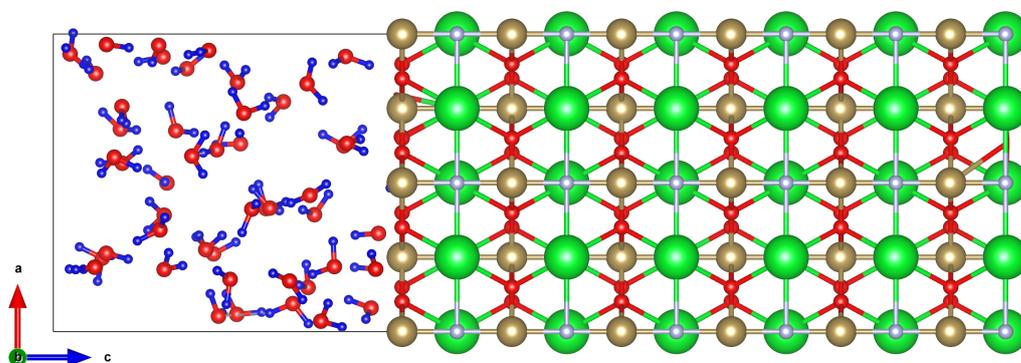


Figura 6.6: Distribución atómica esquemática de la interfaz 2x2x3-SrTaO₂N/H₂O en la dirección (001).

6.4. Método para la alineación de bandas

Existen varios métodos basados en cálculos de la DFT para alinear bandas y la elección del método a utilizar dependerá de los materiales presentes en la interfaz. Un método ampliamente conocido para alinear las bandas de un semiconductor con las de agua implica utilizar un punto de referencia común entre ellos, en general se elige el nivel de vacío como referencia común [111, 112]. Sin embargo, este método puede generar desafíos en interfaces semiconductor-agua (en esta tesis, STN/H₂O) debido a las diferencias en los dipolos de superficie, lo que podría llevar a cálculos erróneos en la alineación de las bandas. Además, estos métodos no tienen en cuenta la curvatura de las bandas en el borde ("band bending") que para el caso de la alineación resulta crucial.

En [105], Wu, Chan y Ceder propusieron un método para calcular la alineación de bandas, sin necesidad de definir una energía de referencia común a ambos lados de la interfaz. Este procedimiento consiste en calcular tres términos cada uno de forma independiente, por lo que lo llamaron, método de tres pasos para alineación de bandas. Lo primero que se asume es que todos los niveles de energía relevantes para el cálculo de la alineación de bandas en la interfaz están relacionados con los correspondientes niveles de la estructura masiva y agua mediante una inclinación de las bandas en la interfaz, como se muestra en la figura 6.7. Los autores de [105] plantean que esta curvatura de las bandas cerca de la interfaz es consecuencia principalmente de efectos electrostáticos, tanto del lado del agua como del semiconductor, generados por efectos de polarización eléctrica debido a la redistribución de electrones e iones en la interfaz. Por lo tanto, las diferencias entre el nivel del HP correspondiente y la banda de conducción de un semiconductor y el nivel H₂O/H₂ en el agua líquida es aproximadamente constante, tanto en la estructura masiva como en la interfaz, es decir, todas las bandas se curvan de igual manera, por lo que las diferencias entre el nivel del HP y las energías de las bandas relevantes permanecen constantes. Es decir:

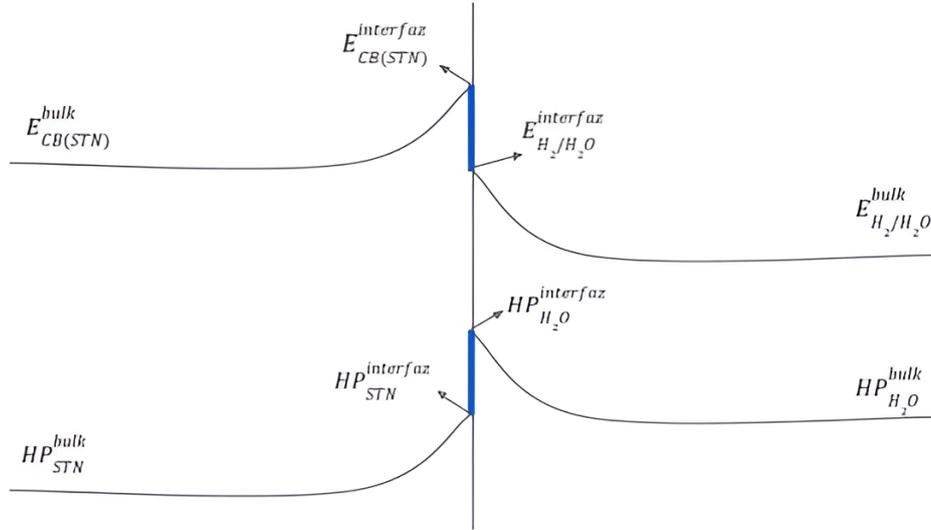


Figura 6.7: Diagrama de alineación de bandas de la interfaz STN/H₂O: en el lado izquierdo se encuentra el mínimo de la CB del STN en estado masivo y el correspondiente HP, y en el lado derecho las correspondientes a H₂O.

$$E_{CB(STN)}^{interfaz} - HP_{STN}^{interfaz} = E_{CB(STN)}^{bulk} - HP_{STN}^{bulk} \quad (6.5)$$

$$E_{H_2/H_2O}^{interfaz} - HP_{H_2O}^{interfaz} = E_{H_2/H_2O}^{bulk} - HP_{H_2O}^{bulk} \quad (6.6)$$

A partir de esta suposición, Wu et al. demuestran que la posición relativa de la banda de conducción de un semiconductor y el nivel H₂O/H₂ del agua en la interfaz viene dada por:

$$E_{CB(STN)}^{interfaz} - E_{H_2/H_2O}^{interfaz} = (E_{CB(STN)}^{bulk} - HP_{STN}^{bulk}) - (E_{H_2/H_2O}^{bulk} - HP_{H_2O}^{bulk}) + (HP_{STN}^{interfaz} - HP_{H_2O}^{interfaz}) \quad (6.7)$$

Los tres términos del lado derecho de la ecuación 6.7 se calculan de forma independiente entre sí. Estos cálculos serán realizados de la siguiente manera:

$E_{CB(STN)}^{bulk} - HP_{STN}^{bulk}$: Este término tiene en cuenta la diferencia entre la CB del STN obtenida a partir de su optimización inicial y el HP del STN calculado mediante el subprograma *pp.x* que permite extraer los datos del potencial obtenido y luego promediárlolo en el plano xy usando la subrutina *average.x*. La totalidad del cálculo de este término se llevó a cabo con implementación de la DFT Quantum ESPRESSO.

$E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}} - HP_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{bulk}}$: Este término representa el nivel aceptor $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ en relación con el HP en el sistema de agua. Para obtenerlo, es necesario calcular el nivel molecular desocupado más bajo del agua (LUMO), conocido como el nivel aceptor del agua. Estos cálculos se realizan mediante dinámica molecular clásica (MD), reemplazando una molécula de H_2O por un ion hidronio H_3O^+ en el sistema de agua.

$HP_{\text{STN}}^{\text{interfaz}} - HP_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$: Este último término representa la diferencia entre el HP promedio en el STN y el agua en la interfaz. En este cálculo se realizó la relajación final de las dos capas de átomos cercanos a la superficie y todos los átomos de las cajas de agua para las catorce SCs construidas con las superficies 001 y 110. Seguidamente fue calculado el HP para la interfaz del lado del agua y el STN usando el mismo método computacional que el STN en estado masivo. Se utilizó la implementación QE para calcular este término.

Para determinar el valor de $E_{\text{VB}(\text{STN})}^{\text{interfaz}} - E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$, se puede emplear la misma ecuación planteada anteriormente 6.7. Sin embargo, este paso no resulta necesario, ya que se espera que las bandas tiendan a curvarse de manera aproximadamente constante:

$$E_{\text{VB}(\text{STN})}^{\text{interfaz}} = E_{\text{CB}(\text{STN})}^{\text{interfaz}} - GAP_{sc} \quad (6.8)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}} = E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}} - \Delta_{LUMO-HOMO} \quad (6.9)$$

A partir de estas ecuaciones, y conocido el GAP_{sc} del STN en estado masivo cuyos resultados se observan en la tabla 6.5, se aplica la siguiente ecuación:

$$E_{\text{VB}(\text{STN})}^{\text{interfaz}} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}} = (E_{\text{BC}(\text{STN})}^{\text{interfaz}} - E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}) + \Delta_{LUMO-HOMO} - GAP_{sc} \quad (6.10)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación 6.10 no es otra cosa que el resultado de la ecuación 6.7, el segundo término es el potencial redox del agua (1,23 eV), mientras que el último término es el gap en el semiconductor. Éste fue calculado con la implementación de la DFT WIEN2k.

6.4.1. Detalles Computacionales

Los cálculos se realizaron en el marco de la DFT [17]. En primer lugar, para el estudio del gap, se usó el método de ondas planas lineales con potencial completo de electrones (FP-LAPW) en su versión relativista escalar [113, 114], mediante la implementación WIEN2k [40, 41]. Para el potencial de intercambio-correlación electrónico, se consideraron dos aproximaciones diferentes: la aproximación de gradiente generalizado Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA) para sólidos (PBE-Sol) [25] y el método de potencial de intercambio modificado Trans-Blaha-Becke-Johnson (TB-mBJ) [42]. Como se sabe, la aproximación PBE-Sol tiende a subestimar los gaps calculados, mientras que el método TB-mBJ produce una mejora significativa, obteniendo una mejor concordancia con los resultados experimentales y, al mismo tiempo, comparable a los cálculos con funcionales híbridos, pero utilizando considerablemente menos recursos computacionales. En esta tesis, se utilizaron y compararon dos versiones implementadas en el código WIEN2k: TB-mBJ0 [42] y TB-mBJ1 [115]. Los radios de muffin-tin utilizados fueron 2 Å para Sr y Ta, y 1,65 Å para N y O. El parámetro $RK_{\text{Max}} = R_{\text{MT}}K_{\text{Max}}$ se fijó en 7, donde R_{MT} es el radio de muffin-tin más pequeño y K_{Max} es el número de onda más grande del conjunto de bases. La integración en el espacio recíproco se realizó utilizando el método del tetraedro con 300 puntos k en la primera zona de Brillouin (que se reducen a 10 puntos k en el celda irreducible de la ZB).

Luego, para el análisis de las propiedades de la estructura y los cálculos de alineación de bandas, se utilizó el método de pseudopotenciales implementado por el código QE [47] utilizando GGA PBE-Sol. Después de varias pruebas de convergencia y comparación con datos experimentales, se realizaron las siguientes selecciones: para la interacción electrón-ión se utilizaron pseudopotenciales ultrasuaves Rappe Rabe Kaxiras Joannopoulos [94]; las funciones de onda se expandieron mediante ondas planas con una energía cinética de corte de 80 Ry, y para la densidad de carga se utilizó una energía de corte de 800 Ry. La celda irreducible de Brillouin se muestreó utilizando el esquema Monkhorst-Pack con una red de $6 \times 6 \times 1$ [95].

6.5. Resultados

En este capítulo se analizó el comportamiento de la alineación de bandas de la interfaz STN/H₂O en función de la variación de la constante de celda a en el semiconductor. Esta variación está relacionada con los esfuerzos de tensión/compresión a los que puede ser sometido el semiconductor, como se analizó el capítulo anterior. Se

construyeron siete estructuras masivas del semiconductor con distintos valores de a , como fue indicado en la sección 6.3.1 y se realizó una relajación del STN en estado masivo para cada estructura. Los resultados se presentaron en la tabla 6.1.

A continuación, se calculó el primer término $E^{\text{bulk}}_{\text{CB}(\text{STN})} - HP^{\text{bulk}}_{\text{STN}}$ de la ecuación 6.7 para todas las estructuras. Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 6.2. En esta tabla, se presenta el valor promedio del HP y el valor de la CB para las siete estructuras optimizadas del STN en estado masivo.

Variación	-3 %	-2 %	-1 %	optimizado	1 %	2 %	3 %
$E^{\text{bulk}}_{\text{CB}(\text{STN})}$	13,51	13,27	12,97	12,58	12,40	12,12	11,85
$HP^{\text{bulk}}_{\text{STN}}$	5,65	5,56	5,48	5,36	5,31	5,23	5,15
$(E^{\text{bulk}}_{\text{CB}(\text{STN})} - HP^{\text{bulk}}_{\text{STN}})$	7,86	7,71	7,49	7,22	7,09	6,90	6,70

Tabla 6.2: Valores de los niveles $E^{\text{bulk}}_{\text{CB}(\text{STN})}$, $HP^{\text{bulk}}_{\text{STN}}$ y $(E^{\text{bulk}}_{\text{CB}(\text{STN})} - HP^{\text{bulk}}_{\text{STN}})$ del bulk de STN, en eV.

El valor correspondiente al segundo término, $E^{\text{bulk}}_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}} - HP^{\text{bulk}}_{\text{H}_2\text{O}}$ se tomó como 0,7 eV. Este resultado fue obtenido por Wu et al., como se detalla en la referencia [105], cabe destacar que este valor es independiente del sistema en estudio y que únicamente está determinado por las propiedades del agua.

Analizaremos ahora el último término $HP^{\text{interfaz}}_{\text{STN}} - HP^{\text{interfaz}}_{\text{H}_2\text{O}}$ de la ecuación 6.7. Para ello estudiamos las superceldas STN/H₂O construidas como se indicara en la subsección 6.3.4. En la figura 6.8 se detalla el HP obtenido como el valor medio promediado sobre la superficie ab en ambos lados de la interfaz SrTaO₂N/H₂ para la superficie 001 de la estructura optimizada. La línea horizontal roja indica los valores promedios del HP en la dirección c para el lado del STN y la línea azul del lado del agua.

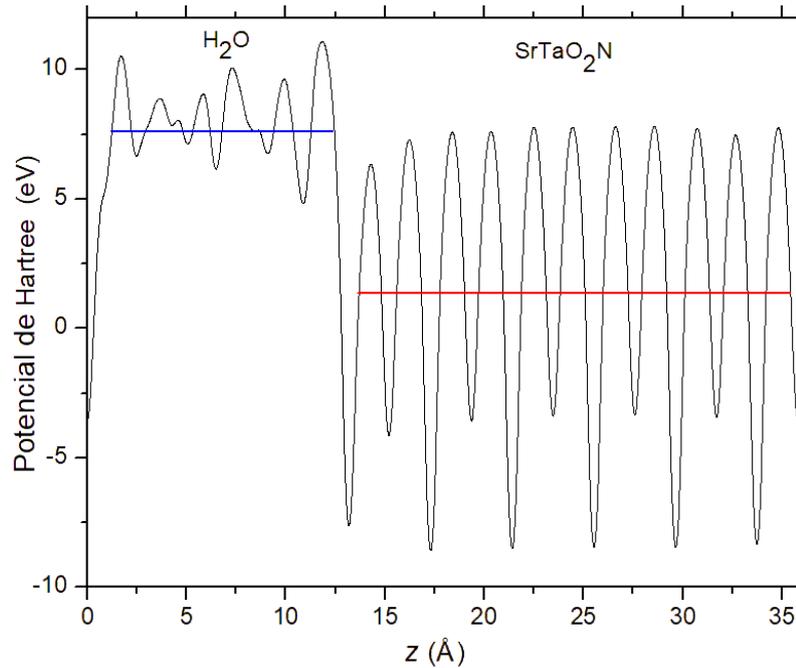


Figura 6.8: Valor medio del HP promedio en el plano ab en la interfaz (001) SrTaO₂N/H₂O. La línea azul representa el valor medio de éste en la dirección c del lado del agua y la línea roja el corresponde al lado del SC.

Para las estructuras con terminación 001 del STN en la interfaz, se realizó un primer cálculo de los HP en la interfaz directamente a partir de las Scs construidas combinando el STN con la caja de agua correspondiente. Los resultados de estos cálculos los etiquetamos como "sin relajación". Luego, realizamos también los cálculos nuevamente permitiendo que las capas atómicas del SC próximas a la superficie se reacomoden, por efecto de ésta y de las moléculas de agua adyacentes. Estos nuevos cálculos fueron etiquetados como "con relajación". En el caso de las estructuras con terminación 110 del STN en la interfaz, sólo se realizaron los cálculos correspondientes a los átomos próximos a la superficie debidamente relajados. Los valores obtenidos se detallan en la tabla 6.3.

Interfaz 001								
Variación		-3 %	-2 %	-1 %	0 %	1 %	2 %	3 %
SC parámetro de red (Å)	$2a$	10,957	11,070	11,183	11,296	11,409	11,521	11,635
	$3c$	25,038	24,906	24,774	24,852	24,54	24,438	24,339
m, número de moléculas H ₂ O		52	54	55	56	57	58	59
Promedio HP con relajación (eV)	$HP_{STN}^{interfaz}$	1,92	1,98	1,99	1,83	1,84	1,65	1,58
	$HP_{H_2O}^{interfaz}$	8,31	7,94	7,69	7,65	7,45	7,79	7,67
Diferencia de HP con relajación	$HP_{STN}^{interfaz} - HP_{H_2O}^{interfaz}$	-6,41	-5,96	-5,7	-5,82	-5,61	-6,14	-6,1
Promedio HP sin relajación (eV)	$HP_{STN}^{interfaz}$	2,45	2,48	2,46	2,39	2,37	2,36	2,26
	$HP_{H_2O}^{interfaz}$	6,65	6,69	6,55	6,44	6,32	6,15	6,15
Diferencia de HP sin relajación	$HP_{STN}^{interfaz} - HP_{H_2O}^{interfaz}$	-4,2	-4,21	-4,09	-4,05	-3,95	-3,79	-3,89
Interfaz 110								
SC constantes de red Å	a^*	8,036	8,119	8,201	8,284	8,367	8,450	8,533
	b^*	7,748	7,828	7,907	7,987	8,067	8,147	8,227
	c^*	26,663	25,869	25,213	23,962	24,459	24,192	23,461
m, número de moléculas H ₂ O		26	26	27	27	28	28	29
Promedio HP con relajación (eV)	$HP_{STN}^{interfaz}$	1,87	1,63	1,60	1,72	1,76	1,52	1,42
	$HP_{H_2O}^{interfaz}$	7,41	7,49	7,44	7,44	7,42	7,38	7,39
Diferencia de HP con relajación	$HP_{STN}^{interfaz} - HP_{H_2O}^{interfaz}$	-5,54	-5,86	-5,84	-5,72	-5,66	-5,86	-5,97

Tabla 6.3: (Superior) Constantes de celdas y HP promedio con y sin relajación superficial final para las interfaces STN/H₂O (001). (Inferior) Constantes de celdas y HP promedio de los relajados Interfaz STN/H₂O (110)

Finalmente, los resultados de la ecuación 6.7, para cada uno los casos estudiados se presentan en la tabla 6.4.

Interfaz 001								
Variación		-3 % [eV]	-2 % [eV]	-1 % [eV]	0 % [eV]	1 % [eV]	2 % [eV]	3 % [eV]
$E_{CB(STN)}^{interfaz} - E_{H_2/H_2O}^{interfaz}$	sin relajación	2,963	2,798	2,7	2,46	2,436	2,4	2,10
	con relajación	0,80	1,048	1,088	0,7018	0,774	0,049	-0,088
Interfaz 110								
$E_{CB(STN)}^{interfaz} - E_{H_2/H_2O}^{interfaz}$	con relajación	1,624	1,145	0,948	0,943	0,5762	0,325	0,028

Tabla 6.4: Resultados de la diferencia $E_{CB(STN)}^{interfaz} - E_{H_2/H_2O}^{interfaz}$ de las interfaces 001 y 110 STN/H₂O.

Por último, para la resolución de la ecuación 6.10 se calculó el gap del STN en estado masivo a partir del valor optimizado variando la constante de red a de a un 1 % por vez, realizando otras seis estructuras con valores que van desde 3 % hasta -3 % con respecto a este valor. Este cálculo se realizó usando las implementaciones de PBE, TB-mBJ0 y TB-mBJ1 y los resultados se muestran en la tabla 6.5. Como es sabido, la aproximación PBE-Sol tiende a subestimar los gaps, mientras que el método TB-mBJ produce resultados comparables con los experimentales [57, 59].

Parámetro de red a variación	PBE (eV)	TB-mBJ0 (eV)	TB-mBJ1(eV)
-3 %	1,11	2,19	2,28
-2 %	1,04	2,20	2,29
-1 %	0,91	2,19	2,28
0 % (optimizado)	0,90	2,17	2,25
1 %	0,80	2,16	2,29
2 %	0,61	2,02	2,16
3 %	0,52	1,96	2,09

Tabla 6.5: Valores del gap de las distintas estructuras de STN optimizadas calculados con el potencial PBE y TB-mBJ para cada valor de la constante de red a .

Para la interfaz 001 se calculó la alineación de las bandas antes y después de la relajación final. Como se observa en la figura 6.9 (a), las superficies con las capas atómicas de la superficie sin relajar no cumplen las condiciones requeridas para la alineación de bandas que establece que las bandas del STN deben cubrir el redox del agua, además de tener una energía total mayor.

Como resultado de todo el análisis, teniendo en cuenta entonces las estructuras totalmente relajadas, figuras 6.9 (b) y 6.10 se puede decir:

(a) el esfuerzo de tensión/compresión junto con la terminación de la superficie desempeñan un papel fundamental variando la alineación. Esto permitiría en principio "sintonizar" la alineación de materiales en principio no aptos para aplicaciones fotoelectroquímicas por medio de la manipulación de sus constantes de red, al construirlas sobre un sustrato adecuado.

(b) la mayoría de las estructuras estudiadas en este capítulo cumplen con la condición necesaria del material para aplicaciones fotoelectroquímicas de abrazar por arriba y por debajo los niveles redox del agua. Se observa que el STN (001) resulta adecuado para aplicaciones fotoelectroquímicas en condiciones de alta compresión ($a - 3\%$), y para un rango de elongación bajo/medio: [a , $a + 1\%$, $a + 2\%$]. Por otro lado, si el crecimiento epitaxial se realiza sobre un sustrato de tal manera que se construye la superficie en la dirección 110, el STN resulta adecuado para dispositivos fotoelectroquímicos en un rango más amplio de constantes de red desde -1% hasta 3% . Los resultados obtenidos de la alineación de las bandas se presentan en la tabla 6.6

Interfaz 001								
		-3% [eV]	-2% [eV]	-1% [eV]	0% [eV]	1% [eV]	2% [eV]	3% [eV]
$E_{\text{VB(STN)}}^{\text{interfaz}} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$	sin relajación	4,19	4,03	3,930	3,69	3,66	3,63	3,33
	con relajación	2,00	1,83	1,74	1,52	1,51	1,61	1,37
Interfaz 110								
$E_{\text{VB(STN)}}^{\text{interfaz}} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$	con relajación	0,67	0,18	-0,10	-0,14	-0,35	-0,47	-0,70

Tabla 6.6: Alineación de bandas en función de la constante de red a para las interfaces (001) y (110) STN/H₂O

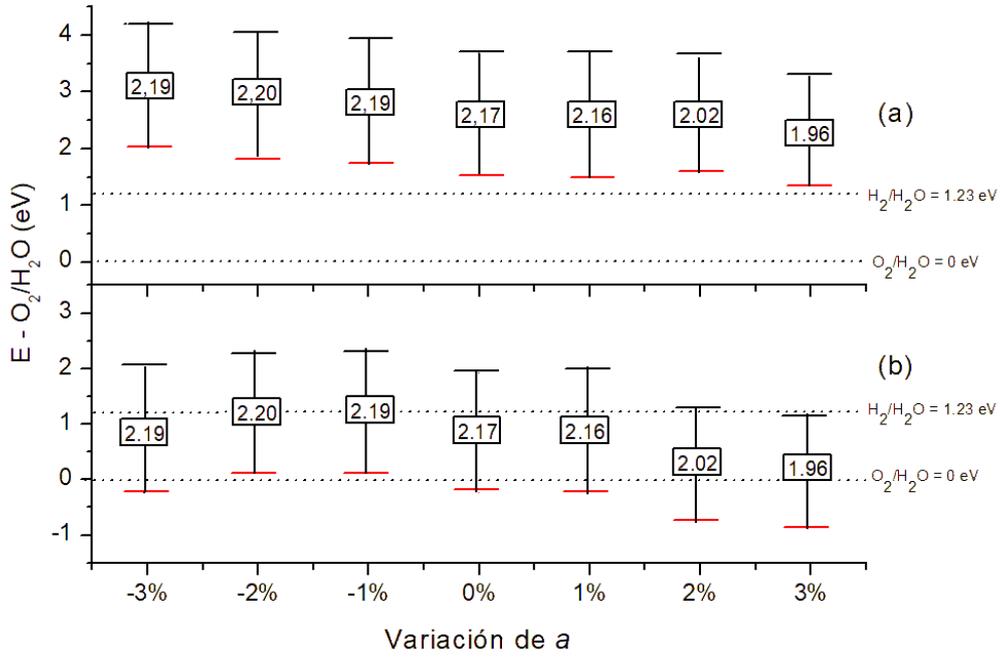


Figura 6.9: Alineación de bandas para la estructura (001). (a) sin relajación de los átomos cerca de la interfaz; (b) con relajación de los átomos cerca de la interfaz. Las líneas rojas representan el VBM y las líneas negras CBM. Las líneas de puntos indican los niveles de agua H₂O/H₂ y H₂O/O₂. Cada segmento vertical se etiquetó (dentro del rectángulo) con el valor del gap usando TB-mBJ0 en eV.

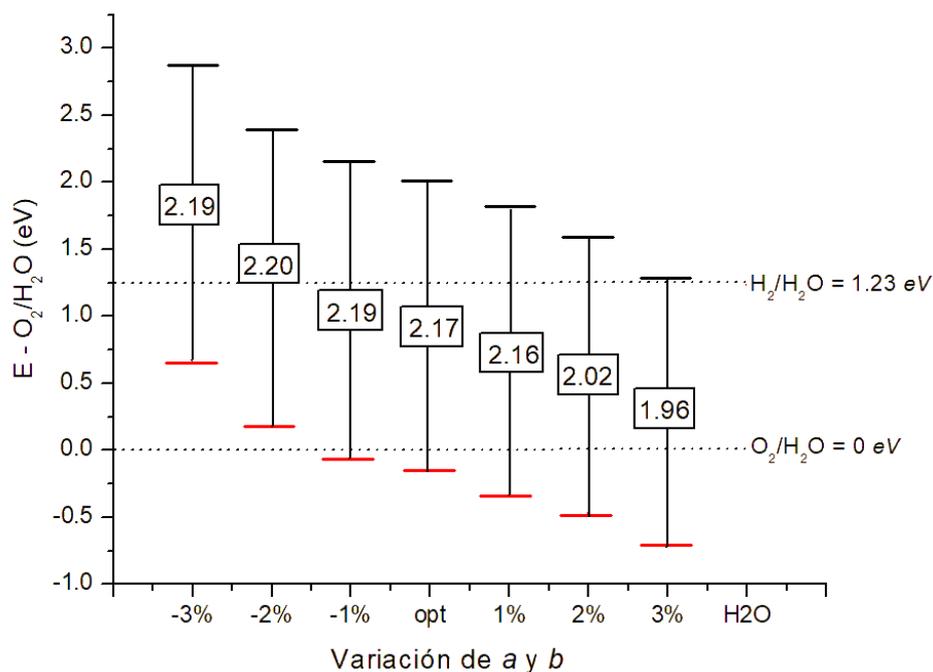


Figura 6.10: Alineación de bandas para las estructuras (110). Las líneas rojas representan VBM y las líneas negras CBM. Las líneas de puntos indican los niveles de agua $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Los rectángulos muestran el gap en eV obtenidos utilizando TB-BJ0.

Un aspecto relevante en estos análisis fue el efecto observado a partir de la relajación de los átomos de la interfaz, ya que, en contraposición a lo expuesto en la referencia de Wu, Chan y Ceder [105], se pudo demostrar que la relajación atómica permitió alinear gran parte de las bandas de STN, cumpliendo con la condición necesaria para que el material sea un posible fotocatalizador.

Además, se puede observar a partir de las Tablas 6.4 y 6.6 y la Figura 6.10 que la elongación de la celda va acompañada de una disminución del gap, junto con una disminución de las posiciones del CBM y VBM. De esta manera, dependiendo del método de crecimiento y la elección del sustrato, sería posible ajustar la alineación de las bandas para optimizar el proceso fotoelectroquímico.

7. Soluciones sólidas

CaTaO₂N - SrTaO₂N

7.1. Introducción

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, los ABO₂N poseen una característica que los convierten en materiales idóneos para ser candidatos a fotocatalizadores, y esto se debe a que poseen gaps que van desde 1,8 a 2,5 eV para la absorción de luz visible con una longitud de onda entre 500–700 nm dependiendo de los cationes A y B en las estructuras. En el capítulo anterior se estudio el SrTaO₂N como posible candidato fotocatalizador, en particular, la condición necesaria de la alineación de las bandas de la interfaz SrTaO₂N/H₂O, considerando variaciones en las constantes de red del material y se observó como mejorar la alineación en relación al redox del agua. Sin embargo, estudios experimentales señalan que las eficiencias del proceso fotocatalítico de los oxinitruros de perovskita han sido hasta ahora bastante bajas para la disociación del agua incluso con la ayuda de agentes de sacrificio. Esto se ha atribuido generalmente a varios factores clave que están fuertemente vinculados a la separación, migración y transferencia de carga: i) la presencia de centros de recombinación que impiden que los portadores fotogenerados conduzcan el proceso fotocatalítico [59, 116], ii) distorsiones estructurales (inclinación de octaedros Ta(O,N)₆ que impiden migraciones rápidas de carga; [117] iii) alineaciones inadecuadas de los bordes de las bandas que dan como resultado una energía desproporcionada para las semireacciones de oxidación y reducción del agua [59].

Recientemente, se ha encontrado que al introducir Sr en un sitio B del oxinitruro [118], o al sintetizar una solución sólida entre los oxinitruros SrTaO₂N y CaTaO₂N [61], se mejoró la eficiencia de la reacción de división del agua en estos materiales. En este capítulo se estudiará la alineación de bandas de la solución solida Sr_{1-x}Ca_xTaO₂N (CSTN) para x = 0, 0,25, 0,5, 0,75 y 1. En base a las diferentes proporciones de Ca y Sr se construyeron las respectivas superceldas. Luego, se utilizó el mismo método de alineación descrito en el capítulo anterior implementado por Wu[105].

7.2. Descripción del Sistema

7.2.1. Optimización de las estructuras masivas

El CTN en estado masivo presenta una configuración de perovskita de grupo espacial $Pnma$ a RT (los datos de esta estructura se presentan en la tabla 4.3), mientras que el STN, como se ha visto, pertenece al grupo espacial $I4mcm$. Las soluciones sólidas $Sr_{1-x}Ca_xTaO_2N$ presentan diferentes estructuras dependiendo de x . En este trabajo, fueron construidas seis estructuras con las siguientes composiciones: $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ y $1,0$. Para la composición $x = 0,5$ se construyeron estructuras tanto en la fase $Pnma$ como en la $I4mcm$, dado que, para esta composición en particular, la estructura no ha sido reportada. Luego, se procedió a realizar la optimización mediante cálculos de la DFT de ambas, para relajar las posiciones atómicas y constantes de celda de cada una, para comparar los valores de energía. La estructura $I4mcm$ presentó una energía menor que la $Pnma$, con una diferencia de $0,118$ eV. En virtud de ello, se tomó a la primera como la fase estable. En consecuencia, y según se puede observar en la Tabla 4.4, las estructuras con $x = 1$, y $x = 0,75$ pertenecen al grupo espacial $Pnma$, mientras que las estructuras con $x = 0,5$, $x = 0,25$ y $x = 0$. al grupo espacial $I4mcm$. Si bien estos cálculos predicen la fase más estable para la $x = 0,5$, en lo que sigue se realizará la alineación en ambos grupos espaciales a efectos de su comparación.

7.2.2. Modelado de las cajas de agua

Se construyeron seis cajas de agua para ser unidas a las SCs de las diferentes composiciones de solución sólida. Para ello, fueron calculadas las cantidades m de moléculas de agua necesarias para, por un lado, tener una de las caras de tamaño coincidente con el de la superficie de la interfaz, y por otro, tener un espesor suficiente ($13,17$ Å, ver capítulo anterior) manteniendo la densidad de agua $= 1\text{g/cm}^3$. (ver tabla 7.1). Las moléculas de agua fueron distribuidas al azar dentro de las diferentes cajas cuyas constantes de celda son $2a \times 1b \times 13,17$ Å para la $Pnma$ y $2a \times 2b \times 13,17$ Å para las $I4mcm$. Luego se les realizó MD clásica usando el programa DLPOLY, al igual que las estructuras estudiadas en el capítulo anterior.

7.2.3. Modelado de interfaces

Previo a la construcción de las interfaces hubo que establecer el tamaño mínimo de las SCs para obtener una buena descripción, y a la vez, optimizar los recursos computacionales. En el capítulo anterior, se encontró que para las celdas tetragonales $I4mcm$ $SrTaO_2N$ el tamaño óptimo corresponde a $2a \times 2b \times 3c$. En las estructuras ortorrómbicas se eligió una base de $2a \times 1b$ para obtener estructuras lo más cuadradas posibles para evitar problemas generados por la periodicidad. En cuanto al espesor, se realizó la prueba de convergencia del número de capas atómicas tomando la estructura $CaTaO_2N$ por medio de analizar la diferencia entre los valores medios del potencial de HP en el lado del semiconductor y en el lado del agua, y que esta diferencia no varíe significativamente al aumentar el espesor. Para ello, fue utilizado el código QE, obteniendo como resultado que el número de capas idóneo es $n=5$. En la tabla 7.1 se presentan las dimensiones de las estructuras a utilizar.

Composición	Grupo espacial	$2a$	$1b$	$5c$	m, número de moléculas H_2O
$x = 1$	$Pnma$	11,004	8,123	27,555	39
$x = 0,75$		11,124	8,112	27,810	40
$x = 0,50$		11,180	8,153	27,990	40
		$2a$	$2b$	$3c$	
$x = 0,50$	$I4mcm$	11,118	11,118	24,618	54
$x = 0,25$		11,206	11,206	24,648	55
$x = 0$		11,296	11,296	24,852	56

Tabla 7.1: Constantes de celda de las SC de $Sr_{1-x}Ca_xTaO_2N$

Con estos lineamientos, se construyeron la seis interfaces uniendo las SCs y las cajas de agua a lo largo del eje c . En la figura 7.1 se pueden observar dos ejemplos de las proyecciones sobre el plano ac de las estructuras obtenidas para el caso tetragonal (superior) y ortorrómbica (inferior). Luego, en base a los resultados del capítulo anterior en cuanto a la importancia de la relajación final, especialmente de los átomos cercanos a la interfaz, se procedió a relajar las dos capas atómicas del semiconductor próximas a la interfaz mientras que para las cajas de agua se relajaron la totalidad de los átomos. Finalmente, con las estructuras compuestas relajadas, se computó el HP y su promedio a cada lado de la interfaz.

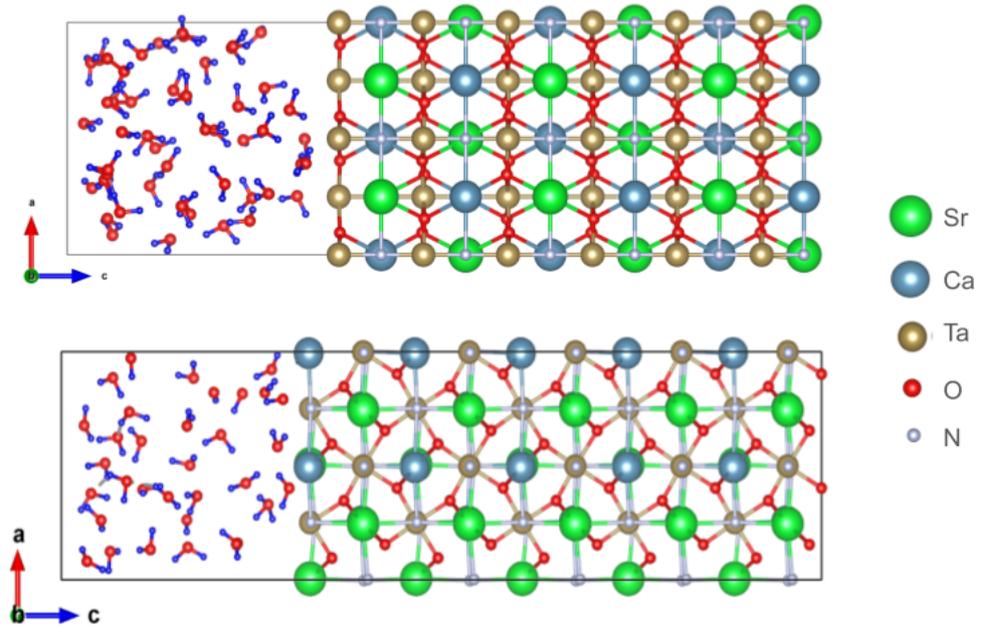


Figura 7.1: Interfaz de CSTN. Tetragonal de 2x2x3 (superior) y ortorrómbica de 2x1x5 (inferior).

7.2.4. Detalles Computacionales

Los cálculos se realizaron usando dos aproximaciones *ab initio* diferentes para resolver la ecuación de Kohn-Sham en el marco de la DFT: (i) El método de potencial lineal aumentado de onda plana más orbital local (FP-APW) en la versión escalar relativista [113, 114], código WIEN2k [40, 41] y (ii) método de ondas planas y pseudo-potenciales, código QE [47].

Para el cálculo del gap, se utilizar el FP-LAPW en virtud de que este código tiene implementado el método de potencial de intercambio modificado Trans-Blaha-Becke-Johnson (TB-mBJ) [42] en las versiones TB-mBJ0 [42] y TB-mBJ1 [115]. Esta aproximación mejora a la PBE-Sol, la cual es conocido que subestima los valores de los gaps. Los radios de muffin-tin utilizados fueron 2,5 Å para Sr y Ca, 2 Å para Ta, y 1,7 Å para N y O. El parámetro $RK_{\text{Max}} = R_{\text{MT}}K_{\text{Max}}$ se fijó en 7, donde R_{MT} es el radio de muffin-tin más pequeño y K_{Max} es el número de onda más grande del conjunto de funciones de base. La integración en el espacio recíproco se realizó utilizando el método del tetraedro con 300 puntos k en la primera zona de Brillouin (que se reducen a 10 puntos k en el IBZ).

Luego, para el análisis de las propiedades de la estructura y los cálculos de ali-

neación de bandas, se utilizó el método de pseudopotenciales QE [47] utilizando el la aproximación al potencial de correlación/intercambio GGA PBE-Sol. Después de varias pruebas de convergencia y comparación con datos experimentales, se realizaron las siguientes selecciones: para la interacción electrón-ión se utilizaron pseudopotenciales ultrasuaves Rappe Rabe Kaxiras Joannopoulos [94]; las funciones de onda se expandieron mediante ondas planas con un corte de energía cinética de 80 Ry, y para la densidad de carga se utilizó un corte de energía de 800 Ry. La IBZ se muestreó utilizando el esquema Monkhorst-Pack con una malla de $6 \times 6 \times 1$ [95].

7.3. Resultados obtenidos

En este capítulo se analizaron la alineación de las bandas VB y CB entre la fase sólida y la líquida, junto con el gap en las soluciones sólidas para tres composiciones de la fase $Pnma$ y tres de $I4mcm$. El análisis se centró en la variación de la alineación en función de las composiciones relativas de Sr y Ca.

El cálculo específico siguió los lineamientos de los cálculos realizados en el sistema $SrTaO_2N$ del capítulo anterior. De acuerdo a la ecuación 6.7, se calcularon los valores correspondientes al primer término $E^{\text{bulk}}_{\text{CB}(\text{CSTN})} - HP^{\text{bulk}}_{\text{CSTN}}$ para cada una de las estructuras. En la tabla 7.2 se presentan los resultados obtenidos para el valor promedio del HP y para el valor de la CB para las siete estructuras optimizadas de las composiciones masivas.

Fase	$Pnma$			$I4mcm$		
Composición	$x = 1$	$x = 0,75$	$x = 0,50$	$x = 0,50$	$x = 0,25$	$x = 0$
$E^{\text{bulk}}_{\text{CB}(\text{CSTN})}$	12,25	12,38	12,45	12,80	12,74	12,58
$HP^{\text{bulk}}_{\text{CSTN}}$	5,43	5,40	5,39	5,43	5,41	5,36
$(E^{\text{bulk}}_{\text{CB}(\text{CSTN})} - HP^{\text{bulk}}_{\text{CSTN}})$	6,92	6,98	7,06	7,39	7,33	7,22

Tabla 7.2: Promedio del HP, m de moléculas de agua de la soluciones CSTN en estado masivo en eV.

En el segundo término, $E^{\text{bulk}}_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}} - HP^{\text{bulk}}_{\text{H}_2\text{O}}$ se utilizó el valor 0.7 eV del cálculo realizado por Wu et al., como se detalla en la referencia [105]. Como se dijo en el capítulo anterior, este valor es independiente del sistema en estudio y está exclusivamente determinado por las propiedades del agua. Por último, el tercer término $HP^{\text{interfaz}}_{\text{CSTN}} - HP^{\text{interfaz}}_{\text{H}_2\text{O}}$ de la ecuación 6.7 se calculó para cada una de las composiciones de las soluciones sólidas.

Para el cálculo de este último término, es importante mencionar que las estructuras construidas en la parte del semiconductor, por su forma de terminación en la interfaz, son polares. Las estructuras ortorrómbicas, resultan con una carga superficial de $\pm 8e$, mientras que las tetragonales tienen un valor (menor) de $\pm 2e$. Como resultado de esto, se genera un campo electrostático uniforme, en direcciones opuestas de un lado y del otro de la interfaz, que se suma al potencial propio del ordenamiento atómico. Este efecto puede observarse en la figura 7.2. En esta figura 7.2 se gráfica la recta promedio del HP obtenido en ambos lados de la interfaz CSTN/H₂O para la estructura $x = 1$.

Dado que las moléculas de agua son polares, la presencia del campo eléctrico antes mencionado produce un reordenamiento parcial, alineando en cierto grado los momentos dipolares individuales en la dirección opuesta al campo, produciendo un apantallamiento del mismo. Todo este proceso ha sido estudiado de la siguiente forma: en primer lugar, se calculó el HP en el sistema ya relajado donde se le quitaron las moléculas de agua, es decir, se reemplazó la caja de agua por una caja vacía. Puede observarse en la Figura 7.3 la comparación de los HP de ambas estructuras. Del lado del agua, el HP en la curva correspondiente a la estructura semiconductor + agua, resulta menor (aproximadamente 5,7 eV) que el HP en la curva correspondiente a la estructura semiconductor + vacío, ilustrando de esta forma el efecto del apantallamiento. Asimismo, también se realizó el cálculo del HP de la estructura donde lo que se reemplazó por vacío fueron los átomos del semiconductor, resultando una estructura de agua + vacío. Dado que, se tomó como estructura inicial, la correspondiente al sistema ya relajado, las moléculas de agua quedaron congeladas en su posición parcialmente polarizada. El efecto de esta polarización inversa, puede observarse claramente en la Figura 7.4. Comparando con la anterior, se ve la inversión de las pendientes de la recta promedio del HP, tanto del lado del agua, como del lado del vacío. Las figuras 7.2, 7.3 y 7.4 corresponden con las estructuras ortorrómbicas. Lo mismo ocurre en las tetragonales, pero, dado que las cargas netas son cuatro veces menores, el efecto es prácticamente imperceptible. En el sistema completo semiconductor + agua, el campo total resulta la suma de ambos, predominando el del semiconductor, como se observa en la figura 6.8 del STN. Debe observarse que este efecto de la inclinación de la recta promedio del HP de uno y otro lado de la interfaz no alteran sus valores medios, que son los valores necesarios para la utilización de la Ec.6.7.

Siguiendo este método, los resultados obtenidos para todas las composiciones estudiadas se presentan en la tabla 7.3

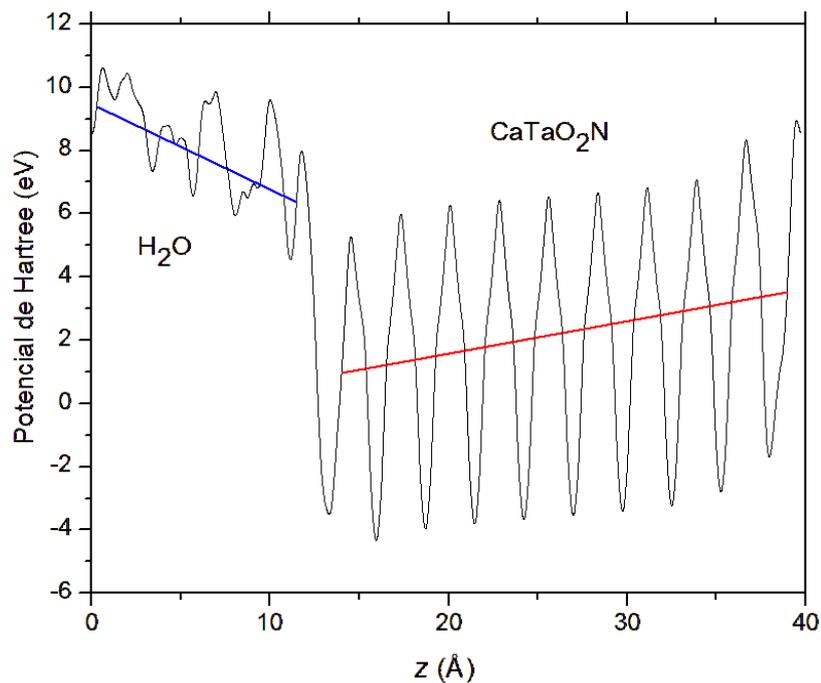


Figura 7.2: HP en la interfaz de $\text{CaTaO}_2\text{N}/\text{H}_2\text{O}$. La línea azul de la izquierda representa la recta media del HP promedio del agua y la línea roja de la derecha corresponde la recta media del HP promedio del SC.

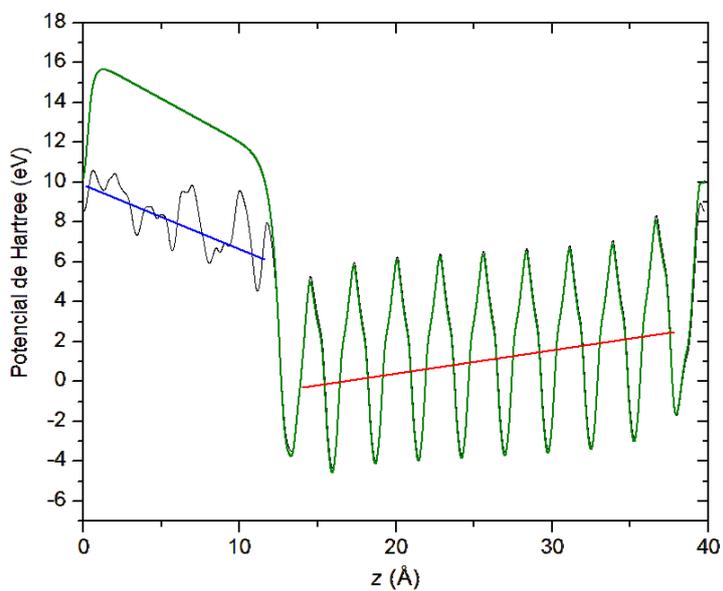


Figura 7.3: HP en la interfaz de $\text{CaTaO}_2\text{N}/\text{H}_2\text{O}$. La línea azul de la izquierda representa la recta media del HP promedio del agua y la línea roja de la derecha corresponde a la recta media del HP promedio del lado del SC y en verde se observa el HP obtenido en la celda semiconductor + vacío.

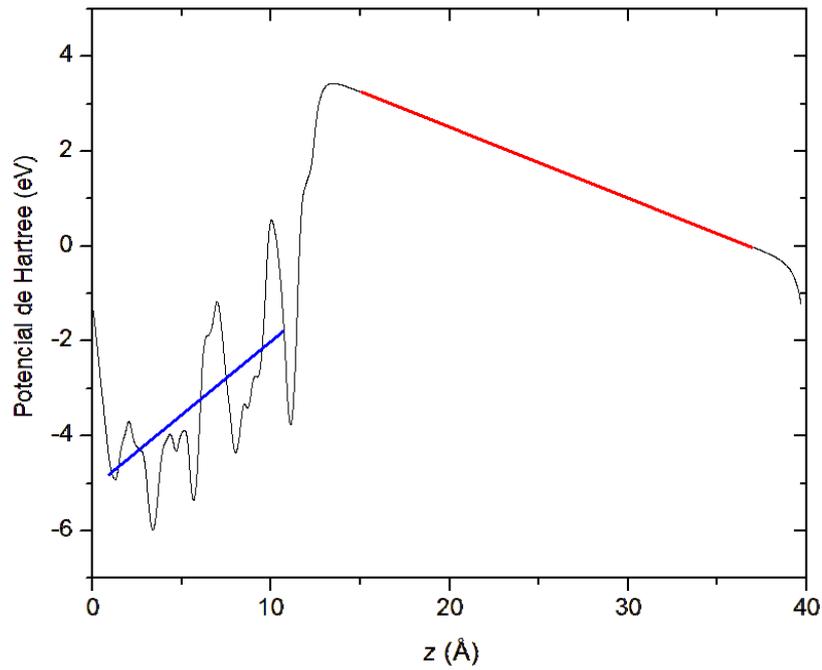


Figura 7.4: HP en el sistema agua + vacío. La línea azul de la izquierda representa la recta media del HP promedio del agua y la línea roja de la derecha corresponde a la recta media del HP promedio del vacío.

Fase	<i>Pnma</i>			<i>I4mcm</i>		
Composición	$x = 1$	$x = 0,75$	$x = 0,50$	$x = 0,50$	$x = 0,25$	$x = 0$
$HP_{\text{CSTN}}^{\text{interfaz}}$	1,99	2,04	2,03	1,86	1,99	1,58
$HP_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$	8,11	7,80	8,02	7,80	7,51	7,67
$HP_{\text{CSTN}}^{\text{interfaz}} - HP_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$	-6,12	-5,76	-5,99	-5,94	-5,52	-6,09

Tabla 7.3: Promedio del HP a cada lado de la interfaz CSTN en eV, y su diferencia.

Los resultados de la ecuación 6.7 para cada estructura se presentan a continuación en la tabla 7.4.

Fase	<i>Pnma</i>			<i>I4mcm</i>		
Composición	$x = 1$	$x = 0,75$	$x = 0,50$	$x = 0,50$	$x = 0,25$	$x = 0$
$E_{\text{CB(CSTN)}}^{\text{interfaz}} - E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$	0,001	0,53	0,36	0,73	1,11	0,70

Tabla 7.4: Resultados de la diferencia $E_{\text{CB(CSTN)}}^{\text{interfaz}} - E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$ de la interfaz CSTN en eV.

Finalmente, con el fin de obtener también el máximo de la banda de valencia para analizar la alineación, se calculó el gap de cada una de las composiciones, para utilizarlos en la ecuación 6.10. Para comparar los valores calculados con los experimentales, se ha

realizado un ajuste de interpolación de estos últimos, como se observa en la figura 7.5 tomando los datos de la referencia [61]. Esto en virtud de que, como se ha mencionado, en dicho trabajo se miden los valores para composiciones diferentes a la de este estudio. Los valores calculados fueron obtenidos utilizando PBE, como así también diferentes parametrizaciones del TB-mBJ, y se presentan en la tabla 7.5. En primer lugar, como es conocido y era de esperarse, el método PBE no resulta adecuado para el cálculo de valores de energías de estados electrónicos excitados, lo cual se manifiesta dando valores muy lejanos a los experimentales, por lo cual se los descarta. En cambio, el método TB-mBJ brinda un acuerdo sustancial para el cálculo de gaps en una gran variedad de sistemas, como el que es objeto de este estudio. Se observa que, para las estructuras ortorrómbicas, el gap calculado con el potencial TB-mBJ1 está en mejor concordancia con los valores interpolados experimentales, mientras que los calculados con el potencial TB-mBJ0 son más cercanos a ellos cuando la estructura es tetragonal.

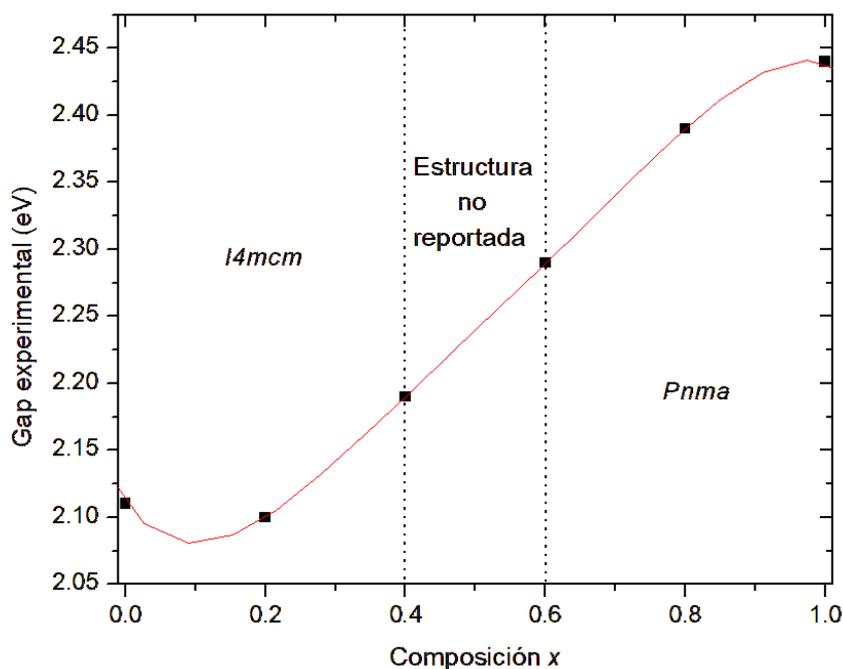


Figura 7.5: Valores experimentales ajustados con un polinomio de grado 5

Composición	Grupo espacial	PBE (eV)	TB-mBJ0 (eV)	TB-mBJ1(eV)	Gap (eV)
$x = 1$	<i>Pnma</i>	0,715	2,105	2,244	2,44 [61]
$x = 0,75$		1,137	2,229	2,335	2,37
$x = 0,50$		1,128	2,186	2,287	2,24
$x = 0,50$	<i>I4mcm</i>	1,009	2,328	2,450	2,24
$x = 0,25$		0,867	2,234	2,351	2,12
$x = 0,0$		0,724	2,142	2,255	2,11 [61]

Tabla 7.5: Valores del gap de CSTN para las diferentes composiciones: extrapolados experimentales y teóricos calculados con PBE, TB-mBJ0 y TB-mBJ1

Con estos valores se calculó $E_{\text{VB(STN)}}^{\text{interfaz}} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$ para cada composición usando la ecuación 6.10. Para ello se utilizaron tanto los valores calculados, como así también los valores experimentales interpolados para su comparación. Los resultados se presentan la tabla 7.6.

Fase	<i>Pnma</i>			<i>I4mcm</i>		
Composición	$x = 1$	$x = 0,75$	$x = 0,50$	$x = 0,50$	$x = 0,25$	$x = 0$
Interpolados						
$E_{\text{VB(STN)}}^{\text{interfaz}} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$	-1,22	-0,61	-0,65	0,03	-0,28	-0,18
	BJ1			BJ0		
$E_{\text{VB(STN)}}^{\text{interfaz}} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$	-1,01	-0,58	-0,70	-0,08	-0,46	-0,23

Tabla 7.6: Resultados del cálculo de $E_{\text{VB(CSTN)}}^{\text{interfaz}} - E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{interfaz}}$ de la interfaz CSTN en eV, utilizando para el valor del gap los valores experimentales intepolados y los calculados con TB-mBJ

En la figura 7.6 se grafican los resultados de la alineación obtenidos con ambos métodos. En la parte (a) de la figura, puede verse que al emplear los valores del gap obtenidos por la interpolación de los datos experimentales, la mayoría de las composiciones de CSTN, al quedar correctamente alineadas, son idóneas para ser considerados materiales aptos para funcionar como celdas fotoelectroquímicas, con la excepción del $x = 0,25$ de la fase tetragonal. Por otro lado, realizando la alineación a partir de los potenciales TB-mJ0 y TB-mBJ1, según corresponda al tipo de estructura, todas las composiciones cumplen con la condición necesaria de la alineación, para funcionar como material con dicha propiedad. Esta alineación se representa en la figura 7.6 (b). Esta última se corresponde con la evidencia experimental obtenida en las Ref [61], dando un enorme sustento a la metodología y al modelado propuesto en esta tesis.

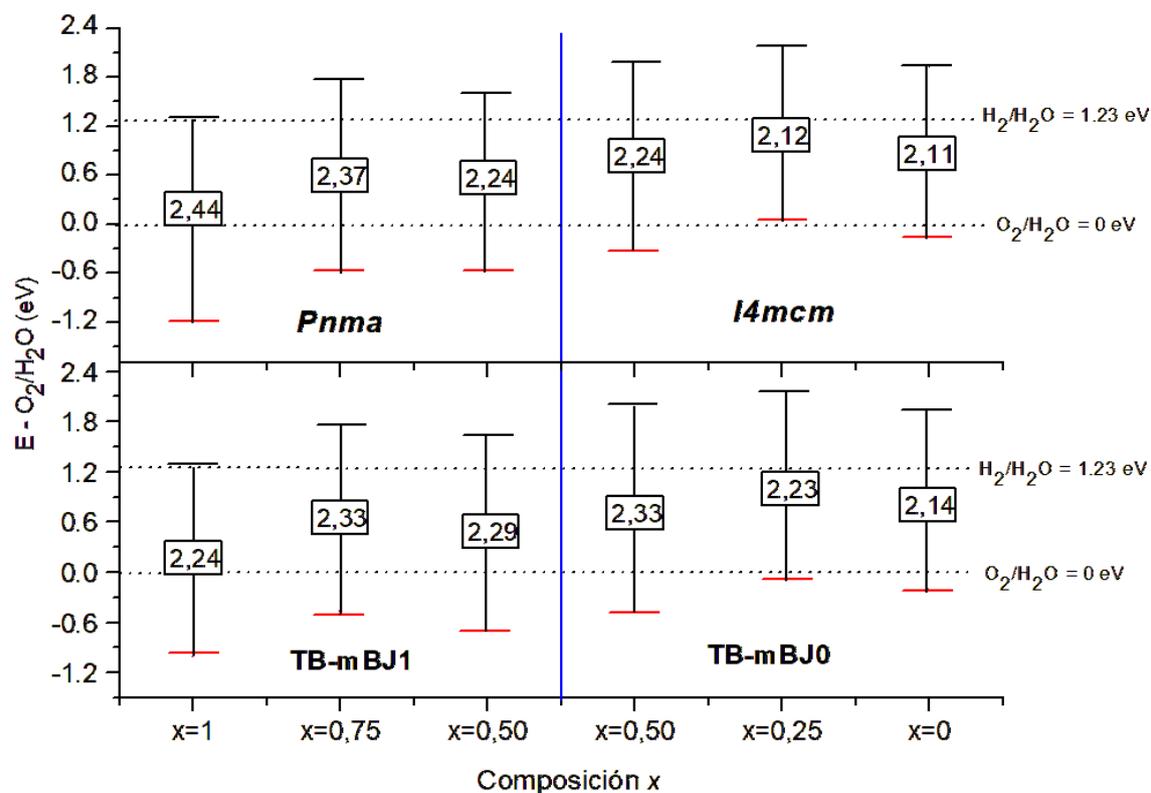


Figura 7.6: Alineación de las bandas de valencia y conducción (segmentos horizontales) de CSTN. Los segmentos horizontales en rojo representan el máximo de la VB y los negros el mínimo de la CB. Las líneas punteadas indican los niveles redox del agua $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Cada segmento vertical se etiquetó (dentro del rectángulo) con el valor del gap utilizado en eV: el obtenido por extrapolación de los datos experimentales (superior) y los obtenidos usando los cálculos TB-mBJ1 y TB-mBJ0 (inferior)

Como se ha dicho anteriormente, el CSTN presenta una transición de fase morfoftrópica para alguna composición comprendida entre $x= 0.4$ y $x= 0.6$. Para la composición $x= 0.5$ estudiada en esta tesis, la falta de reporte experimental conllevó la realización de los cálculos para ambas estructuras (Tabla 7.5 y Fig. 7.6). Como puede verse, para ambas se produce una correcta alineación con los niveles redox del agua, siendo entonces aptas para su uso en celdas fotoelectroquímicas. Sin embargo, los cálculos de energía total dan una diferencia de 0,118 eV en favor de la tetragonal. Por lo tanto, como subproducto, este trabajo predice que esta estructura es la más estable para esta composición.

8. Conclusiones

En esta tesis se abordaron dos de las propiedades más relevantes del oxinitruro de SrTaO_2N . En primer lugar, la ferroelectricidad con el objetivo de identificar nuevos materiales que contribuyan a mejorar esta propiedad, para ello, se estudió la interfaz de este oxinitruro con SrTiO_3 a través de cálculos de polarización eléctrica mediante primeros principios. En segundo lugar, se estudió la fotoelectroquímica, en la cual se abordó la complejidad de un sistema mixto sólido-líquido en una interfaz de $\text{SrTaO}_2\text{N}/\text{H}_2\text{O}$ y en una solución sólida de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TaO}_2\text{N}/\text{H}_2\text{O}$. Para ambos casos, se analizó el comportamiento de la alineación de bandas en diversas estructuras mediante cálculos de la DFT y MD, utilizando un modelo de cálculo que proporcionó resultados comparables al experimento. Finalmente, para los tres sistemas estudiados, se obtuvieron las siguientes conclusiones específicas:

8.1. Ferroelectricidad en la interfaz $\text{SrTaO}_2\text{N}/\text{SrTiO}_3$

En este trabajo, se ha analizado la ruptura espontánea de la simetría de inversión en dos compuestos dieléctricos naturales en condiciones normales, debido a la tensión generada por la formación de una heteroestructura. La polarización neta determinada aparece como consecuencia del estrés de compresión/tensión que naturalmente surge entre ellos durante el crecimiento epitaxial debido a la discrepancia entre sus constantes de red. Como resultado de los modelos propuestos, se observó que la polarización eléctrica inducida depende fuertemente de la capa de terminación en la interfaz, según el contenido de átomos de oxígeno o nitrógeno en el plano de separación. Se analizó en detalle el desplazamiento atómico en cada subcelda individual, mostrando que las distorsiones que conducen a la polarización eléctrica no son idénticas en cada subcelda, y que el desplazamiento de aniones y cationes en la dirección epitaxial no sigue el esquema convencional para fases con simetría $P4mm$ en perovskitas. Finalmente, se calculó la polarización eléctrica total, resultando en valores mayores para las estructuras multicapa que para el compuesto de referencia BaTiO_3 , lo que abre el campo para futuros estudios experimentales y genera un fuerte interés en los sistemas estudiados desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones industriales.

8.2. Fotoelectroquímica de SrTaO₂N/H₂O

Se analizó el comportamiento teórico del STN sometido a tensiones de tracción y compresión (que pueden obtenerse mediante el crecimiento de capas delgadas sobre sustratos con constantes de red incompatibles) para la alineación de bandas en dos orientaciones distintas superficie como 001 y 110. Los resultados muestran la fuerte dependencia de la alineación con la variación de las constantes de la red. Además, se observó una fuerte disminución del gap en el caso de estiramiento, pero un gap casi constante para los casos de compresión. Según las posiciones relativas del CB y VB el STN (001), es adecuado para aplicaciones fotoelectroquímicas en las siguientes variaciones de la constante de red: $a - 3\%$, a , $a + 1\%$ y $a + 2\%$, mientras que STN (110) resulta adecuado para dispositivos fotoelectroquímicos en un rango más amplio de constantes de red a^* y b^* de -1% a 3% . El análisis y pruebas realizadas demuestra que la relajación final de las posiciones atómicas de la primera y segunda capa del lado STN y la de todos los átomos del lado del agua juegan un papel importante en la alineación de las bandas. La sustitución homovalente de cationes en el sitio A, puede ampliarse a otros oxinitruros de perovskita y esto constituye una herramienta valiosa en el diseño y la elaboración de nuevos fotocatalizadores.

8.3. Soluciones sólidas Sr_{1-x}Ca_xTaO₂N/H₂O

Se llevó a cabo el análisis de la alineación de bandas en las soluciones sólidas CSTN mediante cálculos de primeros principios para las composiciones $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ y 1 . Al comparar la estructura $x = 0,5$ energéticamente más estable, se observó que la $I4mcm$ presenta mayor estabilidad en comparación con la estructura $Pnma$. Para el cálculo de alineación se utilizó la implementación de TB-mBJ1 para las estructuras ortorrómbicas y TB-mBJ0 para las tetragonales, con gaps comparables con los valores interpolados a partir de gaps medidos experimentalmente. Los resultados de los cálculos de alineación de bandas muestran que la mayoría de las estructuras estudiadas cumplen con la condición necesaria requerida para que el material sea apto para aplicaciones fotoelectroquímicas excepto la estructura con la composición $x = 0$ de oxinitruro puro, donde se observa que el CBM se encuentra en el borde del H₂/H₂O del agua. Estos hallazgos demuestran que la sustitución isovalente entre Sr y Ca en el sitio A para formar soluciones sólidas contribuye significativamente a mejorar la alineación de bandas. Es importante destacar que la investigación sobre nuevas soluciones sólidas en oxinitruros para aplicaciones fotoelectroquímicas mediante cálculos de la

DFT es limitada. Se recomienda ampliar este estudio incluyendo otras composiciones de oxinitruros.

Apéndice

3x3							
Átomo	Parámetro de celda (entrada)			Paramento de celda (salida)			Carga de Borh (C/m ²)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
	3.969	3.969	23.838298218	3.960428929	3.960	24.789206204	
	Posiciones atómicas (crystal)			Posiciones atómicas (crystal)			
Sr	0,0	0,0	0,50856396	0,0	0,0	0,512883519	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,67237597	0,0	0,0	0,670470348	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,83618799	0,0	0,0	0,828852174	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,00000000	0,0	0,0	-0,015322074	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,16952132	0,0	0,0	0,160333568	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,33904264	0,0	0,0	0,334730332	0,0000
Ta	0,5	0,5	0,24607789	0,5	0,5	0,074220775	0,0117
Ta	0,5	0,5	0,41559921	0,5	0,5	0,247837171	0,0020
Ta	0,5	0,5	0,59046997	0,5	0,5	0,421397456	-0,0207
O	0,0	0,5	0,59046997	0,0	0,5	0,594217841	-0,0071
O	0,5	0,0	0,59046997	0,5	0,0	0,594217841	-0,0071
O	0,0	0,5	0,75428198	0,0	0,5	0,754028083	-0,0124
O	0,5	0,0	0,75428198	0,5	0,0	0,754028083	-0,0124
O	0,0	0,5	0,91809399	0,0	0,5	0,913686997	0,0020
O	0,5	0,0	0,91809399	0,5	0,0	0,913686997	0,0020
O	0,0	0,5	0,08556107	0,0	0,5	0,086148341	-0,0213
O	0,5	0,0	0,08556107	0,5	0,0	0,086148341	-0,0213
O	0,0	0,5	0,25508239	0,0	0,5	0,259777265	-0,0189
O	0,5	0,0	0,25508239	0,5	0,0	0,259777265	-0,0189
O	0,0	0,5	0,42460371	0,0	0,5	0,434138139	-0,0217
O	0,5	0,0	0,42460371	0,5	0,0	0,434138139	-0,0217
O	0,0	0,5	0,50856396	0,0	0,5	0,514815262	-0,0160
O	0,5	0,5	0,67237597	0,5	0,5	0,674414641	-0,0319
O	0,5	0,5	0,83618799	0,5	0,5	0,834009673	-0,0384
N	0,5	0,5	0,00054814	0,5	0,5	-0,001170743	-0,0847
N	0,5	0,5	0,17006945	0,5	0,5	0,172573261	-0,0587
N	0,5	0,5	0,33959077	0,5	0,5	0,346412181	-0,0596
Ti	0,5	0,5	0,59046997	0,5	0,5	0,589679377	-0,0206
Ti	0,5	0,5	0,75428198	0,5	0,5	0,74984407	0,0018
Ti	0,5	0,5	0,91809399	0,5	0,5	0,910319667	-0,0386

Tabla 8.1: Posiciones atómicas y parámetros de celda para el sistema dado.

4x4							
Átomo	Parámetro de celda (entrada)			Paramento de celda (salida)			Carga de Borh (C/m ²)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
	3,969	3,969	31,784398682	3,956501132	3,956501132	33,0941638732	
	Posiciones atómicas (crystal)			Posiciones atómicas (crystal)			
Sr	0,0	0,0	0,50856397	0,0	0,0	0,513492499	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,63142298	0,0	0,0	0,631696332	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,75428198	0,0	0,0	0,750793336	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,87714099	0,0	0,0	0,869695092	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,00000000	0,0	0,0	-0,013400303	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,12714098	0,0	0,0	0,118396546	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,25428197	0,0	0,0	0,249142908	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,38142295	0,0	0,0	0,379870888	0,0000
Ta	0,5	0,5	0,05741742	0,5	0,5	0,053812858	0,0121
Ta	0,5	0,5	0,18455841	0,5	0,5	0,184211677	0,0031
Ta	0,5	0,5	0,31169939	0,5	0,5	0,314807561	0,0015
Ta	0,5	0,5	0,43884038	0,5	0,5	0,444961055	-0,0044
O	0,5	0,0	0,56999347	0,5	0,0	0,574605083	-0,0050
O	0,0	0,5	0,56999347	0,0	0,5	0,574605083	-0,0050
O	0,5	0,0	0,69285248	0,5	0,0	0,694279006	-0,0118
O	0,0	0,5	0,69285248	0,0	0,5	0,694279006	-0,0118
O	0,5	0,0	0,81571149	0,5	0,0	0,813854193	-0,0157
O	0,0	0,5	0,81571149	0,0	0,5	0,813854193	-0,0157
O	0,5	0,0	0,93857049	0,5	0,0	0,933523277	0,0022
O	0,0	0,5	0,93857049	0,0	0,5	0,933523277	0,0022
O	0,5	0,0	0,0641708	0,5	0,0	0,062890568	-0,0176
O	0,0	0,5	0,0641708	0,0	0,5	0,062890568	-0,0176
O	0,5	0,0	0,19131178	0,5	0,0	0,193277437	-0,0148
O	0,0	0,5	0,19131178	0,0	0,5	0,193277437	-0,0148
O	0,5	0,0	0,31845276	0,5	0,0	0,323866846	-0,0101
O	0,0	0,5	0,31845276	0,0	0,5	0,323866846	-0,0101
O	0,5	0,0	0,44559375	0,5	0,0	0,454605267	-0,0096
O	0,0	0,5	0,44559375	0,0	0,5	0,454605267	-0,0096
O	0,0	0,5	0,50856397	0,5	0,5	0,515118015	-0,0074
O	0,5	0,5	0,63142298	0,5	0,5	0,634650822	-0,0368
O	0,5	0,5	0,75428198	0,5	0,5	0,754161882	-0,0419
O	0,5	0,5	0,87714099	0,5	0,5	0,873803707	-0,0279
N	0,5	0,5	0,0004111	0,5	0,5	-0,002607276	-0,0604
N	0,5	0,5	0,12755208	0,5	0,5	0,127862839	-0,0524
N	0,5	0,5	0,25469307	0,5	0,5	0,258490199	-0,0428
N	0,5	0,5	0,38183405	0,5	0,5	0,388841466	-0,0236
Ti	0,5	0,5	0,56999347	0,5	0,5	0,57107449	-0,0172
Ti	0,5	0,5	0,69285248	0,5	0,5	0,69092418	-0,0054
Ti	0,5	0,5	0,81571149	0,5	0,5	0,810629077	0,0053
Ti	0,5	0,5	0,93857049	0,5	0,5	0,930880407	-0,0210

Tabla 8.2: Posiciones atómicas y parámetros de celda para el sistema dado.

5x5							
Átomo	Parámetro de celda (entrada)			Paramento de celda (salida)			Carga de Borh (C/m ²)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
	3,969	3,969	39,730497032	3,9587355115	3,9587355115	41,404531081	
	Posiciones atómicas (crystal)			Posiciones atómicas (crystal)			
Sr	0,0	0,0	0,50856393	0,0	0,0	0,513859138	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,60685115	0,0	0,0	0,608449083	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,70513835	0,0	0,0	0,703753505	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,80342556	0,0	0,0	0,799159185	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,90171276	0,0	0,0	0,894371574	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,00000000	0,0	0,0	-0,012153008	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,10171279	0,0	0,0	0,093283716	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,20342557	0,0	0,0	0,197858056	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,30513836	0,0	0,0	0,302329211	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,40685115	0,0	0,0	0,406858615	0,0000
Ta	0,5	0,5	0,04593394	0,5	0,5	0,041631719	0,0053
Ta	0,5	0,5	0,14764672	0,5	0,5	0,145929734	0,0014
Ta	0,5	0,5	0,24935951	0,5	0,5	0,250497263	0,0016
Ta	0,5	0,5	0,3510723	0,5	0,5	0,354925433	0,0017
Ta	0,5	0,5	0,45278509	0,5	0,5	0,459073567	-0,0118
O	0,5	0,0	0,55770754	0,5	0,0	0,562846096	-0,0061
O	0,0	0,5	0,55770754	0,0	0,5	0,562846096	-0,0061
O	0,5	0,0	0,65599474	0,5	0,0	0,658534603	-0,0088
O	0,0	0,5	0,65599474	0,0	0,5	0,658534603	-0,0088
O	0,5	0,0	0,75428195	0,5	0,0	0,7540433	-0,0093
O	0,0	0,5	0,75428195	0,0	0,5	0,7540433	-0,0093
O	0,5	0,0	0,85256917	0,5	0,0	0,849728716	-0,0110
O	0,0	0,5	0,85256917	0,0	0,5	0,849728716	-0,0110
O	0,5	0,0	0,95085636	0,5	0,0	0,945447236	0,0058
O	0,0	0,5	0,95085636	0,0	0,5	0,945447236	0,0058
O	0,5	0,0	0,05133664	0,5	0,0	0,04897692	-0,0091
O	0,0	0,5	0,05133664	0,0	0,5	0,04897692	-0,0091
O	0,5	0,0	0,15304942	0,5	0,0	0,153259942	-0,0068
O	0,0	0,5	0,15304942	0,0	0,5	0,153259942	-0,0068
O	0,5	0,0	0,25476221	0,5	0,0	0,257813927	-0,0068
O	0,0	0,5	0,25476221	0,0	0,5	0,257813927	-0,0068
O	0,5	0,0	0,356475	0,5	0,0	0,362244325	-0,0090
O	0,0	0,5	0,356475	0,0	0,5	0,362244325	-0,0090
O	0,5	0,0	0,45818779	0,5	0,0	0,46688181	-0,0150
O	0,0	0,5	0,45818779	0,0	0,5	0,46688181	-0,0150
O	0,5	0,5	0,50856393	0,5	0,5	0,515243343	-0,0135
O	0,5	0,5	0,60685115	0,5	0,5	0,610859859	-0,0253
O	0,5	0,5	0,70513835	0,5	0,5	0,706363373	-0,0264
O	0,5	0,5	0,80342556	0,5	0,5	0,801972698	-0,0285
O	0,5	0,5	0,90171276	0,5	0,5	0,897663573	-0,0299
N	0,5	0,5	0,00032888	0,5	0,5	-0,003439397	-0,0477
N	0,5	0,5	0,10204167	0,5	0,5	0,100924515	-0,0246
N	0,5	0,5	0,20375445	0,5	0,5	0,205492647	-0,0214
N	0,5	0,5	0,30546724	0,5	0,5	0,309934728	-0,0237
N	0,5	0,5	0,40718003	0,5	0,5	0,414233145	-0,0328
Ti	0,5	0,5	0,55770754	0,5	0,5	0,559925839	-0,0163
Ti	0,5	0,5	0,65599474	0,5	0,5	0,655760579	-0,0045
Ti	0,5	0,5	0,75428195	0,5	0,5	0,751320378	-0,0018
Ti	0,5	0,5	0,85256917	0,5	0,5	0,84707003	0,0040
Ti	0,5	0,5	0,95085636	0,5	0,5	0,943226749	-0,0444

Tabla 8.3: Posiciones atómicas y parámetros de celda para el sistema dado.

4x8 Tipo SrO							
	Parámetro de celda (entrada)			Paramento de celda (salida)			
Átomo	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Carga de Borh (C/m ²)
	3,969	3,969	57,404396876	3,9542	3,9542	58,2759	
	Posiciones atómicas (crystal)			Posiciones atómicas (crystal)			
Sr	0,0	0,0	0,28158819	0,0	0,0	0,285554998	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,34961433	0,0	0,0	0,351845779	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,41764047	0,0	0,0	0,418960923	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,48566661	0,0	0,0	0,486249907	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,55369276	0,0	0,0	0,553604311	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,62171889	0,0	0,0	0,621153847	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,68974504	0,0	0,0	0,689105589	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,75777117	0,0	0,0	0,758781586	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,00000000	0,0	0,0	-0,005480721	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,07039704	0,0	0,0	0,065729618	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,14079408	0,0	0,0	0,138334888	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,21119112	0,0	0,0	0,211174709	0,0000
Ta	0,5	0,5	0,03179161	0,5	0,5	0,028001869	-0,0005
Ta	0,5	0,5	0,10218865	0,5	0,5	0,101256077	0,0001
Ta	0,5	0,5	0,17258569	0,5	0,5	0,173939898	-0,0001
Ta	0,5	0,5	0,24298273	0,5	0,5	0,24634435	-0,0027
O	0,5	0,0	0,79178425	0,5	0,0	0,790075398	-0,0002
O	0,0	0,5	0,79178425	0,0	0,5	0,790075398	-0,0002
O	0,5	0,0	0,7237581	0,5	0,0	0,722653675	0,0000
O	0,0	0,5	0,7237581	0,0	0,5	0,722653675	0,0000
O	0,5	0,0	0,65573197	0,5	0,0	0,655126097	-0,0002
O	0,0	0,5	0,65573197	0,0	0,5	0,655126097	-0,0002
O	0,5	0,0	0,58770583	0,5	0,0	0,587589422	-0,0008
O	0,0	0,5	0,58770583	0,0	0,5	0,587589422	-0,0008
O	0,5	0,0	0,51967968	0,5	0,0	0,520214145	0,0006
O	0,0	0,5	0,51967968	0,0	0,5	0,520214145	0,0006
O	0,5	0,0	0,45165354	0,5	0,0	0,452909777	-0,0002
O	0,0	0,5	0,45165354	0,0	0,5	0,452909777	-0,0002
O	0,5	0,0	0,38362741	0,5	0,0	0,385552401	-0,0004
O	0,0	0,5	0,38362741	0,0	0,5	0,385552401	-0,0004
O	0,5	0,0	0,31560125	0,5	0,0	0,318071611	-0,0004
O	0,0	0,5	0,31560125	0,0	0,5	0,318071611	-0,0004
O	0,5	0,0	0,24672202	0,5	0,0	0,250461648	-0,0003
O	0,0	0,5	0,24672202	0,0	0,5	0,250461648	-0,0003
O	0,5	0,0	0,17632499	0,5	0,0	0,177736344	0,0000
O	0,0	0,5	0,17632499	0,0	0,5	0,177736344	0,0000
O	0,5	0,0	0,10592795	0,5	0,0	0,105064955	0,0017
O	0,0	0,5	0,10592795	0,0	0,5	0,105064955	0,0017
O	0,5	0,0	0,0355309	0,5	0,0	0,031781652	0,0000
O	0,0	0,5	0,0355309	0,0	0,5	0,031781652	0,0000
O	0,5	0,5	0,50856393	0,5	0,5	0,284469898	0,0023
O	0,5	0,5	0,60685115	0,5	0,5	0,351866946	-0,0001
O	0,5	0,5	0,70513835	0,5	0,5	0,419225333	-0,0010
O	0,5	0,5	0,80342556	0,5	0,5	0,486565372	-0,0012
O	0,5	0,5	0,90171276	0,5	0,5	0,553932208	-0,0013
O	0,5	0,5	0,00032888	0,5	0,5	0,621412939	-0,0010
O	0,5	0,5	0,10204167	0,5	0,5	0,688953872	0,0006
O	0,5	0,5	0,20375445	0,5	0,5	0,756691147	0,0077
N	0,5	0,5	0,30546724	0,5	0,5	-0,004579815	-0,0011
N	0,5	0,5	0,40718003	0,5	0,5	0,068638306	-0,0006
N	0,5	0,5	0,55770754	0,5	0,5	0,141344443	0,0000
N	0,5	0,5	0,65599474	0,5	0,5	0,213907402	-0,0007
Ti	0,5	0,5	0,75428195	0,5	0,5	0,317383607	-0,0046
Ti	0,5	0,5	0,85256917	0,5	0,5	0,385021675	-0,0017
Ti	0,5	0,5	0,95085636	0,5	0,5	0,452423716	-0,0009
Ti	0,5	0,5	0,51967968	0,5	0,5	0,519760761	-0,0008
Ti	0,5	0,5	0,58770583	0,5	0,5	0,587149414	-0,0011
Ti	0,5	0,5	0,65573197	0,5	0,5	0,654599868	-0,0026
Ti	0,5	0,5	0,7237581	0,5	0,5	0,721821759	-0,0101
Ti	0,5	0,5	0,79178425	0,5	0,5	0,788115649	-0,0078

Tabla 8.4: Posiciones atómicas y parámetros de celda para el sistema dado.

4x8 Tipo SrN						
Átomo	Parámetro de celda (entrada)			Paramento de celda (salida)		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
	3,969	3,969	57,404396876	3,957974744	3,9579747444	58,270753334
	Posiciones atómicas (crystal)			Posiciones atómicas (crystal)		
Sr	0,0	0,0	0,28158819	0,0	0,0	0,286796419
Sr	0,0	0,0	0,34961433	0,0	0,0	0,352465736
Sr	0,0	0,0	0,41764047	0,0	0,0	0,419346471
Sr	0,0	0,0	0,48566661	0,0	0,0	0,48655938
Sr	0,0	0,0	0,55369276	0,0	0,0	0,55388412
Sr	0,0	0,0	0,62171889	0,0	0,0	0,621387879
Sr	0,0	0,0	0,68974504	0,0	0,0	0,689358758
Sr	0,0	0,0	0,75777117	0,0	0,0	0,759074913
Sr	0,0	0,0	0,00000000	0,0	0,0	-0,001976023
Sr	0,0	0,0	0,07039704	0,0	0,0	0,068945066
Sr	0,0	0,0	0,14079408	0,0	0,0	0,140926021
Sr	0,0	0,0	0,21119112	0,0	0,0	0,213174489
Ta	0,5	0,5	0,03179161	0,5	0,5	0,033117246
Ta	0,5	0,5	0,10218865	0,5	0,5	0,105571775
Ta	0,5	0,5	0,17258569	0,5	0,5	0,177727693
Ta	0,5	0,5	0,24298273	0,5	0,5	0,24949255
O	0,5	0,0	0,79178425	0,5	0,0	0,789784962
O	0,0	0,5	0,79178425	0,0	0,5	0,789784962
O	0,5	0,0	0,7237581	0,5	0,0	0,72248547
O	0,0	0,5	0,7237581	0,0	0,5	0,72248547
O	0,5	0,0	0,65573197	0,5	0,0	0,655092777
O	0,0	0,5	0,65573197	0,0	0,5	0,655092777
O	0,5	0,0	0,58770583	0,5	0,0	0,587663728
O	0,0	0,5	0,58770583	0,0	0,5	0,587663728
O	0,5	0,0	0,51967968	0,5	0,0	0,520304386
O	0,0	0,5	0,51967968	0,0	0,5	0,520304386
O	0,5	0,0	0,45165354	0,5	0,0	0,452980554
O	0,0	0,5	0,45165354	0,0	0,5	0,452980554
O	0,5	0,0	0,38362741	0,5	0,0	0,385607917
O	0,0	0,5	0,38362741	0,0	0,5	0,385607917
O	0,5	0,0	0,31560125	0,5	0,0	0,318090249
O	0,0	0,5	0,31560125	0,0	0,5	0,318090249
O	0,5	0,0	0,24672202	0,5	0,0	0,246234728
O	0,0	0,5	0,24672202	0,0	0,5	0,246234728
O	0,5	0,0	0,17632499	0,5	0,0	0,174485167
O	0,0	0,5	0,17632499	0,0	0,5	0,174485167
O	0,5	0,0	0,10592795	0,5	0,0	0,102335185
O	0,0	0,5	0,10592795	0,0	0,5	0,102335185
O	0,5	0,0	0,0355309	0,5	0,0	0,030008839
O	0,0	0,5	0,0355309	0,0	0,5	0,030008839
O	0,5	0,5	0,28158819	0,5	0,5	0,28253055
O	0,5	0,5	0,34961433	0,5	0,5	0,352015025
O	0,5	0,5	0,41764047	0,5	0,5	0,41934174
O	0,5	0,5	0,48566661	0,5	0,5	0,486655276
O	0,5	0,5	0,55369276	0,5	0,5	0,553989698
O	0,5	0,5	0,62171889	0,5	0,5	0,6214101
O	0,5	0,5	0,68974504	0,5	0,5	0,688906741
O	0,5	0,5	0,75777117	0,5	0,5	0,756549792
N	0,5	0,5	0,00022762	0,5	0,5	-0,003626669
N	0,5	0,5	0,07062466	0,5	0,5	0,066225778
N	0,5	0,5	0,14102171	0,5	0,5	0,138502267
N	0,5	0,5	0,21141874	0,5	0,5	0,210625375
Ti	0,5	0,5	0,31560125	0,5	0,5	0,317595841
Ti	0,5	0,5	0,38362741	0,5	0,5	0,385428075
Ti	0,5	0,5	0,45165354	0,5	0,5	0,452856608
Ti	0,5	0,5	0,51967968	0,5	0,5	0,520190794
Ti	0,5	0,5	0,58770583	0,5	0,5	0,587545776
Ti	0,5	0,5	0,65573197	0,5	0,5	0,654907674
Ti	0,5	0,5	0,7237581	0,5	0,5	0,722010713
Ti	0,5	0,5	0,79178425	0,5	0,5	0,788074812

Tabla 8.5: Posiciones atómicas y parámetros de celda para el sistema dado.

5x10 Tipo SrO							
Átomo	Parámetro de celda (entrada)			Parámetro de celda (salida)			Carga de Borh (C/m ²)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
	3,969	3,969	69,255495893	3,9557999484	3,9557999484	70,3555836411	
	Posiciones atómicas (crystal)			Posiciones atómicas (crystal)			
Sr	0,0	0,0	0,29175302	0,0	0,0	0,295780139	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,34813843	0,0	0,0	0,350706958	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,40452385	0,0	0,0	0,406260688	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,46090925	0,0	0,0	0,461965213	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,51729466	0,0	0,0	0,517671549	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,57368008	0,0	0,0	0,573456327	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,63006549	0,0	0,0	0,629376737	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,68645089	0,0	0,0	0,685437460	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,74283631	0,0	0,0	0,741776421	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,79922172	0,0	0,0	0,799452290	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,00000000	0,0	0,0	-0,005689487	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,05835060	0,0	0,0	0,053198144	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,11670119	0,0	0,0	0,113449696	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,17505179	0,0	0,0	0,173720830	0,0000
Sr	0,0	0,0	0,23340239	0,0	0,0	0,234098962	0,0000
Ta	0,5	0,5	0,02635138	0,5	0,5	0,022003935	-0,0005
Ta	0,5	0,5	0,08470198	0,5	0,5	0,082789326	0,0001
Ta	0,5	0,5	0,14305258	0,5	0,5	0,143107301	0,0001
Ta	0,5	0,5	0,20140318	0,5	0,5	0,203321562	0,0000
Ta	0,5	0,5	0,25975378	0,5	0,5	0,263369916	-0,0022
O	0,5	0,0	0,31994573	0,5	0,0	0,322843477	0,0004
O	0,0	0,5	0,31994573	0,0	0,5	0,322843477	0,0004
O	0,5	0,0	0,37633114	0,5	0,0	0,378704770	-0,0003
O	0,0	0,5	0,37633114	0,0	0,5	0,378704770	-0,0003
O	0,5	0,0	0,43271655	0,5	0,0	0,434495988	-0,0005
O	0,0	0,5	0,43271655	0,0	0,5	0,434495988	-0,0005
O	0,5	0,0	0,48910196	0,5	0,0	0,490198193	-0,0005
O	0,0	0,5	0,48910196	0,0	0,5	0,490198193	-0,0006
O	0,5	0,0	0,54548737	0,5	0,0	0,545921293	-0,0005
O	0,0	0,5	0,54548737	0,0	0,5	0,545921293	-0,0005
O	0,5	0,0	0,60187278	0,5	0,0	0,601753108	-0,0005
O	0,0	0,5	0,60187278	0,0	0,5	0,601753108	-0,0005
O	0,5	0,0	0,65825820	0,5	0,0	0,657708597	-0,0005
O	0,0	0,5	0,65825820	0,0	0,5	0,657708597	-0,0005
O	0,5	0,0	0,71464360	0,5	0,0	0,713760649	-0,0002
O	0,0	0,5	0,71464360	0,0	0,5	0,713760649	-0,0002
O	0,5	0,0	0,77102901	0,5	0,0	0,769764438	0,0013
O	0,0	0,5	0,77102901	0,0	0,5	0,769764438	0,0013
O	0,5	0,0	0,82741443	0,5	0,0	0,825600931	0,0000
O	0,0	0,5	0,82741443	0,0	0,5	0,825600931	0,0000
O	0,5	0,0	0,02945080	0,5	0,0	0,025141821	-0,0002
O	0,0	0,5	0,02945080	0,0	0,5	0,025141821	-0,0002
O	0,5	0,0	0,08780140	0,5	0,0	0,086047707	0,0000
O	0,0	0,5	0,08780140	0,0	0,5	0,086047707	0,0000
O	0,5	0,0	0,14615200	0,5	0,0	0,146360210	0,0000
O	0,0	0,5	0,14615200	0,0	0,5	0,146360210	0,0000
O	0,5	0,0	0,20450260	0,5	0,0	0,206580911	-0,0001
O	0,0	0,5	0,20450260	0,0	0,5	0,206580911	-0,0001
O	0,5	0,0	0,26285320	0,5	0,0	0,266888221	-0,0008
O	0,0	0,5	0,26285320	0,0	0,5	0,266888221	-0,0008
O	0,5	0,5	0,29175302	0,5	0,5	0,295030379	0,0017
O	0,5	0,5	0,34813843	0,5	0,5	0,350855463	-0,0005
O	0,5	0,5	0,40452385	0,5	0,5	0,406615352	-0,0014
O	0,5	0,5	0,46090925	0,5	0,5	0,462352263	-0,0016
O	0,5	0,5	0,51729466	0,5	0,5	0,518074507	-0,0017
O	0,5	0,5	0,57368008	0,5	0,5	0,573860934	-0,0018
O	0,5	0,5	0,63006549	0,5	0,5	0,629769657	-0,0017
O	0,5	0,5	0,68645089	0,5	0,5	0,685768332	-0,0014
O	0,5	0,5	0,74283631	0,5	0,5	0,741796681	-0,0001
O	0,5	0,5	0,79922172	0,5	0,5	0,797934295	0,0063
N	0,5	0,5	0,00018867	0,5	0,5	-0,004940197	-0,0010
N	0,5	0,5	0,05853927	0,5	0,5	0,055814102	-0,0006
N	0,5	0,5	0,11688986	0,5	0,5	0,116144657	0,0003
N	0,5	0,5	0,17524046	0,5	0,5	0,176379230	0,0002
N	0,5	0,5	0,23359106	0,5	0,5	0,236558402	-0,0006
Ti	0,5	0,5	0,31994573	0,5	0,5	0,322175866	-0,0041
Ti	0,5	0,5	0,37633114	0,5	0,5	0,378185814	-0,0014
Ti	0,5	0,5	0,43271655	0,5	0,5	0,433990622	-0,0006
Ti	0,5	0,5	0,48910196	0,5	0,5	0,489714063	-0,0006
Ti	0,5	0,5	0,54548737	0,5	0,5	0,545446815	-0,0006
Ti	0,5	0,5	0,60187278	0,5	0,5	0,601273759	-0,0008
Ti	0,5	0,5	0,65825820	0,5	0,5	0,657217301	-0,0010
Ti	0,5	0,5	0,71464360	0,5	0,5	0,713194228	-0,0023
Ti	0,5	0,5	0,77102901	0,5	0,5	0,768961222	-0,0088
Ti	0,5	0,5	0,82741443	0,5	0,5	0,823919556	-0,0074

Tabla 8.6: Posiciones atómicas y parámetros de celda para el sistema dado.

5x10 Tipo SrN						
Átomo	Parámetro de celda (entrada)			Paramento de celda (salida)		
	a (Å) 3,956	b (Å) 3,956	c (Å) 70,353	a (Å) 3,959435465	b (Å) 3,959435465	c (Å) 70,337002752
	Posiciones atómicas (crystal)			Posiciones atómicas (crystal)		
Sr	0,0	0,0	0,29175302	0,0	0,0	0,3
Sr	0,0	0,0	0,34813843	0,0	0,0	0,4
Sr	0,0	0,0	0,40452385	0,0	0,0	0,4
Sr	0,0	0,0	0,46090925	0,0	0,0	0,5
Sr	0,0	0,0	0,51729466	0,0	0,0	0,5
Sr	0,0	0,0	0,57368008	0,0	0,0	0,6
Sr	0,0	0,0	0,63006549	0,0	0,0	0,6
Sr	0,0	0,0	0,68645089	0,0	0,0	0,7
Sr	0,0	0,0	0,74283631	0,0	0,0	0,7
Sr	0,0	0,0	0,79922172	0,0	0,0	0,8
Sr	0,0	0,0	0,00000000	0,0	0,0	0,0
Sr	0,0	0,0	0,0583506	0,0	0,0	0,1
Sr	0,0	0,0	0,11670119	0,0	0,0	0,1
Sr	0,0	0,0	0,17505179	0,0	0,0	0,2
Sr	0,0	0,0	0,23340239	0,0	0,0	0,2
Ta	0,5	0,5	0,02635138	0,5	0,5	0,0
Ta	0,5	0,5	0,08470198	0,5	0,5	0,1
Ta	0,5	0,5	0,14305258	0,5	0,5	0,1
Ta	0,5	0,5	0,20140318	0,5	0,5	0,2
Ta	0,5	0,5	0,25975378	0,5	0,5	0,3
O	0,5	0,0	0,31994573	0,5	0,0	0,3
O	0,0	0,5	0,31994573	0,0	0,5	0,3
O	0,5	0,0	0,37633114	0,5	0,0	0,4
O	0,0	0,5	0,37633114	0,0	0,5	0,4
O	0,5	0,0	0,43271655	0,5	0,0	0,4
O	0,0	0,5	0,43271655	0,0	0,5	0,4
O	0,5	0,0	0,48910196	0,5	0,0	0,5
O	0,0	0,5	0,48910196	0,0	0,5	0,5
O	0,5	0,0	0,54548737	0,5	0,0	0,5
O	0,0	0,5	0,54548737	0,0	0,5	0,5
O	0,5	0,0	0,60187278	0,5	0,0	0,6
O	0,0	0,5	0,60187278	0,0	0,5	0,6
O	0,5	0,0	0,6582582	0,5	0,0	0,7
O	0,0	0,5	0,6582582	0,0	0,5	0,7
O	0,5	0,0	0,7146436	0,5	0,0	0,7
O	0,0	0,5	0,7146436	0,0	0,5	0,7
O	0,5	0,0	0,77102901	0,5	0,0	0,8
O	0,0	0,5	0,77102901	0,0	0,5	0,8
O	0,5	0,0	0,82741443	0,5	0,0	0,8
O	0,0	0,5	0,82741443	0,0	0,5	0,8
O	0,5	0,0	0,0294508	0,5	0,0	0,0
O	0,0	0,5	0,0294508	0,0	0,5	0,0
O	0,5	0,0	0,0878014	0,5	0,0	0,1
O	0,0	0,5	0,0878014	0,0	0,5	0,1
O	0,5	0,0	0,146152	0,5	0,0	0,1
O	0,0	0,5	0,146152	0,0	0,5	0,1
O	0,5	0,0	0,2045026	0,5	0,0	0,2
O	0,0	0,5	0,2045026	0,0	0,5	0,2
O	0,5	0,0	0,2628532	0,5	0,0	0,3
O	0,0	0,5	0,2628532	0,0	0,5	0,3
N	0,5	0,5	0,29175302	0,5	0,5	0,3
O	0,5	0,5	0,34813843	0,5	0,5	0,4
O	0,5	0,5	0,40452385	0,5	0,5	0,4
O	0,5	0,5	0,46090925	0,5	0,5	0,5
O	0,5	0,5	0,51729466	0,5	0,5	0,5
O	0,5	0,5	0,57368008	0,5	0,5	0,6
O	0,5	0,5	0,63006549	0,5	0,5	0,6
O	0,5	0,5	0,68645089	0,5	0,5	0,7
O	0,5	0,5	0,74283631	0,5	0,5	0,7
O	0,5	0,5	0,79922172	0,5	0,5	0,8
O	0,5	0,5	0,00018867	0,5	0,5	0,0
N	0,5	0,5	0,05853927	0,5	0,5	0,1
N	0,5	0,5	0,11688986	0,5	0,5	0,1
N	0,5	0,5	0,17524046	0,5	0,5	0,2
N	0,5	0,5	0,23359106	0,5	0,5	0,2
Ti	0,5	0,5	0,31994573	0,5	0,5	0,3
Ti	0,5	0,5	0,37633114	0,5	0,5	0,4
Ti	0,5	0,5	0,43271655	0,5	0,5	0,4
Ti	0,5	0,5	0,48910196	0,5	0,5	0,5
Ti	0,5	0,5	0,54548737	0,5	0,5	0,5
Ti	0,5	0,5	0,60187278	0,5	0,5	0,6
Ti	0,5	0,5	0,6582582	0,5	0,5	0,7
Ti	0,5	0,5	0,7146436	0,5	0,5	0,7
Ti	0,5	0,5	0,77102901	0,5	0,5	0,8
Ti	0,5	0,5	0,82741443	0,5	0,5	0,8

Tabla 8.7: Posiciones atómicas y parámetros de celda para el sistema dado.

9. Bibliografía

- [1] Department of Energy. Energy sources: Solar. <http://www.energy.gov/energysources/solar.htm>, 2011.
- [2] J Georg Bednorz and K Alex Müller. Perovskite-type oxides—the new approach to high-*tc* superconductivity. nobel lecture. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(5):735–748, 1988.
- [3] AP Ramirez. Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(39):8171, 1997.
- [4] Karin M Rabe, Matthew Dawber, Céline Lichtensteiger, Charles H Ahn, and Jean-Marc Triscone. *Modern physics of ferroelectrics: Essential background*. Springer, 2007.
- [5] Martin Jansen and Hans-Peter Letschert. Inorganic yellow-red pigments without toxic metals. *Nature*, 404(6781):980–982, 2000.
- [6] Asako Kasahara, Kota Nukumizu, Go Hitoki, Tsuyoshi Takata, Junko N Kondo, Michikazu Hara, Hisayoshi Kobayashi, and Kazunari Domen. Photoreactions on LaTiO_2N under visible light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(29):6750–6753, 2002.
- [7] Minghui Yang, Judith Oro-Sole, Anna Kusmartseva, Amparo Fuertes, and J. Paul Attfield. Electronic tuning of two metals and colossal magnetoresistances in $\text{EuWO}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 132(13):4822–4829, 2010.
- [8] Young-Il Kim, Patrick M Woodward, Karim Z Baba-Kishi, and Cheuk W Tai. Characterization of the structural, optical, and dielectric properties of oxynitride perovskites AMO_2N (A= Ba, Sr, Ca; M= Ta, Nb). *Chemistry of materials*, 16(7):1267–1276, 2004.
- [9] Amparo Fuertes. Chemistry and applications of oxynitride perovskites. *Journal of Materials Chemistry*, 22(8):3293–3299, 2012.
- [10] JH Haeni, P Irvin, W Chang, Reinhard Uecker, P Reiche, YL Li, S Choudhury, Wei Tian, ME Hawley, B Craigo, et al. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO_3 . *Nature*, 430(7001):758–761, 2004.

- [11] Daichi Oka, Yasushi Hirose, Hideyuki Kamisaka, Tomoteru Fukumura, Kimikazu Sasa, Satoshi Ishii, Hiroyuki Matsuzaki, Yukio Sato, Yuichi Ikuhara, and Tetsuya Hasegawa. Possible ferroelectricity in perovskite oxynitride SrTaO₂N epitaxial thin films. *Scientific reports*, 4(1):4987, 2014.
- [12] M Born and R Oppenheimer. *Ann. d. Phys*, 84:457, 1927.
- [13] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [14] Enrico Fermi. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607):5, 1927.
- [15] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [16] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [17] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [18] Robert O Jones and Olle Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3):689, 1989.
- [19] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [20] David M Ceperley and Berni J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7):566, 1980.
- [21] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [22] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981.
- [23] Lee A Cole and JP Perdew. Calculated electron affinities of the elements. *Physical Review A*, 25(3):1265, 1982.
- [24] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23):13244, 1992.

- [25] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [26] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6):3098, 1988.
- [27] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11):6671, 1992.
- [28] Yingkai Zhang and Weitao Yang. Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Physical Review Letters*, 80(4):890, 1998.
- [29] BHLB Hammer, Lars Bruno Hansen, and Jens Kehlet Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Physical review B*, 59(11):7413, 1999.
- [30] Zhigang Wu and Ronald E Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73(23):235116, 2006.
- [31] John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Perdew et al. reply. *Physical Review Letters*, 101(23):239702, 2008.
- [32] Berni J Alder and Thomas Everett Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2):459–466, 1959.
- [33] John C Slater. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10):846, 1937.
- [34] JC Slater. Energy band calculations by the augmented plane wave method. In *Advances in quantum chemistry*, volume 1, pages 35–58. Elsevier, 1964.
- [35] Stefaan Cottenier et al. Density functional theory and the family of (l) apw-methods: a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 4(0):41, 2002.
- [36] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. Improving the efficiency of fp-lapw calculations. *Computer Physics Communications*, 126(3):294–309, 2000.
- [37] D Singh. Planes waves, pseudopotentials and the lapw, 1994.

- [38] Axel D Becke and Erin R Johnson. A simple effective potential for exchange. *The Journal of chemical physics*, 124(22):221101, 2006.
- [39] Fabien Tran, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. Band gap calculations with becke–johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(19):196208, 2007.
- [40] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, et al. wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 60:1–302, 2001.
- [41] F Tran. Wien2k: An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. 2018.
- [42] Fabien Tran and Peter Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange–correlation potential. *Physical review letters*, 102(22):226401, 2009.
- [43] William L Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffrey D Madura, Roger W Impey, and Michael L Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of chemical physics*, 79(2):926–935, 1983.
- [44] John D Bernal and Ralph H Fowler. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(8):515–548, 1933.
- [45] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684–3690, 10 1984.
- [46] Shūichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [47] S Baroni, AD Corso, S de Gironcoli, P Giannozzi, C Cavazzoni, G Ballabio, S Scandolo, G Chiarotti, P Focher, A Pasquarello, et al. Quantum-espresso package, 2005. www.quantum-espresso.org. *Google Scholar There is no corresponding record for this reference.*
- [48] W Smith and TR Forester. DL_poly.2. 0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *Journal of molecular graphics*, 14(3):136–141, 1996.
- [49] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila

- Dabo, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39):395502, 2009.
- [50] Farrel W Lytle. X-ray diffractometry of low-temperature phase transformations in strontium titanate. *Journal of Applied Physics*, 35(7):2212–2215, 1964.
- [51] SE Rowley, LJ Spalek, RP Smith, MPM Dean, M Itoh, JF Scott, GG Lonzarich, and SS Saxena. Ferroelectric quantum criticality. *Nature Physics*, 10(5):367–372, 2014.
- [52] Martin Schmidbauer, Albert Kwasniewski, and Jutta Schwarzkopf. High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO₃, DyScO₃ and NdGaO₃ single crystals. *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, 68 Pt 1:8–14, 2012.
- [53] Xin Wang, Huiting Huang, Mengting Zhao, Weichang Hao, Zhaosheng Li, and Zhigang Zou. Oxygen-impurity-induced direct–indirect band gap in perovskite SrTaO₂N. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(12):6864–6867, 2017.
- [54] Kazuhiko Maeda and Kazunari Domen. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. *The journal of physical chemistry C*, 111(22):7851–7861, 2007.
- [55] E Günther, R Hagenmayer, and M Jansen. Strukturuntersuchungen an den oxid-nitriden SrTaO₂N, CaTaO₂N und LaTaO₂N mittels neutronen-und röntgenbeugung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 626(7):1519–1525, 2000.
- [56] Simon J Clarke, Katharine A Hardstone, Charles W Michie, and Matthew J Rosseinsky. High-temperature synthesis and structures of perovskite and n= 1 ruddlesden- popper tantalum oxynitrides. *Chemistry of materials*, 14(6):2664–2669, 2002.
- [57] Tsuyoshi Takata, Chengsi Pan, and Kazunari Domen. Design and development of oxynitride photocatalysts for overall water splitting under visible light irradiation. *ChemElectroChem*, 3(1):31–37, 2016.
- [58] Daisuke Yamasita, Tsuyoshi Takata, Michikazu Hara, Junko N Kondo, and Kazunari Domen. Recent progress of visible-light-driven heterogeneous photocatalysts for overall water splitting. *Solid State Ionics*, 172(1-4):591–595, 2004.

- [59] Snjezana Balaz, Spencer H Porter, Patrick M Woodward, and Leonard J Brillson. Electronic structure of tantalum oxynitride perovskite photocatalysts. *Chemistry of Materials*, 25(16):3337–3343, 2013.
- [60] Jiasheng Xu, Chengsi Pan, Tsuyoshi Takata, and Kazunari Domen. Photocatalytic overall water splitting on the perovskite-type transition metal oxynitride CaTaO_2N under visible light irradiation. *Chemical Communications*, 51(33):7191–7194, 2015.
- [61] Yawei Wang, Shunhang Wei, and Xiaoxiang Xu. SrTaO_2N - CaTaO_2N solid solutions as efficient visible light active photocatalysts for water oxidation and reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 263:118315, 2020.
- [62] Joseph Valasek. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. 1920.
- [63] G Busch and P Scherrer. Eine neue seignette-elektrische substanz. *Naturwissenschaften*, 23(43):737–737, 1935.
- [64] W Kanzig. History of ferroelectricity 1938-1955. *Ferroelectrics*, 74(1):285–291, 1987.
- [65] B Wul. Dielectric constants of some titanates. *Nature*, 156(3964):480–480, 1945.
- [66] A Von Hippel, RG Breckenridge, FG Chesley, and Laszlo Tisza. High dielectric constant ceramics. *Industrial & Engineering Chemistry*, 38(11):1097–1109, 1946.
- [67] N Bar-Chaim, M Brunstein, J Grünberg, and A Seidman. Electric field dependence of the dielectric constant of pzt ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 45(6):2398–2405, 1974.
- [68] Shaoping Li, Wenwu Cao, and LE Cross. The extrinsic nature of nonlinear behavior observed in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic. *Journal of applied physics*, 69(10):7219–7224, 1991.
- [69] Lucía Imhoff, S Barolin, N Pellegrini, and Marcelo Gabriel Stachiotti. Chelate route for the synthesis of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 83:375–381, 2017.
- [70] Robert C Miller and A Savage. Temperature dependence of the optical properties of ferroelectric LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Applied Physics Letters*, 9(4):169–171, 1966.
- [71] WJ Burke and RJ Pressley. Stress induced ferroelectricity in SrTiO_3 . *Solid State Communications*, 9(3):191–195, 1971.

- [72] Vu Thanh Tra, Jhih-Wei Chen, Po-Cheng Huang, Bo-Chao Huang, Ye Cao, Chao-Hui Yeh, Heng-Jui Liu, Eugene A Eliseev, Anna N Morozovska, Jiunn-Yuan Lin, et al. Ferroelectric control of the conduction at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface. *Advanced Materials*, 25(24):3357–3364, 2013.
- [73] P Machado, FG Figueiras, R Vilarinho, JRA Fernandes, PB Tavares, M Rosário Soares, S Cardoso, JPB Silva, A Almeida, and J Agostinho Moreira. Strain-engineered tetragonal phase and ferroelectricity in GdMnO_3 thin films grown on SrTiO_3 (001). *Scientific Reports*, 9(1):18755, 2019.
- [74] Xi Yan, Hui Zhang, Baogen Shen, Fengxia Hu, and Jirong Sun. Transport abnormality and its modulations via gating effect and light illumination at the $\text{SrNbO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Materials Research Express*, 7(9):096407, 2020.
- [75] Robert D Shannon. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied physics*, 73(1):348–366, 1993.
- [76] P Shiv Halasyamani and Kenneth R Poeppelmeier. Noncentrosymmetric oxides. *Chemistry of Materials*, 10(10):2753–2769, 1998.
- [77] Isaac B Bersuker. Modern aspects of the jahn-teller effect theory and applications to molecular problems. *Chemical reviews*, 101(4):1067–1114, 2001.
- [78] Jeremy K Burdett et al. *Chemical bonding in solids*. Oxford University Press, 1995.
- [79] Yoyo Hinuma, Hiroki Moriwake, Ya-Ru Zhang, Teruki Motohashi, Shinichi Kikkawa, and Isao Tanaka. First-principles study on relaxor-type ferroelectric behavior without chemical inhomogeneity in BaTaO_2N and SrTaO_2N . *Chemistry of Materials*, 24(22):4343–4349, 2012.
- [80] Katharine Page, Matthew W Stoltzfus, Young-Il Kim, Thomas Proffen, Patrick M Woodward, Anthony K Cheetham, and Ram Seshadri. Local atomic ordering in BaTaO_2N studied by neutron pair distribution function analysis and density functional theory. *Chemistry of materials*, 19(16):4037–4042, 2007.
- [81] Minghui Yang, Judith Oró-Solé, Jennifer A Rodgers, Ana Belén Jorge, Amparo Fuertes, and J Paul Attfield. Anion order in perovskite oxynitrides. *Nature chemistry*, 3(1):47–52, 2011.
- [82] Ya-Ru Zhang, Teruki Motohashi, Yuji Masubuchi, and Shinichi Kikkawa. Local anionic ordering and anisotropic displacement in dielectric perovskite SrTaO_2N . *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119(1391):581–586, 2011.

- [83] Wenliang Zhu, Hideyuki Kamisaka, Daichi Oka, Yasushi Hirose, Andrea Leto, Tetsuya Hasegawa, and Giuseppe Pezzotti. Stress stabilization of a new ferroelectric phase incorporated into srtao2n thin films. *Journal of Applied Physics*, 116(5):053505, 2014.
- [84] Roberto Emilio Alonso, Marcela A. Taylor, Arles V. Gil Rebazaa, Marcelo Cappelletti, and Victoria Fernández. Comparative study of the phase stability in SrTaO₂N. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 57(40):40–44, 2018.
- [85] Orlando Auciello, James F Scott, Ramamoorthy Ramesh, et al. The physics of ferroelectric memories. *Physics today*, 51(7):22–27, 1998.
- [86] RA Cowley. Temperature dependence of a transverse optic mode in strontium titanate. *Physical Review Letters*, 9(4):159, 1962.
- [87] L. Rimai and G. A. deMars. Electron paramagnetic resonance of trivalent gadolinium ions in strontium and barium titanates. *Phys. Rev.*, 127:702–710, Aug 1962.
- [88] K Alex Müller and H Burkard. SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4 k. *Physical Review B*, 19(7):3593, 1979.
- [89] Blas Pedro Uberuaga, Pratik P Dholabhai, Ghanshyam Pilia, and Aiping Chen. Semicoherent oxide heterointerfaces: Structure, properties, and implications. *APL Materials*, 7(10), 2019.
- [90] Nicola A Spaldin. A beginner’s guide to the modern theory of polarization. *Journal of Solid State Chemistry*, 195:2–10, 2012.
- [91] JB Neaton, C Ederer, UV Waghmare, NA Spaldin, and KM Rabe. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B*, 71(1):014113, 2005.
- [92] Amritendu Roy, Rajendra Prasad, Sushil Auluck, and Ashish Garg. First-principles calculations of born effective charges and spontaneous polarization of ferroelectric bismuth titanate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(16):165902, 2010.
- [93] RD King-Smith and David Vanderbilt. Theory of polarization of crystalline solids. *Physical Review B*, 47(3):1651, 1993.
- [94] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11):7892, 1990.

- [95] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188, 1976.
- [96] G Lehmann and M Taut. On the numerical calculation of the density of states and related properties. *physica status solidi (b)*, 54(2):469–477, 1972.
- [97] Daniel Sanchez-Portal, Emilio Artacho, and Jose M Soler. Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals. *Solid State Communications*, 95(10):685–690, 1995.
- [98] Safdar Nazir, Jianli Cheng, and Kesong Yang. Creating two-dimensional electron gas in nonpolar/nonpolar oxide interface via polarization discontinuity: First-principles analysis of $\text{CaZrO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(1):390–399, 2016.
- [99] Yunzhong Chen, Felix Trier, Takeshi Kasama, Dennis V Christensen, Nicolas Bovet, Zoltan I Balogh, Han Li, Karl Tor Sune Thydén, Wei Zhang, Sadegh Yazdi, et al. Creation of high mobility two-dimensional electron gases via strain induced polarization at an otherwise nonpolar complex oxide interface. *Nano Letters*, 15(3):1849–1854, 2015.
- [100] Jianli Cheng, Safdar Nazir, and Kesong Yang. First-principles prediction of two-dimensional electron gas driven by polarization discontinuity in nonpolar/nonpolar $\text{AHfO}_3/\text{SrTiO}_3$ ($a = \text{Ca, Sr, and Ba}$) heterostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(46):31959–31967, 2016.
- [101] WH Brattain and CGB Garrett. Experiments on the interface between germanium and an electrolyte. *Bell System Technical Journal*, 34(1):129–176, 1955.
- [102] Akira Fujishima and Kenichi Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *238(5358):37–38*, 1972.
- [103] Masanobu Higashi, Ryu Abe, Tsuyoshi Takata, and Kazunari Domen. Photocatalytic overall water splitting under visible light using ATaO_2N ($a = \text{Ca, Sr, Ba}$) and WO_3 in a IO_3^-/I^- shuttle redox mediated system. *Chemistry of Materials*, 21(8):1543–1549, 2009.
- [104] RC Bastidas Briceño, Victoria I Fernandez, and Roberto E Alonso. First-principles study of the ferroelectric properties of $\text{SrTaO}_2\text{N}/\text{SrTiO}_3$ interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(35):355003, 2020.
- [105] Yabi Wu, MKY Chan, and G Ceder. Prediction of semiconductor band edge positions in aqueous environments from first principles. *Physical Review B*, 83(23):235301, 2011.

- [106] Ivano E Castelli, Thomas Olsen, Soumendu Datta, David D Landis, Søren Dahl, Kristian S Thygesen, and Karsten W Jacobsen. Computational screening of perovskite metal oxides for optimal solar light capture. *Energy & Environmental Science*, 5(2):5814–5819, 2012.
- [107] Zhebo Chen, Huyen N Dinh, Eric Miller, et al. *Photoelectrochemical water splitting*, volume 344. Springer, 2013.
- [108] Allen J Bard, Larry R Faulkner, and Henry S White. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2022.
- [109] Ann Lorette Pruden and David F Ollis. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *Journal of catalysis*, 82(2):404–417, 1983.
- [110] João F Escobedo, Eduardo N Gomes, Amauri P Oliveira, and Jacyra Soares. Modeling hourly and daily fractions of uv, par and nir to global solar radiation under various sky conditions at botucatu, brazil. *Applied Energy*, 86(3):299–309, 2009.
- [111] James V Coe, Alan D Earhart, Michael H Cohen, Gerald J Hoffman, Harry W Sarkas, and Kit H Bowen. Using cluster studies to approach the electronic structure of bulk water: Reassessing the vacuum level, conduction band edge, and band gap of water. *The Journal of chemical physics*, 107(16):6023–6031, 1997.
- [112] Filippo De Angelis, Simona Fantacci, and Annabella Selloni. Alignment of the dye’s molecular levels with the tio2 band edges in dye-sensitized solar cells: a dft–tddft study. *Nanotechnology*, 19(42):424002, 2008.
- [113] Elisabeth Sjöstedt, Lars Nordström, and DJ Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 114(1):15–20, 2000.
- [114] Georg KH Madsen, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Elisabeth Sjöstedt, and Lars Nordström. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, 64(19):195134, 2001.
- [115] David Koller, Fabien Tran, and Peter Blaha. Merits and limits of the modified becke-johnson exchange potential. *Physical Review B*, 83(19):195134, 2011.
- [116] Bhavin Siritanaratkul, Kazuhiko Maeda, Takashi Hisatomi, and Kazunari Domen. Synthesis and photocatalytic activity of perovskite niobium oxynitrides with wide visible-light absorption bands. *ChemSusChem*, 4(1):74–78, 2011.

- [117] Xiaoqin Sun, Yongli Mi, Feng Jiao, and Xiaoxiang Xu. Activating layered perovskite compound Sr_2TiO_4 via La/N codoping for visible light photocatalytic water splitting. *ACS Catalysis*, 8(4):3209–3221, 2018.
- [118] Xiaoqin Sun, Fangfang Wu, Gang Liu, and Xiaoxiang Xu. Enabling efficient visible light photocatalytic water splitting over SrTaO_2N by incorporating Sr in its B site. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(42):20760–20768, 2018.