

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el SECIHTI (Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Análisis a escala atómica de la incorporación de oxígeno en el
 δ -TaN mediante cálculos de primeros principios**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Víctor Manuel Quintanar Zamora

Ensenada, Baja California, México
2025

Tesis defendida por
Víctor Manuel Quintanar Zamora

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández
Codirector de tesis

Dr. Armando Reyes Serrato
Codirector de tesis

Dr. Agustín Conde Gallardo

Dr. Oscar Edel Contreras López

Dr. Carlos Antonio Corona García

Dr. Rodrigo Ponce Pérez

Dr. Diego Ruiz Aguilar



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Víctor Manuel Quintanar Zamora** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias.

Análisis a escala atómica de la incorporación de oxígeno en el δ -TaN mediante cálculos de primeros principios

Resumen aprobado por:

Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández
Codirector de tesis

Dr. Armando Reyes Serrato
Codirector de tesis

En el presente trabajo se muestra que el nitruro de tántalo con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (δ -TaN) es un material susceptible a incorporar impurezas estables de oxígeno en su red cristalina, tanto en el bulto como en su interfase con MgO. Para este propósito, se simularon las celdas unitarias de TaN, TaO y MgO mediante cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad con el fin de analizar sus propiedades estructurales y electrónicas. Las gráficas de densidad de estados y estructura de bandas indican que el TaN y el TaO presentan un comportamiento metálico, mientras que el MgO se comporta como un aislante. Además, se simuló la incorporación de oxígeno en el nitruro de tántalo y su efecto en sus propiedades estructurales, termodinámicas y electrónicas mediante un modelo de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$), donde diferentes cantidades de átomos de nitrógeno fueron sustituidas por átomos de oxígeno. El formalismo de energía de formación de defectos muestra que la incorporación de oxígeno en el TaN es favorable, ya que todos los modelos resultaron ser estables en condiciones ricas en oxígeno. Asimismo, se modeló la interfase entre TaN y MgO (001) para estudiar las propiedades estructurales, termodinámicas y electrónicas de diversos arreglos atómicos en la interfase. Mediante el formalismo de energía de formación de interfase se identificó un modelo inestable y cuatro modelos estables, donde la interfase más estable entre TaN y MgO está mediada por una monocapa de TaO. Los cálculos demuestran que TaN y el MgO son isoestructurales en el sistema TaN/MgO, lo que favorece un crecimiento epitaxial con una relación $[001]_{\text{TaN}} \parallel [001]_{\text{MgO}}$. La principal contribución a la densidad de estados en el nivel de Fermi es debida a los orbitales Ta- d_{xz} y Ta- d_{yz} . En los modelos de interfase se caracterizaron los enlaces iónicos Ta-N, Ta-O, Mg-N y Mg-O mediante la función de localización de electrones. Por lo tanto, en este trabajo se demuestra que el oxígeno desempeña un papel importante en el nitruro de tántalo, tanto en el modelo de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ como en su interfase con MgO.

Palabras clave: Nitruro de tántalo, superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$, interfase de TaN/MgO, DFT, estabilidad termodinámica.

Abstract of the thesis presented by **Víctor Manuel Quintanar Zamora** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Nanoscience.

Atomic scale analysis of oxygen incorporation into δ -TaN by first-principles calculations

Abstract approved by:

Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández
Thesis codirector

Dr. Armando Reyes Serrato
Thesis codirector

In this work, it is shown that tantalum nitride with face-centered cubic crystal structure (δ -TaN) is a material susceptible to incorporating stable oxygen impurities into its crystal lattice, both in the bulk and at its interface with MgO. For this purpose, TaN, TaO, and MgO unit cells were simulated by first-principles calculations based on density functional theory to analyze their structural and electronic properties. The density of states and band structure plots indicate that TaN and TaO exhibit metallic behavior, while MgO behaves as an insulator. Furthermore, the incorporation of oxygen into tantalum nitride and its effect on its structural, thermodynamic and electronic properties were simulated by a $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) model, where different amounts of nitrogen atoms were replaced by oxygen atoms. The defect formation energy formalism shows that oxygen incorporation into TaN is favorable, as all models were found to be stable under oxygen-rich conditions. In addition, the interface between TaN and MgO (001) was modeled to study the structural, thermodynamic and electronic properties of various atomic arrangements at the interface. Using the interface formation energy formalism, one unstable model and four stable models were identified, where the most stable interface between TaN and MgO is mediated by a TaO monolayer. Calculations show that TaN and MgO are isostructural in the TaN/MgO system, favoring epitaxial growth with a $[001]_{\text{TaN}} || [001]_{\text{MgO}}$ relationship. The main contribution to the density of states at the Fermi level is due to the degenerate Ta- d_{xz} and Ta- d_{yz} orbitals. In the interface models, the Ta-N, Ta-O, Mg-N and Mg-O ionic bonds were characterized by the electron localization function. Therefore, in this work, it is demonstrated that oxygen plays an important role in tantalum nitride, both in the $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ model and at its interface with MgO.

Keywords: Tantalum nitride, $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ supercells, TaN/MgO interface, DFT, thermodynamic stability.

Dedicatoria

A mi familia

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, y al personal de ambas instituciones por el uso de las instalaciones.

A la SECIHTI por otorgar la beca para realizar mis estudios de Doctorado (CVU: 905930).

A los proyectos DGAPA-UNAM IG101124, IG101623, IA100624, IN101523 e IN119023, al proyecto CB_CONACYT A1-S-33492 y al proyecto FORDECYT 272894 por brindarme el financiamiento para realizar esta investigación.

Al centro de supercómputo DGCTIC-UNAM, con los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-084, LANCAD-UNAM-DGTIC-150, LANCAD-UNAM-DGTIC-368, LANCAD-UNAM-DGTIC-422, y al centro de supercómputo THUBAT KAAL IPICYT por brindar la plataforma para llevar a cabo los cálculos DFT.

A mis Codirectores de Tesis, el Dr. Jesús Díaz y el Dr. Armando Reyes por su dedicación y enseñanzas a lo largo de este periodo.

A los integrantes de mi Comité de Tesis, el Dr. Oscar Contreras, el Dr. Rodrigo Ponce, el Dr. Carlos Corona, el Dr. Diego Ruiz y el Dr. Agustín Conde, por sus valiosos comentarios y recomendaciones.

Al Dr. Jonathan Guerrero por su valiosa colaboración, sugerencias e implicación en el desarrollo de este trabajo.

Al M.C. Aldo Rodríguez-Guerrero, el Dr. J.I. Páez Ornelas, el Dr. Eduardo Antonio Murillo Bracamontes, el Ing. Israel Gradilla Martínez, la M. C. Martha Eloísa Aparicio Ceja, el Dr. David Alejandro Domínguez Vargas y el Sr. Francisco Ruiz Medina por su invaluable soporte técnico y sus siempre oportunos comentarios para el buen desarrollo de este proyecto.

Al Posgrado en Nanociencias por el apoyo económico brindado para asistir al *APS March Meeting 2024*.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas	xi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Conceptos introductorios.....	1
1.1.1 Nitruro de tántalo.....	1
1.1.2 Aplicaciones.....	2
1.1.3 Impurezas de oxígeno en TaN	2
1.1.4 Interfase entre TaN y MgO.....	3
1.1.5 Simulación computacional de materiales	4
1.1.6 Propósito del trabajo.....	4
1.2 Antecedentes	5
1.2.1 Cálculos basados en la DFT.....	5
1.2.2 Evidencia experimental	6
1.3 Justificación	8
1.4 Hipótesis.....	9
1.5 Objetivos	9
1.5.1 Objetivo general	9
1.5.2 Objetivos específicos.....	9
Capítulo 2. Metodología.....	10
2.1 Marco teórico.....	10

2.1.1	Ecuación de Schrödinger	10
2.1.2	Aproximación de Born-Oppenheimer	10
2.1.3	Método de Hartree-Fock.....	12
2.1.4	Densidad electrónica.....	13
2.1.5	Método de Hohenberg-Kohn	14
2.1.6	Funcional de energía	14
2.1.7	Propuesta de Kohn-Sham.....	15
2.1.8	Método autoconsistente.....	16
2.1.9	Aproximaciones LDA y GGA.....	18
2.1.10	Energía de corte	19
2.1.11	Esquema de Monkhorst-Pack.....	19
2.1.12	Pseudopotenciales	20
2.1.13	Densidad de estados	20
2.1.14	Estructura de bandas electrónicas	21
2.1.15	Superficie de Fermi	21
2.1.16	Diferencia de densidad de carga	22
2.1.17	Función de localización de electrones	22
2.2	Detalles computacionales	23
2.3	Estabilidad termodinámica	24
2.3.1	Energía de formación de defectos	24
2.3.2	Energía de formación de interfase.....	25
2.4	Cálculos post-procesamiento	26
Capítulo 3.	Resultados.....	28
3.1	Celdas Unitarias de TaN, TaO y MgO	28
3.1.1	Energía de corte, puntos k y parámetro de red	28
3.1.2	Densidad de estados total.....	31
3.1.3	Estructuras de bandas.....	33

3.1.4	Acoplamiento espín-órbita.....	35
3.1.5	Superficies de Fermi	37
3.2	Incorporación de oxígeno en TaN	41
3.2.1	Estabilidad termodinámica de los modelos de TaO_xN_{1-x}	44
3.2.2	Propiedades electrónicas de los modelos de TaO_xN_{1-x}	46
3.3	Interfase de TaN/MgO	53
3.3.1	Estabilidad termodinámica de los modelos de interfase de TaN/MgO	56
3.3.2	Propiedades electrónicas de los modelos de interfase de TaN/MgO.....	58
Capítulo 4.	Discusión	69
4.1	Sobre la estructura electrónica del TaN, TaO y MgO.....	69
4.2	Sobre la incorporación de oxígeno en el TaN	70
4.3	Sobre la interfase de TaN/MgO.....	71
4.4	Comparación con evidencia experimental.....	72
Capítulo 5.	Conclusiones.....	74
5.1	Conclusiones generales.....	74
5.2	Perspectivas a futuro.....	75
5.3	Trabajos derivados de esta Tesis.....	75
5.3.1	Artículos científicos	75
5.3.2	Presentaciones en congresos.....	75
Literatura citada	77
Anexos	84

Lista de figuras

Figura	Página
1. Método autoconsistente para cálculos basados en DFT.....	17
2. Optimización de la energía de corte, puntos k y relajación estructural del parámetro de red de las celdas unitarias de (a) TaN, (b) TaO y (c) MgO.	29
3. Celdas unitarias y primitivas relajadas de (a) TaN, (b) TaO y (c) MgO.	31
4. Densidad de estados total del (a) TaN, (b) TaO y (c) MgO calculada a partir de sus celdas primitivas.....	32
5. Primera zona de Brillouin para una celda FCC y sus puntos de alta simetría.	33
6. Estructura de bandas del (a) TaN, (b) TaO y (c) MgO calculada a partir de sus celdas primitivas.	34
7. Comparación de la densidad de estados total sin SOC y con SOC del (a) TaN y (b) TaO.	36
8. Comparación de la estructura de bandas del (a) TaN y (b) TaO sin SOC y con SOC.	37
9. Superficies de Fermi de (a) TaN y (b) TaO. El esquema de colores BGR indica la νF	38
10. Bandas que componen la superficie de Fermi de (a) TaN y (b) TaO. El esquema de colores BGR indica la νF	39
11. Cortes de las superficies de Fermi de (a) TaN y (b) TaO en la primera zona de Brillouin a través de los planos (001) y (011). El esquema de colores BGR indica la νF	40
12. Modelos de superceldas relajadas $2 \times 2 \times 2$ de TaO_xN_{1-x} de (a) TaN, (b) $TaO_{0.03}N_{0.97}$, (c) $TaO_{0.06}N_{0.94}$, (d) $TaO_{0.13}N_{0.87}$, (e) $TaO_{0.19}N_{0.81}$, (f) $TaO_{0.25}N_{0.75}$, (g) $TaO_{0.50}N_{0.50}$ y (h) TaO.....	43
13. Energía de formación vs $\Delta\mu O$ de los modelos de TaO_xN_{1-x} desde condiciones pobres hasta condiciones ricas en oxígeno.....	45
14. Densidad de estados proyectada de los modelos de superceldas $2 \times 2 \times 2$ de (a) TaN, (b) $TaO_{0.03}N_{0.97}$, (c) $TaO_{0.06}N_{0.94}$, (d) $TaO_{0.13}N_{0.87}$, (e) $TaO_{0.19}N_{0.81}$, (f) $TaO_{0.25}N_{0.75}$, (g) $TaO_{0.50}N_{0.50}$ y (h) TaO.	47
15. Vista en corte 2D de la CDD en el plano (010) de los modelos de superceldas $2 \times 2 \times 2$ de (a) TaN, (b) $TaO_{0.03}N_{0.97}$, (c) $TaO_{0.06}N_{0.94}$, (d) $TaO_{0.13}N_{0.87}$, (e) $TaO_{0.19}N_{0.81}$, (f) $TaO_{0.25}N_{0.75}$, (g) $TaO_{0.50}N_{0.50}$ y (h) TaO.....	49
16. Vista en corte 2D de la ELF en el plano (010) de los modelos de superceldas $2 \times 2 \times 2$ de (a) TaN, (b) $TaO_{0.03}N_{0.97}$, (c) $TaO_{0.06}N_{0.94}$, (d) $TaO_{0.13}N_{0.87}$, (e) $TaO_{0.19}N_{0.81}$, (f) $TaO_{0.25}N_{0.75}$, (g) $TaO_{0.50}N_{0.50}$ y (h) TaO.....	51

17. Perfiles de línea de la ELF de los enlaces (a) Ta–N y (b) Ta–O de los modelos de supercelda de TaN, TaO _{0.5} N _{0.5} y TaO.	52
18. Modelo estructural empleado para calcular la interfase TaN/MgO.	53
19. Superceldas relajadas de la (a) superficie de MgO (001) y los modelos de interfase (b) Ta+Mg, (c) TaN, (d) TaO _{0.5} N _{0.5} +MgO _{0.5} N _{0.5} , (e) MgN y (f) TaO.	55
20. Energía de formación de interfase vs $\Delta\mu_{Ta}$ vs $\Delta\mu_{Mg}$ para la superficie de MgO (001) y los modelos de Ta+Mg, TaN, TaO _{0.5} N _{0.5} +MgO _{0.5} N _{0.5} , MgN y TaO.	57
21. Densidad de estados del modelo Ta+Mg (a) TDOS del bloque completo y PDOS de los átomos de (b) Ta, (c) N, (d) Mg y (e) O en la interfase.	59
22. Densidad de estados del modelo TaN (a) TDOS del bloque completo y PDOS de los átomos de (b) Ta, (c) N, (d) Mg y (e) O en la interfase.	60
23. Densidad de estados del modelo TaO _{0.5} N _{0.5} +MgO _{0.5} N _{0.5} (a) TDOS del bloque completo y PDOS de los átomos de (b) Ta, (c) N, (d) Mg y (e) O en la interfase.	61
24. Densidad de estados del modelo MgN (a) TDOS del bloque completo y PDOS de los átomos de (b) Ta, (c) N, (d) Mg y (e) O en la interfase.	62
25. Densidad de estados del modelo TaO (a) TDOS del bloque completo y PDOS de los átomos de (b) Ta, (c) N, (d) Mg y (e) O en la interfase.	63
26. Diferencia de densidad de carga en la interfase para la (a) superficie de MgO (001) y los modelos de interfase (b) Ta+Mg, (c) TaN, (d) TaO _{0.5} N _{0.5} +MgO _{0.5} N _{0.5} , (e) MgN y (f) TaO.	66
27. Función de localización de electrones en la interfase para la (a) superficie de MgO (001) y los modelos de interfase (b) Ta+Mg, (c) TaN, (d) TaO _{0.5} N _{0.5} +MgO _{0.5} N _{0.5} , (e) MgN y (f) TaO.	67
28. Perfiles de línea de la ELF de los enlaces (a)Ta–N, (b) Ta–O, (c) Mg–N y (d) Mg–O.	68
29. Mapas de (a) CDD y (b) ELF en la interfase proyectados en el plano (010) del modelo TaO _{0.5} N _{0.5} +MgO _{0.5} N _{0.5}	84
30. Certificado del VI Coloquio de Simulaciones Computacionales en Ciencias (2023).	85
31. Certificado del APS March Meeting (2024).	86
32. Certificado del VII Colloquium on Computational Simulation in Sciences (2024).	87
33. Certificado del XVII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum (2024).	88
34. Certificado del APS Global Physics Summit (2025).	89
35. Certificado del Symposium of Nanoscience and Nanomaterials (2024).	90

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Contenido de oxígeno en las superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$	42

Capítulo 1. Introducción

1.1 Conceptos introductorios

1.1.1 Nitruro de tántalo

El nitruro de tántalo es un material que presenta una amplia variedad de estructuras cristalinas, entre las cuales se incluye la fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC, por sus siglas en inglés), hexagonal simple y hexagonal compacta (Schönberg, 1954b), así como cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) (Gerstenberg & Hall, 1964), tetragonal (Terao, 1971) y ortorrómbica (Brese et al., 1991).

La estabilidad de estas fases fue estudiada por Stampfl & Freeman (2005), donde se encontró que el TaN FCC era metaestable; sin embargo, este material ha sido sintetizado exitosamente por las técnicas experimentales de pulverización catódica (Breznay et al., 2017; Engel et al., 2012; Gerstenberg & Hall, 1964; Kilbane & Habig, 1975; Reichelt et al., 1978; Wakasugi et al., 1997) y ablación láser (Chaudhuri et al., 2013; Quintanar-Zamora et al., 2024).

La fase FCC del TaN es la única que presenta superconductividad a una temperatura crítica (T_c) de 6.5 K (Boiko & Popova, 1970) cuando se encuentra en bulto. No obstante, en película delgada se han reportado T_c desde 0.5 (Breznay et al., 2017) hasta 10.8 K (Reichelt et al., 1978). Por lo tanto, el nitruro de tántalo se clasifica como un superconductor de baja temperatura.

Esta fase FCC de nitruro de tántalo, también conocida como δ -TaN, cristaliza en una estructura de tipo sal de roca que corresponde al grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Dicho material presenta un parámetro de red de 4.34 Å (Mashimo et al., 1993) y, por consiguiente, una distancia de enlace Ta–N de 2.17 Å. Los átomos de Ta ocupan los 4 sitios de la red FCC y los átomos de N ocupan los 4 sitios octaédricos de la misma red FCC. Como resultado, su fórmula química se establece como TaN.

1.1.2 Aplicaciones

El TaN FCC ha llamado la atención debido a sus aplicaciones en la detección de fotones de baja energía en detectores de un solo fotón fabricados a partir de nanocables superconductores (SNSPD, por sus siglas en inglés) (Engel et al., 2012), en el desarrollo de uniones túnel de tipo metal normal–aislante–superconductor (NIS, por sus siglas en inglés) (Chaudhuri & Maasilta, 2014) y en uniones Josephson tipo superconductor–metal normal–superconductor (SNS, por sus siglas en inglés) (Nevala et al., 2009).

Las uniones Josephson son componentes esenciales en la fabricación de dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID, por sus siglas en inglés), los cuales se emplean como sensores ultrasensibles de campos magnéticos y amplificadores de corriente de bajo ruido (Drung et al., 2007). Los SQUIDS se han utilizado en diversas áreas como la detección de señales en magnetoencefalografía (Hari & Salmelin, 2012) y la medición de corrientes extremadamente pequeñas en circuitos electrónicos (Rietveld et al., 2000). Además, los SQUIDS se emplean en la exploración geofísica para la detección de variaciones en el campo magnético terrestre (Meyer et al., 2005), en la localización de minerales y petróleo (Schmidt et al., 2004), y en estudios de tectónica de placas (Ding et al., 2024).

Recientemente se discutió el uso de TaN FCC en espintrónica superconductora por su efecto Hall de espín inverso mediado por cuasipartículas (QMISHE, por sus siglas en inglés), que puede usarse para sondear corrientes de espín en materiales cuánticos emergentes (Müller et al., 2021). Asimismo, el TaN FCC se aplicó recientemente en pares de órbita de giro (SOT, por sus siglas en inglés) para electrónica topológica (Swatek et al., 2022).

1.1.3 Impurezas de oxígeno en TaN

Se ha demostrado experimentalmente que las películas delgadas de TaN FCC son propensas a presentar impurezas de oxígeno, este fenómeno ha sido identificado a través de espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés) por diversos autores utilizando distintos métodos para producir las películas, como la implantación de iones (Arranz & Palacio, 2000), ablación láser (Lahoz et al., 2015) y pulverización catódica (Nieto et al., 2022). Esto sugiere una gran afinidad del TaN con el oxígeno. Por lo tanto, es importante comprender la estabilidad termodinámica de dichas impurezas en el material.

Desde su descubrimiento por Gerstenberg & Hall (1964), el contenido de nitrógeno en el TaN FCC ha sido objeto de estudio (Kilbane & Habig, 1975; Reichelt et al., 1978); sin embargo, no se ha discutido a profundidad el contenido de oxígeno en este material. En el presente trabajo se abordará esta cuestión mediante simulaciones computacionales, con el propósito de determinar la viabilidad de la presencia de diferentes concentraciones de oxígeno en el TaN FCC. Los cálculos de DFT junto con criterios de estabilidad termodinámica, revelarán si los átomos de oxígeno pueden sustituir a los átomos de nitrógeno del TaN sin modificar su estructura cristalina, así como los posibles cambios en el parámetro de red del material.

Cabe mencionar que recientemente se demostró que el óxido de tántalo (TaO) en fase FCC, el cual es isoestructural al TaN FCC, exhibe superconductividad a $T_c = 6.2$ K (Zhang et al., 2023). La similitud en la estructura cristalina de ambos compuestos sugiere que las impurezas de oxígeno en el TaN, que forman enlaces Ta-O, podrían conservar la estructura FCC. El TaO FCC, al igual que el TaN FCC, presenta una estructura tipo sal de roca y cristaliza en el grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Su parámetro de red es de 4.44 Å (Zhang et al., 2023), lo que resulta en una longitud del enlace Ta-O de 2.22 Å. Esto nos lleva a considerar que también podrían formarse regiones de TaO durante el crecimiento de una película delgada de TaN, que aún no han sido reportadas.

1.1.4 Interfase entre TaN y MgO

Por otro lado, es importante conocer la estabilidad termodinámica en la interfase del TaN FCC con el sustrato que mejor promueve el crecimiento de dicha estructura cristalina, el cual es el MgO FCC. El MgO FCC también pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$, su parámetro de red es de 4.21 Å (Tsirelson et al., 1998), y su distancia de enlace Mg-O es de 2.13 Å. Por lo tanto, el desacople del parámetro de red entre sustrato de MgO y película de TaN es de 3.09% .

Asimismo, es de interés caracterizar la interfase TaN/MgO para comprender sus propiedades estructurales y electrónicas. En este caso particular, dado que el parámetro de red del sustrato es menor que el de la película, el sustrato puede ejercer compresión sobre las primeras capas de la película, lo que a su vez puede alterar sus propiedades electrónicas. Este tipo de fenómenos se pueden analizar mediante la simulación computacional de materiales.

1.1.5 Simulación computacional de materiales

La simulación computacional de materiales es una herramienta que se utiliza para estudiar y predecir el comportamiento de materiales en diferentes condiciones y contextos, empleando modelos matemáticos y algoritmos para representar la interacción entre átomos.

Por medio de simulaciones es posible diseñar nuevos materiales con propiedades específicas para aplicaciones en campos como nanotecnología, energía, electrónica y medicina, ya que es posible calcular con precisión una amplia gama de propiedades, como la estructura cristalina, la conductividad eléctrica y térmica, la capacidad de absorción de luz, entre otras. Esta área de la ciencia ha experimentado un crecimiento notable en los últimos 40 años (Chen & Gu, 2014).

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un enfoque ampliamente utilizado para estudiar sistemas de muchos electrones, como átomos, moléculas y sólidos. Este enfoque ha pasado rápidamente de ser un nicho especializado practicado por un pequeño número de científicos a una herramienta que utilizan regularmente un gran número de investigadores en química, física, ciencia de los materiales, ingeniería, geología, entre otras (Sholl & Steckel, 2009).

La DFT es una herramienta poderosa y versátil para estudiar, mediante primeros principios, una amplia gama de sistemas, desde moléculas simples hasta materiales complejos. En la DFT las propiedades de un sistema de muchos electrones están determinadas por la densidad electrónica en lugar de la función de onda del sistema (Koch & Holthausen, 2001).

La DFT se enfoca en utilizar la densidad electrónica como variable principal en lugar de la función de onda para resolver la ecuación de Schrödinger. La DFT ha sido fundamental en el desarrollo y diseño de nuevos materiales, así como en la comprensión de fenómenos físicos y químicos a nivel atómico y molecular. En nuestro caso, se analizará mediante esta herramienta la estabilidad de las impurezas de oxígeno en el TaN y se determinarán los modelos estables para la interfase entre TaN y MgO.

1.1.6 Propósito del trabajo

El propósito de este trabajo es simular, mediante cálculos de primeros principios, las impurezas de oxígeno en los sitios de N dentro de la estructura del TaN FCC para determinar su estabilidad termodinámica

mediante su energía de formación de defectos (DFE, por sus siglas en inglés). Para esto, se simularán superceldas con periodicidad $2 \times 2 \times 2$ de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura FCC, es decir, nitruro de tántalo con diferentes concentraciones de oxígeno incorporadas al material.

Además, se llevarán a cabo cálculos de la interfase del TaN/MgO (001) y se analizará su estabilidad termodinámica mediante su energía de formación de interfase (IFE, por sus siglas en inglés). Experimentalmente, se ha observado que el MgO promueve el crecimiento de películas delgadas de TaN FCC de alta calidad (Chaudhuri et al., 2013), por lo que el propósito de estos cálculos será determinar los modelos más estables para la interfase, mediante la relación epitaxial $[001]_{\text{TaN}} \parallel [001]_{\text{MgO}}$.

Asimismo, se calcularán las propiedades electrónicas de las celdas unitarias de TaN, TaO y MgO, de los modelos de superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ con diferentes concentraciones de oxígeno y de los modelos de interfase entre TaN y MgO.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Cálculos basados en la DFT

A continuación, se describirán por orden cronológico los estudios encontrados en la literatura más relevantes para cálculos basados en la DFT del nitruro de tántalo FCC.

En 2001, Stampfl y colaboradores reportaron, mediante cálculos de primeros principios, propiedades físicas y electrónicas del TaN con estructura de tipo sal de roca por el método linealizado de onda plana aumentada (FLAPW, por sus siglas en inglés), utilizando la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). En este estudio se reportaron los parámetros de red, estructura de bandas y densidad de estados (Stampfl et al., 2001).

Posteriormente, en 2003, Stampfl y Freeman reportaron el papel de las vacancias de Ta y N en la naturaleza aislante del TaN. Se encontró que el comportamiento del TaN puede variar desde altamente conductor hasta aislante. Los cálculos predicen que las vacancias de Ta se forman en condiciones ricas en N y las vacancias de N se forman en condiciones pobres en N. La presencia de vacancias de Ta disminuye la

densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) alrededor del nivel de Fermi (E_F). También se reportaron las estructuras Ta_4N_5 y Ta_3N_5 . El Ta_4N_5 consiste en una disposición ordenada de vacancias de Ta y también muestra una disminución notable de la DOS en el E_F , mientras que el Ta_3N_5 es un semiconductor con una banda prohibida de 1.5 eV. Los resultados sugieren que la formación de estructuras deficientes en Ta está directamente relacionada con la transición de metal a aislante (Stampfl & Freeman, 2003).

En 2005, Stampfl y Freeman reportaron las estructuras estables y metaestables del sistema multifásico de nitruro de tántalo. Utilizando la teoría funcional de la densidad se investigó la estabilidad relativa de las diferentes fases estructurales y sus propiedades electrónicas asociadas. Al considerar el efecto del entorno a través de los potenciales químicos de los átomos individuales, se obtuvo un diagrama de fases. Los cálculos indicaron que el Ta_5N_6 , Ta_2N y Ta_3N_5 son estables; mientras que el Ta_4N_5 y TaN son metaestables. Las energías tan cercanas de las diferentes fases explican la complejidad de este sistema y el por qué las fases observadas experimentalmente dependen de manera muy sensible de las condiciones de crecimiento (Stampfl & Freeman, 2005).

Posteriormente, en 2013, Grumski y colaboradores reportaron el estudio *ab initio* de las fases estables del nitruro de tántalo 1:1, donde se evaluaron las fases ε -TaN ($P6/mmm$), δ -TaN ($Fm\bar{3}m$) y π -TaN ($P\bar{6}2m$) por medio de cálculos basados en la DFT. En este estudio se analizó el parámetro de red, el módulo de compresibilidad y el calor de formación de cada fase para determinar el sistema más estable. Además, se realizó una evaluación del enlace Ta–N para proporcionar información sobre la estabilidad de fase. Se demostró que π -TaN es la fase más probable sobre ε -TaN o δ -TaN a bajas temperaturas. También se realizaron cálculos de energía de formación de vacancias para comprender el compuesto TaN en condiciones ambientales. La formación de vacancias en los sitios de Ta y N fue grande, lo que sugiere que el π -TaN existe en un rango de composición muy estrecho, de acuerdo con el diagrama de fases. Por el contrario, las vacancias de Ta son favorables en la fase δ -TaN y su composición está entre 42 y 50 at. % en el diagrama de fases (Grumski et al., 2013).

1.2.2 Evidencia experimental

A continuación, se describirán los estudios encontrados en la literatura más relevantes para el crecimiento de TaN FCC, que a pesar de ser metaestable, varios grupos han reportado su crecimiento mediante pulverización catódica reactiva y ablación con láser.

La primera vez que se identificó al nitruro de tántalo como un material superconductor fue en 1964, cuando Gerstenberg y Hall crecieron películas delgadas de este material por pulverización catódica reactiva sobre sustratos de cuarzo calentados a 400 °C, donde utilizaron presiones parciales de N₂ en un intervalo de 2×10^{-4} a 1×10^{-3} Torr dentro de la cámara de crecimiento. Encontraron que la fase δ -TaN_{1-x} con estructura FCC presentó superconductividad a una T_c de 4.84 K (Gerstenberg & Hall, 1964). Posteriormente, Boiko & Popova sintetizaron TaN FCC en bulto y caracterizaron la superconductividad de la muestra a una T_c de 6.5 K, medida mediante un "método magnético" (Boiko & Popova, 1970).

Por medio de la misma técnica que utilizaron Gerstenberg y Hall, es decir, pulverización catódica, Kilbane y Habig crecieron películas de TaN con estructura FCC sobre sustratos de vidrio y alúmina policristalina, utilizando presiones parciales de N₂ entre 2×10^{-5} y 1×10^{-3} Torr. Además, analizaron el contenido de nitrógeno en las muestras por medio de espectroscopía de electrones Auger. Al medir la resistencia de las películas, la T_c más alta que encontraron fue de 8.15 K, donde su alto valor se atribuye a que la muestra presentó un contenido de nitrógeno de 52 ± 5 %N, que es cercano a la composición estequiométrica 1:1 (Kilbane & Habig, 1975).

Posteriormente, Reichelt y colaboradores crecieron películas de TaN_x de alrededor de 300 nm de espesor utilizando sustratos de zafiro y temperaturas de depósito de 20, 250, 500 y 750 °C. Analizaron la cantidad de Ta en las muestras por medio de retrodispersión de iones de Rutherford y la cantidad de N por observación directa de reacciones nucleares. Identificaron películas con composición de TaN cercana a 1:1 y obtuvieron la T_c más alta reportada hasta la fecha para este material, que es de 10.8 K (Reichelt et al., 1978).

Por su parte, Wakasugi y colaboradores crecieron películas de TaN sobre sustratos de silicio (111) utilizando un flujo de N₂ de 5 a 25%. Realizaron un análisis por XRD, donde obtuvieron patrones de difracción en los que observaron los picos característicos de la estructura FCC que corresponden a los planos (111), (200), (220), y (311). Además, reportan la T_c de las películas en un intervalo de 5.9 a 7.0 K (Wakasugi et al., 1997).

Más adelante, Engel y colaboradores depositaron películas de nitruro de tántalo sobre sustratos de zafiro a una temperatura de crecimiento de 750 °C. Obtuvieron una T_c de 10.5 K para películas de espesor mayor a 10 nm y una T_c de 6 K para espesores de 2.3 nm (Engel et al., 2012).

Por último, Breznay y colaboradores sintetizaron películas de TaN_x con un espesor entre 5 y 20 nm,

utilizando sustratos de Si, Si con SiO₂, Si₃N₄ y vidrio; obtuvieron la T_c en un intervalo de valores entre 0.5 (la T_c más baja reportada hasta la fecha para este material) y 6.4 K (Breznay et al., 2017).

El nitruro de tántalo FCC también se ha crecido en su forma de película delgada por la técnica de depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) sobre sustratos de MgO (Chaudhuri et al., 2013). Sin embargo, la mayoría de la literatura aborda el estudio de este material por la técnica de pulverización catódica.

Al tomar en cuenta la introducción de impurezas de oxígeno en el nitruro de tántalo FCC, es necesario considerar tanto el oxinitruro de tántalo FCC como el óxido de tántalo FCC. A la fecha no se ha encontrado ningún estudio computacional sobre estos compuestos en la literatura, pero sí existen estudios experimentales que se han realizado, los cuales se detallan a continuación.

Con respecto al oxinitruro de tántalo, Cristea y colaboradores informaron el crecimiento de películas delgadas de TaO_xN_y FCC mediante pulverización catódica y caracterizaron su composición y estructura mediante espectrometría de retrodispersión de Rutherford y difracción de rayos X (Cristea et al., 2013).

En cuanto al óxido de tántalo, Zhang et al. (2023) sintetizaron TaO FCC en bulto por el método de reacción en estado sólido. Además, por primera vez reportaron que este material presenta superconductividad a una T_c de 6.2 K. A la fecha, no se ha reportado el crecimiento de películas delgadas de este material. En 1954, Schönberg también reportó la existencia de la misma fase del TaO FCC en bulto (Schönberg, 1954a).

1.3 Justificación

A lo largo de los años, se han publicado diversos trabajos sobre el TaN FCC en los que se hace énfasis en el contenido de nitrógeno del material, pero el contenido de oxígeno se omite, dando por hecho que únicamente se encuentran presentes los átomos de Ta y N en la estructura, sin realizar un análisis químico completo de las muestras. Hasta el momento, no se han llevado a cabo estudios a escala atómica que investiguen la posible incorporación de oxígeno en el material sin modificar su estructura FCC. Además, no se encontraron reportes de cálculos DFT de oxinitruro de tántalo FCC ni de óxido de tántalo FCC, únicamente resultados experimentales de la síntesis de estos materiales (Cristea et al., 2013; Zhang et al., 2023). Por lo tanto, la contribución principal de este trabajo será explorar el papel que juegan los átomos de oxígeno en el TaN FCC.

1.4 Hipótesis

El nitruro de tántalo con estructura cristalina cúbica centrada en las caras puede incorporar átomos de oxígeno en los sitios de nitrógeno, tanto en el bulto como en su interfase con óxido de magnesio, de manera termodinámicamente estable y sin modificar su tipo de red cristalina ni su naturaleza metálica.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Analizar a escala atómica la incorporación de oxígeno en la red del nitruro de tántalo FCC.

1.5.2 Objetivos específicos

1. Optimizar la energía de corte, los puntos k y el parámetro de red para las celdas unitarias de TaN, TaO y MgO.
2. Modelar superceldas de TaO_xN_{1-x} con diferentes contenidos de oxígeno y analizar su estabilidad termodinámica mediante energías de formación de defectos.
3. Estudiar las propiedades electrónicas del TaN, TaO_xN_{1-x} y TaO, mediante cálculos de estructuras de bandas, densidad de estados, diferencia de densidad de carga y función de localización de electrones.
4. Simular la interfase TaN/MgO y determinar su estabilidad termodinámica mediante energías de formación de interfase.
5. Caracterizar las interfases de TaN/MgO estables.
6. Comparar los resultados obtenidos con evidencia experimental.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Marco teórico

A continuación, se presentará un breve marco teórico que abarca los conceptos clave de la teoría del funcional de la densidad, esenciales para el desarrollo del presente trabajo.

2.1.1 Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es una ecuación fundamental de la mecánica cuántica que describe la función de onda de una partícula. Fue publicada por Erwin Schrödinger en 1926. En su forma más simple, la ecuación de Schrödinger es la siguiente:

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

Donde H es el hamiltoniano, ψ es la función de onda y E es la energía total del sistema. En esta ecuación ψ es un conjunto de soluciones, o estados propios, del hamiltoniano. Cada una de estas soluciones, ψ_n , tiene un valor propio asociado, E_n .

2.1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

La definición del hamiltoniano depende del sistema físico por describir en la ecuación de Schrödinger. Por lo que en un sólido, en el que múltiples electrones interactúan con múltiples núcleos, el hamiltoniano H es el siguiente:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{j=1}^M \nabla_{\mathbf{R}_j}^2}_{T_n} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}}_{V_{ne}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V_{ee}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}}_{V_{nn}} \quad (2)$$

Donde \hbar es la constante de Planck reducida, m_e es la masa del electrón, m_n es la masa del núcleo, N es el número de electrones, M es el número de núcleos, ∇^2 es el operador laplaciano, \mathbf{r}_i es la posición del

electrón i , \mathbf{r}_j es la posición del electrón j , \mathbf{R}_i es la posición del núcleo i , \mathbf{R}_j es la posición del núcleo j , e es la carga del electrón, Z_i es la carga del núcleo i y Z_j es la carga del núcleo j . En la **ecuación 2**, el primer término representa la energía cinética de los electrones (T_e), el segundo término representa la energía cinética de los núcleos (T_n), el tercer término describe la energía potencial de atracción núcleo-electrón (V_{ne}), el cuarto término describe la energía potencial de repulsión electrón-electrón (V_{ee}) y el quinto término describe la energía potencial de repulsión núcleo-núcleo (V_{nn}).

En el sistema definido por la **ecuación 2**, los núcleos atómicos son considerablemente más pesados que los electrones individuales, ya que la masa del protón y del neutrón es aproximadamente 1836 y 1839 veces mayor que la masa del electrón, respectivamente. Esta diferencia implica que los núcleos se desplazan a velocidades mucho menores en comparación con los electrones. Debido a esta disparidad, la aproximación de Born-Oppenheimer permite desacoplar el movimiento electrónico del movimiento nuclear (Born & Oppenheimer, 1927), suponiendo que los núcleos se encuentran fijos en una posición determinada al analizar el movimiento de los electrones, lo que simplifica el hamiltoniano electrónico a:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}_{T_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}}_{V_{ne}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V_{ee}} \quad (3)$$

En la **ecuación 3** se descartaron los términos T_n y V_{nn} asociados a los núcleos que aparecen en la **ecuación 2**, mientras que se conservaron los términos T_e , V_{ne} y V_{ee} asociados a los electrones y a la interacción núcleo-electrón. Por lo tanto, al aplicar el hamiltoniano electrónico de la **ecuación 3** en la **ecuación 1**, la ecuación de Schrödinger toma la siguiente forma:

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}_{T_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{e^2 Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}}_{V_{ne}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V_{ee}} \right] \psi = E\psi \quad (4)$$

En esta ecuación, la función de onda electrónica ψ es función de cada una de las coordenadas espaciales de cada uno de los N electrones y E es la energía del estado fundamental de los electrones, que es independiente del tiempo. Por lo tanto, la **ecuación 4** representa la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de N partículas (Sholl & Steckel, 2009).

2.1.3 Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock (Fock, 1930; Hartree, 1928; Hartree & Hartree, 1935; Slater, 1930) consiste en que la función de onda de N electrones puede aproximarse mediante un determinante de Slater, ϕ_{SD} , construido a partir de N funciones de onda de un solo electrón χ_i , de la siguiente manera:

$$\psi_0 \approx \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix} \quad (5)$$

Las funciones de onda de un solo electrón χ_i , que dependen de las coordenadas \mathbf{x}_i , se denominan orbitales de espín y se obtienen resolviendo la ecuación de Fock:

$$\hat{F}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad (6)$$

Donde χ_i son los orbitales de espín, ε_i son las energías orbitales y \hat{F} es el operador de Fock que, para los alcances de este trabajo, se puede escribir como:

$$\hat{F} = T_e + V_{ne} + V_{HF} \quad (7)$$

Este operador de Fock \hat{F} es similar al hamiltoniano electrónico de la **ecuación 3**, con la diferencia de que se reemplaza la interacción electrón-electrón V_{ee} por el potencial de Hartree-Fock V_{HF} , que es un potencial efectivo cuyas componentes incluyen el operador de Coulomb \hat{J} y el operador de intercambio \hat{K} , de la siguiente forma:

$$V_{HF}(\mathbf{x}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1)) \quad (8)$$

El operador de Coulomb \hat{J} describe el potencial electrostático promedio que experimenta un electrón, en una posición dada, debido a la distribución de carga de los demás electrones. Dado que la interacción de Coulomb depende directamente de la posición relativa de los electrones, se clasifica como un efecto local. En contraste, el operador de intercambio \hat{K} representa la interacción que emerge de la indistinguibilidad de los electrones. Esta interacción, que permite un intercambio de posiciones entre dos electrones sin

alterar el estado físico del sistema, es independiente de su ubicación específica, por lo que se considera como un efecto no local (Koch & Holthausen, 2001).

El método de Hartree-Fock se basa en el principio variacional, minimizando la energía total del sistema respecto a los orbitales de espín y empleando un procedimiento iterativo conocido como ciclo de campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés). Esta aproximación proporciona una estimación razonable de la energía y de las propiedades electrónicas en sistemas de muchos electrones (McQuarrie & Simon, 1997).

2.1.4 Densidad electrónica

La **ecuación 4** es imposible de resolver analíticamente, debido a que es un problema de muchos cuerpos interactuando entre sí. Por lo tanto, se utiliza la densidad electrónica en una posición particular en el espacio, $\rho(\mathbf{r})$, que es función de sólo 3 coordenadas, en lugar de la función de onda completa, ψ , de la ecuación de Schrödinger, que es función de $3N$ coordenadas (si no se considera el espín del electrón). Esta densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, simplifica el problema al reducir el número de variables necesarias para describir el sistema, ya que se puede expresar en términos de las funciones de onda de los electrones individuales, ψ_i , como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (9)$$

En esta ecuación, la suma abarca todas las funciones de onda de electrones individuales que están ocupadas, el término $\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$ dentro de la suma representa la probabilidad de que un electrón con una función de onda individual $\psi_i(\mathbf{r})$ se encuentre en la posición \mathbf{r} , donde $\psi_i^*(\mathbf{r})$ es el complejo conjugado de la función de onda individual $\psi_i(\mathbf{r})$.

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) se basa en dos teoremas matemáticos fundamentales postulados por Hohenberg y Kohn, así como en la derivación de un conjunto de ecuaciones por Kohn y Sham a mediados de los años sesenta.

2.1.5 Método de Hohenberg-Kohn

El primer teorema de Hohenberg-Kohn (Hohenberg & Kohn, 1964) establece que *“El potencial externo es, salvo una constante, un funcional único de la densidad electrónica”*. Esto implica una correlación uno a uno entre la energía del estado fundamental y la densidad electrónica del estado fundamental. Por lo tanto, la energía del estado fundamental, E , puede expresarse como $E[\rho(\mathbf{r})]$, donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica. Además, la densidad electrónica del estado fundamental determina de forma única todas las propiedades del estado fundamental. Esto significa que se puede determinar la energía del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger al encontrar una función de tres variables espaciales, la densidad electrónica, en lugar de una función de $3N$ variables, que sería la función de onda. Así, el primer teorema de Hohenberg-Kohn reduce el problema a sólo 3 dimensiones.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn (Hohenberg & Kohn, 1964) establece que *“El funcional que entrega la energía del estado fundamental del sistema alcanza su mínimo si y solo si la densidad de entrada es la verdadera densidad del estado fundamental.”* Por lo tanto, es posible encontrar la energía del estado base empleando el método variacional.

2.1.6 Funcional de energía

Si se conociera la forma del funcional de energía, se podría variar la densidad electrónica hasta minimizar la energía del funcional, lo que permitiría encontrar la densidad electrónica. Este principio variacional se utiliza en la práctica con formas aproximadas del funcional. El funcional de energía se puede expresar en términos de funciones de onda de un solo electrón, $\psi_i(\mathbf{r})$, de la siguiente manera:

$$E[\{\psi_i\}] = E_{conocidas}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}] \quad (10)$$

Donde el funcional se separa en dos términos, que son las energías conocidas, $E_{conocidas}[\{\psi_i\}]$, y la energía de intercambio-correlación, E_{XC} . El término $E_{conocidas}[\{\psi_i\}]$ incluye cuatro contribuciones que son:

$$E_{conocidas}[\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion} \quad (11)$$

En esta ecuación, el primer término de izquierda a derecha corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo término a las interacciones de Coulomb entre los electrones y el núcleo, el tercer término a las interacciones de Coulomb entre pares de electrones y el cuarto término a las interacciones de Coulomb entre pares de núcleos.

2.1.7 Propuesta de Kohn-Sham

En el funcional de energía, $E[\{\psi_i\}]$, de la **ecuación 10**, el segundo término que es el funcional de intercambio-correlación, $E_{XC}[\{\psi_i\}]$, se define para incluir todos los efectos de la mecánica cuántica que no están incluidos en el término de $E_{conocidas}[\{\psi_i\}]$ de la **ecuación 10** y que se describen en la **ecuación 11**. Kohn y Sham demostraron que se puede resolver un conjunto de ecuaciones, en las que cada ecuación involucra un solo electrón, para encontrar la densidad electrónica correcta y, por consiguiente, poder determinar el funcional de energía total, $E[\{\psi_i\}]$ (Kohn & Sham, 1965). Las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la siguiente forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Estas ecuaciones son similares a la **ecuación 4**. La principal diferencia es que a las ecuaciones de Kohn-Sham (ver **ecuación 12**) les faltan las sumas que aparecen dentro de la ecuación de Schrödinger completa (ver **ecuación 4**). Esto se debe a que la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham son funciones de onda de un solo electrón, $\psi_i(\mathbf{r})$, que dependen de sólo tres variables espaciales. En el lado derecho de las ecuaciones de Kohn-Sham ε_i representa la energía asociada de un electrón en el i -ésimo estado. En el lado izquierdo de las ecuaciones de Kohn-Sham se tienen tres potenciales, $V_{ext}(\mathbf{r})$, $V_H(\mathbf{r})$, y $V_{XC}(\mathbf{r})$.

El primer potencial, $V_{ext}(\mathbf{r})$, es un potencial que define la interacción entre un electrón y el conjunto de núcleos atómicos, que también aparece en la parte de $E_{conocidas}[\{\psi_i\}]$ del funcional de energía total (ver **ecuación 11**).

El segundo potencial, $V_H(\mathbf{r})$, se conoce como potencial de Hartree y está definido por:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (13)$$

Este potencial describe la repulsión de Coulomb entre el electrón considerado en una de las ecuaciones de Kohn-Sham y la densidad electrónica total definida por todos los electrones en el problema. El potencial de Hartree incluye la contribución de autointeracción porque el electrón que se describe en la ecuación de Kohn-Sham también forma parte de la densidad electrónica total, por lo que parte de $V_H(\mathbf{r})$ implica una interacción de Coulomb entre el electrón y él mismo.

La autointeracción de $V_H(\mathbf{r})$ no representa una interacción física real, sino que es un artefacto de la forma en que se calcula el potencial de Hartree y su corrección es uno de varios efectos que se agrupan en el tercer potencial de las ecuaciones de Kohn-Sham, es decir, el potencial de intercambio-correlación, $V_{XC}(\mathbf{r})$, que define las contribuciones de intercambio y correlación a las ecuaciones de un solo electrón.

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (14)$$

Aquí, $V_{XC}(\mathbf{r})$ se define formalmente como una derivada funcional de la energía de intercambio-correlación $E_{XC}(\mathbf{r})$ con respecto a la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

2.1.8 Método autoconsistente

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham para i -ésimos electrones, se define el potencial de Hartree, el cual requiere conocer la densidad electrónica (ver **ecuación 13**) y forma parte del potencial efectivo V_{eff} de la siguiente manera:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (15)$$

Sin embargo, para determinar la densidad electrónica, es necesario conocer las funciones de onda de un solo electrón (ver **ecuación 9**), que a su vez se obtienen resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham (ver **ecuación 12**). Para superar esta interdependencia, el problema se aborda de forma iterativa (ver **Figura 1**), como se describe en el siguiente algoritmo:

1. Definir una densidad electrónica de prueba inicial, $\rho(\mathbf{r})$; que usualmente corresponde a la densidad electrónica de los átomos aislados.

2. Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham utilizando la densidad electrónica de prueba $\rho(\mathbf{r})$ para encontrar las funciones de onda de una sola partícula, $\psi_i(\mathbf{r})$.
3. Calcular la densidad electrónica definida por las funciones de onda de una sola partícula de Kohn-Sham obtenidas en el paso 2, $\rho_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$.
4. Comparar la densidad electrónica calculada, $\rho_{KS}(\mathbf{r})$, con la densidad electrónica de prueba utilizada para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, $\rho(\mathbf{r})$.
 - a. Si son iguales, entonces esta es la densidad electrónica del estado fundamental y se puede utilizar para calcular la energía total.
 - b. Si son diferentes, entonces la densidad electrónica de prueba debe actualizarse. Una vez hecho esto, el proceso comienza nuevamente desde el paso 2.

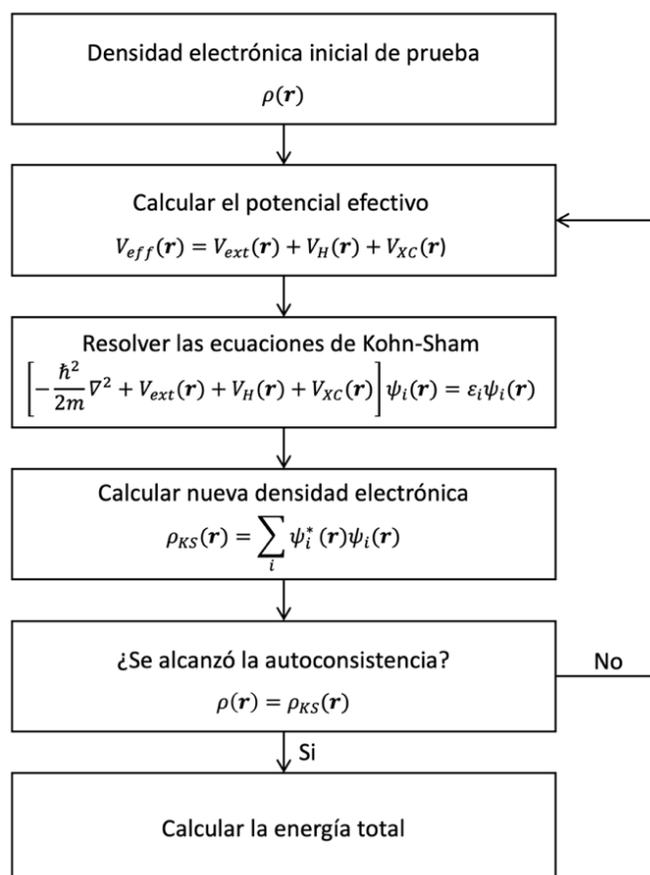


Figura 1. Método autoconsistente para cálculos basados en DFT.

Este método autoconsistente conduce a la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham. Sin embargo, la verdadera forma del funcional de intercambio-correlación, $E_{XC}[\{\psi_i\}]$, se desconoce, pero es posible realizar aproximaciones al potencial de intercambio-correlación $V_{XC}(\mathbf{r})$ que se describe en las ecuaciones de Kohn-Sham.

2.1.9 Aproximaciones LDA y GGA

La aproximación más simple al verdadero funcional de Kohn-Sham es la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés). La LDA utiliza la densidad local de un gas de electrones homogéneo para definir el potencial de intercambio-correlación aproximado de la siguiente manera:

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = V_{XC}^{gas\ de\ electrones}[\rho(\mathbf{r})] \quad (16)$$

En esta situación, la densidad electrónica es homogénea de forma local, $\rho(\mathbf{r}) = constante$, y se establece el potencial de intercambio-correlación en cada posición como el potencial de intercambio-correlación conocido del gas de electrones uniforme a la densidad electrónica observada en esa posición. El funcional de intercambio-correlación para el gas de electrones uniforme se conoce con alta precisión para todos los valores de la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$.

Otra aproximación al funcional de Kohn-Sham es la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). Utiliza información sobre la densidad electrónica local y el gradiente local en la densidad electrónica, que se define como:

$$V_{XC}^{GGA}(\mathbf{r}) = V_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \quad (17)$$

Donde el potencial de intercambio-correlación se expresa utilizando tanto la densidad electrónica local, $\rho(\mathbf{r})$, como el gradiente en la densidad electrónica, $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Las densidades electrónicas reales no son uniformes, por lo que incluir información sobre la variación espacial en la densidad electrónica da como resultado un funcional con mayor flexibilidad para describir materiales reales.

Los funcionales LDA y GGA permiten definir completamente las ecuaciones de Kohn-Sham. Sin embargo, los resultados obtenidos en ambos casos no resuelven la ecuación de Schrödinger de forma exacta, ya que no se emplea el “verdadero” funcional de intercambio-correlación, sino una aproximación. En el presente

trabajo se utilizará el funcional GGA con parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996), el cual es uno de los funcionales más utilizados en cálculos que involucran sólidos.

2.1.10 Energía de corte

La energía de corte, expresada en eV, establece el límite máximo de energía cinética para un conjunto base de ondas planas en un cálculo de primeros principios basado en la DFT, la cual se determina mediante la relación:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G^2}{2m} \quad (18)$$

Donde E_{cut} es la energía de corte, \hbar la constante de Planck reducida, G el módulo del vector de la red recíproca y m la masa del electrón. Un valor alto de energía de corte mejora la precisión del cálculo al incluir una mayor cantidad de ondas planas, pero aumenta el costo computacional.

2.1.11 Esquema de Monkhorst-Pack

El esquema de Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976) es un método utilizado en cálculos basados en la DFT que permite muestrear de manera eficiente el espacio recíproco de un cristal periódico mediante la generación de una cuadrícula uniforme de puntos k dentro de la primera zona de Brillouin, de la siguiente forma:

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{n_i + s_i + \frac{1 - N_i}{2}}{N_i} \right) \mathbf{b}_i \quad (19)$$

Donde \mathbf{k} es el vector en el espacio recíproco correspondiente a un punto de la cuadrícula, n_i es un índice entero, s_i es el desplazamiento en la cuadrícula, N_i es el número total de divisiones en la cuadrícula y \mathbf{b}_i es el vector base de la red recíproca. Al igual que la energía de corte, un valor alto de puntos k mejora la precisión del cálculo, pero aumenta el costo computacional.

2.1.12 Pseudopotenciales

Un pseudopotencial es un potencial efectivo que se utiliza para reemplazar los potenciales iónicos divergentes en cálculos basados en la DFT. Esta aproximación sustituye la interacción completa entre el núcleo y los electrones internos de un átomo por un potencial efectivo, lo que permite simplificar significativamente los cálculos al considerar únicamente los electrones de valencia. En consecuencia, el uso de pseudopotenciales acelera notablemente el cómputo de la estructura electrónica y posibilita la simulación de una amplia variedad de materiales.

En el código VASP se implementa el método del proyector de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés), propuesto por Blöchl (1994), que utiliza una base de ondas planas especialmente adecuada para sistemas periódicos. Sin la aplicación de pseudopotenciales, la descripción detallada de las oscilaciones de la función de onda en las proximidades del núcleo requeriría un número excesivamente elevado de ondas planas. El formalismo PAW surge como una generalización de las ideas tanto de los pseudopotenciales ultrasuaves de tipo Vanderbilt (Kresse & Hafner, 1994; Vanderbilt, 1990) como del método de ondas planas aumentadas linealizadas (Andersen, 1975).

2.1.13 Densidad de estados

La densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) indica el número de niveles de energía permitidos para un valor de energía dado y es esencial para comprender las propiedades electrónicas de materiales conductores, semiconductores y aislantes.

El nivel de Fermi (E_F) es el nivel de energía en el cual, a una temperatura de 0 K, la probabilidad de ocupación de los electrones es del 50%. En otras palabras, es la energía máxima ocupada por los electrones de un sólido en el estado fundamental y marca el límite entre los estados electrónicos ocupados y desocupados.

La DOS en el E_F permite determinar las propiedades de conducción de un material. Si la DOS es continua, el material es un conductor; si es discontinua con una brecha estrecha, es un semiconductor; y si presenta una brecha amplia, es un aislante.

2.1.14 Estructura de bandas electrónicas

La estructura de bandas (BS, por sus siglas en inglés) electrónicas de un sólido describe el intervalo de valores de energía que los electrones pueden ocupar, así como el intervalo de valores de energía que no pueden ocupar, a este último se le conoce como banda prohibida. La teoría de bandas describe, en el espacio recíproco, los estados electrónicos en un material cristalino y la distribución de los electrones en los mismos. La relación de dispersión $E_n(k)$ muestra cómo la energía del electrón E_n varía con el vector de onda k .

2.1.15 Superficie de Fermi

La superficie de Fermi (FS, por sus siglas en inglés) es la superficie en el espacio recíproco que separa los estados de electrones ocupados de los desocupados a una temperatura de 0 K (Dugdale, 2016). La forma de la superficie de Fermi se deriva de la periodicidad y simetría de la red cristalina y de la ocupación de bandas de energía electrónica.

La superficie de Fermi no es una superficie real, sino una representación de cómo se comportan los electrones en un metal. Estas representaciones explican las propiedades de los metales como el brillo, la ductilidad, la conducción de electricidad y la conducción de calor. Además, un metal se puede definir como "un sólido con una superficie de Fermi" (Mackintosh, 1963).

Las superficies de Fermi se han medido mediante la observación de la oscilación de las propiedades de transporte en campos magnéticos, por ejemplo, el efecto de Haas-van Alphen (dHvA) y el efecto Shubnikov-de Haas (SdH). La primera es una oscilación de la susceptibilidad magnética y la segunda de la resistividad. La técnica experimental más directa para resolver la estructura electrónica de los cristales en el espacio momento-energía, es decir, la red recíproca, y, en consecuencia, la superficie de Fermi, es la espectroscopia de fotoemisión con resolución de ángulo (ARPES, por sus siglas en inglés).

Es posible generar cortes bidimensionales de la superficie de Fermi a lo largo de un plano específico. Los planos se definen por sus índices de Miller $(h k l)$ y una distancia desde el plano d . Por ejemplo, se puede generar un corte a través del plano $(0 0 1)$ que pasa por el centro de la zona de Brillouin (punto Γ). Los cortes pueden contener propiedades de segmento de la misma manera que las superficies pueden contener propiedades de cara.

Las velocidades de los electrones en el gas de electrones están representadas por puntos en el espacio de velocidades delimitado por la superficie de Fermi.

2.1.16 Diferencia de densidad de carga

La diferencia de densidad de carga (CDD, por sus siglas en inglés), es un método que toma la diferencia entre las densidades de carga del sistema de interés y un sistema de referencia para cuantificar la redistribución de carga electrónica, destacando los cambios asociados a la formación de enlaces químicos. Siegel et al. (2002a, 2002b) implementaron este método para explicar las propiedades de las interfaces Al(111)/ α -Al₂O₃(0001), Al/VC y Al/VN a partir de cálculos DFT. De manera similar, Tozini et al. (2015) calcularon la CDD de la interfase Fe/Fe₃O₄ para describir en detalle los enlaces químicos entre el sustrato metálico y el óxido superficial. La densidad de carga de la interfase metal/óxido permitió identificar la interacción entre el hierro superficial como un factor clave en la comprensión de la adhesión interfacial.

La CDD es una herramienta que permite visualizar de manera intuitiva el flujo de electrones y analizar en detalle la naturaleza del enlace químico. Este análisis se realiza al sustraer la densidad de carga de los componentes del sistema de la densidad de carga total, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Delta\rho = \rho_{ABC} - \rho_A - \rho_B - \rho_C \quad (20)$$

Donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad de carga, ρ_{ABC} es la densidad de carga total del sistema y ρ_A , ρ_B , y ρ_C son las densidades de carga de los componentes A, B y C, respectivamente.

2.1.17 Función de localización de electrones

La función de localización de electrones (ELF, por sus siglas en inglés) describe la probabilidad de encontrar un segundo electrón con el mismo espín en las proximidades de un electrón de referencia. Esta función fue introducida por Becke y Edgecombe (1990) y su aplicación en cálculos DFT fue desarrollada por Silvi y Savin (1994). La ELF se define mediante la siguiente expresión:

$$ELF = \frac{1}{1 + \left(\frac{D}{D_h}\right)^2} \quad (21)$$

Donde D y D_h están dados por:

$$D = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \psi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (22)$$

$$D_h = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{5/3} \rho^{5/3} \quad (23)$$

En estas ecuaciones, ψ_i es la función de onda y ρ es la densidad electrónica. La ELF puede tomar valores desde 0 hasta 1, donde un valor de 1 correspondería a una hipotética localización perfecta, la cual no es posible porque violaría el principio de incertidumbre de Heisenberg (1927).

En un enlace covalente, los electrones se comparten entre los átomos involucrados, lo que resulta en una alta localización de electrones entre los átomos enlazados, donde la ELF presenta valores altos debido a los electrones compartidos. En un enlace iónico, un átomo transfiere electrones a otro, lo que da como resultado una alta localización de electrones alrededor del átomo más electronegativo, es decir, el anión, por lo que la ELF muestra valores altos alrededor del anión y valores bajos alrededor del catión. En el enlace metálico, la ELF presenta valores intermedios distribuidos de manera uniforme entre los átomos metálicos.

2.2 Detalles computacionales

La descripción a escala atómica de las celdas unitarias de TaN, TaO y MgO; los modelos de TaO_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$); y los modelos de interfase TaN/MgO; se realizó a partir de cálculos DFT mediante el código Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP, por sus siglas en inglés) (Kresse & Furthmüller, 1996a, 1996b; Kresse & Hafner, 1993, 1994). Las interacciones electrón-ion se trataron empleando pseudopotenciales, mediante el método del proyector de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés) (Blöchl, 1994). La energía de intercambio-correlación se describió mediante la aproximación del gradiente generalizado con parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew et al., 1996). La zona de Brillouin se muestreó utilizando el esquema de puntos especiales de Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976). En la optimización de la geometría, la convergencia se logró cuando las diferencias de energía fueron inferiores a 1×10^{-4} eV y todas las componentes de fuerza fueron inferiores a 0.01 eV/Å. La variación de las

concentraciones de oxígeno en el TaO_xN_{1-x} y la simulación de la interfase TaN/MgO se trataron con el método de la supercelda. Las simulaciones computacionales se llevaron a cabo en la supercomputadora Miztli de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), en el clúster Kumiai del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), y en el clúster Thubat Kaal del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT). Se utilizaron 16 procesadores en paralelo para cada cálculo.

2.3 Estabilidad termodinámica

2.3.1 Energía de formación de defectos

Dado que se tratan diferentes concentraciones de oxígeno en los modelos de supercelda de TaO_xN_{1-x} , la energía total de las diferentes superceldas no se puede comparar directamente porque el número de átomos de N y O varía para cada modelo. En cambio, el formalismo de la energía de formación de defectos (DFE, por sus siglas en inglés) reportado por Qian et al. (1988), es más adecuado para determinar la estabilidad de estos sistemas. Para aplicar el formalismo DFE, se considera el equilibrio termodinámico entre TaN y sus constituyentes, lo que implica que:

$$\mu_{Ta}^{Bulk} + \mu_{N_2}^{Mol} - \Delta H_f = \mu_{TaN} = \mu_{Ta} + \mu_N \quad (24)$$

Donde μ_i es el potencial químico de la i -ésima especie y ΔH_f es la entalpía de formación del TaN. La ΔH_f reportada en la literatura es de -1.70 eV/átomo (Stampfl et al., 2001; Zhao et al., 2009). Por lo que, para un sistema compuesto por Ta, N y O, la DFE toma la siguiente forma:

$$E^{DFE} = [E^{slab} - E^{ref} - \Delta n_{Ta}\mu_{Ta} - \Delta n_N\mu_N - \Delta n_O\mu_O]/n_{total} \quad (25)$$

Donde E^{DFE} es la energía de formación de defectos, E^{slab} es la energía total del sistema en cuestión, E^{ref} es la energía total de una referencia arbitraria, que en este caso es el TaN prístino, Δn_i es el exceso o déficit de i -ésimos átomos con respecto a la referencia y n_{total} es el número total de átomos del sistema. En este análisis, todas las configuraciones atómicas tienen el mismo número de átomos de Ta, mientras que los átomos de N y O varían. Por lo tanto, se varió el potencial químico para evaluar la E^{DFE} en un

rango que va desde condiciones ricas en O ($\mu_O = \mu_{O_2}^{Mol}$) hasta condiciones pobres en O ($\mu_O = \mu_{O_2}^{Mol} - E^{cohesiva}$), donde $E^{cohesiva}$ es la energía cohesiva para los átomos de oxígeno.

2.3.2 Energía de formación de interfase

Para el determinar la estabilidad de los diferentes modelos de interfase de TaN/MgO se adaptó el formalismo de energía de formación de interfase reportado por Guerrero-Sánchez y Takeuchi (2018), el cual para nuestro sistema está dado por:

$$\Lambda_{TaN/MgO} = \frac{E_{TaN/MgO}^{Slab} - 2E_{TaN}^{Slab} - E_{MgO}^{Slab}}{2A} + \Omega_{TaN} + \Omega_{MgO} \quad (26)$$

Donde $\Lambda_{TaN/MgO}$ es la energía de formación de interfase, $E_{TaN/MgO}^{Slab}$ es la energía total del sistema en cuestión, E_{TaN}^{Slab} es la energía total del bloque de TaN aislado y E_{MgO}^{Slab} es la energía total del bloque de MgO aislado, A es el área de la interfase y Ω_i es la energía de formación de superficie que está definida para el TaN y el MgO en las siguientes ecuaciones:

$$\Omega_{TaN} = \frac{1}{2A} \left[E_{TaN}^{Slab} - \frac{1}{2}(n_{Ta} + n_N)\mu_{TaN}^{Bulk} - \frac{1}{2}(n_{Ta} - n_N)(\mu_{Ta} - \mu_N) \right] \quad (27)$$

$$\Omega_{MgO} = \frac{1}{2A} \left[E_{MgO}^{Slab} - \frac{1}{2}(n_{Mg} + n_O)\mu_{MgO}^{Bulk} - \frac{1}{2}(n_{Mg} - n_O)(\mu_{Mg} - \mu_O) \right] \quad (28)$$

Donde nuevamente n_i es el número de átomos y μ_i es el potencial químico de la especie. Dentro de este formalismo, el potencial químico del tántalo ($\Delta\mu_{Ta}$) se evaluó desde condiciones ricas en tántalo ($\mu_{Ta} = \mu_{Ta}^{Bulk}$) hasta condiciones pobres en tántalo ($\mu_{Ta} = \mu_{Ta}^{Bulk} - \mu_{N_2}^{Mol}$) y el potencial químico del magnesio ($\Delta\mu_{Mg}$) se evaluó desde condiciones ricas en magnesio ($\mu_{Mg} = \mu_{Mg}^{Bulk}$) hasta condiciones pobres en magnesio ($\mu_{Mg} = \mu_{Mg}^{Bulk} - \mu_{O_2}^{Mol}$). Nuestra referencia es la superficie ideal de MgO (001). Según el formalismo, las interfases estables tienen Λ negativa y la interfase más estable de todas tiene el valor de Λ más bajo.

2.4 Cálculos post-procesamiento

Después de calcular la energía total y las energías de formación de los diferentes sistemas, se profundizó su estudio mediante cálculos post-procesamiento. Esta etapa consistió en calcular las propiedades de interés de la celda unitaria de TaN, los modelos de superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ y los modelos de interfase de TaN/MgO. Las posiciones atómicas obtenidas al finalizar la relajación estructural se utilizaron para realizar los cálculos post-procesamiento, los cuales son densidad de estados (DOS), estructura de bandas (BS), superficie de Fermi (FS), diferencia de densidad de carga (CDD) y función de localización de electrones (ELF).

Por medio de la DOS se evaluó la contribución de los distintos orbitales en el E_F . Para calcular la DOS, se triplicaron los puntos k de las superceldas de TaN y $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ y TaO a $12 \times 12 \times 12$, debido a que una mayor densidad de muestreo en el espacio recíproco mejora la precisión de la DOS, permitiendo evitar picos artificiales y ruidos, especialmente cerca del E_F . Además, el suavizado (conocido como *smearing* en inglés) se cambió a tipo gaussiano. En estos cálculos, la diferencia de energía total entre dos pasos fue inferior a 1×10^{-8} eV, ya que se requiere obtener una mayor precisión en las energías electrónicas. Se calcularon y graficaron tanto la densidad total de estados (TDOS) como la densidad de estados proyectada (PDOS) para obtener la contribución de los orbitales de los átomos de Ta, N y O por separado.

Mediante la estructura de bandas se verificó si el material es metálico, semiconductor o aislante. Se calculó la estructura de bandas del TaN, TaO y MgO a partir de sus celdas primitivas; en todos los casos la trayectoria utilizada de puntos k fue $\Gamma - X - U|K - \Gamma - L - W - X$, ya que es la trayectoria mínima para describir el comportamiento en la zona de Brillouin de un material con celda primitiva de tipo FCC. En estos cálculos, la diferencia de la energía total entre dos pasos también fue inferior a 1×10^{-8} eV.

Las superficies de Fermi se calcularon a partir de puntos K generados a través del programa vaspkit utilizando un nivel de precisión fino con un valor de entrada de KPT-resuelto de 0.005 en unidades de $2\pi/\text{\AA}$, dando como resultado puntos k de $78 \times 78 \times 78$ para TaN y $77 \times 77 \times 77$ para TaO. Se graficaron las superficies de Fermi considerando la primera zona de Brillouin y se realizaron cortes en el plano (100) y en el plano (010) para visualizar las rebanadas de la superficie de Fermi en 2D. Además, se calculó la velocidad de Fermi (v_F) para cada caso. Cabe señalar que el MgO no tiene una superficie de Fermi debido a que es un aislante.

La CDD de las superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ y de la interfase TaN/MgO se utilizó para analizar la redistribución de carga en dichos sistemas. Mientras que la ELF de las superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$, se calculó a partir del modelo dado por (Silvi & Savin, 1994) y se empleó para determinar el tipo de enlace entre los elementos Ta–N y Ta–O. Para el caso de la interfase de TaN/MgO, se calculó la ELF y se determinó el tipo de enlace entre los elementos Ta–N, Ta–O, Mg–N y Mg–O.

Las ilustraciones de las estructuras cristalinas, los mapas CDD y los mapas ELF se graficaron con el programa VESTA (Momma & Izumi, 2011); los datos de TDOS, PDOS y estructuras de bandas se extrajeron utilizando el programa VASPKIT (V. Wang et al., 2021); y las superficies de Fermi se graficaron con el programa Fermisurfer (Kawamura, 2019). El programa VESTA es gratuito para uso académico, científico, educativo y no comercial, mientras que los programas VASPKIT y Fermisurfer son de acceso libre con licencias GPLv3 y MIT, respectivamente.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Celdas Unitarias de TaN, TaO y MgO

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en la optimización de parámetros y relajación estructural de las celdas unitarias de TaN, TaO y MgO; que son las que se utilizarán a lo largo de este trabajo. Además, se mostrarán cálculos de sus propiedades electrónicas para revelar su naturaleza metálica o aislante.

Las celdas unitarias de los materiales utilizados a lo largo del presente trabajo, se generaron a partir de sus parámetros de red experimentales reportados en la literatura, es decir, 4.34 Å para el TaN FCC (Mashimo et al., 1993), 4.44 Å para el TaO FCC (Zhang et al., 2023) y 4.21 Å para el MgO FCC (Tsirelson et al., 1998). Las tres celdas son isoestructurales, ya que presentan una estructura cristalina FCC y pertenecen al grupo espacial $Fm\bar{3}m$; por consiguiente, a partir de ahora nos referiremos a estos materiales simplemente como TaN, TaO y MgO.

Para incrementar la eficiencia en los cálculos posteriores y disminuir su costo computacional, se optimizó la energía de corte y los puntos K para cada celda unitaria. Posteriormente, se llevó a cabo la relajación estructural de cada celda. Durante este proceso, el parámetro de red se ajustó a su valor de mínima energía.

3.1.1 Energía de corte, puntos k y parámetro de red

En la **Figura 2** se muestran las gráficas de energía total vs energía de corte, energía total vs puntos k y energía total vs parámetro de red de cada compuesto.

En la **Figura 2 (a)** se observa la optimización de la energía de corte y de los puntos K para la celda unitaria de TaN, así como la obtención de su parámetro de red de menor energía. Los parámetros optimizados obtenidos fueron una energía de corte de 500 eV, puntos K de $8 \times 8 \times 8$ y $a_{TaN} = 4.42$ Å.

En la **Figura 2 (b)** se observa la optimización de la energía de corte y de los puntos K para la celda unitaria de TaO, así como la obtención de su parámetro de red de menor energía. Los parámetros optimizados obtenidos fueron una energía de corte de 500 eV, puntos K de $8 \times 8 \times 8$ y $a_{TaO} = 4.51 \text{ \AA}$.

En la **Figura 2 (c)** se observa la optimización de la energía de corte y de los puntos K para la celda unitaria de MgO, así como su parámetro de red de menor energía. Los parámetros optimizados obtenidos fueron una energía de corte de 520 eV, puntos K de $7 \times 7 \times 7$ y $a_{MgO} = 4.25 \text{ \AA}$.

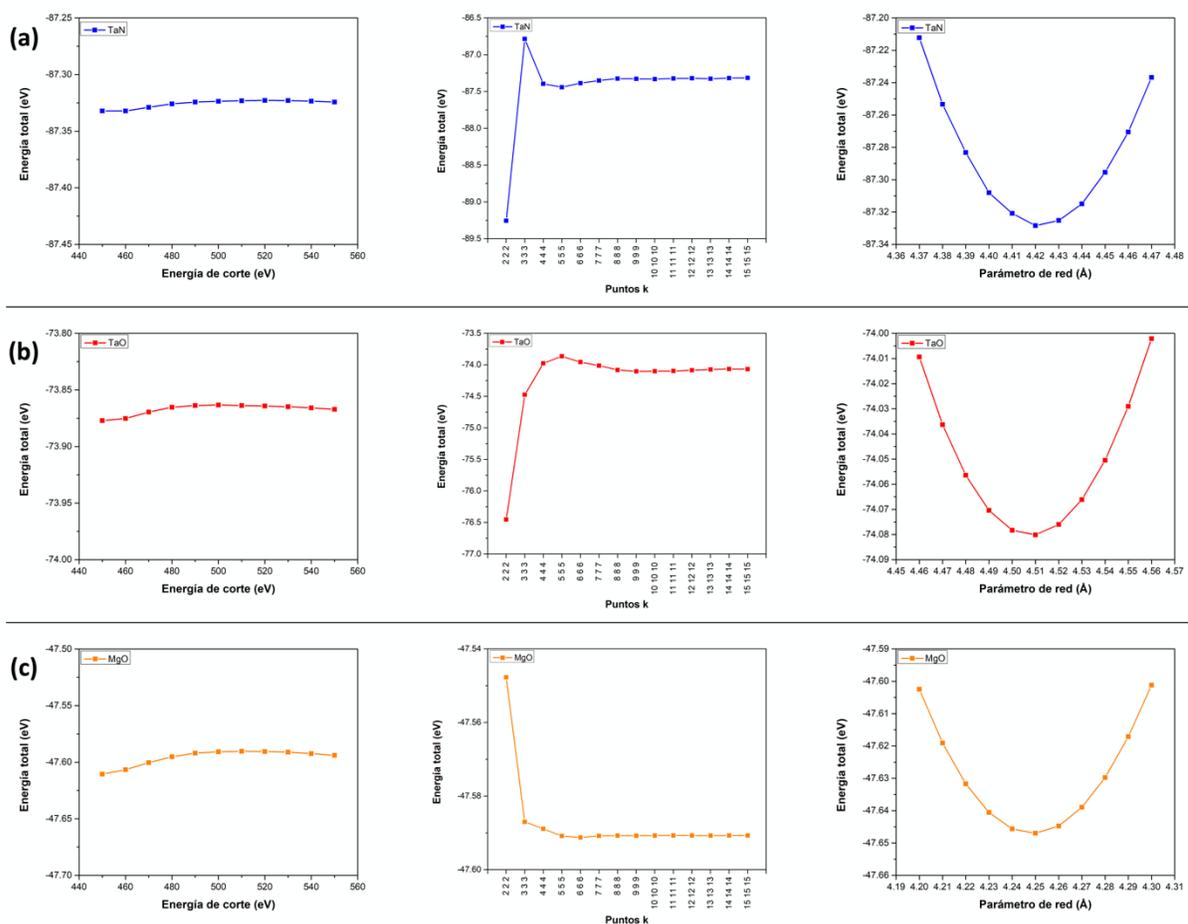


Figura 2. Optimización de la energía de corte, puntos k y relajación estructural del parámetro de red de las celdas unitarias de (a) TaN, (b) TaO y (c) MgO.

La energía de corte y los parámetros de red obtenidos se utilizaron durante el resto de los cálculos, mientras que los puntos k se redujeron en los modelos de supercelda e interfase y se aumentaron nuevamente en los cálculos post-procesamiento.

Específicamente, para los cálculos restantes del análisis de la incorporación de oxígeno en superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$, que implica sistemas con las celdas unitarias de TaN (sistema principal) y TaO (caso límite), se tomará como base una energía de corte de 500 eV y puntos K de $8 \times 8 \times 8$, que serán convertidos en puntos K de $4 \times 4 \times 4$ para las superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$.

Los puntos K se reducen de $8 \times 8 \times 8$ en la celda unitaria de TaN a $4 \times 4 \times 4$ en una supercelda $2 \times 2 \times 2$ de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$, ya que al duplicarse el tamaño de la celda en el espacio real, su tamaño en el espacio recíproco se contrae a la mitad; por lo tanto, la densidad de puntos K necesarios para realizar un cálculo equivalente se reduce a la mitad.

Por otro lado, para el análisis de la interfase TaN/MgO, que implica sistemas con las celdas unitarias de TaN y MgO, se tomará como base una energía de corte de 520 eV y puntos K de $7 \times 7 \times 7$, que serán convertidos a puntos K de $7 \times 7 \times 1$ al calcular las superceldas de TaN/MgO. En este caso los puntos k se reducen únicamente en el eje c , ya que solo en dicho eje se expandirán las superceldas de TaN/MgO con respecto a la celda unitaria de MgO.

En la **Figura 3** se observan las celdas unitarias y primitivas del TaN, TaO y MgO después de llevar a cabo la relajación estructural, es decir, las celdas de menor energía. En todos los casos la estructura cristalina es FCC y el grupo espacial es $Fm\bar{3}m$. Además, se muestran los enlaces Ta–N, Ta–O y Mg–O para su visualización, los cuales exhiben una distancia de enlace de 2.21, 2.26 y 2.13 Å, respectivamente.

En los tres compuestos, por conveniencia y aprovechando la periodicidad de los sistemas cristalinos, se colocaron los átomos de N y O en los vértices y caras de la celda unitaria, mientras que los átomos de Ta y Mg se colocaron en las aristas y en el centro de la celda unitaria; esta disposición no modifica las propiedades fundamentales de las celdas de TaN, TaO y MgO, ya que su energía total permanece inalterada con respecto a su estructura original, indicando una equivalencia energética entre ambas configuraciones.

Al adoptar esta configuración se facilita el posterior modelado de las superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ y de la interfase de TaN/MgO. Las celdas primitivas se obtuvieron a partir de las celdas unitarias relajadas y se utilizarán para calcular la densidad de estados y la estructura de bandas de cada compuesto, así como la superficie de Fermi del TaN y TaO.

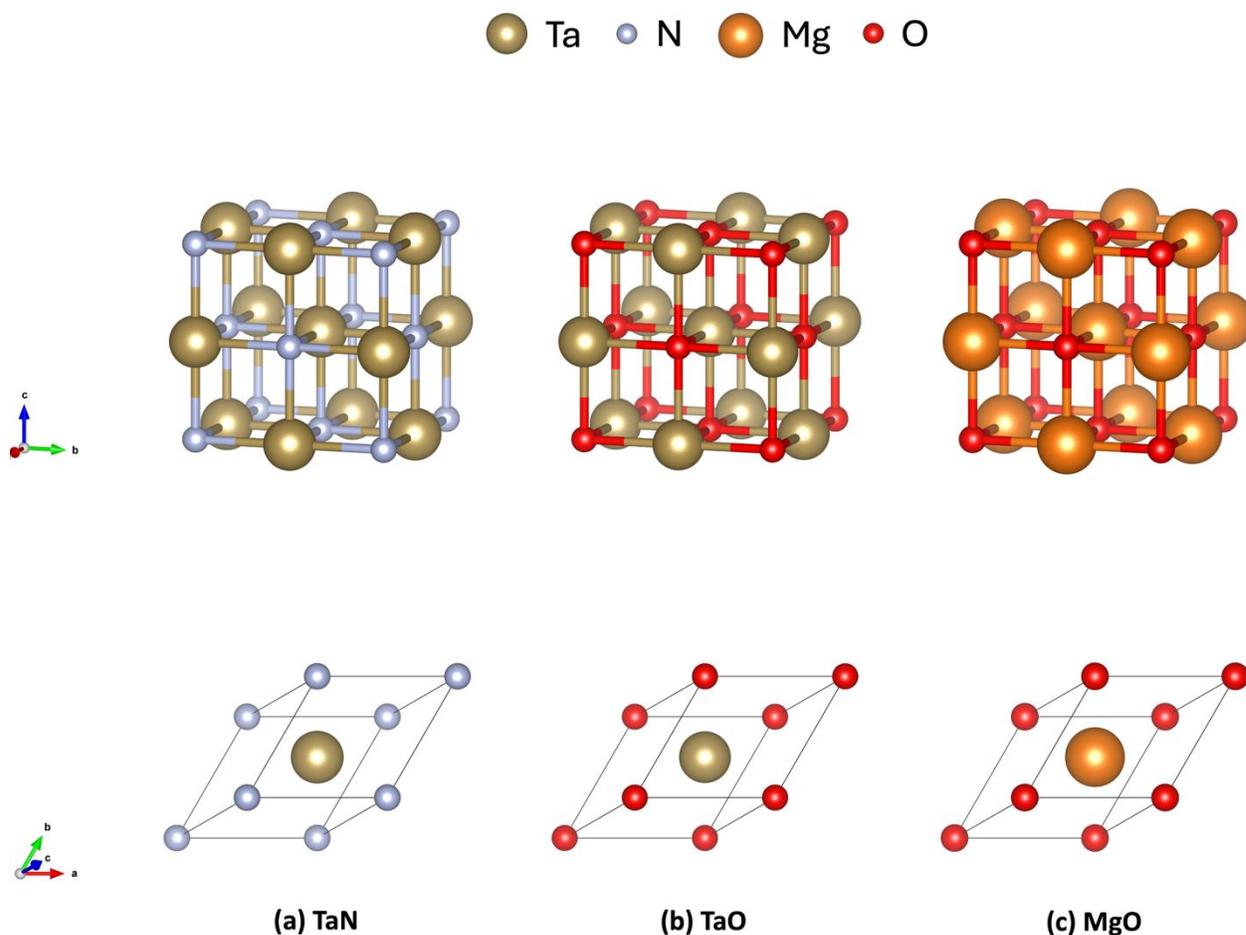


Figura 3. Celdas unitarias y primitivas relajadas de (a) TaN, (b) TaO y (c) MgO.

3.1.2 Densidad de estados total

En la **Figura 4** se muestra la densidad de estados total (TDOS) de las celdas primitivas de TaN, TaO y MgO. La densidad de estados del TaN (ver **Figura 4 (a)**) y TaO (ver **Figura 4 (b)**) indica que ambos materiales presentan una naturaleza metálica, ya que exhiben estados disponibles en el E_F , es decir, a una energía de 0 eV. Los electrones pueden ser excitados térmicamente a estos estados con facilidad, permitiendo la conducción de corriente eléctrica. Por otra parte, la densidad de estados del MgO (ver **Figura 4 (c)**) indica que este material es un aislante, ya que presenta una brecha de energía prohibida, es decir, una región donde la densidad de estados es cero, indicando que en este intervalo de energía, no hay estados disponibles que los electrones puedan ocupar.

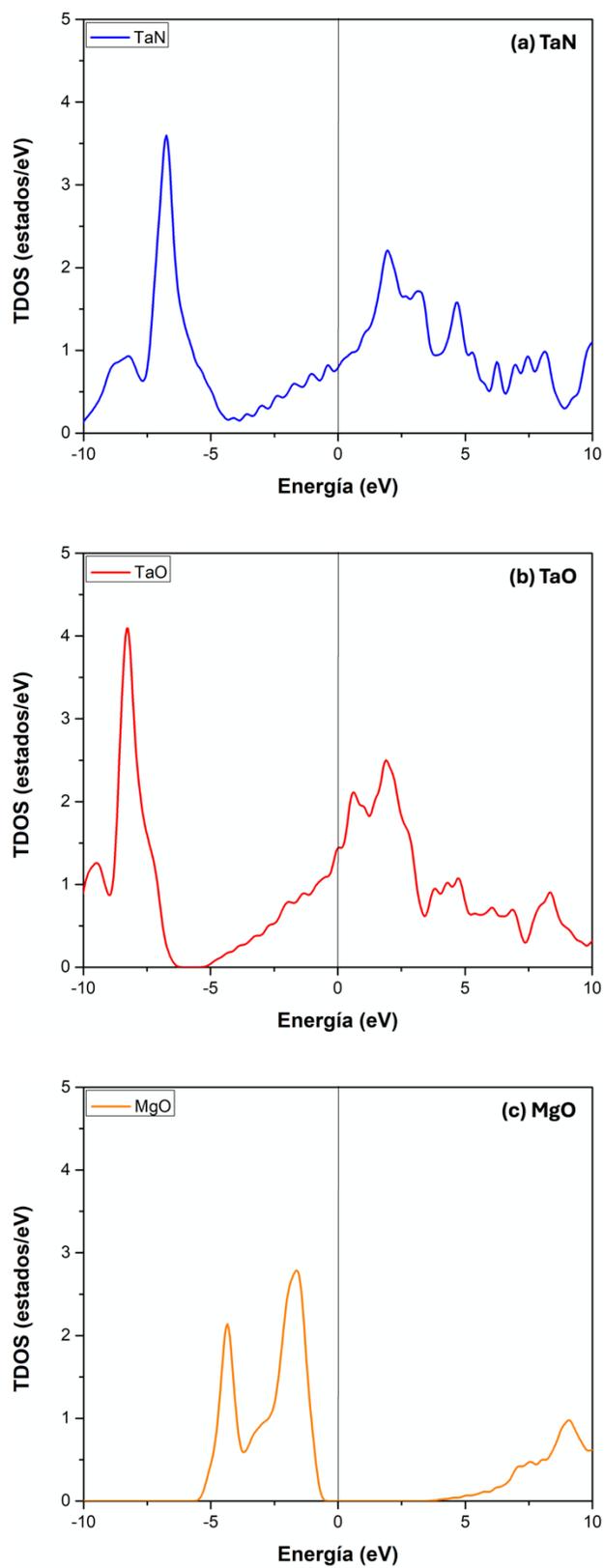


Figura 4. Densidad de estados total del (a) TaN, (b) TaO y (c) MgO calculada a partir de sus celdas primitivas.

3.1.3 Estructuras de bandas

La **Figura 5** muestra la primera zona de Brillouin para una celda FCC con todos sus puntos de alta simetría posibles, la cual fue generada en el programa IFermi (Ganose et al., 2021), que es de acceso libre con licencia MIT. En la **Figura 6** se muestra la estructura de bandas del TaN, TaO y MgO, obtenida a partir de sus celdas primitivas y siguiendo la trayectoria $\Gamma - X - U|K - \Gamma - L - W - X$ en la primera zona de Brillouin. Dado que estos materiales son isoestructurales, se siguió la misma trayectoria en los tres casos para poder compararlos entre sí.

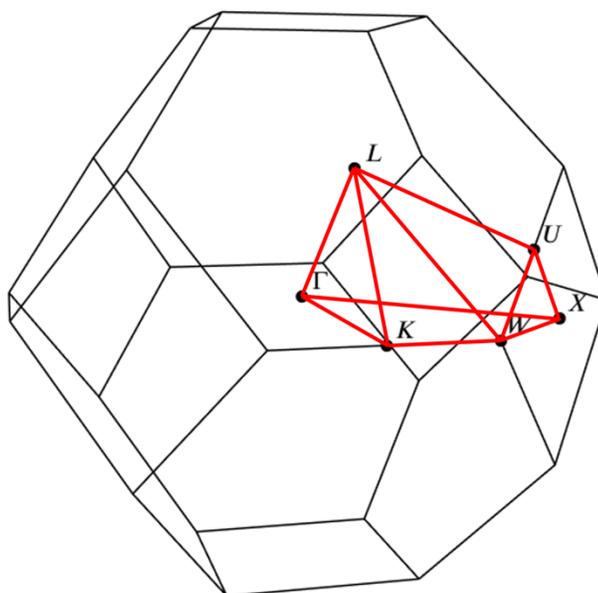


Figura 5. Primera zona de Brillouin para una celda FCC y sus puntos de alta simetría.

Mediante los diagramas de estructura de bandas se corroboró que tanto el TaN como el TaO son metálicos, ya que sus bandas de conducción y de valencia se encuentran solapadas y no existe una brecha de energía prohibida (E_g) en el E_F , es decir, a 0 eV. Los resultados para el TaN en la **Figura 6 (a)** coinciden con los reportados por (Stampfl & Freeman, 2003). En cuanto al TaO no se encuentra una referencia previa de su estructura de bandas en la literatura; sin embargo, la curva experimental de R vs T reportada por (Zhang et al., 2023) sugiere que este material es un metal por encima su T_c de 6.2 K, ya que presenta una resistividad del orden de los $m\Omega$, lo cual concuerda con lo observado en su estructura de bandas mostrada en la **Figura 6 (b)** del presente trabajo.

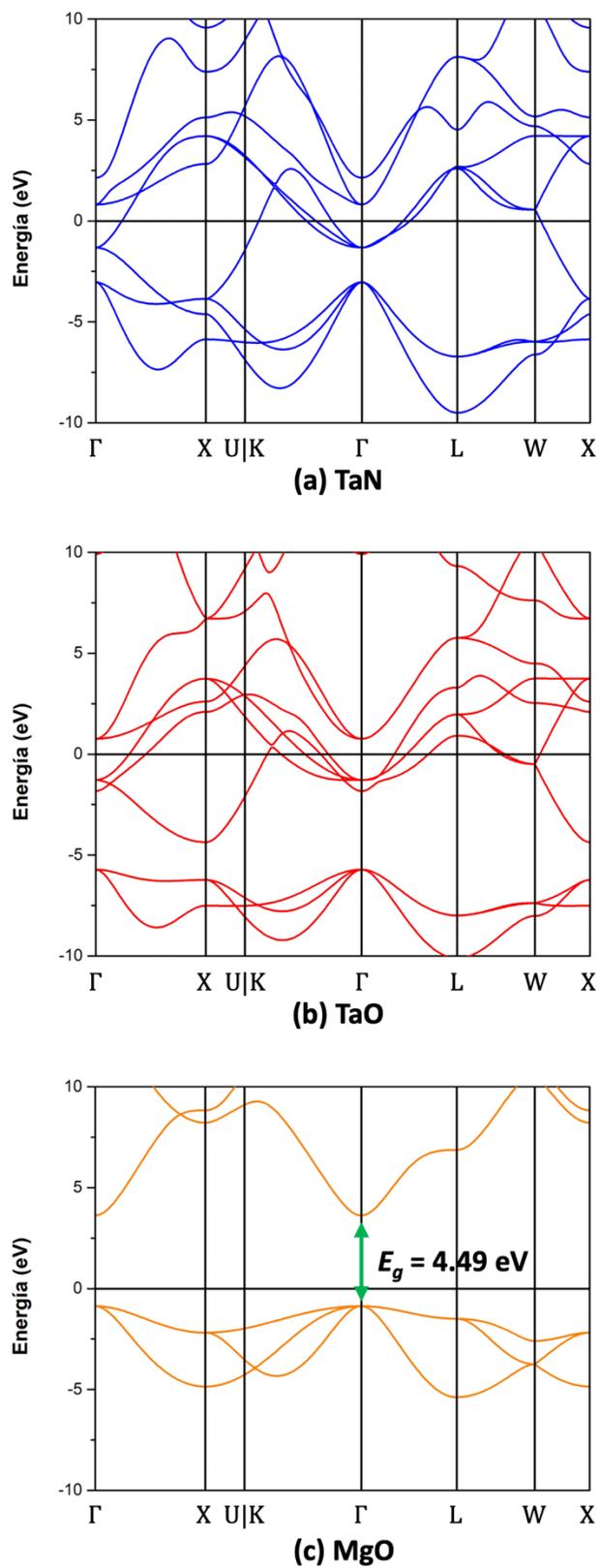


Figura 6. Estructura de bandas del (a) TaN, (b) TaO y (c) MgO calculada a partir de sus celdas primitivas.

Por el contrario, se encontró que el MgO en la **Figura 6 (c)** exhibe un comportamiento de tipo aislante, con una brecha de energía prohibida directa de 4.49 eV en el punto Γ . Estos valores coinciden con los reportados mediante cálculos DFT tipo GGA para el MgO (Nourozi et al., 2019), pero difieren ligeramente en magnitud respecto a los resultados experimentales, que sitúan la E_g del MgO en 7.8 eV (Heo et al., 2015).

Para obtener una aproximación más precisa al valor experimental del MgO, se podrían realizar cálculos meta-GGA con funcionales de tipo “regularized-restored SCAN” (conocidos como “r² SCAN”) (Furness et al., 2020) o híbridos con funcionales de tipo Heyd-Scuseria-Ernzerhof (conocidos como “HSE06”) (Krukau et al., 2006). No obstante, para los alcances del presente trabajo, es suficiente con caracterizar al MgO como un material aislante sin profundizar en una descripción detallada de sus propiedades electrónicas, ya que el objetivo radica en describir la formación de las interfaces TaN/MgO. Por lo tanto, se optó por utilizar una aproximación estándar con funcionales de tipo GGA-PBE, ya que, además de ser adecuada para este propósito, el uso de aproximaciones más avanzadas, como las de tipo meta-GGA o híbridas, implicaría un incremento significativo en el costo computacional.

En el presente trabajo se utilizó el pseudopotencial propietario de VASP tipo PBE “Ta_pv” para los átomos de Ta, el cual solo considera 11 electrones de valencia, que son: $5p^6 5d^4 6s^1$. En este tipo de pseudopotencial, los orbitales f se consideran parte del núcleo efectivo del tántalo. En la **sección 3.1.2** y **3.1.3**, la densidad de estados y las estructuras de bandas del TaN, TaO y MgO se calcularon mediante el programa VASP en modo estándar (vasp_std), lo cual implica que no se considera el acoplamiento espín-órbita. En la **sección 3.1.4** se muestran los cálculos de densidad de estados y estructura de bandas con acoplamiento espín-órbita (SOC, por sus siglas en inglés), utilizando VASP en modo no colineal (vasp_ncl), para incluir la posible alta correlación de los orbitales d del Ta. Sin embargo, se comprobó que la inclusión del SOC no tiene un impacto significativo en la región de interés.

3.1.4 Acoplamiento espín-órbita

En la **Figura 7** se presenta la comparación de la densidad de estados total del TaN y TaO calculada tanto sin considerar el SOC (línea azul para TaN y línea roja para TaO) como incluyendo el SOC (línea negra en ambos casos). Los resultados muestran que la inclusión del SOC en los cálculos no produce una variación significativa en el E_F ; por lo tanto, se optó por continuar los cálculos restantes sin utilizar el SOC para evitar un aumento innecesario en el costo computacional. Asimismo, el átomo de Ta no requiere corrección de

Hubbard (DFT+U), ya que sus electrones d están relativamente deslocalizados. Cabe destacar que en estudios previos sobre TaN basados en DFT, también se ha utilizado el modo estándar de VASP sin recurrir a la corrección DFT+U (Grumski et al., 2013; Stampfl et al., 2001; Stampfl & Freeman, 2003, 2005; Yu et al., 2002).

En la **Figura 8** se muestran las estructuras de bandas del TaN y TaO calculadas sin utilizar SOC (línea azul para el TaN y línea roja para el TaO) y utilizando SOC (línea negra para ambos casos). Se confirma que la inclusión del SOC en los cálculos no produce una variación significativa en el E_F ni en la distribución de las bandas en general.

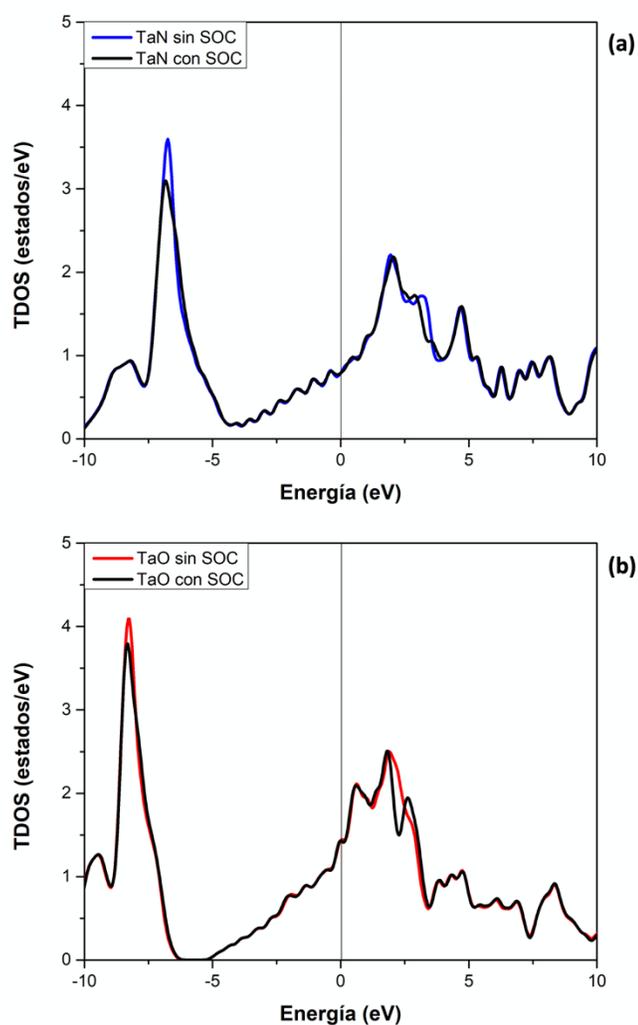


Figura 7. Comparación de la densidad de estados total sin SOC y con SOC del (a) TaN y (b) TaO.

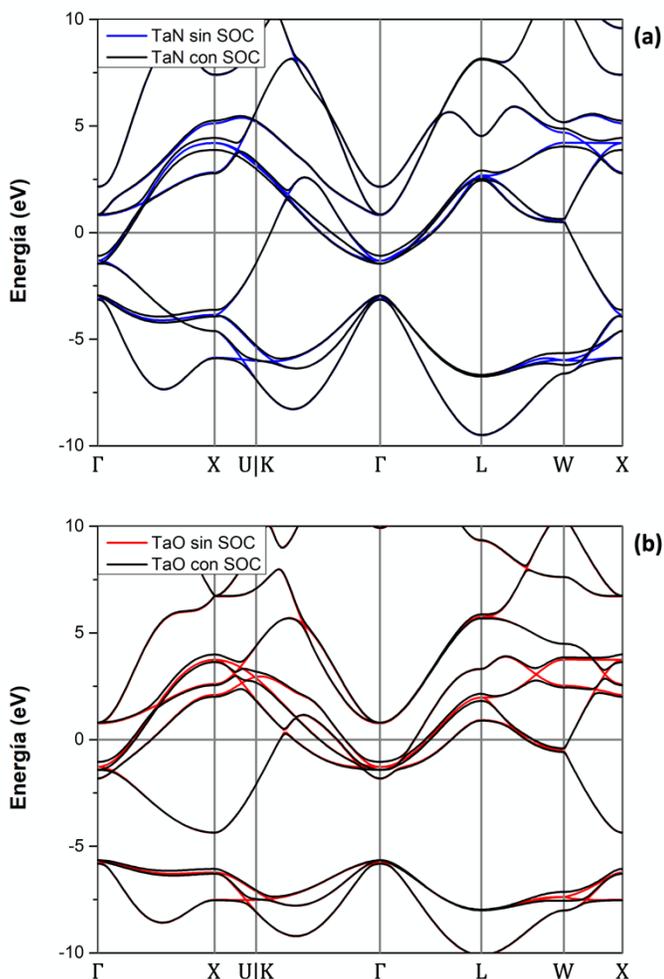


Figura 8. Comparación de la estructura de bandas del (a) TaN y (b) TaO sin SOC y con SOC.

3.1.5 Superficies de Fermi

Las superficies de Fermi de TaN y TaO se obtuvieron mediante cálculos de primeros principios, a partir de sus celdas primitivas optimizadas y utilizando un mallado de $78 \times 78 \times 78$ y $77 \times 77 \times 77$ puntos k para TaN y TaO, respectivamente. Las superficies de Fermi se proyectaron en E_F , lo que indica que todas las bandas observadas cruzan este nivel de energía. En las **Figuras 9, 10 y 11**, las líneas negras representan la primera zona de Brillouin, mientras que los colores en el esquema azul-verde-rojo (BGR, por sus siglas en inglés) representan la velocidad de Fermi (v_F) de cada superficie de Fermi, con valores que varían desde 8.81×10^4 m/s hasta 1.34×10^6 m/s.

La **Figura 9** muestra las superficies de Fermi centradas en Γ del TaN y TaO en la primera zona de Brillouin. Se observa que ambas están compuestas por múltiples bandas de geometrías complejas y que la v_F es más alta en el TaN que en el TaO.

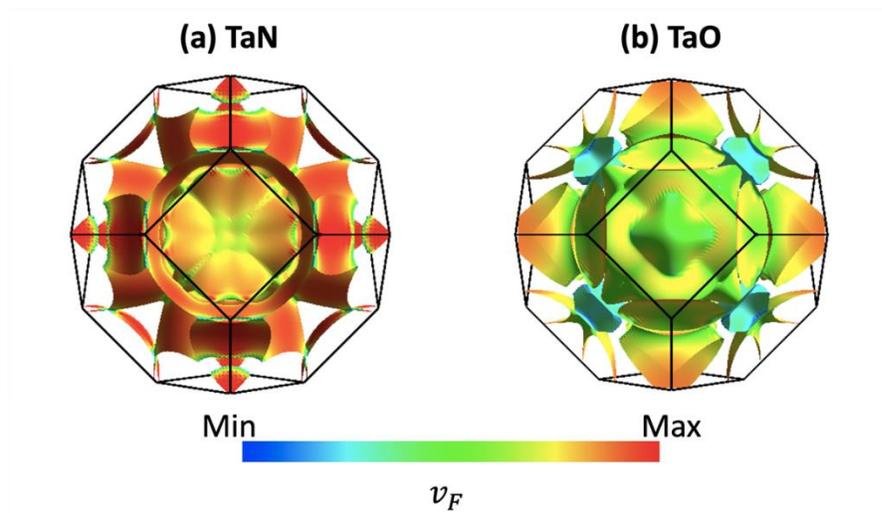


Figura 9. Superficies de Fermi de (a) TaN y (b) TaO. El esquema de colores BGR indica la v_F .

En la **Figura 10** se muestran las bandas que componen las superficies de Fermi de TaN y TaO. Aunque ambos compuestos comparten una estructura FCC y contienen átomos de Ta, presentan diferencias en su estructura electrónica debido al efecto de los átomos de N y O. La superficie de Fermi está compuesta por 3 bandas en el caso del TaN y 6 bandas en el caso del TaO.

Para el TaN se han encontrado tres bandas electrónicas distintas, denominadas como α , β y γ ; cada una con características geométricas particulares. La banda α exhibe múltiples cavidades que conectan entre sí, formando una red de túneles en una superficie de Fermi extendida y conectada, revelando una alta dispersión de los electrones. La banda β presenta una geometría fragmentada con lóbulos dispersos en la BZ y una superficie compacta y cerrada que se encuentra centrada alrededor del punto Γ , lo que indica una superficie de Fermi desconectada y un confinamiento de los electrones en los lóbulos. La banda γ muestra una superficie más simple y compacta, cercana a una forma cúbica central, lo que sugiere una menor dispersión de los electrones.

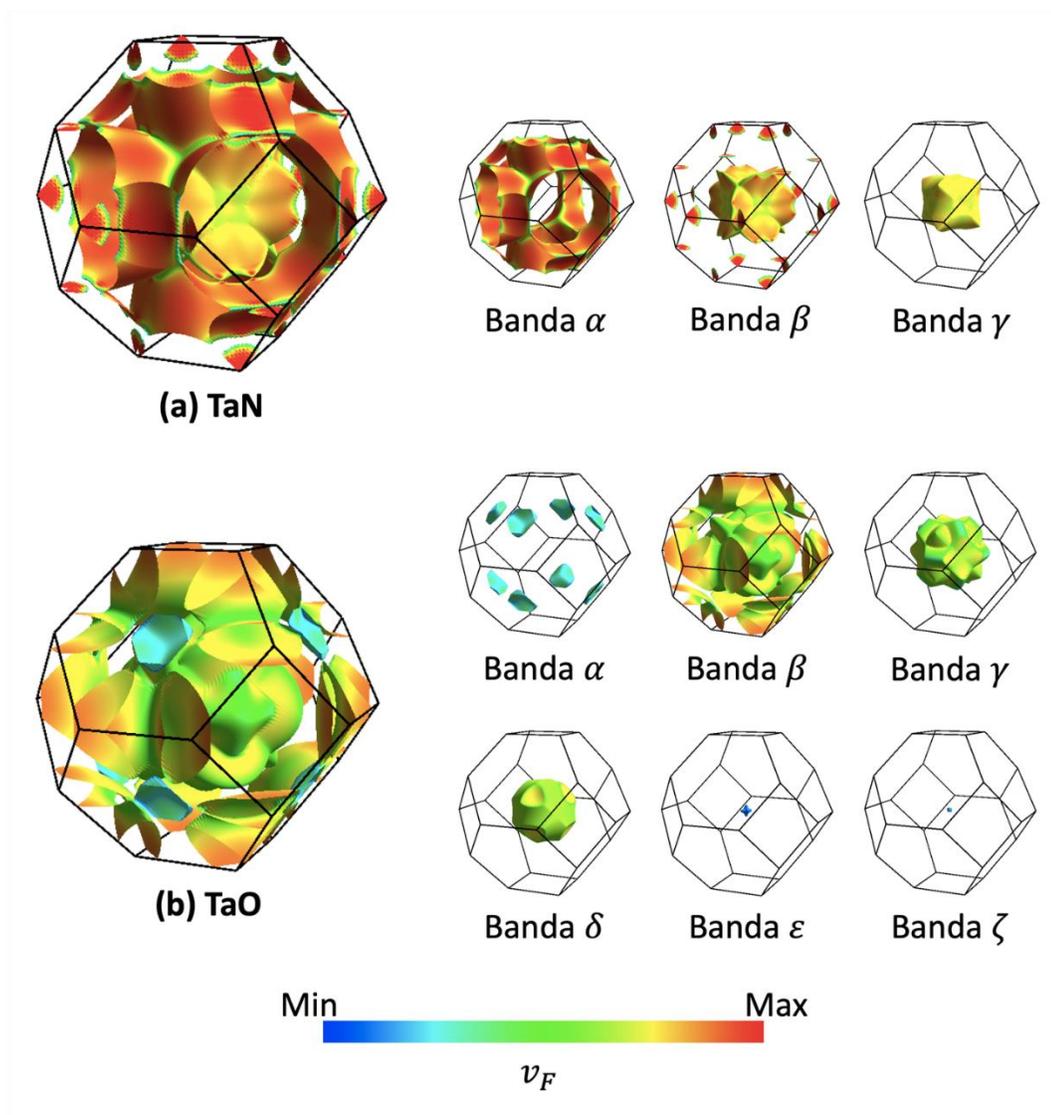


Figura 10. Bandas que componen la superficie de Fermi de (a) TaN y (b) TaO. El esquema de colores BGR indica la v_F .

Para el TaO se han identificado seis bandas electrónicas distintas, denominadas como α , β , γ , δ , ϵ y ζ ; cada una con características geométricas particulares. La banda α presenta una estructura fragmentada, con pequeños lóbulos independientes distribuidos en la BZ, lo que sugiere que los electrones están confinados a regiones limitadas en el espacio recíproco. La banda β muestra una superficie compleja y continua, con ondulaciones que cubren una porción significativa de la BZ, lo cual implica conectividad entre diferentes zonas del espacio recíproco y una dispersión más amplia de los electrones. La banda γ presenta una superficie más compacta y cerrada que se encuentra centrada alrededor del punto Γ , por lo que los electrones en esta banda tienen una mayor isotropía. La banda δ es similar a la banda γ , pero con una estructura más reducida y simplificada, revelando una menor dispersión de los electrones. La banda ϵ

muestra una forma puntual extremadamente pequeña alrededor del punto Γ , lo que indica una superficie de Fermi altamente localizada. La banda ζ es similar a la banda ε , pero aún más pequeña, con una estructura puntual, sugiriendo que la contribución electrónica en esta banda está altamente confinada.

En la **Figura 11** se muestran los cortes de las superficies de Fermi del TaN y TaO a través de los planos (001) y (011) de la primera zona de Brillouin. El mapa de colores muestra la v_F , donde el color azul es para valores menores de v_F y el color rojo para valores mayores de v_F . Se observa que las bandas de la FS del TaN presentan valores de v_F mayores que las bandas de la FS del TaO; mientras que el TaO tiene 2 bandas en el punto Γ ($x = 0, y = 0$) con un valor bajo de v_F y el TaN no tiene ninguna banda en el punto Γ . Estos cortes 2D de la superficie de Fermi podrían compararse con mediciones experimentales de espectroscopía de fotoemisión con resolución angular (ARPES, por sus siglas en inglés); sin embargo, no se encontró referencia alguna en la literatura.

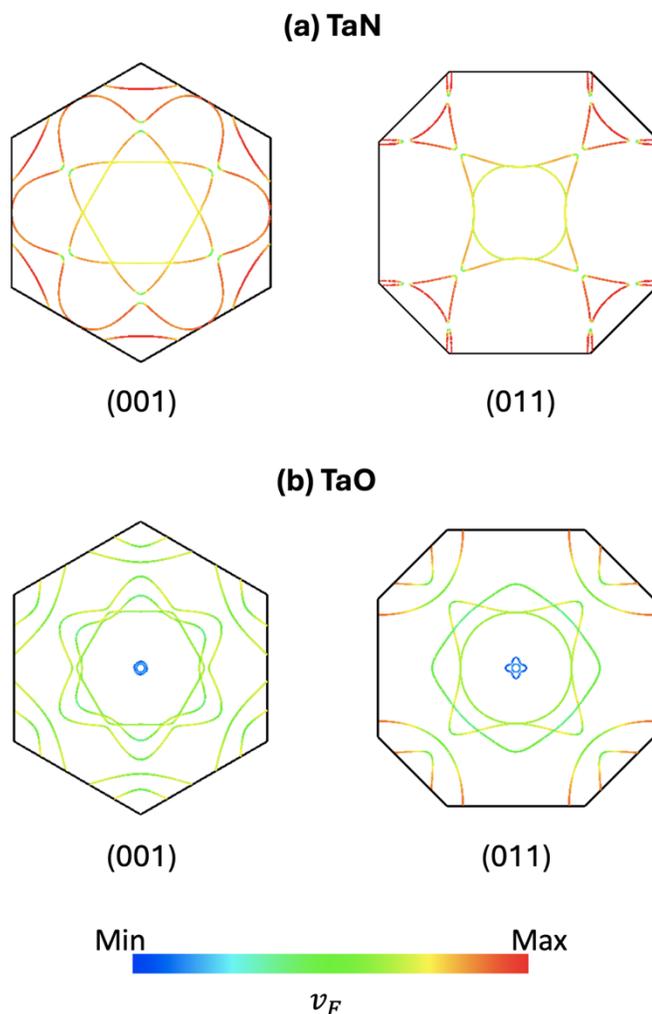


Figura 11. Cortes de las superficies de Fermi de (a) TaN y (b) TaO en la primera zona de Brillouin a través de los planos (001) y (011). El esquema de colores BGR indica la v_F .

La existencia de una superficie de Fermi en el TaN y TaO, confirma su naturaleza metálica, en concordancia con lo observado anteriormente en sus densidades de estados y estructuras de bandas.

3.2 Incorporación de oxígeno en TaN

En esta sección se muestran los resultados obtenidos por medio de cálculos de DFT para analizar el efecto de la incorporación de oxígeno en la estructura del TaN mediante modelos de superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$.

Para estudiar las diferentes concentraciones de O, se definieron superceldas $2 \times 2 \times 2$ basadas en la celda unitaria del TaN que consta de 8 átomos (4 de Ta y 4 de N), por lo que la supercelda $2 \times 2 \times 2$ de TaN consta de 64 átomos (32 de Ta y 32 de N).

Para generar la supercelda $2 \times 2 \times 2$ se debe repetir la celda unitaria 2 veces en el eje a , 2 veces en eje b y 2 veces en el eje c (ver **Figura 12 (a)**), por lo que el parámetro de red de la supercelda se duplica en las 3 dimensiones con respecto a la celda unitaria.

A partir de la supercelda de TaN, se simularon diferentes modelos en los que se sustituyeron átomos de N por átomos de O en una proporción determinada para formar superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura FCC, es decir, nitruro de tántalo impurificado con diferente contenido de oxígeno.

- Para $x = 0$ se obtiene nuevamente la supercelda de TaN.
- Para $0 < x < 1$ se obtienen superceldas de oxinitruro de tántalo no estequiométrico. El oxígeno se agregó en diferentes cantidades para obtener distintas composiciones.
- Para $x = 1$ se obtiene la supercelda de TaO.

En **Tabla 1** se indica el número de átomos de oxígeno que sustituyen átomos de N, el porcentaje atómico de oxígeno y el parámetro de red obtenido después de realizar la relajación estructural de las superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) para cada composición considerada. El contenido más bajo de O ($x = 0$) se modela como la estructura TaN y el contenido más alto de O ($x = 1$) se modela como la estructura TaO, mientras que los contenidos intermedios de oxígeno se describen como ($x = 0.03, 0.06, 0.13, 0.19, 0.25$ y 0.50) $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$.

Se puede observar que, tanto la supercelda de TaN como la de TaO, son los casos límite en ambos extremos del intervalo de concentraciones de oxígeno. Además, a medida que aumenta la cantidad de oxígeno, el parámetro de red se expande desde la composición TaN hasta la composición TaO_{0.50}N_{0.50}, posteriormente, el parámetro de red de la celda se contrae hasta alcanzar el parámetro de red del TaO.

Tabla 1. Contenido de oxígeno en las superceldas de Ta_xN_{1-x}.

Composición	Átomos de O	Porcentaje de O (at. %)	Parámetro de red (Å)
TaN	0	0.00	8.84
TaO _{0.03} N _{0.97}	1	1.56	8.85
TaO _{0.06} N _{0.94}	2	3.13	8.85
TaO _{0.13} N _{0.87}	4	6.25	8.86
TaO _{0.19} N _{0.81}	6	9.38	8.90
TaO _{0.25} N _{0.75}	8	12.50	8.93
TaO _{0.50} N _{0.50}	16	25.00	9.03
TaO	32	50.00	9.01

Los ocho modelos estructurales de las superceldas de Ta_xN_{1-x} que se simularon se muestran en la **Figura 12**. El oxígeno se distribuyó en toda la supercelda para evitar el agrupamiento inicial. Se observa que todos los modelos que lograron la convergencia conservaron la estructura cristalina FCC y únicamente cambia el parámetro de red en menor medida.

En el experimento, generalmente se tienen pocos átomos de oxígeno disponibles en la cámara de ultra alto vacío, ya que la fuente del mismo son los gases residuales de la cámara de crecimiento (tales como CO, CO₂, H₂O y O₂), lo que conlleva que no existe suficiente oxígeno disponible para lograr el agrupamiento en regiones de TaO.

La evidencia experimental (espectros XPS y difractogramas XRD) sugiere que el oxígeno está ocupando los lugares de los átomos de N en la red de TaN (Quintanar-Zamora et al., 2024).

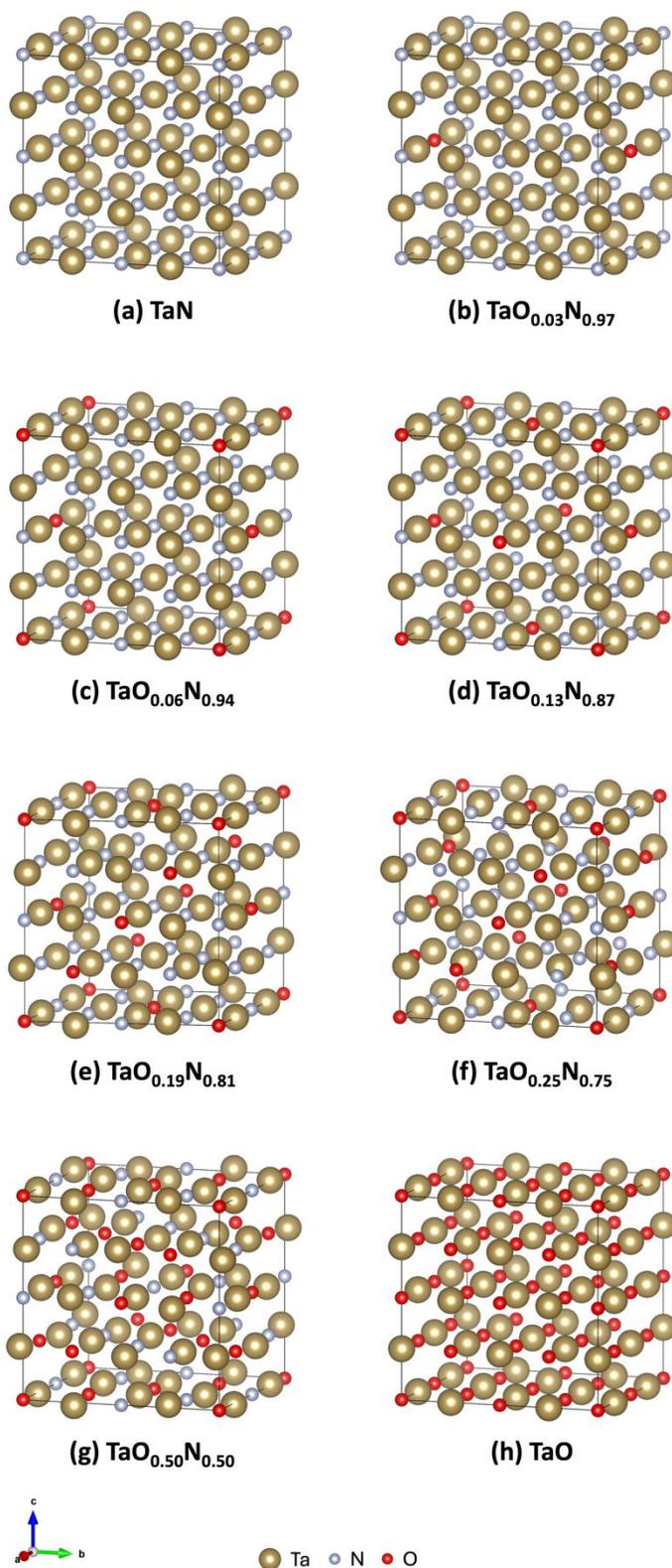


Figura 12. Modelos de superceldas relajadas $2 \times 2 \times 2$ de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ de (a) TaN, (b) TaO_{0.03}N_{0.97}, (c) TaO_{0.06}N_{0.94}, (d) TaO_{0.13}N_{0.87}, (e) TaO_{0.19}N_{0.81}, (f) TaO_{0.25}N_{0.75}, (g) TaO_{0.50}N_{0.50} y (h) TaO.

3.2.1 Estabilidad termodinámica de los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$

Una vez calculada la energía total y el parámetro de red para todas las superceldas de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$, se analizó la viabilidad del oxígeno para reemplazar los átomos de nitrógeno en la red de TaN evaluando su estabilidad termodinámica en los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ mediante energías de formación de defectos.

La **Figura 13** muestra la energía de formación contra el potencial químico de oxígeno desde condiciones pobres en O ($\Delta\mu_{\text{O}} = -2$ eV) hasta condiciones ricas en O ($\Delta\mu_{\text{O}} = 0$ eV). Los modelos estables deben tener una energía menor que la energía de la referencia de TaN prístino, es decir, una energía de formación de defectos negativa; de lo contrario, son inestables. De acuerdo con la gráfica, el TaN prístino resultó ser el modelo más favorable en condiciones intermedias y pobres en O, un hecho esperado ya que hay falta de oxígeno en condiciones pobres en O.

Por otro lado, todos los modelos de sustitución de oxígeno son viables en condiciones ricas en O; tales energías demuestran su incorporación espontánea, incluso en el sistema $\text{TaO}_{0.03}\text{N}_{0.97}$, que es el de menor contenido de oxígeno. La estabilidad de cada modelo aumenta a medida que los átomos de oxígeno reemplazan al nitrógeno de la red de TaN hasta que alcanzan el sistema $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$. Después de eso, su estabilidad disminuye hasta alcanzar la composición TaO, que se incluye como caso límite.

En la gráfica de energía de formación vs $\Delta\mu_{\text{O}}$ (ver **Figura 13**), la línea negra representa la referencia de TaN prístino colocada en cero y las líneas de diferentes colores representan los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ con diferentes cantidades de oxígeno. Se observa que todos los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ son inestables en condiciones pobres de oxígeno y todos son estables en condiciones ricas en oxígeno, indicando la afinidad del TaN con los átomos de O. Por lo tanto, se esperaría que experimentalmente el material incorporara impurezas de oxígeno.

Este comportamiento se puede corroborar en el trabajo reportado por Swatek y colaboradores, en el que se muestra una sección transversal de una película de TaN analizada mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDX, por sus siglas en inglés), dónde se encuentran impurezas de oxígeno a través de toda la película (Swatek et al., 2022). De manera similar, en el experimento de Nieto y colaboradores, un perfil de profundidad XPS en una película delgada de TaN revela la presencia de oxígeno incluso tras 490 segundos de erosión con iones Ar^+ (Nieto et al., 2022).

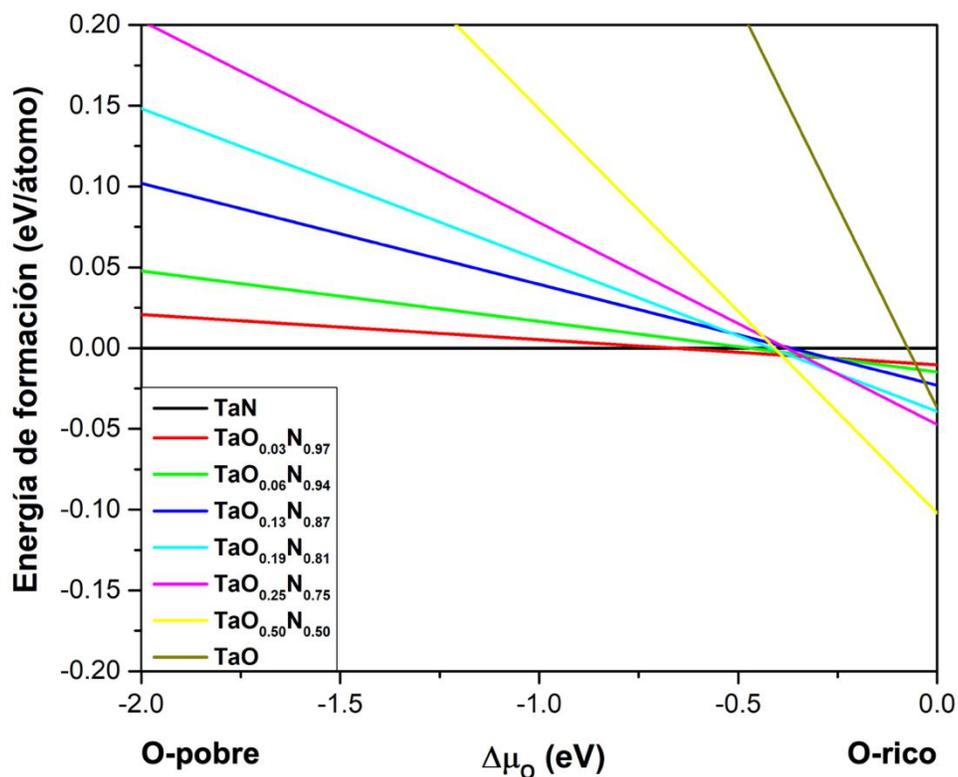


Figura 13. Energía de formación vs $\Delta\mu_O$ de los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ desde condiciones pobres hasta condiciones ricas en oxígeno.

Cabe señalar que las composiciones estudiadas en este trabajo son menos estables que el TaN hexagonal ($P\bar{6}2m$), el TaON monoclinico ($P2_1/c$) y el Ta_2O_5 ortorrómbico ($Pmmm$), que son las fases más estables de nitruro, oxinitruro y óxido de tántalo respectivamente, según el diagrama de fases generado por la base de datos materials project (Aykol et al., 2018; Jain et al., 2011, 2013; A. Wang et al., 2021).

Aun así, la estructura FCC en el TaN se ha inducido experimentalmente utilizando técnicas de depósito de vapores generados mediante métodos físicos (PVD, por sus siglas en inglés) sobre sustratos de MgO (Chaudhuri et al., 2013), Si (Wakasugi et al., 1997) o zafiro (Reichelt et al., 1978).

El análisis de la energía de formación de defectos demuestra que la oxidación del TaN es favorable incluso a bajas concentraciones de oxígeno en la supercelda, por lo que siempre se deben considerar las posibles composiciones de oxinitruro de tántalo ($\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$) cuando se analiza este material, lo que se ha pasado por

alto en la literatura existente. Sin embargo, diversos autores han sugerido que la fase ϵ -TaN (hexagonal) podría no existir como nitruro binario puro, sino que se estabiliza mediante la incorporación de átomos de oxígeno (Frisk, 1998; Holleck, 1981; Jack & Jack, 1973). Esto implicaría la formación espontánea de oxinitruro de tántalo, hipótesis que coincide con nuestros resultados obtenidos para la fase δ -TaN, que es la que presenta la estructura FCC.

3.2.2 Propiedades electrónicas de los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de los cálculos post-procesamiento de las propiedades electrónicas (PDOS, CDD y ELF) de los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ estables, es decir, TaN, $\text{TaO}_{0.03}\text{N}_{0.97}$, $\text{TaO}_{0.06}\text{N}_{0.94}$, $\text{TaO}_{0.13}\text{N}_{0.87}$, $\text{TaO}_{0.19}\text{N}_{0.81}$, $\text{TaO}_{0.25}\text{N}_{0.75}$, $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$ y TaO.

La **Figura 14** muestra la PDOS calculada con respecto a la energía para los ocho modelos tratados de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$, donde se observan las contribuciones de los orbitales Ta-*s* (línea verde), Ta-*p* (línea amarilla clara), Ta-*d* (línea amarilla oscura), N-*s* (línea cian) N-*p* (línea azul), O-*s* (línea magenta) y O-*p* (línea roja) según corresponda. El E_F en 0 eV es la referencia energética. En todos los casos, surge un comportamiento metálico, debido a que hay estados disponibles en el E_F .

Este comportamiento metálico concuerda con los resultados experimentales de espectros de banda de valencia de TaN medidos por XPS (Quintanar-Zamora et al., 2024). Debido a la estabilidad termodinámica de las impurezas de oxígeno, se supone que todos los experimentos de TaN contienen algún porcentaje de oxígeno en el material.

Para el TaN, la PDOS concuerda con lo reportado en el trabajo de Stampfl y Freeman (2003), donde la principal contribución a la E_F proviene de los orbitales Ta-*d* seguida de los orbitales N-*p*. Se observa un comportamiento similar para los oxinitruros $\text{TaO}_{0.03}\text{N}_{0.97}$, $\text{TaO}_{0.06}\text{N}_{0.94}$, $\text{TaO}_{0.13}\text{N}_{0.87}$, $\text{TaO}_{0.19}\text{N}_{0.81}$, $\text{TaO}_{0.25}\text{N}_{0.75}$. Sin embargo, la contribución de O-*p*, aunque es pequeña, aumenta gradualmente con la adición de átomos de O.

Para el $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$, los orbitales Ta-*d* contribuyen principalmente a la densidad de estados alrededor del E_F , seguida de los orbitales N-*p* y O-*p* que en este caso contribuyen casi por igual. En el caso del TaO, la principal contribución a la E_F proviene de los orbitales Ta-*d*, seguidos de las contribuciones O-*p*.

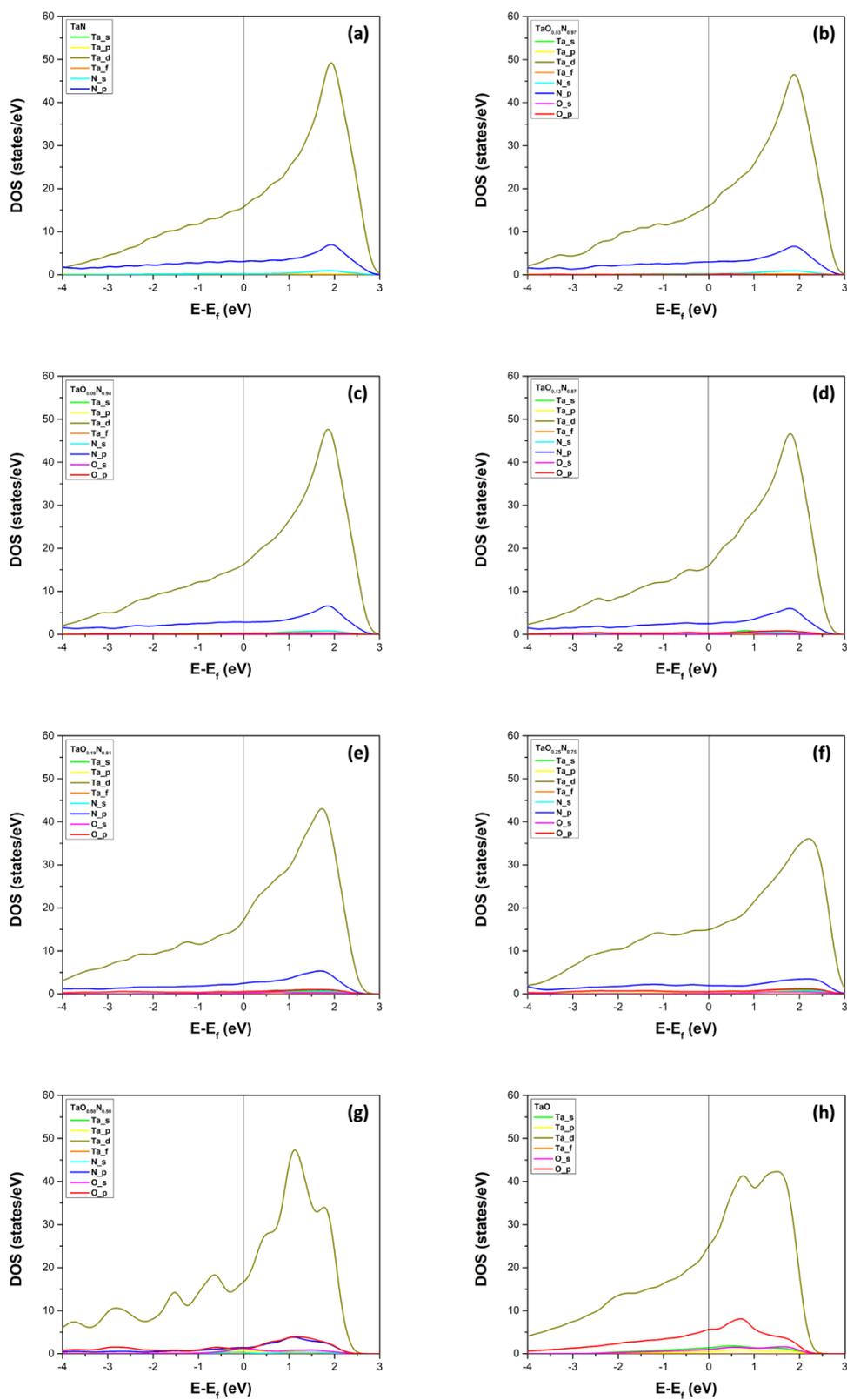


Figura 14. Densidad de estados proyectada de los modelos de superceldas $2 \times 2 \times 2$ de (a) TaN, (b) TaO_{0.03}N_{0.97}, (c) TaO_{0.06}N_{0.94}, (d) TaO_{0.13}N_{0.87}, (e) TaO_{0.19}N_{0.81}, (f) TaO_{0.25}N_{0.75}, (g) TaO_{0.50}N_{0.50} y (h) TaO.

Para dilucidar el tipo de enlace en los sistemas prístino y oxidados, se grafica la diferencia de densidad de carga (CDD). Se utilizó un esquema BGR. El mapa de colores de la vista en corte 2D de la CDD en el plano (010) de los modelos de superceldas $2 \times 2 \times 2$ de TaN, $\text{TaO}_{0.03}\text{N}_{0.97}$, $\text{TaO}_{0.06}\text{N}_{0.94}$, $\text{TaO}_{0.13}\text{N}_{0.87}$, $\text{TaO}_{0.19}\text{N}_{0.81}$, $\text{TaO}_{0.25}\text{N}_{0.75}$, $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$ y TaO se muestran en la **Figura 15**. El color azul representa agotamiento de carga, el rojo representa acumulación de carga, mientras que el amarillo, verde y cian corresponden a valores intermedios.

Por lo tanto, en todos los casos, los átomos de Ta muestran un agotamiento de la densidad electrónica. Por el contrario, los átomos de N y O denotan acumulación de carga, lo que sugiere una transferencia de carga entre los átomos vecinos y una naturaleza iónica.

En el caso del modelo de TaN, donde la supercelda no contiene átomos de O, se puede observar que el nitrógeno atrae la mayor cantidad de carga con respecto a los átomos de Ta que se encuentran alrededor.

En el modelo de $\text{TaO}_{0.03}\text{N}_{0.97}$, donde la supercelda solo contiene 1 átomo de O, se puede observar que el oxígeno atrae la mayor cantidad de carga con respecto a los átomos de N que se encuentran alrededor y la carga de los átomos de N se orienta hacia el único átomo de O.

En el modelo $\text{TaO}_{0.06}\text{N}_{0.94}$, la supercelda contiene 2 átomos de O, se puede observar que el átomo de oxígeno del centro y los de las esquinas equilibran la orientación de la carga de los átomos de nitrógeno.

En el modelo $\text{TaO}_{0.13}\text{N}_{0.87}$, la supercelda contiene 4 átomos de oxígeno. Se puede observar que el átomo de oxígeno central y los de las esquinas equilibran la distribución de la carga en los átomos de nitrógeno. En contraste, los átomos de tántalo presentan una menor acumulación de carga en comparación con el modelo anterior, debido a los átomos de oxígeno a los que están enlazados fuera del plano.

En el modelo $\text{TaO}_{0.19}\text{N}_{0.81}$, la supercelda contiene 6 átomos de oxígeno. Se observa que la carga de los átomos de nitrógeno está orientada hacia los átomos de oxígeno. En este modelo, los átomos de tántalo presentan una acumulación de carga aún menor en comparación con el modelo anterior, y dicha carga está claramente orientada hacia los átomos de O.

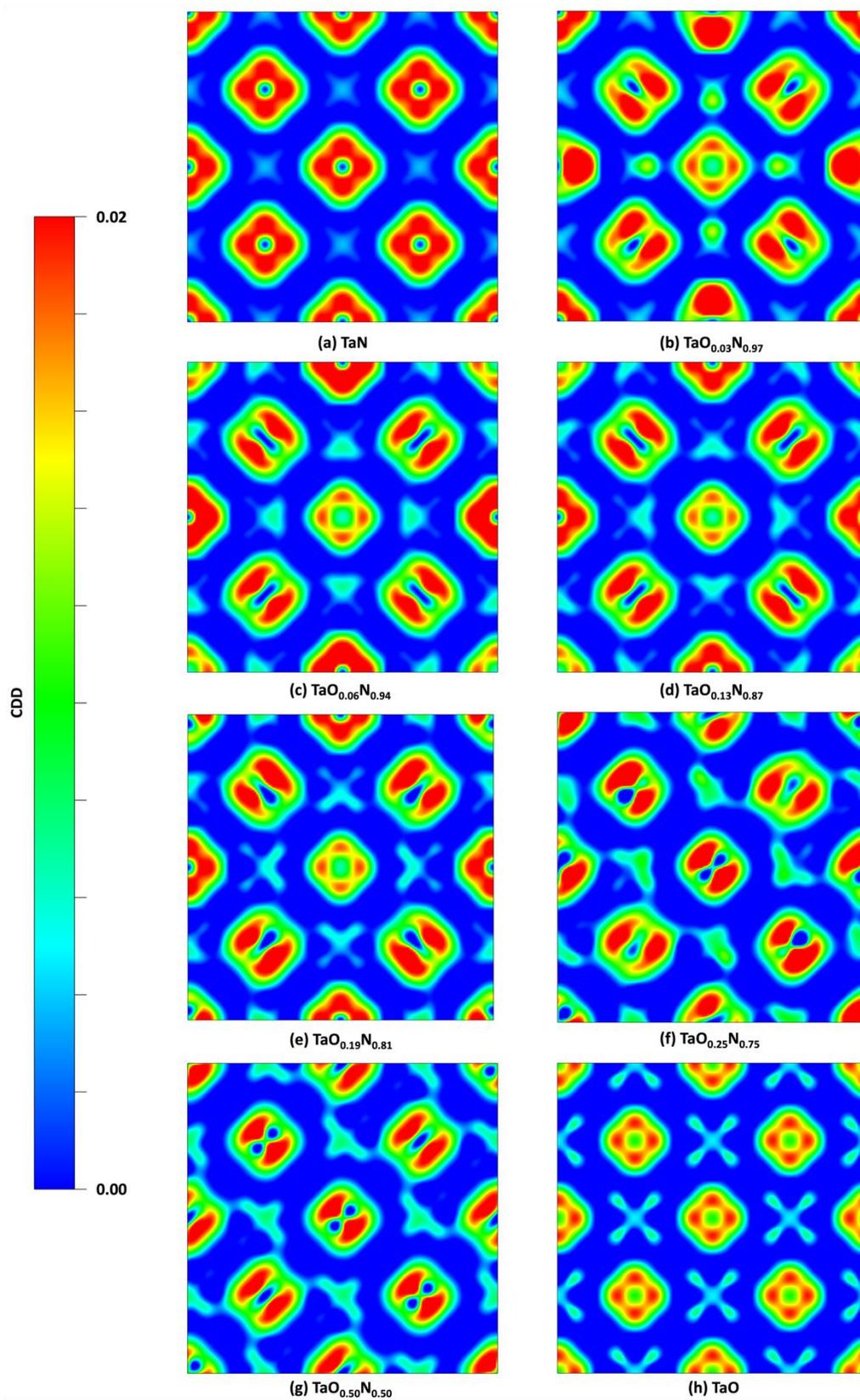


Figura 15. Vista en corte 2D de la CDD en el plano (010) de los modelos de superceldas $2 \times 2 \times 2$ de (a) TaN, (b) TaO_{0.03}N_{0.97}, (c) TaO_{0.06}N_{0.94}, (d) TaO_{0.13}N_{0.87}, (e) TaO_{0.19}N_{0.81}, (f) TaO_{0.25}N_{0.75}, (g) TaO_{0.50}N_{0.50} y (h) TaO.

En el modelo $\text{TaO}_{0.25}\text{N}_{0.75}$, la supercelda contiene 8 átomos de O. Se puede observar que el oxígeno atrae la mayor cantidad de carga con respecto a los átomos de N que se encuentran alrededor. En este modelo la redistribución de carga de los átomos de O y N es similar. Los átomos de tántalo presentan una acumulación de carga mayor en comparación con el modelo anterior, y dicha carga está orientada hacia los átomos de O.

En el caso del modelo de $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$, donde la supercelda contiene 16 átomos de O y 16 átomos de N, se puede observar que el oxígeno atrae la mayor cantidad de carga con respecto a los átomos de N que se encuentran alrededor. En este modelo la redistribución de carga de los átomos de O y N es similar.

En el caso del modelo de TaO, donde la supercelda contiene 32 átomos de O y 0 átomos de N, se puede observar que el oxígeno atrae la mayor cantidad de carga con respecto a los átomos de Ta que se encuentran alrededor.

Por lo tanto, los mapas de CDD sugieren la existencia de los enlaces iónicos Ta–N y Ta–O, ya que los átomos más electronegativos (O y N) presentan una acumulación de carga mucho mayor que los átomos de Ta, los cuales presentan valores de acumulación de carga intermedio-bajos.

Para confirmar que el enlace de los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ es iónico, se grafican mapas de color de la función de localización de electrones en el plano (010) utilizando también el esquema BGR (ver **Figura 16**). El color azul representa una baja probabilidad de localizar acumulación de electrones, los colores cian, verde y amarillo representan valores de probabilidad intermedios de localizar acumulación de electrones y el color rojo corresponde a una alta probabilidad de localizar acumulación de electrones.

En el modelo TaN, que contiene únicamente átomos de Ta y N, se observa una alta localización electrónica en los átomos de N y una localización electrónica intermedia en los átomos de Ta. Esta distribución se repite uniformemente en toda la supercelda.

En los modelos que contienen átomos de Ta, N y O ($\text{TaO}_{0.03}\text{N}_{0.97}$, $\text{TaO}_{0.06}\text{N}_{0.94}$, $\text{TaO}_{0.13}\text{N}_{0.87}$, $\text{TaO}_{0.19}\text{N}_{0.81}$, $\text{TaO}_{0.25}\text{N}_{0.75}$, y $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$) se observa la mayor localización electrónica en los átomos de O, una alta localización electrónica en los átomos de N y una localización electrónica intermedia en los átomos de Ta.

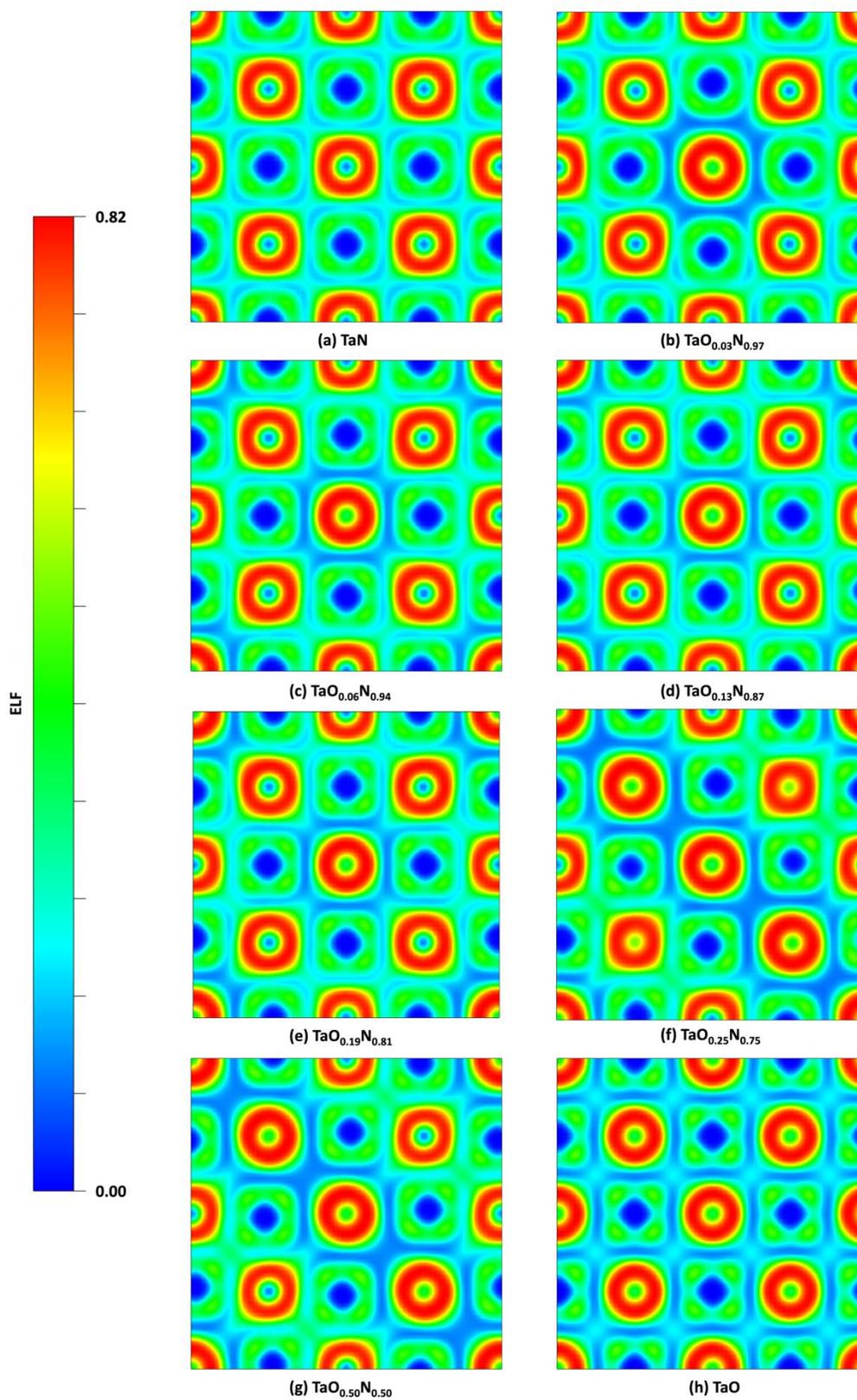


Figura 16. Vista en corte 2D de la ELF en el plano (010) de los modelos de superceldas $2 \times 2 \times 2$ de (a) TaN, (b) $\text{TaO}_{0.03}\text{N}_{0.97}$, (c) $\text{TaO}_{0.06}\text{N}_{0.94}$, (d) $\text{TaO}_{0.13}\text{N}_{0.87}$, (e) $\text{TaO}_{0.19}\text{N}_{0.81}$, (f) $\text{TaO}_{0.25}\text{N}_{0.75}$, (g) $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$ y (h) TaO.

En el modelo TaO, que contiene únicamente átomos de Ta y O, se observa una alta localización electrónica en los átomos de O y una localización electrónica intermedia en los átomos de Ta. Esta distribución se repite uniformemente en toda la supercelda.

Por lo tanto, en todos los casos, los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ muestran un comportamiento similar ya que la mayor probabilidad de localizar a los electrones se encuentra en los átomos más electronegativos, es decir O y N, mientras que los átomos de Ta presentan una probabilidad intermedia de localizar a los electrones.

Además, se observa un agotamiento de electrones en el punto medio de los enlaces Ta–N y Ta–O, lo que sugiere una interacción iónica. Este hecho es corroborado por los perfiles de línea de la ELF (ver **Figura 17**) generados a partir de las superceldas de TaN, $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$ y TaO, donde se observa la naturaleza iónica de ambas interacciones (Ta–N y Ta–O), reflejada en la característica forma de “valle” de las curvas presentadas, sin embargo, el enlace Ta–O proporciona una mayor interacción iónica que el enlace Ta–N, ya que en el punto medio del enlace se observa una menor población de electrones. En ambos casos se observa que la ELF es baja en el átomo de Ta y alta en el átomo más electronegativo (sea N u O). No obstante, el enlace Ta–N se contrae en el modelo $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$ con respecto al enlace Ta–N en el modelo TaN, mientras que el enlace Ta–O se expande en el modelo $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$ con respecto al enlace Ta–O en el modelo TaO.

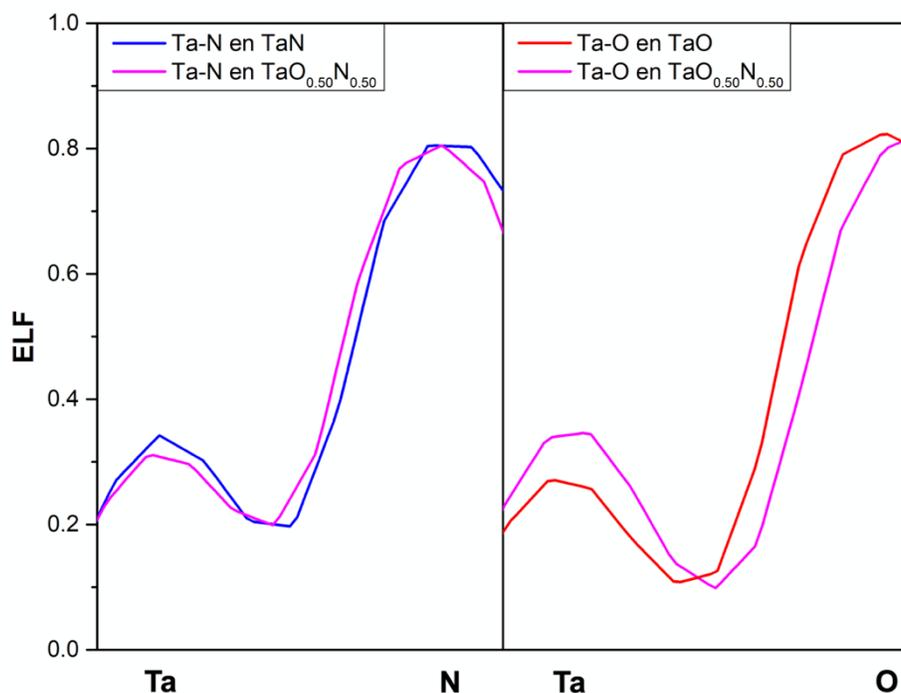


Figura 17. Perfiles de línea de la ELF de los enlaces (a) Ta–N y (b) Ta–O de los modelos de supercelda de TaN, $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$ y TaO.

3.3 Interfase de TaN/MgO

Las propiedades estructurales, termodinámicas y electrónicas de la interfase TaN/MgO (001) se simularon mediante cálculos basados en DFT de energía total a primeros principios. Se empleó el método de la supercelda para investigar la interfase.

Para los modelos de interfase, cada supercelda tiene una periodicidad de 1×1 en los ejes a y b . A lo largo del eje c , que está alineado con la dirección [001] del TaN y del MgO, se apiló un bloque de MgO de 15 capas atómicas de espesor entre 2 bloques de TaN de 8 capas atómicas de espesor cada una (ver **Figura 18**). El modelo se diseñó con una disposición cristalina específica que define una supercelda simétrica al centro, que simula un sustrato de MgO en interfase con dos películas ultradelgadas de TaN; por lo que considerando la simetría de inversión del sistema, se tienen dos interfases y dos superficies equivalentes, tal como reportan Guerrero-Sánchez y Takeuchi (2018). La supercelda se completó agregando una región de vacío por encima y por debajo de la estructura de TaN/MgO/TaN para evitar interacciones no deseadas con los bloques adyacentes debido a las condiciones de contorno periódicas. En este sistema, la zona de Brillouin se muestreó con una cuadrícula de puntos k de $7 \times 7 \times 1$.



Figura 18. Modelo estructural empleado para calcular la interfase TaN/MgO.

A partir del modelo definido en la **Figura 18**, se simularon distintas superceldas de TaN/MgO que contienen un arreglo atómico diferente en la región de la interfase; la superficie limpia de MgO (001) y los modelos de interfase considerados se muestran en la **Figura 19** y se nombraron según sus capas atómicas distintivas en dicha región, es decir, Ta+Mg, TaN, TaO_{0.5}N_{0.5}+MgO_{0.5}N_{0.5}, MgN y TaO. Se puede observar que cada modelo de interfase contiene una o dos capas con una disposición atómica diferente al resto de capas de la película y del sustrato, excepto el modelo TaN, que es el modelo ideal de TaN sobre MgO sin ninguna modificación adicional.

En los diagramas de la **Figura 19**, por simplicidad, se muestran solo tres capas atómicas de película y tres capas atómicas de sustrato; sin embargo, todos los modelos se calcularon con la supercelda completa que se muestra en la **Figura 18**. En cuanto a los colores de los átomos en los modelos estructurales, el amarillo oscuro representa el Ta, el azul N, el naranja Mg y el rojo O.

Tras llevar a cabo la relajación estructural, la estructura cristalina FCC se conservó para los cinco modelos de interfase. Sin embargo, se puede observar que la distancia interplanar de la capa de TaN más cercana al sustrato se reduce con respecto a la distancia interplanar de la celda unitaria de TaN en bulto. Por lo tanto, existe una compresión de la película en las direcciones [100] y [010] debida a la influencia del sustrato de MgO, que impone restricciones estructurales sobre la película en todos los modelos analizados.

Los modelos exhiben dos tipos de enlaces Mg–O respecto de la superficie: paralelos y perpendiculares. Los enlaces paralelos de Mg–O se contraen a 2.11 Å, en comparación con los 2.13 Å que presenta el bulto de MgO, mientras que los enlaces perpendiculares de Mg–O se expanden o se contraen dependiendo del átomo expuesto en la superficie. Cuando O es el átomo expuesto (Mg–O), la longitud del enlace aumenta a 2.15 Å; por el contrario, cuando Mg es el átomo expuesto (O–Mg), la longitud del enlace se contrae a 2.12 Å; este comportamiento concuerda con los resultados reportados por Alam et al. (2023). Además, la distancia interplanar entre las capas cercanas a la superficie del bloque de MgO se contrae en comparación con la región del bulto del bloque de MgO.

Por otro lado, los enlaces de Ta–N paralelos a la superficie en la segunda capa atómica de la película más cercana al sustrato en los planos (100) y (010) exhiben una contracción en comparación con los enlaces del bulto de TaN, disminuyendo de 2.21 Å a 2.17, 2.19, 2.19, 2.20 y 2.15 Å en los modelos Ta+Mg, TaN, TaO_{0.5}N_{0.5}+MgO_{0.5}N_{0.5}, MgN y TaO, respectivamente.

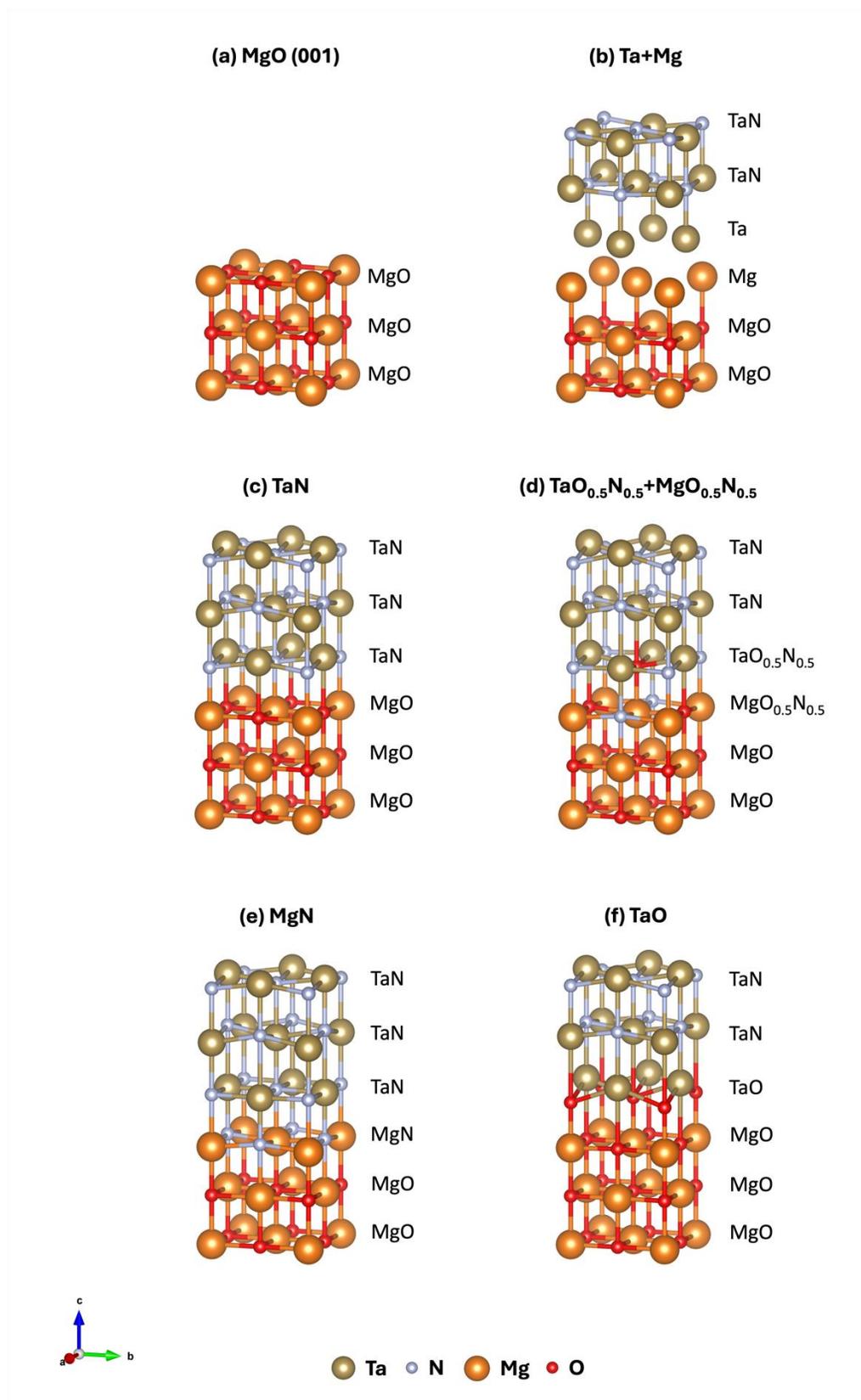


Figura 19. Superceldas relajadas de la (a) superficie de MgO (001) y los modelos de interfase (b) Ta+Mg, (c) TaN, (d) $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5}+\text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, (e) MgN y (f) TaO.

En contraste, los enlaces de Ta–N y N–Ta perpendiculares a la superficie entre la primera y la segunda capa de la película en el plano (001) exhiben una expansión en comparación con los enlaces del bulto de TaN, aumentando de 2.21 Å a 2.33 Å (Ta–N) y 2.29 Å (N–Ta) en el modelo TaN; a 2.71 Å (Ta–N en la secuencia N–Ta–N), 2.41 Å (Ta–N en la secuencia O–Ta–N) y 2.33 Å (N–Ta) en el modelo $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5}+\text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$; a 2.67 Å (Ta–N) y 2.23 Å (N–Ta) en el modelo MgN; y a 2.44 Å (Ta–N) en el modelo TaO; por su parte, el único modelo que se contrae con respecto a los enlaces del bulto de TaN es el modelo Ta+Mg a 2.10 Å (Ta–N).

Además, la distancia promedio entre las capas atómicas de los diferentes modelos se describe a continuación. Para el modelo Ta+Mg, la distancia entre las capas de TaN y Ta es de 2.10 Å, entre las capas de Ta y Mg es de 1.96 Å, y entre las capas de Mg y MgO es de 2.19 Å. Para el modelo TaN, la distancia entre las capas de TaN y MgO es de 2.23 Å. Para el modelo $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5}+\text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, la distancia entre la capa superior de TaN y la capa de $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ es de 2.54 Å, entre las capas de $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ y $\text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ es de 2.15 Å, y entre la capa de $\text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ y la capa inferior de MgO es de 2.16 Å. Para el modelo de MgN, la capa de MgN muestra una distancia con la capa superior de TaN y la capa inferior de MgO de 2.12 y 2.17 Å, respectivamente. Para el modelo TaO, la capa de TaO muestra una distancia con la capa superior de TaN y la capa inferior de MgO de 2.67 y 2.33 Å, respectivamente.

Una vez analizadas las propiedades estructurales y calculada la energía total de todos los modelos de interfase TaN/MgO, se procedió a determinar su estabilidad termodinámica.

3.3.1 Estabilidad termodinámica de los modelos de interfase de TaN/MgO

En la **Figura 20** se muestra la gráfica 3D de la energía de formación de interfase vs potencial químico del Ta vs el potencial químico del Mg. La estabilidad de estos modelos se indicará de menos estable a más estable.

El plano color rojo corresponde al modelo con interfase de Ta+Mg que no es estable, debido a que su Δ es positiva y mayor que la referencia de la superficie de MgO (001) en los cuatro puntos del plano. En condiciones Ta-pobre + Mg-pobre su Δ es de 0.31 eV/Å², en condiciones Ta-pobre + Mg-rico su Δ es de 0.16 eV/Å², en condiciones Ta-rico + Mg-pobre su Δ es de 0.26 eV/Å² y en condiciones Ta-rico + Mg-rico su Δ es de 0.12 eV/Å².

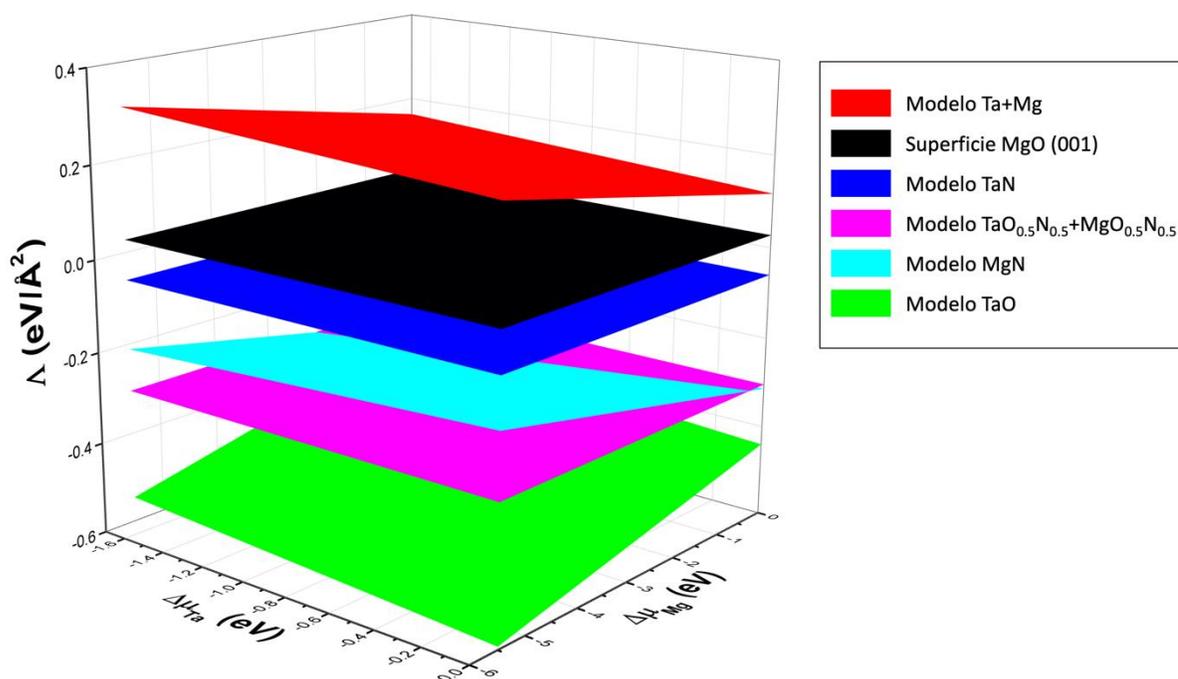


Figura 20. Energía de formación de interfase vs $\Delta\mu_{Ta}$ vs $\Delta\mu_{Mg}$ para la superficie de MgO (001) y los modelos de Ta+Mg, TaN, $TaO_{0.5}N_{0.5}+MgO_{0.5}N_{0.5}$, MgN y TaO.

El plano color negro es la referencia de la superficie de MgO (001), su Δ resultó de $0.03 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ en los cuatro puntos del plano. Todos los demás modelos son estables, ya que su Δ es negativa y menor que la referencia de la superficie de MgO (001).

El plano color azul corresponde al modelo con interfase de TaN que es estable, debido a que presentó una $\Delta = -0.06 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ en los cuatro puntos del plano, las cuales son negativas y menores que la referencia. Este modelo representa un acomodo perfecto de TaN sobre MgO, lo cual puede suceder en la realidad pero es una visión muy idealizada.

El plano color magenta corresponde al modelo con interfase de $TaO_{0.5}N_{0.5}+MgO_{0.5}N_{0.5}$ que es estable, debido a que presentó Δ de $-0.30 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ en los cuatro puntos del plano, las cuales son negativas y menores que la referencia. Este modelo representa un acomodo de TaN sobre MgO en el que un átomo de N del TaN se intercambia con un átomo de O del MgO, dando como resultado una interfase de dos monocapas, una de $TaO_{0.5}N_{0.5}$ y otra de $MgO_{0.5}N_{0.5}$.

El plano color cian corresponde al modelo con interfase de MgN que es estable, debido a que su Δ es negativa y menor que la referencia de MgO en los cuatro puntos del plano. Este modelo representa una

nitruración del MgO, es decir, la formación de una monocapa de MgN en la que se sustituyen los átomos de O por átomos de N. Este modelo de MgN es menos estable que el modelo de $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5}+\text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ en condiciones Ta-pobre + Mg-pobre ya que su Δ es de $-0.21 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ y en condiciones Ta-rico + Mg-pobre su Δ es de $-0.17 \text{ eV}/\text{\AA}^2$; pero es más estable que el modelo de $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5}+\text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ en condiciones Ta-pobre + Mg-rico ya que su Δ es de $-0.36 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ y en condiciones Ta-rico + Mg-rico su Δ es de $-0.31 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. En un experimento se espera que este modelo sea estable, debido a que la presencia de un sustrato de MgO equivale a condiciones ricas en Mg y este modelo es estable cuando se tienen condiciones Mg-rico.

El plano color verde corresponde al modelo con interfase TaO que es estable, debido a que su Δ es negativa y menor que la referencia de MgO en los cuatro puntos del plano. Este modelo representa una oxidación del TaN al ser depositado en MgO, es decir, la formación de una monocapa de TaO en la que se sustituyen los átomos de N por átomos de O. Este modelo es el más estable de todos en cualquiera de las cuatro combinaciones de condiciones de potencial químico ya que en condiciones Ta-pobre + Mg-pobre su Δ es de $-0.55 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, en condiciones Ta-pobre + Mg-rico su Δ es de $-0.39 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, en condiciones Ta-rico + Mg-pobre su Δ es de $-0.59 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ y en condiciones Ta-rico + Mg-rico su Δ es de $-0.44 \text{ eV}/\text{\AA}^2$.

3.3.2 Propiedades electrónicas de los modelos de interfase de TaN/MgO

A continuación, se muestran los resultados de los cálculos de la densidad de estados para todos los modelos de interfase TaN/MgO calculados. En las **Figuras 21-25** se muestra la densidad de estados total (TDOS, por sus siglas en inglés) y la densidad de estados proyectada (PDOS, por sus siglas en inglés) en la región de la interfase de los átomos que la conforman por separado, es decir Ta, N, Mg y O, para los modelos con interfase de Ta+Mg, TaN, $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5}+\text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, MgN y TaO, respectivamente. La TDOS se calculó a partir del bloque completo de TaN/MgO. Mientras que para la PDOS, solo se tomaron en cuenta los átomos de la interfase, es decir, dos capas de TaN y dos capas de MgO.

La **Figura 25** muestra la TDOS y la PDOS del modelo de interfase más estable, que es el de TaO. La TDOS muestra una densidad continua de estados alrededor del E_F ; por lo tanto, la interfase TaO es metálica. La PDOS indica que la mayor contribución en el E_F se debe a los átomos de Ta, particularmente a los orbitales degenerados d_{xz} y d_{yz} . La siguiente contribución significativa se debe al orbital d_{xy} , seguido de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} . Las contribuciones menores posteriores se deben al orbital s , al orbital p_z y a los orbitales degenerados p_x y p_y .

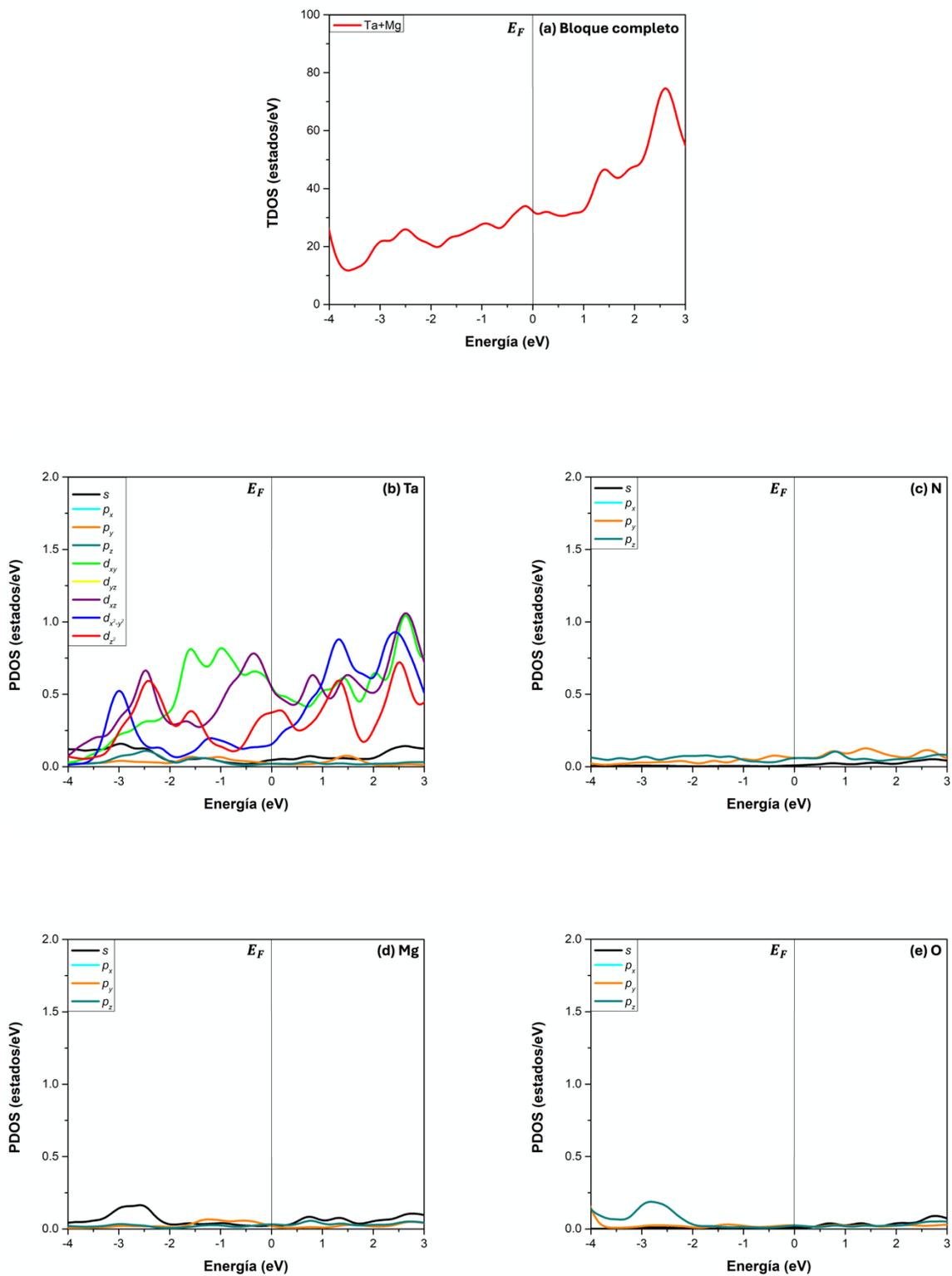


Figura 21. Densidad de estados del modelo Ta+Mg (a) TDOS del bloque completo y PDOS de los átomos de (b) Ta, (c) N, (d) Mg y (e) O en la interfase.

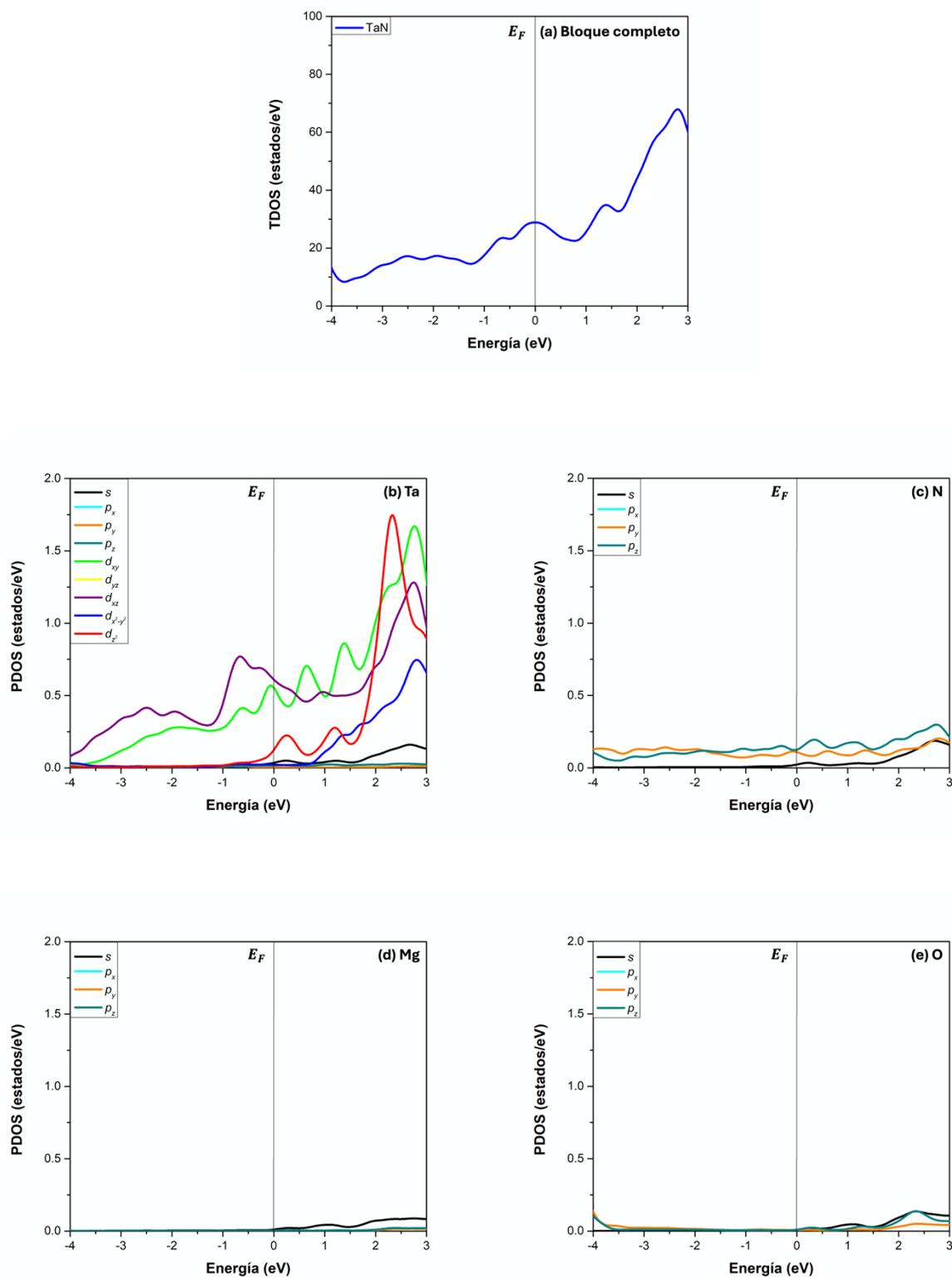


Figura 22. Densidad de estados del modelo TaN (a) TDOS del bloque completo y PDOS de los átomos de (b) Ta, (c) N, (d) Mg y (e) O en la interfase.

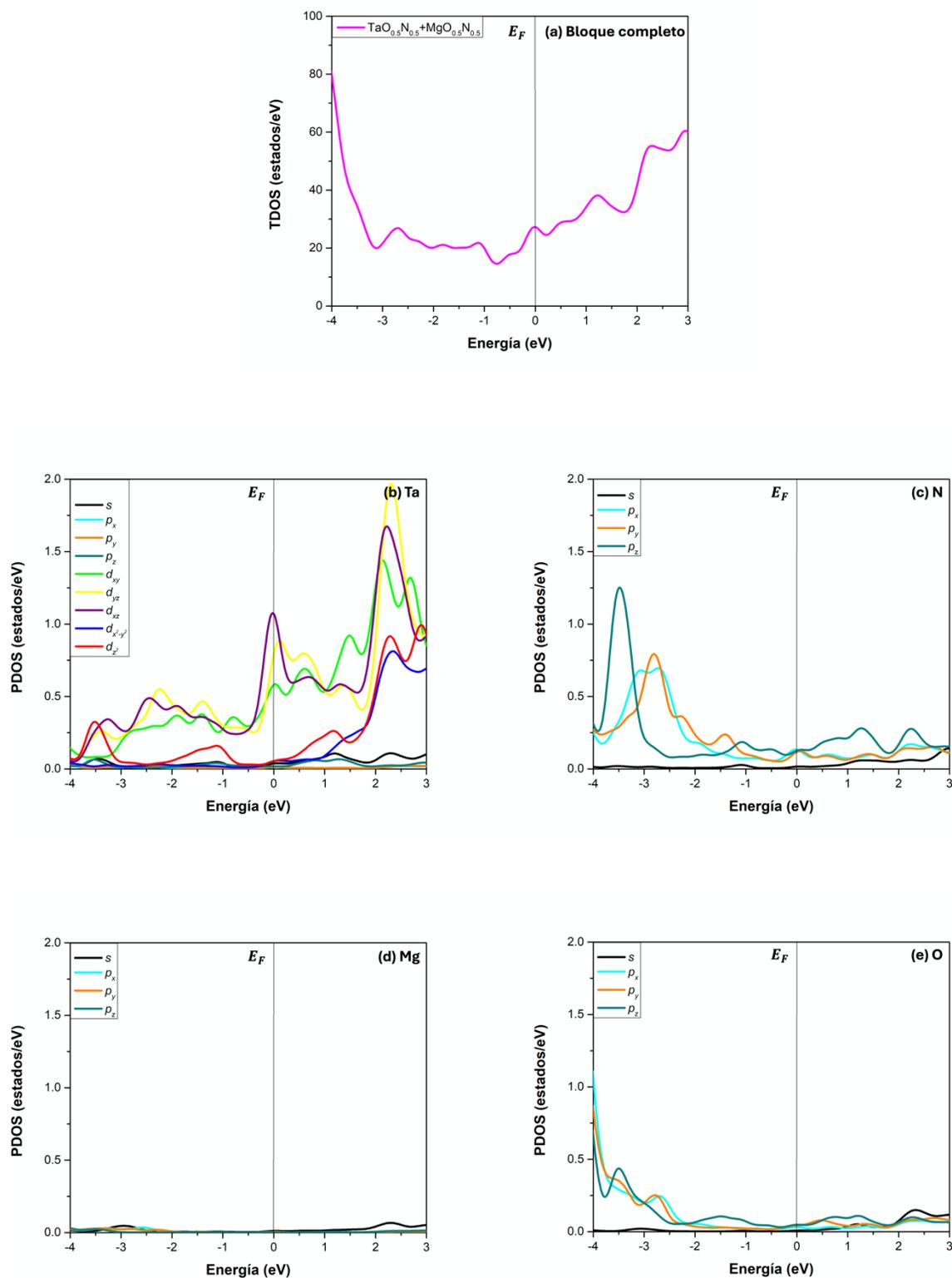


Figura 23. Densidad de estados del modelo $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5} + \text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ (a) TDOS del bloque completo y PDOS de los átomos de (b) Ta, (c) N, (d) Mg y (e) O en la interfase.

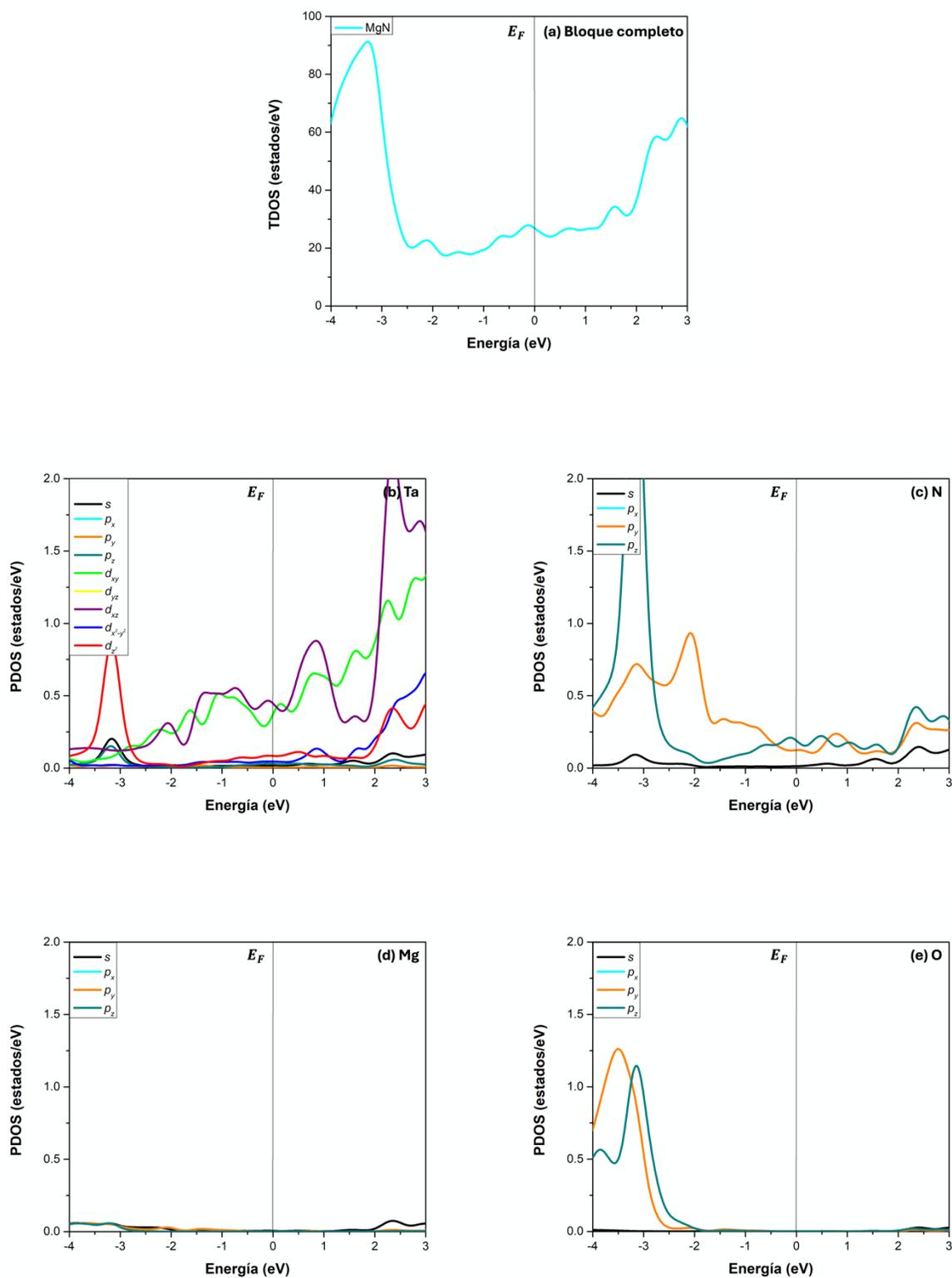


Figura 24. Densidad de estados del modelo MgN (a) TDOS del bloque completo y PDOS de los átomos de (b) Ta, (c) N, (d) Mg y (e) O en la interfase.

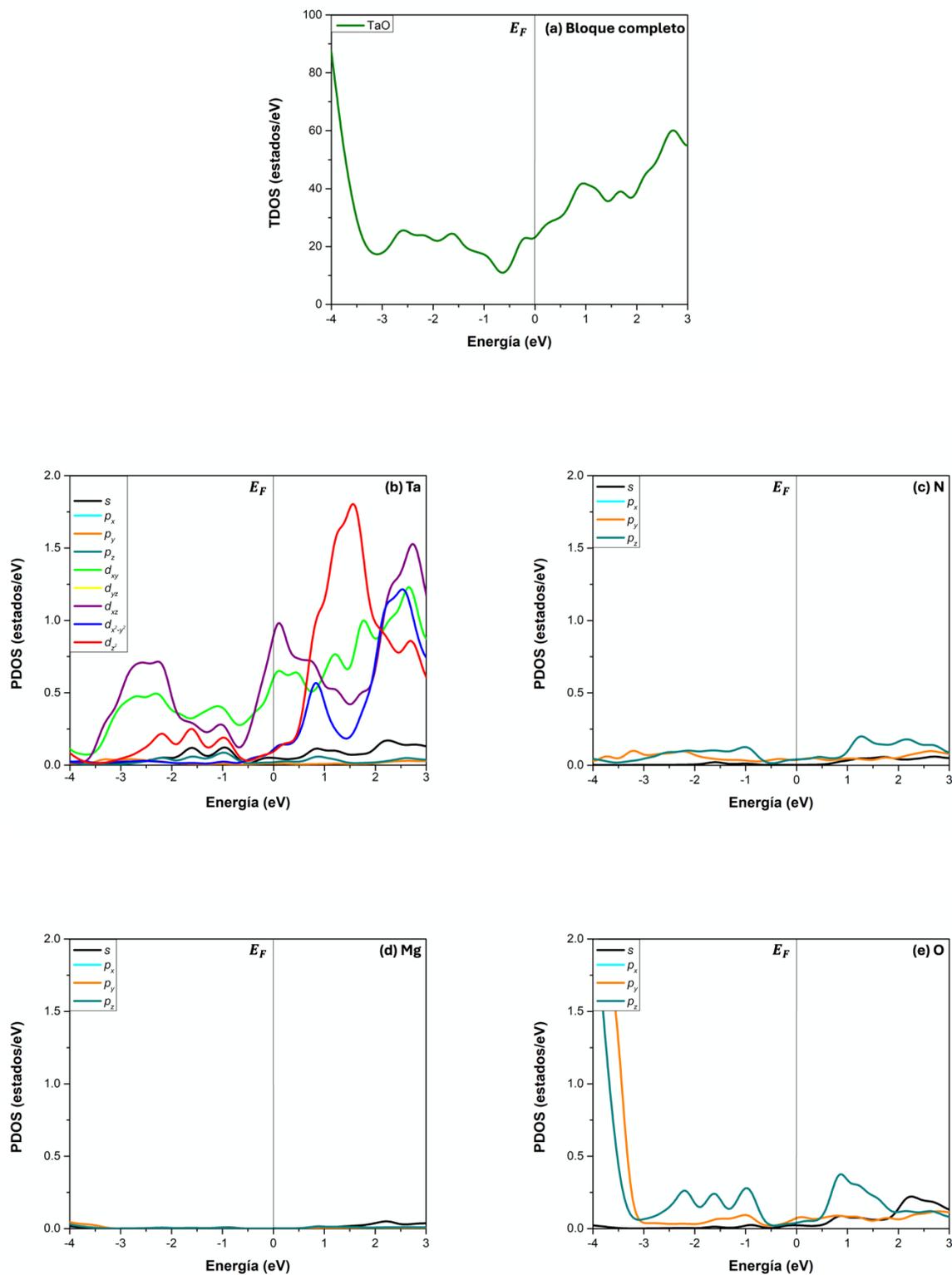


Figura 25. Densidad de estados del modelo TaO (a) TDOS del bloque completo y PDOS de los átomos de (b) Ta, (c) N, (d) Mg y (e) O en la interfase.

Las contribuciones a la densidad de estados del resto de los átomos de la **Figura 25**, son menos significativas. En el caso de los átomos de N, la mayor contribución se debe al orbital p_z , seguido de los orbitales degenerados p_x y p_y , y finalmente, el orbital s . En contraste, la contribución en el E_F es casi cero para los átomos de Mg, siendo el orden de contribución s , p_z y los orbitales degenerados p_x y p_y . Además, los átomos de O contribuyen debido a los orbitales degenerados p_x y p_y , luego al orbital p_z y, finalmente, al orbital s . Asimismo, las **Figuras 21, 22, 23 y 24** muestran la TDOS y la PDOS de los modelos de interfase restantes, es decir, Ta+Mg, TaN, TaO_{0.5}N_{0.5}+MgO_{0.5}N_{0.5} y MgN, respectivamente. En todos los casos, los modelos exhiben, en el E_F , una TDOS continua y un orden de contribución por orbital en la PDOS similar al modelo de TaO. Con base en estos hallazgos, se concluye que el comportamiento metálico de todos los modelos de interfase se atribuye principalmente a los orbitales d de los átomos de Ta.

En la **Figura 26** se muestra la vista frontal de la CDD en la interfase, proyectada en el plano (100) mediante un mapa de colores BGR que abarca valores de 0 a 0.03 e/Bohr³, los cuales representan la diferencia de densidad de carga. En la escala de colores utilizada, el rojo representa acumulación de carga, el amarillo valores intermedio-altos, el verde valores intermedios, el cian valores intermedio-bajos y el azul agotamiento de carga. Para simplificar el análisis, se muestran únicamente tres capas atómicas de la película y tres capas atómicas del sustrato. En todos los modelos analizados, los átomos de Mg exhiben agotamiento de carga, ya que presentan los menores valores de CDD.

La **Figura 26 (a)** corresponde al modelo de la superficie de MgO (001), donde se aprecia que el átomo de O expuesto en la capa atómica superficial presenta una redistribución de carga distinta a la de los átomos de O de las capas atómicas inferiores. Esta diferencia sugiere una mayor reactividad en la superficie del material, ya que dicho átomo de O exhibe una región con acumulación de carga.

La **Figura 26 (b)** muestra el modelo Ta+Mg que incluye vacancias de N y O en la interfase. En este modelo, se observa una extensa región azul que indica un agotamiento de carga correspondiente a los átomos de Ta y Mg; esta redistribución de carga sugiere la ausencia de enlaces entre la película y el sustrato, lo que explica la inestabilidad de este modelo discutida en la **sección 3.3.1**.

Las **Figuras 26 (c-f)** representan los modelos de interfase estables TaN, TaO_{0.5}N_{0.5}+MgO_{0.5}N_{0.5}, MgN y TaO, respectivamente, los cuales exhiben una redistribución de carga similar que consiste en una acumulación de carga en los átomos de N y O, mientras que los átomos de Ta de la primera capa atómica más próxima a la interfase presentan valores altos en los modelos TaO_{0.5}N_{0.5}+MgO_{0.5}N_{0.5} y MgN, valores intermedios en

el modelo TaN y valores intermedio-bajos en el modelo TaO; por otro lado, los átomos de Ta de las capas atómicas superiores presentan valores intermedio-bajos y bajos en los cuatro casos.

En la **Figura 27** se muestra la vista frontal de la ELF en la interfase, proyectada en el plano (100). En esta figura se muestran las mismas capas atómicas que en la **Figura 26**. El mapa de colores BGR abarca valores de 0 a 0.88, que representan la probabilidad de encontrar un segundo electrón con respecto a un electrón de referencia. Al igual que en la **Figura 16**, el color rojo representa acumulación de electrones, el color amarillo valores intermedio-altos, el color verde valores intermedios, el color cian valores intermedio-bajos y el color azul agotamiento de electrones. Se observa que ambos materiales, TaN y MgO, exhiben un enlace de tipo iónico en todos los modelos. No obstante, el carácter iónico del MgO es mayor que el del TaN, dado que los electrones están localizados mayoritariamente en los átomos de O.

La **Figura 27 (a)** muestra la superficie de MgO (001), donde se aprecia que el átomo de O expuesto en la capa atómica superficial presenta una localización electrónica más acentuada en su parte superior en comparación con los átomos de O de las capas atómicas inferiores. Esta diferencia, al igual que en el caso de la CDD, sugiere una mayor reactividad en la superficie del material.

La **Figura 27 (b)** ilustra el modelo Ta+Mg que incluye vacancias de N ubicadas en la capa atómica de Ta y vacancias de O ubicadas en la capa atómica de Mg, donde se observa una acumulación de electrones con valores intermedios para las vacancias de N y valores intermedio-altos para las vacancias de O. Sin embargo, este modelo es inestable, como se ha discutido previamente.

Las **Figuras 27 (c-f)** muestran los modelos de interfase estables TaN, TaO_{0.5}N_{0.5}+MgO_{0.5}N_{0.5}, MgN y TaO, respectivamente. Estos modelos exhiben una localización electrónica similar, donde los electrones están localizados principalmente en los átomos más electronegativos, es decir, O y N. Por el contrario, los electrones exhiben una probabilidad intermedia de estar localizados en los átomos de Ta y una probabilidad baja de estar localizados en átomos de Mg. Las diferencias entre los cuatro modelos radican en la distribución espacial de los electrones y en las posiciones atómicas, pero el comportamiento general es consistente.

Cabe señalar que el modelo TaO_{0.5}N_{0.5}+MgO_{0.5}N_{0.5} contiene diferentes átomos en la capa atómica del sustrato más próxima a la interfase, dependiendo del plano analizado; en el plano (100) contiene un átomo de N, mientras que en el plano (010) contiene un átomo de O. Las **Figuras 26 y 27** muestran únicamente el plano (100), por lo que la CDD y la ELF en la interfase del plano (010) se incluyen en la **sección de Anexos**.

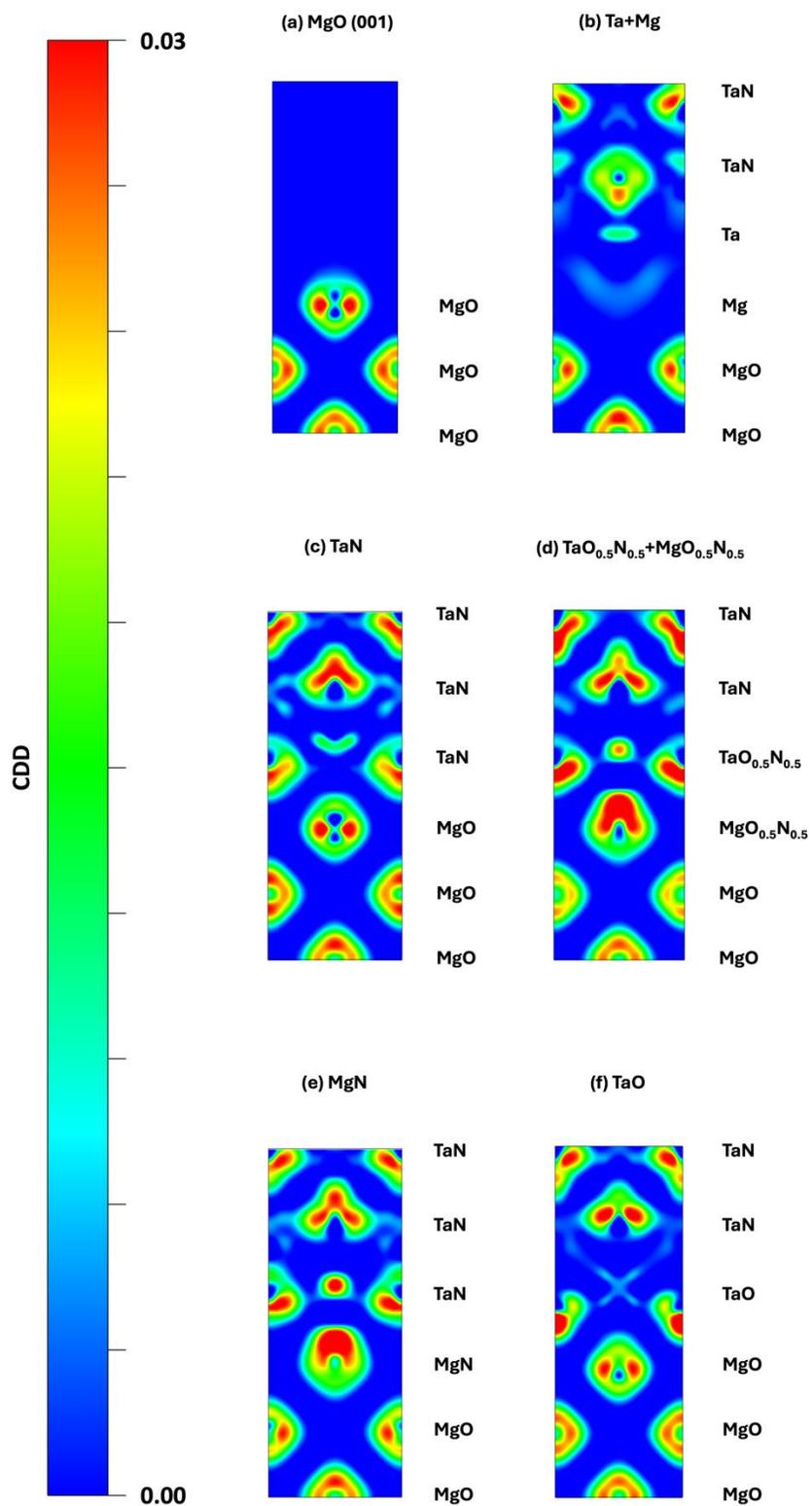


Figura 26. Diferencia de densidad de carga en la interfase para la (a) superficie de MgO (001) y los modelos de interfase (b) Ta+Mg, (c) TaN, (d) $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5} + \text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, (e) MgN y (f) TaO.

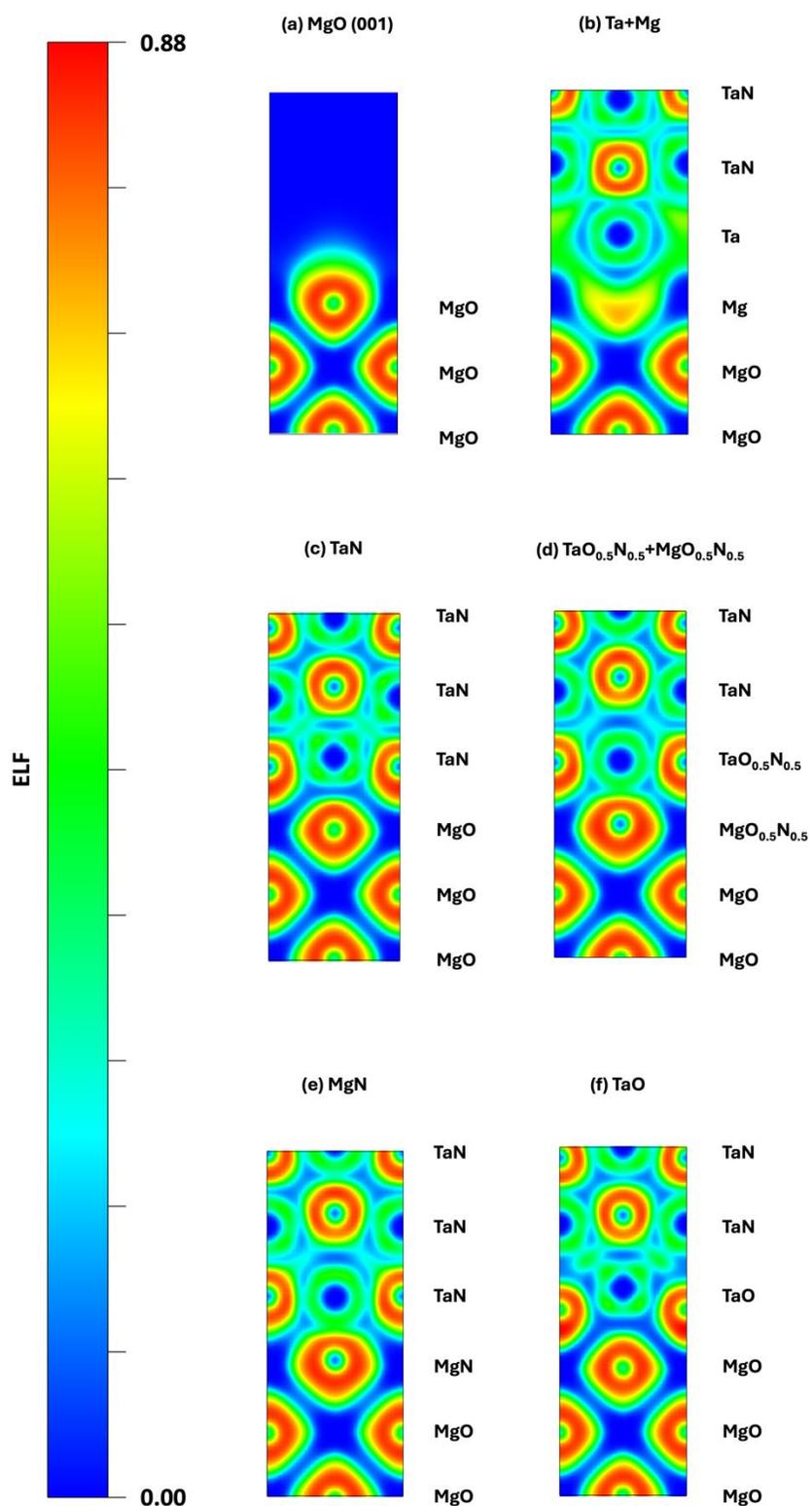


Figura 27. Función de localización de electrones en la interfase para la (a) superficie de MgO (001) y los modelos de interfase (b) Ta+Mg, (c) TaN, (d) $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5} + \text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, (e) MgN y (f) TaO.

La **Figura 28** muestra los perfiles de línea de la ELF para los cuatro enlaces posibles de los modelos mostrados en la **Figura 27**. Cada perfil de línea corresponde a un enlace distinto: Ta–N (línea azul), Ta–O (línea roja), Mg–N (línea verde) y Mg–O (línea negra). El eje vertical representa el valor de la ELF, que varía entre 0 y 1, mientras que el eje horizontal corresponde a la distancia de enlace. Se observa que los perfiles de línea de la ELF reflejan las diferencias en la distribución electrónica e indican el carácter de enlace entre los átomos involucrados, que es de tipo iónico en todos los casos. Para graficar estos perfiles se tomó el caso del modelo TaN, ya que es el modelo que contiene todos los enlaces posibles en su interfase.

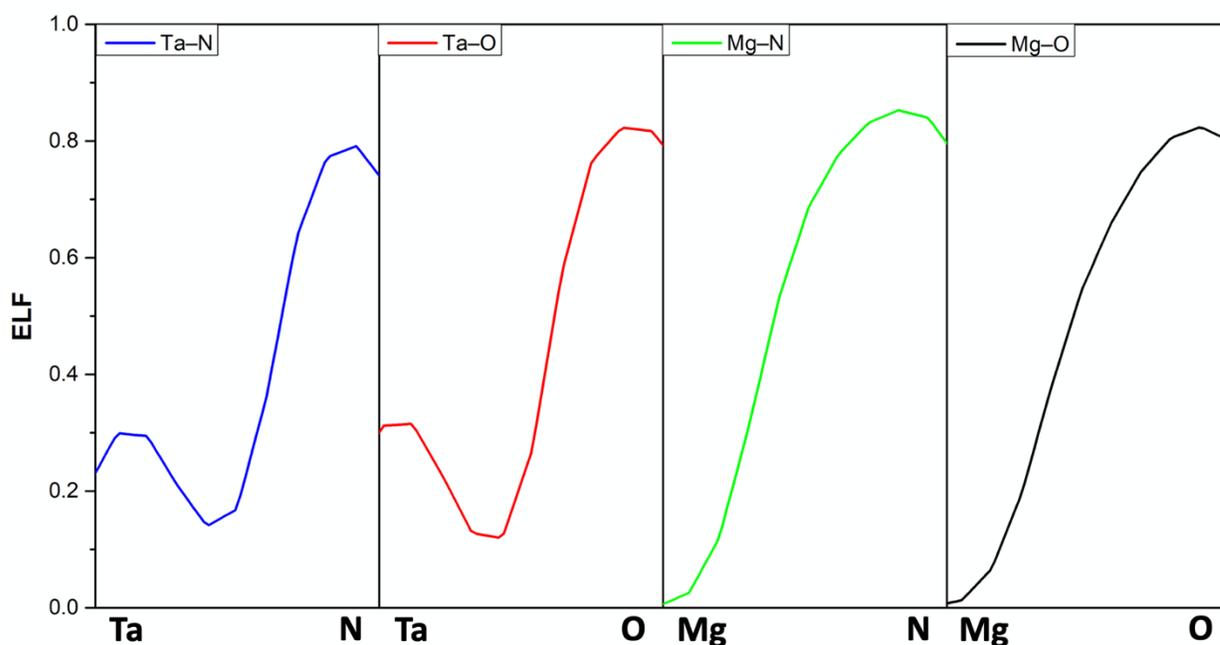


Figura 28. Perfiles de línea de la ELF de los enlaces (a)Ta–N, (b) Ta–O, (c) Mg–N y (d) Mg–O.

En el caso de los enlaces Ta–N y Ta–O la ELF resulta similar a la obtenida en la **Figura 17**, mientras que en el caso de los enlaces Mg–N y Mg–O se obtiene una interacción iónica donde, en ambos casos, el Mg presenta valores bajos de ELF (el decaimiento cercano a cero de la ELF en los átomos de Mg se atribuye a que el pseudopotencial utilizado solo considera los 2 electrones de valencia $3s^2$) y el átomo más electronegativo (sea N u O) presenta valores altos de ELF. Además, se calculó el porcentaje de carácter iónico (Pauling, 1960), que para el enlace Ta–N es de 44.73%, para el enlace Ta–O es de 60.97%, para el enlace Mg–N es de 52.68% y para el enlace Mg–O es de 67.83%, lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante la ELF.

Capítulo 4. Discusión

4.1 Sobre la estructura electrónica del TaN, TaO y MgO

La densidad de estados del TaN y TaO indica que ambos materiales son metales, ya que presentan estados disponibles en el nivel de Fermi E_F . Los electrones pueden ser excitados térmicamente a estos estados con facilidad, permitiendo la conducción de corriente eléctrica. Este resultado concuerda con lo reportado por (Stampfl et al., 2001; Stampfl & Freeman, 2003, 2005) para el TaN; para el caso del TaO, en este trabajo se reporta por primera vez la densidad de estados del material. Por otra parte, la densidad de estados del MgO indica que este material es un aislante, ya que presenta una brecha de energía prohibida, es decir, que una región donde la densidad de estados es prácticamente cero, indicando que no hay estados disponibles para que los electrones los puedan ocupar. Este resultado concuerda con lo reportado por Nourozi et al. (2019).

La estructura de bandas del TaN y TaO confirma que ambos materiales son metales, ya que la banda de valencia y la banda de conducción se solapan, lo que permite a los electrones moverse fácilmente entre ambas bandas, favoreciendo así la conducción eléctrica. De nueva cuenta, esto está de acuerdo con los reportado por (Stampfl et al., 2001; Stampfl & Freeman, 2003, 2005) para el TaN; para el caso del TaO, en este trabajo se reporta por primera vez la estructura de bandas del material. Por su parte, el diagrama de bandas del MgO confirma que el material es un aislante, ya que presenta una E_g directa de 4.49 eV en el punto Γ , lo cual concuerda con lo reportado por Nourozi et al. (2019) para cálculos DFT. Por lo tanto, se tiene una banda de valencia llena, una banda de conducción vacía y una E_g significativa entre ellas. La presencia de esta E_g impide que los electrones se muevan de una banda a otra, restringiendo así la conducción eléctrica.

La existencia de las superficies de Fermi del TaN y TaO confirma que ambos materiales son metales. Estas superficies de Fermi delimitan todos los estados electrónicos ocupados en el E_F y se presentan con formas complejas y anisotrópicas, debido a la simetría de la red FCC y a la ocupación de bandas. Además, se encontró que la velocidad de Fermi de sus electrones en el E_F varía entre 1.12×10^5 y 1.51×10^6 m/s para el TaN, y entre 6.37×10^4 y 1.17×10^6 m/s para el TaO, por lo que los electrones más veloces se encuentran en el TaN y los menos veloces en el TaO, aún así sus v_F son similares. En comparación con materiales con altos valores de v_F como el berilio ($v_F = 2.25 \times 10^6$ m/s), aluminio ($v_F = 2.03 \times 10^6$ m/s) o hierro ($v_F =$

1.98×10^6 m/s) los electrones en el TaN y TaO se consideran lentos. No obstante, en comparación con materiales con bajos valores de v_F como el potasio ($v_F = 0.86 \times 10^6$ m/s), rubidio ($v_F = 0.81 \times 10^6$ m/s) o cesio ($v_F = 0.75 \times 10^6$ m/s), los electrones en el TaN y TaO se consideran rápidos. Los valores máximos de la v_F para el Be, Al, Fe, K, Rb y Cs mencionados se pueden consultar en Ashcroft & Mermin (1976).

En las gráficas presentadas en las **Figuras 9, 10 y 11**, se utilizó una escala de colores BGR basada en el promedio de las v_F mínimas y máximas de ambos materiales para facilitar la comparación entre ellos. Por lo tanto, el intervalo de v_F utilizado en las **Figuras 9, 10 y 11** va desde 8.81×10^4 hasta 1.34×10^6 m/s. Por su parte, el MgO, al ser un aislante, no presenta una superficie de Fermi.

4.2 Sobre la incorporación de oxígeno en el TaN

Todos los modelos de superceldas $2 \times 2 \times 2$ de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ conservaron la estructura FCC tras la relajación estructural, independientemente de la cantidad de oxígeno contenido en la celda. La sustitución de átomos de N por átomos de O tuvo un efecto de expansión en el parámetro de red del $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$, el cual aumentó gradualmente desde la composición $x = 0$ ($a = 8.84$ Å) hasta la composición $x = 0.5$ ($a = 9.03$ Å), para luego disminuir ligeramente en la composición $x = 1$ ($a = 9.01$ Å).

Con base en los resultados de energía de formación obtenidos en condiciones ricas en oxígeno, se puede afirmar que todos los modelos calculados de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ aumentan su estabilidad con respecto a la referencia de TaN prístino a medida que se sustituyen átomos de N por átomos de O en el sistema. El TaO resultó ser menos estable que algunos modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$, ya que su energía de formación es mayor que la del $\text{TaO}_{0.19}\text{N}_{0.81}$, $\text{TaO}_{0.25}\text{N}_{0.75}$ y $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$; sin embargo, es más estable que la referencia de TaN. De esta manera se concluye que la incorporación de oxígeno en el nitruro de tántalo es favorable en condiciones ricas en oxígeno. Lo cual concuerda con la evidencia experimental (Quintanar-Zamora et al., 2024).

Las gráficas de TDOS indican que todos los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ conservan su naturaleza metálica a pesar de tener una deficiencia de nitrógeno significativa de hasta 25 at. % ($x = 0.5$) en la supercelda, ya que se presentan estados disponibles en el E_F en todos los casos. Además, el modelo que no tiene N, solo O y Ta, es decir, el TaO, también es metálico. Estos resultados sugieren que la deficiencia de nitrógeno se compensa con la adición de oxígeno, por lo que las diferentes composiciones de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ mantienen propiedades electrónicas similares. No existen reportes previos de la incorporación de O en TaN FCC, pero si se conoce que las vacancias de Ta son las responsables de la transición metal-aislante en dicho material

(Yu et al., 2002), ya que se atribuye el comportamiento aislante a una deficiencia de Ta. Stampfl y Freeman (2003) reportan que las vacancias de Ta reducen la densidad de estados en el E_F , dando como resultado una mayor resistividad y una reducción de la conductividad en comparación con el TaN estequiométrico. Esto coincide con los resultados encontrados en el presente trabajo, ya que las gráficas de PDOS indican que los orbitales con mayor contribución a la densidad de estados en el E_F son los orbitales d del Ta, seguidos por los orbitales p del N y O.

La CDD muestra que la mayor acumulación de carga se encuentra en el O y en el N, y la menor acumulación de carga se encuentra en el Ta. La ELF muestra que la mayor localización electrónica se encuentra en los átomos de O y N, y la menor localización electrónica en los átomos de Ta. Esto sugiere la existencia de enlaces iónicos, lo cual se confirma mediante los perfiles de línea de ELF de los enlaces Ta–N y Ta–O de la **Figura 17**.

A pesar de que la ELF indica que los enlaces químicos son mayoritariamente iónicos y la DOS señala que el material exhibe un comportamiento metálico, ambos conceptos son compatibles. En los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$, los electrones involucrados en los enlaces Ta–N y Ta–O se encuentran localizados en los átomos de nitrógeno y oxígeno, respectivamente. No obstante, los estados electrónicos asociados a los orbitales d de los átomos de tántalo son los principales responsables de la conducción eléctrica. Por lo tanto, estas características pueden coexistir de manera simultánea.

4.3 Sobre la interfase de TaN/MgO

Los modelos de interfase TaN/MgO muestran que el TaN contrae su parámetro de red debido al efecto del sustrato de MgO, lo cual se comprobó experimentalmente mediante un análisis FFT a partir de imágenes de TEM (Quintanar-Zamora et al., 2025) y es lo esperado debido a que se tiene un desacople de red entre el MgO y el TaN del 3.09%.

La gráfica de IFE demuestra que existen al menos 4 modelos estables y 1 modelo inestable de la interfase TaN/MgO, donde el modelo de mayor estabilidad está mediado por una monocapa de TaO entre el TaN y el MgO. La PDOS en la región de la interfase muestra que la mayor contribución en el E_F es debida a los orbitales d del Ta. La CDD en la interfase muestra que los átomos de N y O son los que presentan la mayor acumulación de carga, en contraste con los átomos de Ta y Mg que presentan intermedia y baja acumulación de carga, esto sugiere la existencia de enlaces iónicos en la interfase. La ELF en la interfase

muestra que tanto el TaN como el MgO son materiales con enlace tipo iónico, siendo el carácter iónico más fuerte en el MgO que en el TaN. Se puede observar el cambio de la localización electrónica en el sustrato y en la película.

En estos modelos de interfase, la CDD y la ELF se analizaron en el plano (100) debido a que este plano se puede comparar con la vista frontal de una micrografía de TEM de la sección transversal de la interfase TaN/MgO (001) adquirida en el eje de zona [100], tal y como se reporta en el trabajo de (Quintanar-Zamora et al., 2025).

4.4 Comparación con evidencia experimental

Los resultados obtenidos mediante las simulaciones computacionales se pueden comparar con evidencia experimental, tanto para los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ como para los modelos de TaN/MgO.

En el trabajo publicado por (Quintanar-Zamora et al., 2024) se presenta un análisis experimental detallado, en el que se sintetizaron películas delgadas de TaN FCC por depósito por láser pulsado en modo reactivo y se analizaron *in situ* por XPS. Aunque las películas fueron depositadas en condiciones de ultra alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés) y su composición química fue analizada *in situ*, se detectó la señal de O 1s. Esto indica que el oxígeno se incorpora a la película de TaN como una impureza estable, lo cual corrobora las simulaciones computacionales del presente trabajo, que predicen que la incorporación de oxígeno en TaN es favorable. Posteriormente, las muestras se analizaron *ex situ* por XRD y TEM, donde se confirmó que las películas exhiben únicamente la estructura FCC a pesar de su alto contenido de oxígeno de hasta 20% atómico, corroborando una vez más las simulaciones computacionales, que predicen que la estructura FCC del TaN se mantiene independientemente del contenido de oxígeno en el material. En el trabajo reportado por (Swatek et al., 2022) se presenta un mapa de espectroscopía de dispersión de energía (EDX, por sus siglas en inglés) de la sección transversal de una película de TaN. El análisis de sus componentes revela que la película contiene impurezas de oxígeno. En el mapa EDX se puede apreciar que el oxígeno está distribuido a través de toda la película, lo cual confirma nuevamente los resultados de las simulaciones computacionales del modelo de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$. En el trabajo reportado por (Nieto et al., 2022) en donde se muestran películas delgadas de TaN crecidas con la técnica de pulverización catódica, a las cuales se les hace un perfil de profundidad obtenido mediante erosión con iones de Ar^+ y analizado por XPS. Se menciona que la señal de oxígeno se detecta aún después de 490 segundos de erosión. Por lo tanto, el

oxígeno se encuentra incorporado a la película de TaN, corroborando lo obtenido en las simulaciones computacionales.

Por otro lado, en el trabajo de (Quintanar-Zamora et al., 2025) se muestra el crecimiento localmente epitaxial de películas delgadas de TaN sobre sustratos de MgO (001). La micrografía adquirida mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) revela que la relación epitaxial entre película y sustrato es $[001]_{\text{TaN}} \parallel [001]_{\text{MgO}}$. Además, en la imagen adquirida por transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) se identifican los planos (002), (022) y (020). Estos resultados corroboran las simulaciones computacionales realizadas para la interfase TaN/MgO (001), ya que se demuestra que la película y el sustrato son isoestructurales y se lleva a cabo un crecimiento localmente epitaxial en la dirección [001].

Capítulo 5. Conclusiones

5.1 Conclusiones generales

La incorporación de oxígeno en el TaN FCC es termodinámicamente favorable tanto en el bulto como en su interfase con MgO, lo cual coincide con la evidencia experimental. Los átomos de O pueden ocupar los sitios de N del cristal sin modificar significativamente su estructura cristalina ni sus propiedades electrónicas. Nuestros hallazgos respaldan la idea de que la existencia del nitruro de tántalo en su forma pura es menos factible que su formación como oxinitruro de tántalo.

Las celdas de TaN y TaO presentan un comportamiento metálico, mientras que el MgO presenta un comportamiento aislante. La superficie de Fermi del TaN consta de 3 bandas, la del TaO consta de 6 bandas y el MgO, al ser un aislante, no presenta una superficie de Fermi. La velocidad de Fermi es mayor en el TaN que en el TaO, lo cual corresponde a una mejor conductividad eléctrica.

Todos los modelos evaluados de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ son estables en condiciones ricas en O, por lo que el nitruro de tántalo aumenta su estabilidad termodinámica al incorporar átomos de O en la red, donde el parámetro de red del $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ tiende a expandirse al añadir átomos de O. El modelo más estable en condiciones ricas en O es el de composición $\text{TaO}_{0.50}\text{N}_{0.50}$. Todos los modelos de $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ presentan una naturaleza metálica, la cual permanece a pesar de las impurezas de O en el material y es debida principalmente a los orbitales Ta-*d*. El O y N, que son los átomos más electronegativos del sistema $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$, presentan una alta acumulación de carga y una alta acumulación de electrones. En contraste, el Ta presenta valores intermedio-bajos de acumulación de carga y valores intermedios de acumulación de electrones.

Se encontraron 4 modelos estables y 1 modelo inestable para la interfase TaN/MgO (001), donde el parámetro de red del TaN tiende a contraerse debido al efecto del bulto de MgO. El modelo más estable en todo el intervalo de $\Delta\mu_{\text{Ta}}$ y $\Delta\mu_{\text{Mg}}$ consiste en una capa intermedia de TaO entre las capas de TaN y el bulto de MgO. La naturaleza metálica del TaN permanece en todos los modelos de interfase, donde los orbitales Ta- d_{xz} y Ta- d_{yz} presentan la mayor contribución en el E_F . El O y N presentan acumulación de electrones, el Ta valores intermedios y el Mg agotamiento de electrones. Todos los modelos de TaN/MgO exhiben enlaces iónicos en la interfase entre los que se encuentran O–Mg, N–Mg, O–Ta y N–Ta.

5.2 Perspectivas a futuro

Mediante el mismo modelo estructural utilizado para estudiar el $\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$ es posible explorar otros materiales que aún no han sido analizados detalladamente, como la incorporación de oxígeno en el TaN en el intervalo $0.5 < x < 1$ ($\text{TaO}_x\text{N}_{1-x}$), las vacancias de N en el TaN (TaN_{1-x}), la sustitución de átomos de C en el TaN ($\text{TaC}_x\text{N}_{1-x}$) y los oxinitruros de otros metales que su nitruro sea FCC como el V ($\text{VO}_x\text{N}_{1-x}$) y el Nb ($\text{NbO}_x\text{N}_{1-x}$).

De manera similar, se puede utilizar el modelo estructural de la interfase TaN/MgO (001) para estudiar las interfases de óxidos y carburos de tantalio con óxido de magnesio como TaO/MgO (001) y TaC/MgO (001), así como los nitruros, óxidos y carburos de otros metales similares con óxido de magnesio como NbN/MgO (001), NbO/MgO (001), NbC/MgO (001), VN/MgO (001), VO/MgO (001) y VC/MgO (001).

5.3 Trabajos derivados de esta Tesis

5.3.1 Artículos científicos

- “Stable Oxygen Incorporation in Superconducting TaN: An Experimental and Theoretical Assessment”, *ACS Omega*, 2024, 9, 32, 35069–35079 (doi.org/10.1021/acsomega.4c05310).
- “Digging into the Atomistic Details of the TaN/MgO Interface: An Ab Initio Study Supported by Transmission Electron Microscopy”, *ACS Materials Au*, 2025, 5, 2, 421–429 (doi.org/10.1021/acsmaterialsau.4c00173).

5.3.2 Presentaciones en congresos

Plática oral:

- “Evidencia de la presencia de oxígeno en TaN superconductor: evaluación teórica y experimental”, *VI Coloquio de Simulaciones Computacionales en Ciencias*, 2023, Ensenada, Baja California, México.

- “Experimental and theoretical assessment of native oxide in the superconducting TaN”, *American Physical Society APS March Meeting*, 2024, Minneapolis, Minnesota, E.U.A.
- “*Ab initio* study of the TaN/MgO interface”, *VII Colloquium on Computational Simulation in Sciences*, 2024, Ensenada, Baja California, México.
- “Thermodynamic stability of the TaN/MgO interface”, *XVII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum*, 2024, Ensenada, Baja California, México.
- “Formation of the TaN/MgO(001) interface at the atomic scale”, *American Physical Society Joint March Meeting and April Meeting: APS Global Physics Summit*, 2025, Anaheim, California, E.U.A.

Póster:

- “Evaluation of highly-stable oxide in FCC TaN: An experimental and theoretical approach”, *Symposium of Nanoscience and Nanomaterials*, 2024, Ensenada, Baja California, México.

Literatura citada

- Alam, K., Ponce-Pérez, R., Sun, K., Foley, A., Takeuchi, N., & Smith, A. R. (2023). Study of the structure, structural transition, interface model, and magnetic moments of CrN grown on MgO(001) by molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 41(5). <https://doi.org/10.1116/6.0002546>
- Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060–3083. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>
- Arranz, A., & Palacio, C. (2000). Tantalum nitride formation by low-energy (0.5–5 keV) nitrogen implantation. *Surface and Interface Analysis*, 29(10), 653–658. [https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200010\)29:10<653::AID-SIA913>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200010)29:10<653::AID-SIA913>3.0.CO;2-T)
- Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Saunders College.
- Aykol, M., Dwaraknath, S. S., Sun, W., & Persson, K. A. (2018). Thermodynamic limit for synthesis of metastable inorganic materials. *Science Advances*, 4(4). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aag0148>
- Becke, A. D., & Edgecombe, K. E. (1990). A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, 92(9), 5397–5403. <https://doi.org/10.1063/1.458517>
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24), 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- Boiko, L., & Popova, S. (1970). Crystal Structure and Superconducting Properties of Tantalum Nitride Obtained at High Pressures. *JETP Letters*, 12(2), 70.
- Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- Brese, N. E., O’Keeffe, M., Rauch, P., & DiSalvo, F. J. (1991). Structure of Ta₃N₅ at 16 K by time-of-flight neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 47(11), 2291–2294. <https://doi.org/10.1107/s0108270191005231>
- Breznay, N. P., Tendulkar, M., Zhang, L., Lee, S.-C., & Kapitulnik, A. (2017). Superconductor to weak-insulator transitions in disordered tantalum nitride films. *Physical Review B*, 96(13), 134522. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.134522>
- Chaudhuri, S., & Maasilta, I. J. (2014). Superconducting tantalum nitride-based normal metal-insulator-superconductor tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 104(12), 122601. <https://doi.org/10.1063/1.4869563>
- Chaudhuri, S., Maasilta, I. J., Chandernagor, L., Ging, M., & Lahtinen, M. (2013). Fabrication of superconducting tantalum nitride thin films using infrared pulsed laser deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 31(6), 061502. <https://doi.org/10.1116/1.4812698>
- Chen, L. Q., & Gu, Y. (2014). Computational Metallurgy. *Physical Metallurgy* (5.^a ed.), 1, 2807–2835. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00027-7>

- Cristea, D., Crisan, A., Barradas, N. P., Alves, E., Moura, C., Vaz, F., & Cunha, L. (2013). Development of tantalum oxynitride thin films produced by PVD: Study of structural stability. *Applied Surface Science*, 285(PARTA), 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.061>
- Ding, J., Rogers, C., Söderlund, U., Evans, D. A. D., Gong, Z., Ernst, R. E., Chamberlain, K., & Kilian, T. (2024). Paleomagnetic evidence for Neoproterozoic plate mobilism. *Nature Communications*, 15(1), 10814. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-55117-w>
- Drung, D., Aßmann, C., Beyer, J., Kirste, A., Peters, M., Ruede, F., & Schurig, T. (2007). Highly sensitive and easy-to-use SQUID sensors. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 17(2), 699–704. <https://doi.org/10.1109/TASC.2007.897403>
- Dugdale, S. B. (2016). Life on the edge: a beginner's guide to the Fermi surface. *Physica Scripta*, 91(5), 053009. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/91/5/053009>
- Engel, A., Aeschbacher, A., Inderbitzin, K., Schilling, A., Il'in, K., Hofherr, M., Siegel, M., Semenov, A., & Hübers, H.-W. (2012). Tantalum nitride superconducting single-photon detectors with low cut-off energy. *Applied Physics Letters*, 100(6), 062601. <https://doi.org/10.1063/1.3684243>
- Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1–2), 126–148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>
- Frisk, K. (1998). Analysis of the phase diagram and thermochemistry in the Ta–N and the Ta–C–N systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 278(1–2), 216–226. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00582-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00582-9)
- Furness, J. W., Kaplan, A. D., Ning, J., Perdew, J. P., & Sun, J. (2020). Accurate and Numerically Efficient r^2 SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(19), 8208–8215. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02405>
- Ganose, A., Searle, A., Jain, A., & Griffin, S. (2021). IFermi: A python library for Fermi surface generation and analysis. *Journal of Open Source Software*, 6(59), 3089. <https://doi.org/10.21105/joss.03089>
- Gerstenberg, D., & Hall, P. M. (1964). Superconducting Thin Films of Niobium, Tantalum, Tantalum Nitride, Tantalum Carbide, and Niobium Nitride. *Journal of The Electrochemical Society*, 111(8), 936. <https://doi.org/10.1149/1.2426296>
- Grumski, M., Dholabhai, P. P., & Adams, J. B. (2013). Ab initio study of the stable phases of 1:1 tantalum nitride. *Acta Materialia*, 61(10), 3799–3807. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.018>
- Guerrero-Sánchez, J., & Takeuchi, N. (2018). Formation of ferromagnetic/ferrimagnetic epitaxial interfaces: Stability and magnetic properties. *Computational Materials Science*, 144, 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.12.049>
- Hari, R., & Salmelin, R. (2012). Magnetoencephalography: From SQUIDs to neuroscience. *NeuroImage*, 61(2), 386–396. <https://doi.org/10.1016/j.neuroimage.2011.11.074>
- Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 111–132. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011920>

- Hartree, D. R., & Hartree, W. (1935). Self-consistent field, with exchange, for beryllium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 150(869), 9–33. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0085>
- Heisenberg, W. (1927). Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Zeitschrift für Physik*, 43(3–4), 172–198. <https://doi.org/10.1007/BF01397280>
- Heo, S., Cho, E., Lee, H.-I., Park, G. S., Kang, H. J., Nagatomi, T., Choi, P., & Choi, B.-D. (2015). Band gap and defect states of MgO thin films investigated using reflection electron energy loss spectroscopy. *AIP Advances*, 5(7). <https://doi.org/10.1063/1.4927547>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Holleck, H. (1981). *Binaere und ternaere Carbide und Nitride der Uebergangsmetalle und ihre Phasenbeziehungen*. Kernforschungszentrum Karlsruhe.
- Jack, D. H., & Jack, K. H. (1973). Invited review: Carbides and nitrides in steel. *Materials Science and Engineering*, 11(1), 1–27. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(73\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0025-5416(73)90055-4)
- Jain, A., Hautier, G., Ong, S. P., Moore, C. J., Fischer, C. C., Persson, K. A., & Ceder, G. (2011). Formation enthalpies by mixing GGA and GGA+U calculations. *Physical Review B*, 84(4), 045115. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045115>
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., & Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1). <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
- Kawamura, M. (2019). FermiSurfer: Fermi-surface viewer providing multiple representation schemes. *Computer Physics Communications*, 239, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.01.017>
- Kilbane, F. M., & Habig, P. S. (1975). Superconducting transition temperatures of reactively sputtered films of tantalum nitride and tungsten nitride. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 12(1), 107–109. <https://doi.org/10.1116/1.568734>
- Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (2.nd ed.). Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/3527600043>
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>

- Kresse, G., & Hafner, J. (1994). *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49(20), 14251–14269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
- Kresse, G., & Hafner, J. (1994). Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(40), 8245–8257. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/40/015>
- Krukau, A. V., Vydrov, O. A., Izmaylov, A. F., & Scuseria, G. E. (2006). Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 125(22). <https://doi.org/10.1063/1.2404663>
- Lahoz, R., Espinós, J. P., Yubero, F., González-Elipe, A. R., & De La Fuente, G. F. (2015). In situ XPS studies of laser-induced surface nitridation and oxidation of tantalum. *Journal of Materials Research*, 30(19), 2967–2976. <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.190>
- Mackintosh, A. R. (1963). The Fermi Surface of Metals. *Scientific American*, 209(1), 110–120. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0763-110>
- Mashimo, T., Tashiro, S., Toya, T., Nishida, M., Yamazaki, H., Yamaya, S., Oh-Ishi, K., & Syono, Y. (1993). Synthesis of the B1-type tantalum nitride by shock compression. *Journal of Materials Science*, 28(13), 3439–3443. <https://doi.org/10.1007/BF01159819>
- McQuarrie, D. A., & Simon, J. D. (1997). *Physical Chemistry: a Molecular Approach*. University Science Books.
- Meyer, H., Stolz, R., Chwala, A., & Schulz, M. (2005). SQUID technology for geophysical exploration. *physica status solidi (c)*, 2(5), 1504–1509. <https://doi.org/10.1002/pssc.200460832>
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Müller, M., Hoepfl, R., Liensberger, L., Geprägs, S., Huebl, H., Weiler, M., Gross, R., & Althammer, M. (2021). Growth optimization of TaN for superconducting spintronics. *Materials for Quantum Technology*, 1(4), 045001. <https://doi.org/10.1088/2633-4356/ac2e14>
- Nevala, M. R., Maasilta, I. J., Senapati, K., & Budhani, R. C. (2009). Fabrication characterization of epitaxial NbN/TaN/NbN Josephson junctions grown by pulsed laser ablation. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 19(3), 253–256. <https://doi.org/10.1109/TASC.2009.2019030>
- Nieto, A., Guzmán, M., Conde-Gallardo, A., & Contreras, O. (2022). Synthesis of Superconductive TaN Thin Films by Reactive DC Sputtering. *Journal of Electronic Materials*, 51(8), 4649–4658. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09721-5>
- Nourozi, B., Aminian, A., Fili, N., Zangeneh, Y., Boochani, A., & Darabi, P. (2019). The electronic and optical properties of MgO mono-layer: Based on GGA-mBJ. *Results in Physics*, 12, 2038–2043. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.054>

- Pauling, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond* (3rd ed.). Cornell University Press.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Qian, G.-X., Martin, R. M., & Chadi, D. J. (1988). First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized GaAs(100) surfaces. *Physical Review B*, 38(11), 7649–7663. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.7649>
- Quintanar-Zamora, V., Cedillo-Rosillo, M., Contreras-López, O., Corona-Garcia, C. A., Reyes-Serrato, A., Ponce-Pérez, R., Guerrero-Sanchez, J., & Díaz, J. A. (2024). Stable Oxygen Incorporation in Superconducting TaN: An Experimental and Theoretical Assessment. *ACS Omega*, 9(32), 35069–35079. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c05310>
- Quintanar-Zamora, V., Corbett, J. P., Ponce-Pérez, R., Reyes Serrato, A., Corona-Garcia, C. A., Contreras-López, O., Guerrero-Sanchez, J., & Díaz, J. A. (2025). Digging into the Atomistic Details of the TaN/MgO Interface: An Ab Initio Study Supported by Transmission Electron Microscopy. *ACS Materials Au*, 5(2), 421–429. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.4c00173>
- Reichelt, K., Nellen, W., & Mair, G. (1978). Preparation and compositional analysis of sputtered TaN films. *Journal of Applied Physics*, 49(10), 5284–5287. <https://doi.org/10.1063/1.324428>
- Rietveld, G., Hiddink, M. G. H., Bartolomé, E., Flokstra, J., Sesé, J., Camón, A., & Rillo, C. (2000). Accurate measurement of small currents using a CCC with DC SQUID readout. *Sensors and Actuators A: Physical*, 85(1–3), 54–59. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(00\)00339-3](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(00)00339-3)
- Schmidt, P., Clark, D., Leslie, K., Bick, M., Tilbrook, D., & Foley, C. (2004). GETMAG – a SQUID Magnetic Tensor Gradiometer for Mineral and Oil Exploration. *Exploration Geophysics*, 35(4), 297–305. <https://doi.org/10.1071/EG04297>
- Schönberg, N. (1954a). An X-Ray Investigation of the Tantalum-Oxygen System. *Acta Chemica Scandinavica*, 8, 240–245. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.08-0240>
- Schönberg, N. (1954b). An X-Ray Study of the Tantalum-Nitrogen System. *Acta Chemica Scandinavica*, 8, 199–203. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.08-0199>
- Schrödinger, E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28(6), 1049–1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
- Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470447710>
- Siegel, D. J., Hector, L. G., & Adams, J. B. (2002a). Adhesion, atomic structure, and bonding at the Al(111)/ α -Al₂O₃(0001) interface: A first principles study. *Physical Review B*, 65(8), 085415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.085415>
- Siegel, D. J., Hector, L. G., & Adams, J. B. (2002b). First-principles study of metal–carbide/nitride adhesion: Al/VC vs. Al/VN. *Acta Materialia*, 50(3), 619–631. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00361-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00361-5)
- Silvi, B., & Savin, A. (1994). Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. *Nature*, 371(6499), 683–686. <https://doi.org/10.1038/371683a0>

- Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's Method. *Physical Review*, 35(2), 210–211. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2>
- Stampfl, C., & Freeman, A. J. (2003). Metallic to insulating nature of TaN_x: Role of Ta and N vacancies. *Physical Review B*, 67(6), 064108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.064108>
- Stampfl, C., & Freeman, A. J. (2005). Stable and metastable structures of the multiphase tantalum nitride system. *Physical Review B*, 71(2), 024111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.024111>
- Stampfl, C., Mannstadt, W., Asahi, R., & Freeman, A. J. (2001). Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations. *Physical Review B*, 63(15), 155106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155106>
- Swatek, P. W., Hang, X., Fan, Y., Jiang, W., Yun, H., Lyu, D., Zhang, D., Peterson, T. J., Sahu, P., Benally, O. J., Cresswell, Z., Liu, J., Pahari, R., Kukla, D., Low, T., Mkhoyan, K. A., & Wang, J.-P. (2022). Room temperature spin-orbit torque efficiency in sputtered low-temperature superconductor δ -TaN. *Physical Review Materials*, 6(7), 074206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.074206>
- Terao, N. (1971). Structure of Tantalum Nitrides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(2), 248–259. <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.248>
- Tozini, D., Forti, M., Gargano, P., Alonso, P. R., & Rubiolo, G. H. (2015). Charge Difference Calculation in Fe/Fe₃O₄ Interfaces from DFT Results. *Procedia Materials Science*, 9, 612–618. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.037>
- Tsirelson, V. G., Avilov, A. S., Abramov, Yu. A., Belokoneva, E. L., Kitaneh, R., & Feil, D. (1998). X-ray and Electron Diffraction Study of MgO. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 54(1), 8–17. <https://doi.org/10.1107/S0108768197008963>
- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
- Wakasugi, K., Tokunaga, M., Sumita, T., Kubota, H., Nagata, M., & Honda, Y. (1997). Superconductivity of reactivity sputtered TaN film for ULSI process. *Physica B: Condensed Matter*, 239(1–2), 29–31. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(97\)00370-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(97)00370-0)
- Wang, A., Kingsbury, R., McDermott, M., Horton, M., Jain, A., Ong, S. P., Dwaraknath, S., & Persson, K. A. (2021). A framework for quantifying uncertainty in DFT energy corrections. *Scientific Reports*, 11(1), 15496. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94550-5>
- Wang, V., Xu, N., Liu, J.-C., Tang, G., & Geng, W.-T. (2021). VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Computer Physics Communications*, 267, 108033. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>
- Yu, L., Stampfl, C., Marshall, D., Eshrich, T., Narayanan, V., Rowell, J. M., Newman, N., & Freeman, A. J. (2002). Mechanism and control of the metal-to-insulator transition in rocksalt tantalum nitride. *Physical Review B*, 65(24), 245110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.245110>
- Zhang, Z., Wang, Z., Dai, X., Chen, Y., Lai, S., Qin, F., Zhou, X., Wu, C., Wang, H., Yang, J., Chen, B., Zhai, H., Zhou, Y., Chen, M., Du, J., Jiao, Z., & Fang, M. (2023). Bulk superconductivity in transition metal oxide

TaO. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 608, 1354252.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2023.1354252>

Zhao, E., Hong, B., Meng, J., & Wu, Z. (2009). First principles investigation on the ultra-incompressible and hard TaN. *Journal of Computational Chemistry*, 30(14), 2358–2363.
<https://doi.org/10.1002/JCC.21234>

Anexos

A continuación, en la **Figura 29**, se muestran los mapas de CDD y ELF en la interfase proyectados en el plano (010) para el modelo $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5}+\text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$. Se puede observar que en este plano (010), el átomo central de la capa atómica del sustrato más próxima a la interfase es O, en lugar del átomo de N del plano (100) que se muestra en las **Figuras 26 y 27**.

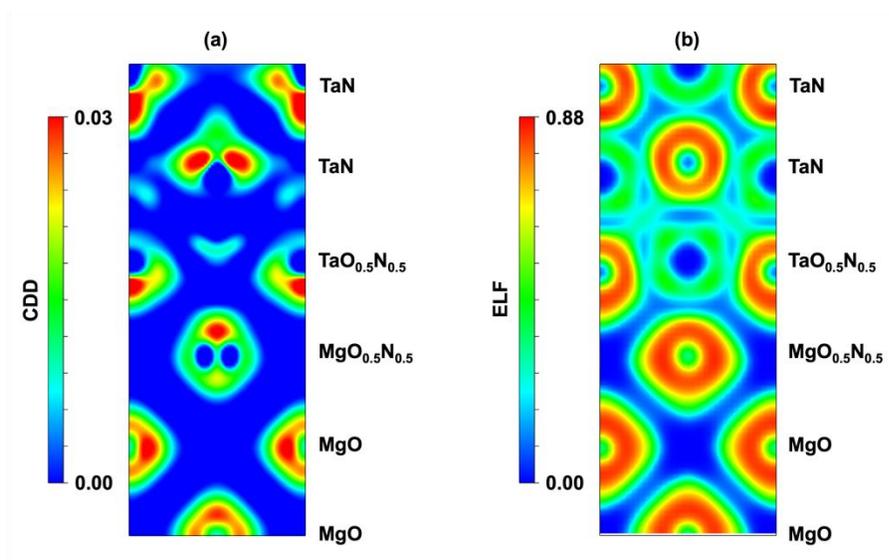


Figura 29. Mapas de (a) CDD y (b) ELF en la interfase proyectados en el plano (010) del modelo $\text{TaO}_{0.5}\text{N}_{0.5}+\text{MgO}_{0.5}\text{N}_{0.5}$.

A continuación, se muestran los certificados de los congresos a los que asistí como expositor en la modalidad de plática oral.



Figura 30. Certificado del VI Coloquio de Simulaciones Computacionales en Ciencias (2023).



Certificate of Attendance

APS March Meeting 2024
3/3/2024 - 3/8/2024

This is to certify that

Victor Quintanar-Zamora

attended the American Physical Society's
APS March Meeting 2024.


Ligette Rogers
APS Meetings Department

Figura 31. Certificado del APS March Meeting (2024).



Figura 32. Certificado del VII Colloquium on Computational Simulation in Sciences (2024).



Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.

The Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, A.C., awards the present certificate to:

Victor Quintanar-Zamora, Michelle Cedillo-Rosillo, Oscar Contreras-López, Jonathan Guerrero-Sánchez, Rodorigo Ponce-Pérez, Armando Reyes-Serrato, Jesús Antonio Díaz,

For the participation in the XVII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, with the **Oral contribution:**

"115- THERMODYNAMIC STABILITY OF THE TaN/MgO INTERFACE"

This certificate is issued on september 27, 2024.

Cristo Manuel Yee Rendón
President SMCTSM

Ensenada-México
September 23rd-27th, 2024

Figura 33. Certificado del XVII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum (2024).



Certificate of Attendance

APS Global Physics Summit 2025
3/16/2025 - 3/21/2025

This is to certify that

Victor Quintanar-Zamora

attended the American Physical Society's
APS Global Physics Summit 2025.

A handwritten signature in blue ink that reads "Ligette Rogers". The signature is written in a cursive style with a loop at the end of the "s".

Ligette Rogers
APS Meetings Department

Figura 34. Certificado del APS Global Physics Summit (2025).

A continuación, se muestra el certificado del congreso al que asistí como expositor en la modalidad de póster.



Figura 35. Certificado del Symposium of Nanoscience and Nanomaterials (2024).