



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA

*Tesis presentada como parte de los requisitos de la
Universidad Nacional del Litoral, para optar al título de*

DOCTOR EN QUÍMICA

En el campo de:

Modelado computacional de materiales

**Modelado computacional de películas
delgadas de óxidos ferroeléctricos:
efectos de un gradiente de deformación y
su interacción con nanocintas de grafeno**

Autor

GUSTAVO DANIEL BELLETTI

Grupo de Modelado Computacional de Nanomateriales
Instituto de Física del Litoral - CONICET

Director: Dra. Silvia Tinte
Codirector: Dr. Sergio Dalosto

Santa Fe, Argentina
Marzo 2016

Resumen

En la presente tesis se estudia en forma teórica primero las propiedades microscópicas del material ferroeléctrico PbTiO_3 en películas ultradelgadas libres que desarrollan estructuras de dominios, y luego el efecto producido por un gradiente de deformación de la red sobre su morfología de dominios. En la segunda parte se analiza la interacción de nanocintas de grafeno con la superficie de películas de PbTiO_3 con configuración de monodominios y luego de polidominios.

Empleando un modelo atomístico de capa-carozo para PbTiO_3 en simulaciones de Dinámica Molecular clásica a temperatura finita, exploramos la morfología de dominios ferroeléctricos y sus propiedades locales a nivel atómico en películas ultradelgadas de unos cuantos nanómetros de espesor. En condiciones de circuito abierto, encontramos que se generan estructuras de dominios ferroeléctricos que dependen del espesor de la película. Para espesores menores a 80 \AA , las polarizaciones eléctricas locales se ordenan en flujos cerrados formando vórtices con paredes de dominios a 90° . Para espesores mayores, observamos que el centro de los vórtices se estira en la dirección normal a la superficie originando paredes de dominios a 180° conformando dominios tipo Landau-Lifshitz.

Empleando el mismo modelo analizamos luego la respuesta flexoeléctrica de la película de PbTiO_3 , es decir la respuesta de la polarización a un gradiente de deformación local. Al aumentar gradualmente el valor del gradiente, describimos la evolución de la polarización local perpendicular a la superficie hasta observar su inversión. Encontramos que basándonos en el conocimiento de la distribución de la deformación local de la celda antes de imponer el gradiente, podemos determinar en que tipo de dominio hay que aplicar el gradiente para lograr invertir la polarización. De esta manera verificamos que la flexoelectricidad es justamente un medio adecuado para sintonizar las configuraciones de dominios en sistemas ferroeléctricos.

En la segunda parte, mediante cálculos de primeros principios estudiamos cómo cambian las propiedades electrónicas y magnéticas de una nanocinta de grafeno cuando está soportada sobre una película delgada del óxido ferroeléctrico PbTiO_3 . Primero se modela el sistema híbrido considerando una nanocinta de grafeno adsorbida sobre una película de PbTiO_3 polarizada perpendicular a la superficie en configuración de monodominio soportada sobre un electrodo metálico de platino que se incluye explícita-

mente en los cálculos. Encontramos una redistribución de carga en la interfase nanocinta-PbTiO₃ debido principalmente a la interacción de los átomos de carbono de los bordes de la nanocinta con los átomos de la superficie del PbTiO₃. Además, la nanocinta de grafeno presenta un dopado electrónico según el sentido de la polarización del material ferroeléctrico, que además induce un cerramiento de su *gap* electrónico pero sin romper la degeneración para los espines α y β , el estado fundamental antiferromagnético de la nanocinta es preservado. Este resultado se analiza y entiende en términos del debilitamiento de los momentos magnéticos locales de los átomos de carbono de los bordes de la nanocinta.

Por último, se analiza el efecto sobre una nanocinta de grafeno adsorbida sobre distintas regiones de la superficie de una película ultrafina de PbTiO₃ con dominios polarizados perpendicular a la superficie y en direcciones opuestas, separados por paredes de dominios con forma de vórtices. Encontramos que las bandas de energía de la nanocinta de grafeno pueden variar desde próximas a un dopado electrónico tipo n hasta uno tipo p dependiendo de si la polarización del dominio subyacente apunta hacia afuera o hacia dentro de la superficie respectivamente, y pasan por estados intermedios cuando la nanocinta está por encima de la región de vórtices. Más interesante aún, nuestros resultados indican que la degeneración de los estados electrónicos α y β observada cuando la nanocinta es adsorbida en el centro de un monodominio ferroeléctrico, se rompe cuando los bordes de la nanocinta dejan de ser equivalentes debido a la asimetría del sustrato ferroeléctrico subyacente. Resumiendo, nuestros resultados sugieren que si una nanocinta de grafeno se desplazara espacialmente sobre dominios ferroeléctricos sería posible sintonizar tanto su dopado electrónico como así también la degeneración de sus estados electrónicos α y β .

Abstract

In this thesis, we theoretically study first the microscopic properties of the ferroelectric material PbTiO_3 in free and ultrathin films which develop domain structures, and then the effect produced by a lattice strain gradient on the morphology of domains. The second part analyzes the interaction between graphene nanoribbons and the surface of PbTiO_3 films with configuration of monodomains first and later with polydomains.

Using an atomistic core-shell model for PbTiO_3 through classical Molecular Dynamics simulations at finite temperature, we explore the ferroelectric domain morphology and the local properties at atomic level in ultrathin films of a few nanometer thickness. In open circuit conditions, we find that the generated structures of ferroelectric domains depend on the film thickness. For thicknesses smaller than 80 \AA , the local electrical polarizations are arranged in closed flows forming vortices with domain walls at 90° . For greater thicknesses, we observe that the vortex centers are stretched in the direction normal to the surface developing domain walls at 180° and giving rise to structures of the Landau-Lifshitz type.

Using the same model, we then analyze the flexoelectric response of a PbTiO_3 film, i.e., the polarization response to a local and compressive strain gradient. By gradually increasing the gradient value, we describe the evolution of the local polarization perpendicular to the surface until the switching is reached. Based on the knowledge of the local lattice strain distribution before imposing the gradient, we can determine in which type of domain the gradient should be applied in order to reverse the polarization. In this way, we verify that flexoelectricity is precisely an appropriate mean to tune the domain configurations on ferroelectric systems.

In the second part, using first-principles calculations we study how the electrical and magnetic properties of graphene nanoribbons change when they are supported on PbTiO_3 ferroelectric films. First, we model the hybrid system by considering a graphene nanoribbon adsorbed on a PbTiO_3 film polarized perpendicular to the surface in a monodomain configuration supported in turn on a platinum metal electrode which is explicitly included in the calculations. It is found that a charge redistribution takes place at the nanoribbon- PbTiO_3 interface which is produced mainly by the interaction of the carbon atoms at the nanoribbon edges with the PbTiO_3 surface atoms. Besides, we find that the graphene nanoribbon presents electronic doping depending on the polarization direction of the ferroelectric material, which also induces the close of the electronic *gap* but without breaking the α - β spin degeneration. The antiferromagnetic ground state of the nanoribbon is preserved. These results were analyzed and understood in terms of the weakening of the local magnetic moments of the edges carbon atoms.

Finally, we analyze the effect on a graphene nanoribbon adsorbed on different regions at the surface of a PbTiO_3 ultrathin film with polarized domains perpendicular to the surface in opposite directions and separated by domain walls with vortex shapes. We find that the energy bands of the graphene nanoribbon vary from the proximity to a n -type doping to a p -type one depending on whether the underlying domain polarization points outward or inward the surface respectively, and they pass through intermediate states when the nanoribbon is above the vortex region. More interestingly, our results indicate that the degeneration of the electronic states α and β observed when the nanoribbon is adsorbed at the center of a ferroelectric monodomain, it breaks when the nanoribbon edges are not longer equivalent due to the asymmetry of the underlying ferroelectric substrate. Summarizing, our results suggest that if a graphene nanoribbon were spatially displaced above ferroelectric domains it would be possible to tune not only the nanoribbon electronic doping but also the degeneration of its electronic states α and β .

Agradecimientos

A mi Directora y Codirector, Silvia Tinte y Sergio Dalosto, por la orientación, ayuda, enseñanzas y paciencia que han tenido en el transcurso de estos años.

A mis padres y a mi hermano que son mi apoyo y compañía en todo momento y en todos mis proyectos.

A Soledad, por su amor, paciencia e incontable ayuda en esta etapa.

A mis compañeras y amigas, Juana Pedro y Diana Magni, por sus consejos, colaboración y confianza, por las tantas buenas horas transcurridas y por ser las que propiciaron mi inicio en este camino de la investigación.

A mis antiguos compañeros de oficina de INTEC y a los compañeros del IFIS, por los momentos compartidos en estos cinco años.

A Javier Junquera, por su desinteresada ayuda al aclarar nuestras dudas cuando lo necesitábamos.

A mis amigas y amigos de siempre, que supieron comprender algunas ausencias debido al estudio y trabajo pero que siempre están conmigo en los momentos buenos y malos.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), a la Facultad de Ingeniería Química (FIQ), al Instituto de Física del Litoral (IFIS) y a la Universidad Nacional del Litoral.

A las fuentes de financiamiento: CONICET que financió mi Beca de posgrado, PICT-PRH-195, PICT-PRH-99 y CAI+D-2011.

Y a todos aquellos que directa o indirectamente hicieron posible que llegara hasta aquí, muchísimas gracias...

Índice general

| | |
|---|------------|
| Resumen | II |
| Abstract | IV |
| Agradecimientos | VI |
| Abreviaturas | X |
| Símbolos | XII |
| | |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Propiedades generales de materiales ferroeléctricos | 2 |
| 1.1.1. Las Perovskitas | 4 |
| 1.1.1.1. PbTiO_3 y sus propiedades en volumen | 7 |
| 1.1.1.2. Películas ferroeléctricas ultradelgadas de PbTiO_3 | 10 |
| 1.1.1.3. Dominios ferroeléctricos | 12 |
| 1.1.2. Propiedades electromecánicas | 14 |
| 1.2. Propiedades generales de grafeno y de nanocintas de grafeno | 18 |
| 1.2.1. Grafeno: Estructura, propiedades eléctricas, magnéticas y mecánicas | 19 |
| 1.2.2. Nanocintas de grafeno: Estructura, propiedades eléctricas y magnéticas | 21 |
| 1.3. Sistemas híbridos ferroeléctricos-nanoestructuras de grafeno | 24 |
| 1.4. Objetivos de la tesis | 26 |
| 1.4.1. Objetivos generales | 26 |
| 1.4.2. Objetivos específicos | 26 |
| | |
| 2. Métodos computacionales | 35 |
| 2.1. Métodos de primeros principios | 36 |
| 2.1.1. Descripción general | 36 |
| 2.1.2. Aproximación de Bohr-Oppenheimer | 37 |
| 2.1.3. Teoría del funcional de la densidad | 38 |
| 2.1.3.1. Metodología de Kohn y Sham | 39 |
| 2.1.3.2. Potencial de intercambio y correlación | 41 |
| 2.1.3.3. PBEsol | 42 |
| 2.1.4. Corrección a la interacción de van der Waals: Método DFT-D3 | 42 |
| 2.1.5. Pseudopotenciales | 43 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2. Métodos clásicos: Dinámica Molecular | 44 |
| 2.2.1. Descripción general | 44 |
| 2.2.2. Modelo de capa-carozo | 46 |
| 2.2.2.1. Modelo de capas para PbTiO_3 | 48 |
| 2.2.3. Algoritmos de integración | 48 |
| 2.2.4. Detalles del ensamble | 49 |
| 3. Efecto de forma y tamaño sobre las propiedades locales a nivel atomístico de películas libres ultradelgadas de PbTiO_3 | 53 |
| 3.1. Metodología y detalles del cálculo | 54 |
| 3.1.1. Validación del modelo atomístico de PbTiO_3 para el estudio de dominios ferroeléctricos | 55 |
| 3.2. Resultados de PbTiO_3 en películas libres | 58 |
| 3.2.1. Determinación del tamaño óptimo de la supercelda | 58 |
| 3.2.2. Morfología de dominios | 60 |
| 3.2.2.1. Distribución de polarización local | 60 |
| 3.2.2.2. Distribución de tetragonalidad local | 64 |
| 3.2.2.3. Desplazamiento relativo de capas | 65 |
| 3.2.3. Propiedades locales de películas de PbTiO_3 | 67 |
| 3.3. Conclusiones | 70 |
| 4. Efectos de un gradiente de deformación en películas ultradelgadas de PbTiO_3 | 75 |
| 4.1. Metodología y detalles del cálculo | 76 |
| 4.1.1. Validación del modelo atomístico frente a un gradiente de deformación | 77 |
| 4.1.1.1. Cálculo del coeficiente flexoeléctrico longitudinal | 77 |
| 4.2. Resultados de la respuesta de las películas de PbTiO_3 a un gradiente de deformación local | 80 |
| 4.2.1. Películas ultradelgadas de $10c$ de espesor | 81 |
| 4.2.2. Análisis empleando momento hipertoroidal | 84 |
| 4.2.3. Películas de $23c$ de espesor | 86 |
| 4.3. Conclusiones | 88 |
| 5. Interacción de nanocintas de grafeno con un monodominio ferroeléctrico de PbTiO_3 | 91 |
| 5.1. Detalles computacionales y descripción del sistema | 92 |
| 5.1.1. Película del ferroeléctrico PbTiO_3 con una superficie (001) terminada en TiO_2 | 95 |
| 5.1.2. Nanocintas de grafeno | 98 |
| 5.2. Resultados para el sistema híbrido | 102 |
| 5.2.1. Ubicación de la nanocinta sobre la superficie de PbTiO_3 | 102 |
| 5.2.2. Transferencia y redistribución de carga del sistema Pt/PtO/NCG | 105 |
| 5.2.3. Dopaje de la NCG y efectos sobre la estructura de bandas | 109 |
| 5.2.4. Propiedades magnéticas de la nanocinta de grafeno interactuando con PbTiO_3 | 112 |
| 5.3. Conclusiones | 114 |

| | |
|--|------------|
| 6. Interacción de nanocintas de grafeno con una película de PbTiO_3 con dominios ferroeléctricos | 119 |
| 6.1. Metodología y detalles del cálculo | 119 |
| 6.2. Resultados para el sistema híbrido | 122 |
| 6.2.1. Posición de las nanocintas de grafeno sobre una película ultradelgada de $3.5c$ | 122 |
| 6.2.2. Redistribución de carga del sistema NCG/PTO/NCG | 123 |
| 6.2.3. Dopaje de la NCG y efecto en la estructura de bandas | 125 |
| 6.2.4. Conclusiones | 129 |
| 7. Conclusiones generales | 133 |
| A. Condiciones periódicas de contorno | 137 |
| B. Cálculo de la densidad de estados local | 141 |
| B.1. Metodología de cálculo de la densidad de estados local | 141 |
| C. Película ultradelgada ferroeléctrica de PbTiO_3 con una superficie limpia de TiO_2 | 143 |
| C.1. Diferentes modos para obtener la relajación estructural | 143 |
| C.2. Estructura electrónica y determinación del valor de polarización | 145 |
| C.3. Determinación de valores de polarización a emplear en el cálculo: Análisis de alineamiento de bandas | 146 |

Abreviaturas

| | |
|----------------------|--|
| <i>AFD</i> | Distorsión antiferrodistortiva |
| AFM | Antiferromagnético |
| BC | Banda de conducción |
| BTO | BaTiO ₃ , Titanato de bario |
| BV | Banda de valencia |
| D | Campo de desplazamiento eléctrico |
| DFT | Teoría del funcional de la densidad |
| DM | Dinámica Molecular |
| DW | Pared de dominio |
| E | Campo Eléctrico |
| E_d | Campo de depolarización |
| E_c | Campo Coercitivo |
| <i>E_F</i> | Energía de Fermi |
| FE | Ferroeléctrico |
| FET | Transistor de efecto de campo |
| FM | Ferromagnético |
| IR | Infrarrojo |
| <i>LDOS</i> | Densidad de estados local |
| MML | Momento Magnético Local |
| NCG | Nanocinta de grafeno |
| NM | No Magnético |
| P | Polarización |
| <i>P₀</i> | Polarización eléctrica espontánea a campo cero |
| PBEsol | Funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof |
| PE | Paraeléctrico |

| | |
|----------------------------|--|
| PS | Pseudopotencial |
| PTO | PbTiO ₃ , Titanato de plomo |
| PZT | PbZr _x Ti _{1-x} O ₃ , Titanato zirconato de plomo |
| STO | SrTiO ₃ , Titanato de estroncio |
| T _c | Temperatura de Curie |
| σ | Tensión |
| η | Deformación |
| d | Tensor piezoeléctrico |
| f | Tensor flexoeléctrico |
| $\Delta\rho^{\alpha\beta}$ | Densidad de espín $\alpha - \beta$ |

Símbolos

| SÍMBOLO | NOMBRE | UNIDAD |
|----------------------|---|------------------|
| d | Coefficiente piezoeléctrico | $C\ m^{-2}$ |
| E | Energía | eV |
| f_{3333}, f_{zzzz} | Coefficiente flexoeléctrico longitudinal | $nC\ m^{-1}$ |
| h | Momento hipertoroidal | e |
| T | Temperatura | K |
| ν | <i>Rumpling</i> | Å |
| | Polarización | $\mu C\ cm^{-2}$ |
| \mathbf{p} | Polarización eléctrica local por celda unidad | |
| p_i | Componente cartesiana i del vector polarización eléctrica local | |
| \mathbf{P} | Polarización promedio dentro de un dominio | |
| P^+ | Polarización promedio de un dominio que apunta hacia arriba | |
| P^- | Polarización promedio de un dominio que apunta hacia abajo | |

Dedicada a Soledad y toda mi familia. . .

Capítulo 1

Introducción

Los materiales ferroeléctricos (FE) se caracterizan por poseer polarización eléctrica (P) permanente y reversible, que se define como el momento dipolar por unidad de volumen en un punto dado, y puede invertirse con la aplicación de un voltaje externo [1]. Éstos poseen una amplia gama de propiedades que los hacen adecuados para diversas aplicaciones tecnológicas [2]. En particular, los materiales FE que presentan una estructura cristalina tipo perovskita, han atraído gran atención en los últimos años [3]. Desde su descubrimiento hace más de 60 años, su empleo se extiende desde dispositivos electrónicos a la fabricación de celdas solares más económicas y eficientes [4, 5], piezoeléctricos [6, 7], celdas de combustible [8, 9], entre muchos otros. En la miniaturización de dispositivos electrónicos, y con el actual desarrollo de la nanotecnología, en estos materiales se ha impulsado la investigación de estructuras de dimensiones nanométricas. Las *películas ultradelgadas* (2D) son las de mayor interés en la actualidad [10, 11].

La investigación a escalas nanométricas también ha despertado nuevamente el interés en el estudio de la flexoelectricidad, que es el acoplamiento entre la P y un gradiente de tensión, cuyo efecto hasta el momento era considerado despreciable. Sin embargo, en estas escalas su efecto es evidente. Esta propiedad puede ser importante y afectar la funcionalidad de dispositivos nanoestructurados, lo que ha originado una reciente explosión de interés experimental y teórico en el tema [12]. Un resultado experimental reciente mostró que es posible invertir la P de una película FE aplicando en vez de un voltaje, una fuerza mecánica pura (escritura mecánica) producida por la punta de un microscopio de fuerza atómica el cual genera un gradiente de deformación en la película [13].

Por otro lado, los nuevos materiales a base de carbono, y en particular el grafeno, han despertado un gran interés en la comunidad científica y tecnológica por sus características

físicas y químicas únicas, como su extremadamente alta conductividad eléctrica y térmica, su resistencia mecánica superior a la mayoría de los materiales conocidos, reactividad química, o simplemente como base en nanomateriales funcionalizados para obtener propiedades específicas. El grafeno es una monocapa de grafito, una lámina de carbono de un átomo de grosor, aislado por primera vez en 2004 [14]. Cuando éste se corta con diferentes formas puede conformar nanoestructuras con propiedades particulares como nanocintas y nanotubos de grafeno que son también alótropos de carbono.

En la búsqueda de métodos para diseñar nanodispositivos empleando grafeno y nanoestructuras de grafeno ha surgido una nueva posibilidad tanto experimental como teórica. Al combinar éstos con materiales funcionales como los ferroeléctricos, más allá del tradicional aislante SiO_2 comúnmente empleado, se puede obtener estructuras híbridas que presenten características sumamente atractivas.

En la presente tesis exploramos mediante cálculos teóricos el sistema híbrido nanocinta de grafeno/FE. Por ello comenzamos describiendo algunas características generales de los mismos, así como también resumiendo el estado actual del conocimiento de estos temas.

1.1. Propiedades generales de materiales ferroeléctricos

Los FE son materiales aislantes que se diferencian de los dieléctricos comunes porque poseen constantes dieléctricas (permitividades) extremadamente altas. Se caracterizan por tener dos o más estados estables o metaestables de diferente polarización eléctrica en ausencia de un campo eléctrico externo (\mathbf{E}). Estos son reversibles entre uno u otro estado con la aplicación de un \mathbf{E} [1]. Una vez que el campo eléctrico es removido, dicha P permanece estable.

La reversibilidad de la P frente a la acción de un campo aplicado genera un *ciclo de histéresis* P - \mathbf{E} caracterizado por la *polarización de saturación* P_{sat} a valores grandes de campo, y la *polarización espontánea remanente* P_0 , que es el valor que adquiere a campo eléctrico cero. Un ciclo de histéresis ideal se presenta esquemáticamente en la figura 1.1, donde se observan dos valores posibles de P_0 a campo cero, y el campo coercitivo \mathbf{E}_c que es el valor de campo mínimo necesario para producir la inversión de la P . En la realidad, la forma de dicho ciclo depende de la muestra y las condiciones de contorno. A estos materiales se los denomina *ferroeléctricos* en analogía a los materiales ferromagnéticos que presentan un ciclo de histéresis similar al medir magnetización en función del campo magnético aplicado, y no porque contengan hierro en su estructura.

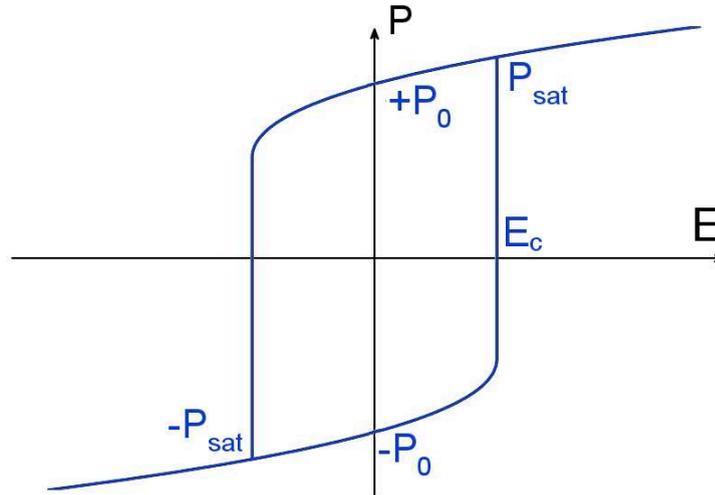


FIGURA 1.1: Ciclo de histéresis para una perovskita ideal que puede corresponder por ejemplo al proceso de inversión de polarización de una celda unidad de un material ferroeléctrico. P_{sat} , P_0 y E_c corresponden a la polarización de saturación, la polarización espontánea a campo cero y al campo coercitivo, respectivamente.

Los FE poseen una variedad de propiedades importantes que los hacen multifuncionales [2, 15] y atractivos para aplicaciones tecnológicas. Estas son generadas debido a la coexistencia de interacciones de intensidad comparable entre carga, espín, orbital y estructura de red, acopladas unas con otras, que conducen a una variedad de estados de similar energía que compiten entre sí [16]. Estos estados competitivos pueden ser modificados frente a pequeñas perturbaciones externas, como ser la aplicación de campos eléctricos o campos magnéticos externos, dopado químico, deformaciones del material, etc. La figura 1.2 muestra esquemáticamente algunas de estas interacciones y potenciales efectos externos capaces de modificarlas.

La propiedad más explotada surge de la capacidad de cambiar la dirección de la P entre dos estados estables, las cuales representan la base del código binario para la construcción de memorias ferroeléctricas no volátiles de acceso aleatorio (NVFRAMs) de uso en computadoras y tarjetas inteligentes [2]. Existen otros dispositivos que aprovechan las propiedades dieléctricas de los FE, como en ultracapacitores para microelectrónica y aplicaciones de almacenamiento de energía.

Otras propiedades que destacan a estos materiales son la piroelectricidad (dependencia de la P con la temperatura) y piezoelectricidad (dependencia de la P con deformaciones mecánicas). El efecto piezoelectrico consiste en que el material al recibir una deformación generada por un esfuerzo genera una señal eléctrica, y se aplica en sensores y dispositivos transductores electromecánicos. En detectores infrarrojos (IR) de alta sensibilidad a temperatura ambiente, en cambio, se emplea como base el efecto piroelectrico.

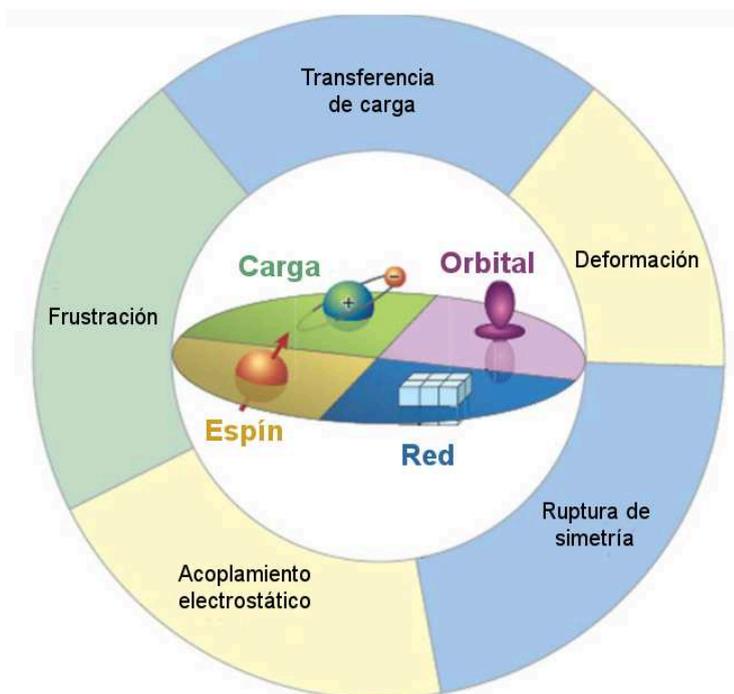


FIGURA 1.2: Los efectos generados por algunos de los fenómenos listados en el círculo exterior producen fuertes acoplamientos y competencia entre los órdenes electrónicos, de espín, de red y orbital representados en el círculo central. Estos acoplamientos dan lugar a diversas funcionalidades, como ferroelectricidad, superconductividad, entre otras.

Los materiales FE también exhiben actividad electro-óptica, es decir su índice de refracción puede cambiar con la aplicación de una diferencia de potencial. Esta característica se emplea por ejemplo en filtros de color, *displays* de computadoras, sistemas de almacenamientos de imágenes y llaves ópticas de sistemas ópticos integrados [2, 17], así como también en la construcción de láseres [1].

En general, los materiales FE sufren una transición de fase a la temperatura de Curie (T_c) desde una fase paraeléctrica (PE) de alta temperatura a una fase ferroeléctrica de baja temperatura. En la fase PE, los dipolos están orientados al azar en las distintas celdas del cristal dando una P macroscópica nula o poseen un valor cero, mientras que en la fase FE los momentos dipolares se ordenan con una orientación definida produciendo la P espontánea finita. A continuación se presenta con mayor detalle dichas transiciones para el caso de óxidos de perovskitas, así también como la descripción estructural de las mismas.

1.1.1. Las Perovskitas

Los FE pueden tener celdas unidad de diferente grado de complejidad, siendo la más simple y común las que tienen una estructura tipo perovskita. La familia de los óxidos

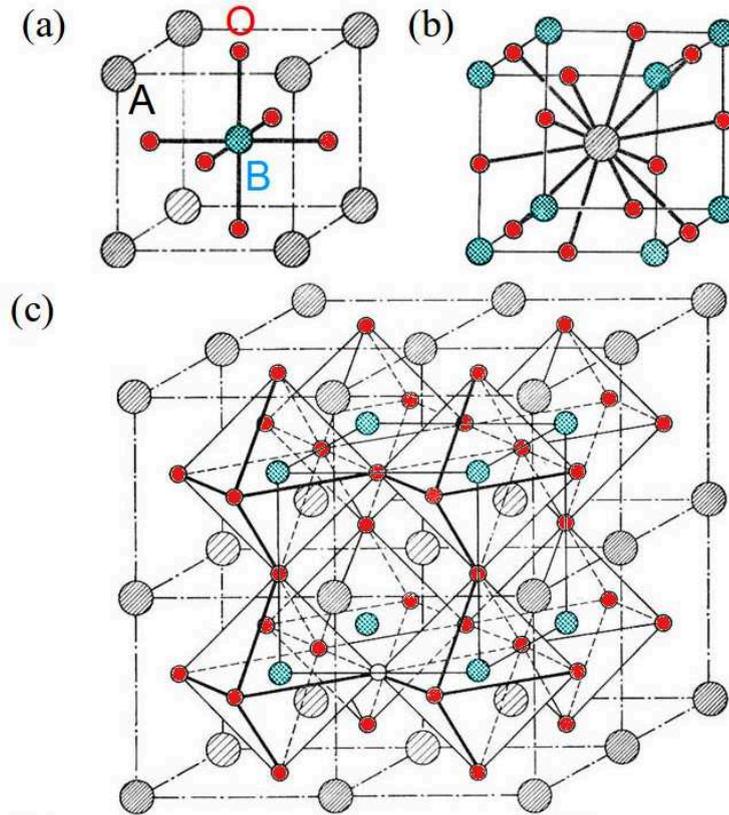


FIGURA 1.3: Representaciones de la celda unidad de la estructura perovskita cubica ideal ABO_3 : (a) El átomo B se encuentra en el centro de un octaedro compuesto de átomos de oxígeno o (b) el átomo A ocupa el sitio central , con 12 oxígenos primeros vecinos. (c) Vista de un conjunto de celdas ideales de ABO_3 en el sólido. Adaptado de [18]

de perovskitas está representada por la fórmula general ABO_3 , donde el átomo A es un metal del grupo 1 o 2 y B es un catión metálico de transición del grupo 5 o 6. Su estructura cristalina o prototipo es cúbica donde el átomo del tipo A está situado en los vértices del cubo, el átomo B está en su centro y los oxígenos (O) centrados en las caras formando un octaedro [figura 1.3(a)]. Alternativamente, podemos representar la celda unidad considerando al átomo B ubicado en el vértice del cubo, el átomo A en el centro y los O en la mitad de cada arista [figura 1.3(b)]. De esta forma, cada átomo A está rodeado de 12 O equidistantes. Cada O entonces tiene el entorno de menor simetría de coordinación, al estar adyacente a dos iones de B y cuatro de A, por lo que la naturaleza de estos iones es de suma importancia para la estructura de estos materiales. Otra forma de visualizar la configuración es como un conjunto de octaedros BO_6 ordenados en una cúbica simple y unidos entre sí por oxígenos compartidos, y donde los átomos A ocupan los intersticios entre los octaedros [figura 1.3(c)].

Su estructura ideal presenta una amplia gama de inestabilidades estructurales. Las inestabilidades ferroeléctricas involucran desplazamientos de los iones de sus posiciones

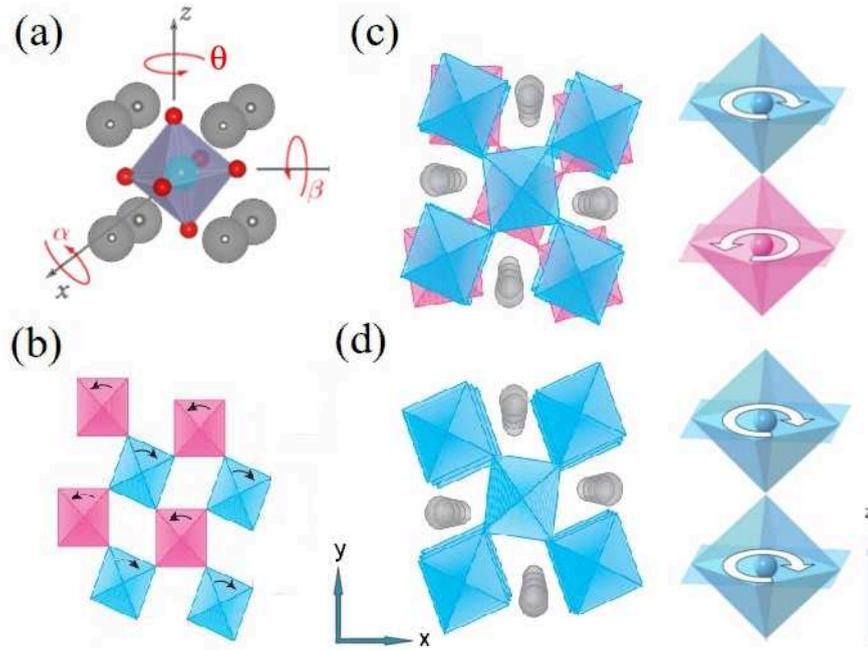


FIGURA 1.4: (a) Rotación de octaedros en la estructura de perovskita tetragonal, descompuesto según los ejes cartesianos cuyo centro es el átomo B. (b) Representación poligonal de los octaedros de oxígeno (ubicados en los vértices del rombo y compartiendo vértices) visto desde arriba, donde se observa acoplamiento antiferrodistortivo de las celdas con rotación en el eje fuera de plano z . (c, d) Vista superior y lateral de las rotaciones de octaedros en contrafase y fase alrededor del eje z , con los cationes del sitio A representados por esferas y los cationes B localizados en el centro del octaedro. [18]

ideales originando los dipolos eléctricos. Otras implican rotaciones y distorsiones del octaedro de O. Cada óxido de perovskita presenta un balance diferente entre estas inestabilidades, por ejemplo como ocurre con el KTaO_3 y KNbO_3 . Mientras que el KTaO_3 es paraeléctrico a toda temperatura, el KNbO_3 presenta una secuencia de tres transiciones ferroeléctricas. El BaTiO_3 muestra la misma secuencia de transiciones ferroeléctricas que el KNbO_3 , y el PbTiO_3 solo una, como se describirá más adelante.

En cuanto a las rotaciones de octaedros, conocidas como las distorsiones antiferrodistortivas (*AFD*), compiten con la FE principalmente en regiones cercanas a una interfase, superficie o defecto. Estas involucran la rotación de los octaedros de oxígenos alrededor del ion B, pudiendo ser descompuesta en los ejes ortogonales que interceptan en el centro de B [figura 1.4(a)]. En el caso de que la rotación sea alrededor del eje z , estas serán denominadas AFD_z . La figura 1.4(b) muestra esta rotación en el plano perpendicular a z , donde se observa una serie de octaedros de O que rotan en sentido contrario a su vecino más cercano. Si comparamos ahora las rotaciones de una sucesión de estos planos paralelos en z , estos octaedros pueden girar alrededor de dicho eje en contrafase o fase, representados en 1.4(c) y 1.4(d) respectivamente.

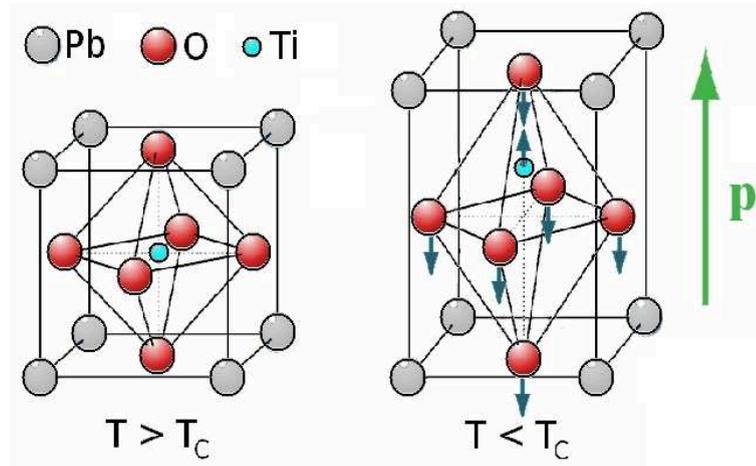


FIGURA 1.5: Celdas del PbTiO_3 en sus diferentes fases según la temperatura: Fase tetragonal ferroeléctrica a baja temperatura y fase cúbica paraeléctrica a temperaturas mayores a 750 K. las flechas representan esquemáticamente el patrón de desplazamiento iónico relacionado con el modo inestable en la celda.

A continuación describiremos con más detalle el titanato de plomo (PbTiO_3), que es el material FE estudiado en esta tesis.

1.1.1.1. PbTiO_3 y sus propiedades en volumen

El PTO es una perovskita prototipo al igual que el BaTiO_3 . Junto al PbZrO_3 forman la solución sólida $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) conocida como PZT, uno de los piezoeléctricos más utilizados y estudiados.

El PTO es un material aislante cuya celda unidad está conformada por iones Pb, Ti y O ordenados en estructura tipo perovskita. Según su temperatura, posee dos estructuras cristalinas ordenadas. Por encima de la $T_c = 750\text{K}$ presenta estructura cúbica donde es paraeléctrico con P nula, y por debajo de T_c se distorsiona generando una estructura tetragonal con P espontánea. Esta P se desarrolla a lo largo de una de las seis direcciones cúbicas [100] y es la responsable de que se produzca la elongación de un 6.5% en la celda en la dirección del eje polar.

Las transiciones de fase de PTO fueron estudiadas extensamente tanto teórica como experimentalmente, debido a su valor alto de P a baja temperatura. En la Fig. 1.5 se visualizan las celdas unidad de la fase cúbica y de la tetragonal FE, y los desplazamientos de los iones en esta última. De aquí en adelante, la polarización por celda unidad será simbolizada como \mathbf{p} .

En el PTO, los estados electrónicos 6s del Pb y 2p del O están fuertemente hibridizados y junto a la polarización estabilizan el estado fundamental tetragonal presente a

temperatura ambiente. Sin embargo, los estados $3d$ de Ti y el $2p$ del O están hibridizados y esa interacción es la responsable de la inestabilidad ferroeléctrica [19]. Dicha inestabilidad resulta de un delicado balance entre fuerzas coulombianas de largo rango que favorecen la distorsión FE, y las repulsiones de corto rango que estabilizan el estado cúbico de alta simetría. La interacción entre los estados $3d$ de Ti con los $2p$ del O reducen las repulsiones de corto rango favoreciendo los desplazamientos fuera de centro. En perovskitas como el BaTiO_3 , el Ba^{2+} posee mayor carácter iónico lo que genera diferente comportamiento estructural que en el PTO donde dicho efecto disminuye lo suficiente para estabilizar otras dos fases (rombohédrica y ortorrómbica) a bajas temperaturas antes de alcanzar una fase tetragonal de menor distorsión (sólo 1%).

La inestabilidad FE puede ser asociada a la existencia de *modos blandos* en la estructura de bandas de fonones (cuanto de energía generado por la vibración de la red cristalina) del cristal ideal cúbico [20]. Un modo normal vibracional se dice que se ablanda cuando su frecuencia de vibración disminuye tendiendo a anularse a medida que la temperatura tiende a la T_c . En el caso particular del PTO, éste exhibe un modo blando en Γ cuyo automodo (representado con flechas en la figura 1.5) implica desplazamientos de las posiciones iónicas con respecto a sus posiciones de alta simetría, donde los iones positivos se desplazan en contrafase con respecto a los negativos. Dicho desplazamiento relativo de cargas dentro de la celda unidad generan la \mathbf{p} .

Los cálculos de fonones para determinar los modos blandos han sido ampliamente reportados en la literatura para varios tipos de perovskitas. La tabla 1.1 presenta por ejemplo las frecuencias de los modos blandos para el caso del BaTiO_3 y PbTiO_3 en los puntos Γ , M y R de la zona de Brillouin. Como podemos apreciar, los modos blandos presentan una frecuencia imaginaria (ω), cuyo valor absoluto mide la intensidad de la inestabilidad en la aproximación armónica. El mayor valor en Γ corresponde a la inestabilidad FE, y en PTO en particular los menores valores en R y M corresponden a la *AFD* en contrafase o fase respectivamente, mostradas anteriormente en la figura 1.4.

TABLA 1.1: Frecuencia de las inestabilidades principales en Γ , M y R para BaTiO_3 y PbTiO_3 en volumen. Las unidades son cm^{-1} . Extraído de referencia [21]

| | BaTiO_3 | PbTiO_3 |
|----------|------------------|---------------------|
| Γ | -209i (FE) | -179i (FE) |
| M | - | -54i (<i>AFD</i>) |
| R | - | -80i (<i>AFD</i>) |

Como vemos, en el PTO ambas inestabilidades FE y *AFD* están presentes. Sin embargo, en el estado fundamental de PTO tetragonal FE en volumen no se observa distorsión

AFD [22], ya que posee una magnitud muy pequeña al compararla con la inestabilidad FE.

En PTO y otras perovskitas prototipos tales como BaTiO₃ y KNbO₃, la estructura polar final puede obtenerse a partir de los autodesplazamientos del único modo FE que presentan y denominaremos \vec{u}^{FE} . Las componentes del automodo $u_{i,j}^{FE}$ se refieren a los desplazamientos del i -ésimo átomo de la celdas unidad en una de las tres direcciones cartesianas j . Entonces para el PTO que tiene 5 átomos por celda unidad y considerando sólo los desplazamientos atómicos en z , las componentes $u_{i,3}^{FE}$ obtenidas de cálculos de primeros principios que empleamos son 0.0700, 0.2534, -0.5219, -0.5219 y -0.0052 para $i = Pb, Ti, O_x, O_y, O_z$, respectivamente.

Si denominamos ξ a la amplitud de la distorsión, es posible obtener diferentes valores de \mathbf{p} variando la amplitud ξ del modo FE haciendo $p_i = \frac{e}{v}\xi * \sum_j u_{i,j}^{FE}$, donde v es el volumen de la celda, e la carga del electrón y la sumatoria se realiza en las coordenadas cartesianas j .

Entonces la energía potencial U del sistema puede expresarse como una expansión de Taylor en función de ξ y de la deformación de la celda unidad η_{kl} (donde k y l son las direcciones cartesianas) según [23, 24]

$$\begin{aligned} U(\xi, \eta) = & \frac{1}{2}\alpha\xi_z^2 + \frac{1}{4}\beta\xi_z^4 + \frac{1}{6}\gamma\xi_z^6 \\ & + \frac{1}{2}C_{11}(2\eta_{xx}^2 + \eta_{zz}^2) + \frac{1}{2}C_{12}(2\eta_{xx}^2 + 4\eta_{xx}^2\eta_{zz}^2) \\ & + 2t_0\eta_{xx}\xi_z^2 + (t_0 + t_1)\eta_{zz}\xi_z^2 \end{aligned} \quad (1.1)$$

que se ha truncado en grado 6 en la ecuación y donde se asume por simplicidad que existe solo una polarización homogénea en z , fijando $\eta_{xx} = \eta_{yy}$ y la deformación η_{xz} y η_{yz} es nula. C_{11} y C_{12} refieren a las constantes elásticas mientras t_0 y t_1 son los parámetros de mezcla P-deformación. Los términos de la segunda línea de la ecuación 1.6 refieren a la energía elástica mientras los de la tercera reflejan el acoplamiento entre los grados de libertad iónicos y de deformación (acoplamiento P-deformación). Al graficar la energía potencial en función de la amplitud del modo blando, considerando deformación nula quedando solo los términos de la primera línea, obtenemos el potencial de doble pozo de energía característico de los FE como se muestra en la Fig. 1.6.

Una vez conocidas las propiedades en volumen, continuamos detallando como se ven afectadas en las películas de PbTiO₃.

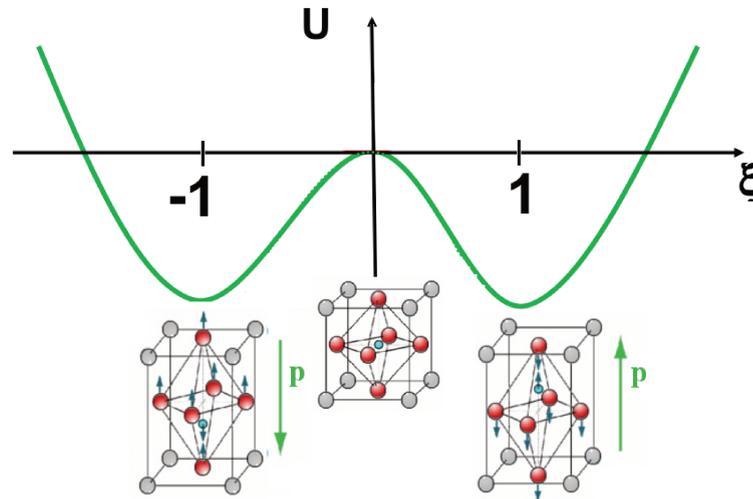


FIGURA 1.6: Energía potencial con respecto a la amplitud normalizada ξ de la distorsión para PbTiO_3 tetragonal en volumen. Debajo se muestran el estado no polar y los dos estados posibles de polarización en direcciones opuestas correspondientes a $\mathbf{p} = P_0$. Estos dos estados pueden emplearse como **0** y **1** para memorias ferroeléctricas.

1.1.1.2. Películas ferroeléctricas ultradelgadas de PbTiO_3

Al reducir sólo una de las dimensiones a escala nanométrica en materiales ferroeléctricos se obtienen importantes cambios en sus propiedades y distintos tipos de ordenamiento atómico son adquiridos cuando se comparan con el material en volumen, por lo que numerosos trabajos experimentales y teóricos se enfocan en elucidar estos efectos en películas ultradelgadas [15, 25]. En PTO por ejemplo, la presencia de superficies modifica el balance entre las inestabilidades FE y *AFD*, disminuyendo los valores de \mathbf{p} al acercarse a la superficie y aumentando las rotaciones en los octaedros de oxígenos [26].

Las propiedades eléctricas en películas delgadas presentan un comportamiento particular. Mientras que los sistemas FE en *bulk* son tratados tradicionalmente como buenos aislantes, al disminuir el espesor de las películas estas deben considerarse más apropiadamente como semiconductores con un gran valor de *gap* electrónico [27]. Además, en una superficie o interfase cualquier discontinuidad de la polarización dará origen a una acumulación de cargas en ella. Esto ocurre para cualquier sistema finito ferroeléctrico, pero tiene drásticas consecuencias en el caso de una película delgada FE uniaxial con una P fuera del plano. La presencia de cargas no apantalladas en las superficie o interfases producen la generación de un campo de depolarización que es lo suficientemente fuerte para suprimir completamente la P . El caso límite es una película libre con una P_z fuera del plano y en condiciones de contorno de circuito abierto, como se muestra en el centro de la figura 1.7. En esta situación la condición de continuidad del campo de desplazamientos \mathbf{D}_z que cruza la superficie hace que

$$\mathbf{D}_z^{pelicula} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}_z = \mathbf{D}_z^{vacio} = 0 \tag{1.2}$$

que produce un campo eléctrico dentro de la película de $\mathbf{E}_{dep} = - \mathbf{P}_z / \epsilon_0$. Este campo se opone a P, y es denominado campo de depolarización. La presencia de un campo de depolarización no compensado puede completamente suprimir P de la película. Sin embargo, diferentes mecanismos pueden ser empleados para proveer el apantallamiento del campo de depolarización en películas delgadas, mostrados esquemáticamente en la figura 1.7:

- colocar la película FE entre electrodos metálicos para apantallar las cargas de las superficies.
- absorción de diferentes especies iónicas o moleculares en una superficie libre.

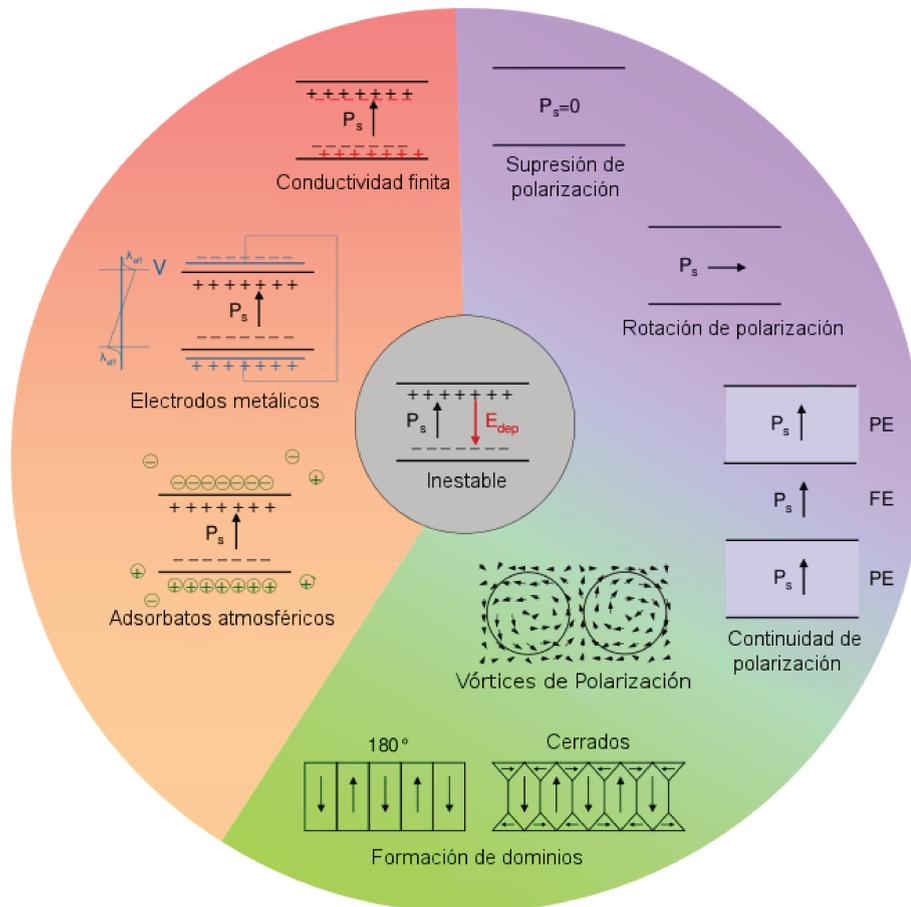


FIGURA 1.7: El campo de depolarización generado por cargas no apantalladas en superficie de una película ferroeléctrica representado en el círculo interior es suficientemente fuerte para suprimir la polarización y puede reducirse para que el estado polar sea preservado por uno de los múltiples caminos presentados en el círculo exterior.

Adaptado de referencia [28].

- formación de dominios de P para evitar la acumulación de cargas en las superficies o interfaces, entre otros.

En la siguiente sección, se explora con mayor detalle este último punto en películas delgadas.

Por otra parte, los primeros trabajos teóricos sugerían que la FE existía a partir de un espesor crítico de unos 10 nm [29, 30], por debajo del cual la alteración del balance entre las interacciones que gobiernan la FE y la aparición de campos de depolarización provocarían la pérdida de P espontánea en toda la película. Sin embargo, con los avances en la síntesis y la caracterización experimental de láminas ultradelgadas se ha observado FE en películas cada vez más delgadas, encontrando que el espesor crítico para la FE es de tan solo unas pocas monocapas [31], pero sin supresión de la P sino con reducción en la tetragonalidad de la red producida por la presencia de la superficie que conduce a la estabilización de una fase con P paralelas al plano no nula [32].

Los recientes avances permiten controlar la síntesis de láminas delgadas a escala atómica y medir sus propiedades FE [3]. Conociendo y controlando el equilibrio entre las diferentes inestabilidades estructurales y la sensibilidad de estos materiales a las condiciones de contorno eléctricas y mecánicas es posible modificar las propiedades de películas delgadas, posibilitando el diseño y síntesis de materiales artificiales que posean funcionalidades a elección. Por ejemplo, el crecimiento epitaxial de películas ultradelgadas crecidas sobre sustratos con menor parámetro de red permitiría aumentar la tetragonalidad de la celda unidad, como así también la T_c .

El modelado teórico de estos materiales ha jugado un rol fundamental en los avances obtenidos en estos últimos años, posibilitando un mayor entendimiento por ejemplo en el estudio de la dinámica de red, transiciones de fase, origen de la FE en nanoestructuras, etc [1, 33].

1.1.1.3. Dominios ferroeléctricos

Denominamos película libre a aquella que no está unida a sustratos en ninguna de sus superficies, las cuales a su vez se encuentran limpias sin presencia de adsorbatos sobre ellas. En dichas películas, las \mathbf{p} normales a la superficie producen acumulación de cargas en la superficie generando un campo de depolarización que desestabiliza las distorsiones FE. Para compensar dichas cargas, los FE en general forman estructuras de dominios para reducir la energía del campo de depolarización. Un dominio es una región dentro de un material donde las \mathbf{p} apuntan en la misma dirección, y su configuración determina en gran medida las propiedades del cristal.

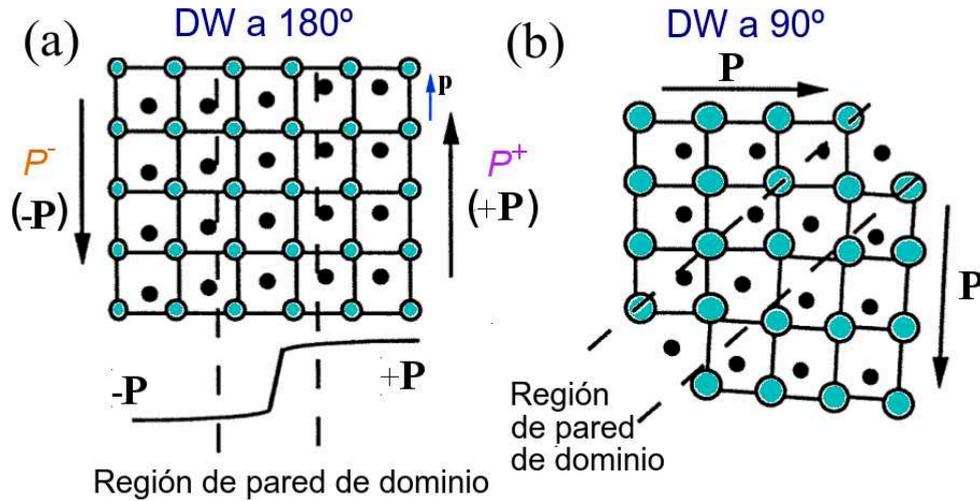


FIGURA 1.8: Representación esquemática de una pared de dominios de (a) 180° y (b) 90° en un material ferroeléctrico tetragonal PTO. La gráfica muestra la notación empleada para describir la polarización.

De aquí en adelante simbolizaremos a la polarización promedio dentro de un dominio como \mathbf{P} , y la diferenciaremos de las polarizaciones locales por celda unidad a las que llamamos \mathbf{p} . De igual manera, aquellos dominios cuyo sentido de \mathbf{P} sea hacia arriba serán simbolizados P^+ y con sentido hacia abajo P^- .

Los dominios FE están separados por paredes de dominios (DW, por sus siglas en inglés) que pueden ser diferentes. Dependiendo de la orientación relativa entre las \mathbf{P} de los dominios, pueden aparecer por ejemplo paredes a 180° o a 90° según separen dos dominios con \mathbf{P} orientadas en sentido opuesto o perpendiculares, respectivamente (Figura 1.8).

Las estructuras de dominios en materiales FE se caracterizan empleando las estructuras definidas inicialmente para materiales magnéticos. Esto es, tipo Kittel que solo presenta paredes a 180°, y son conocidos como de flujo abierto [Fig. 1.9(a)], tipo Landau-Lifshitz donde existe un flujo cerrado y presenta paredes a 90° y 180° [Fig. 1.9(b)], y otras mezcla de éstas. Estas estructuras de dominios en películas delgadas son formas posibles de compensar la acumulación de carga en la superficie.

Para sistemas en nanoescala, sin embargo, la formación de las paredes de dominios a 180° con flujo abierto no es energéticamente favorable, y se ha encontrado que las \mathbf{p} locales rotan formando vórtices. Estudios reportados recientemente [34] demuestran que las estructuras de dominios que aparecen en películas libres o soportadas en un sustrato genera gradientes de deformación grandes, demostrando el fuerte acoplamiento intrínseco presente entre la polarización eléctrica y la deformación de la red.

En particular, las películas de PTO eléctricamente neutras y sin cargas superficiales presentan un estado FE con \mathbf{P} perpendiculares a la superficie de la película generando

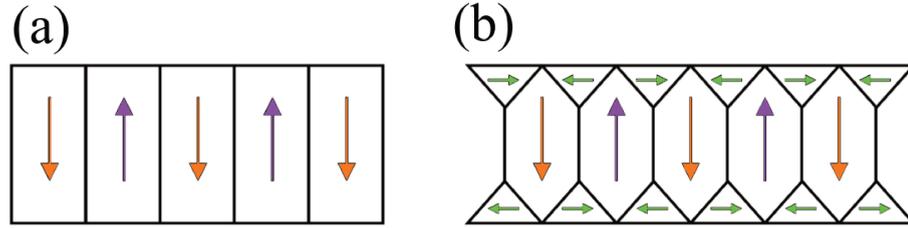


FIGURA 1.9: Representación de los arreglos de dominio típicos encontrados en películas ferroeléctricas delgadas. (a) Dominios a 180° tipo Kittel y en (b) dominios de flujo cerrado tipo Landau-Lifshitz. En violeta, naranja o verde se muestran aquellas \mathbf{P} que apuntan en forma perpendicular a la superficie con dirección hacia arriba, abajo, o en forma paralela respectivamente.

bandas de polarización alternada, que fueron observadas por primera vez para películas delgadas de PTO soportadas sobre SrTiO_3 (STO) mediante difracción de rayos X [35]. Debido a los avances tecnológicos, otro trabajo experimental reciente ha logrado mostrar a escala atómica los dipolos eléctricos en las paredes de dominio de PZT con el empleo de un microscopio electrónico de transmisión [36].

1.1.2. Propiedades electromecánicas

Las propiedades electromecánicas de los sólidos tienen diversas aplicaciones, como por ejemplo en recolección de energía [37] mediante el efecto piezoeléctrico que relaciona la deformación del material con la polarización eléctrica del mismo. Esta propiedad se encuentra presente en todos los FE. El efecto piezoeléctrico puede ser directo o indirecto: En el mecanismo directo, al aplicar una tensión (*stress*) al material la polarización cambia. La aplicación de un campo eléctrico produce un cambio en la \mathbf{p} el cual induce una deformación (*strain*) de la estructura del material, conocido como efecto piezoeléctrico indirecto .

El efecto piezoeléctrico directo se define según la siguiente ecuación:

$$p_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (i, j, k = 1, 2, 3) \quad (1.3)$$

donde p_i es la componente i del vector polarización \mathbf{p} , d es el tensor piezoeléctrico de tercer orden y σ el tensor de tensión de segundo orden. Los valores 1,2,3 refieren a las componentes cartesianas x , y o z . Por ejemplo, si quiero conocer el efecto generado por la piezoelectricidad sobre la polarización en la dirección z (p_z) producido por una tensión aplicada en la misma dirección (σ_{zz}), $i = j = k = 3$ por lo que debo conocer únicamente el coeficiente piezoeléctrico d_{333} del material. El tensor d es específico de cada material y

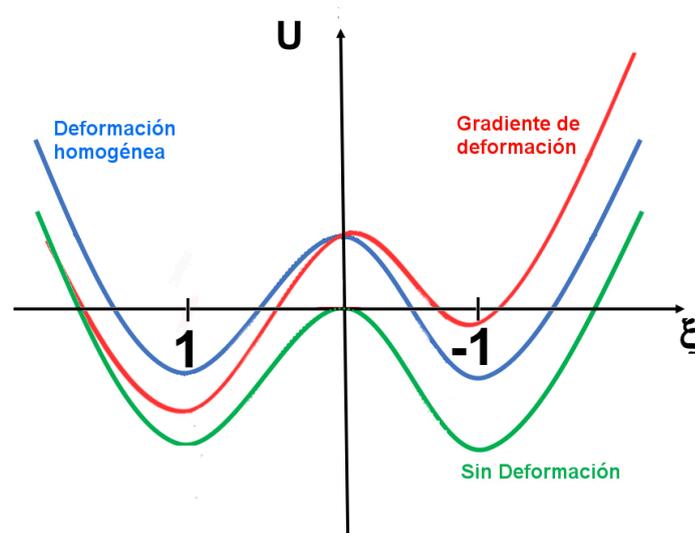


FIGURA 1.10: Doble pozo de energía potencial con respecto a la amplitud normalizada de la distorsión ferroeléctrica ξ para PbTiO_3 tetragonal en volumen. Se muestran el estado sin deformación, cuando se aplica una deformación homogénea y el efecto flexoeléctrico generado al aplicar un gradiente de deformación en el material. Este último es el único que distorsiona el doble pozo de energía favoreciendo uno de los estados de polarización.

depende fuertemente de la simetría del cristal, restringiendo las posibles direcciones del vector \mathbf{p} . Por ejemplo para una estructura FE tetragonal que presenta un eje fuera de plano (grupo puntual $4mm$) se puede expresar el tensor d con respecto a las condiciones de simetría como:

$$d_{ijk} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -2d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{113} & 0 & 0 \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

Por lo que conociendo únicamente tres componentes d_{113} , d_{311} y d_{333} , conoceremos el efecto piezoeléctrico sobre la \mathbf{p} del material. Para el caso de PbTiO_3 , por ejemplo, han sido obtenidos experimentalmente valores de los siguientes coeficientes piezoeléctricos: longitudinal $d_{333} = 5.0 \text{ C m}^{-2}$, transversal $d_{311} = 2.1 \text{ C m}^{-2}$ y de cizalladura (*shear*) $d_{113} = 4.4 \text{ C m}^{-2}$ [38, 39].

El efecto flexoeléctrico también es un efecto electromecánico que relaciona el cambio de la \mathbf{p} dado por un gradiente de deformación mecánico y viceversa. Este efecto de mayor orden al piezoeléctrico puede ser despreciado a escala macroscópica, sin embargo en nanoescala pueden presentarse grandes valores de gradiente haciendo que sea apreciable.

La flexoelectricidad es capaz de distorsionar el doble pozo de energía potencial descrito en la sección 1.1.1.1. La figura 1.10 muestra el efecto generado por una deformación

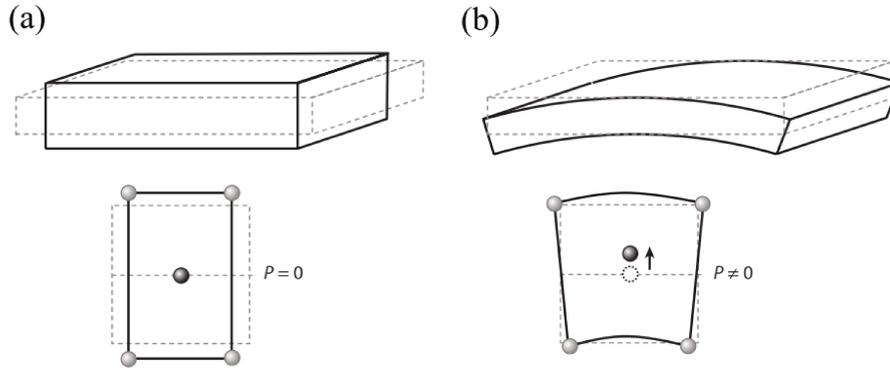


FIGURA 1.11: Representación del efecto microscópico de la flexoelectricidad al material centrosimétrico donde la componente piezoeléctrica es nula. (a) Aplicación de una deformación uniforme, en este caso una compresión uniaxial, que no rompe la simetría de inversión del sistema y no genera \mathbf{p} . En cambio en (b), un gradiente de deformación aplicado, como el producido al doblar el material, donde se rompe la simetría generando en cada celda unidad un desplazamiento en el ion central y aparece \mathbf{p} en el material. [40].

homogénea y un gradiente de deformación. En el último caso se nota claramente la distorsión del perfil y la preferencia energética a uno de los estados de \mathbf{p} , pudiendo forzar así el cambio de \mathbf{p} .

De esta forma, podemos extender el efecto generado por una tensión (ecuación 1.3) incluyendo el efecto flexoeléctrico generado por un gradiente de deformación, según

$$p_i = d_{ijk}\sigma_{jk} + f_{ijkl}\frac{\partial\eta_{kl}}{\partial x_j} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (1.5)$$

donde $\frac{\partial\eta_{kl}}{\partial x_j}$ y f_{ijkl} son el gradiente de deformación y el coeficiente flexoeléctrico de cuarto orden, respectivamente. x_j refiere a una de las direcciones de los ejes coordenados, siendo $x_1 = x$, $x_2 = y$ e $x_3 = z$. Notar que mientras la propiedad piezoeléctrica es no nula sólo para materiales no centrosimétricos, el acoplamiento P-gradiente de deformación es en principio diferente de cero para todos los materiales dieléctricos, incluyendo aquellos centrosimétricos, tal como lo muestra la figura 1.11. Esto implica que bajo una deformación no uniforme, todos los materiales dieléctricos son capaces de producir una \mathbf{p} .

El tensor f también es específico de cada material y depende de la simetría del sistema. Por ejemplo, el tensor f para un sistema cuyo grupo puntual sea $4mm$ (como la fase tetragonal de PbTiO_3), podemos escribirlo de la siguiente manera [41]:

$$f_{ijkl} = \begin{bmatrix} f_{1111} & 0 & 0 & 0 & f_{1122} & 0 & 0 & 0 & f_{1133} \\ f_{1122} & 0 & 0 & 0 & f_{1111} & 0 & 0 & 0 & f_{1133} \\ f_{3311} & 0 & 0 & 0 & f_{3311} & 0 & 0 & 0 & f_{3333} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_{2323} & 0 & f_{2332} & 0 \\ 0 & 0 & f_{2323} & 0 & 0 & 0 & f_{2332} & 0 & 0 \\ 0 & f_{1212} & 0 & f_{1212} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

Como vemos, para describir el comportamiento flexoeléctrico completo del material tenemos que calcular cada uno de estos coeficientes. De estos, los de mayor importancia son aquellos que describen la flexoelectricidad frente a una deformación transversa (f_{3311}), cortante (f_{2323}) o longitudinal (f_{3333}). Estos valores fueron obtenidos mediante cálculos teóricos para BaTiO_3 y SrTiO_3 empleando métodos de primeros principios [42, 43].

Un significativo número de publicaciones recientes muestran el creciente interés en el fenómeno, que fue descrito inicialmente por Kogan [44] en 1964 pero luego por décadas olvidado hasta revivir con la actual tendencia a la miniaturización [12, 13]. Estudios experimentales en cerámicas ferroeléctricas muestran que la respuesta es órdenes de magnitud mayor a la estimada teóricamente [12], y junto con otros resultados contradictorios demuestran el limitado entendimiento actual respecto al fenómeno. En los materiales FE este efecto promete interesantes aplicaciones, inicialmente caracterizado en BaTiO_3 donde se demostró la inversión de \mathbf{P} debida al efecto de un gradiente de deformación [45, 46].

Medidas experimentales en FE como niobato de litio, titanato de bario y estroncio, y titanato de zirconio y plomo realizadas por Cross y colaboradores [47–49] muestran que la magnitud de los coeficientes flexoeléctricos del orden de 10^{-6} C m^{-1} , dos órdenes de magnitud superiores a los estimados teóricamente. Para SrTiO_3 los valores de las componentes del tensor flexoeléctrico fueron estimadas experimentalmente [50], siendo del orden de 10^{-8} C m^{-1} , en acuerdo con los resultados obtenidos previamente [51].

Recientes trabajos experimentales empleando microscopía de fuerza de piezo-respuesta (PFM) mostraron que un gradiente de deformación puede actuar como un campo eléctrico, induciendo inversión y/o rotación de \mathbf{p} [52]. Posteriormente, se demostró que el gradiente de deformación generado por la punta de un microscopio de fuerza atómica (AFM) puede mecánicamente invertir la polarización en un volumen nanométrico de una película ferroeléctrica [53]. La figura 1.12 muestra una imagen representativa de como la punta de AFM invierte las \mathbf{p} en la superficie, y dos imágenes del AFM donde se muestra en blanco las regiones donde se produjo la inversión de \mathbf{P} .

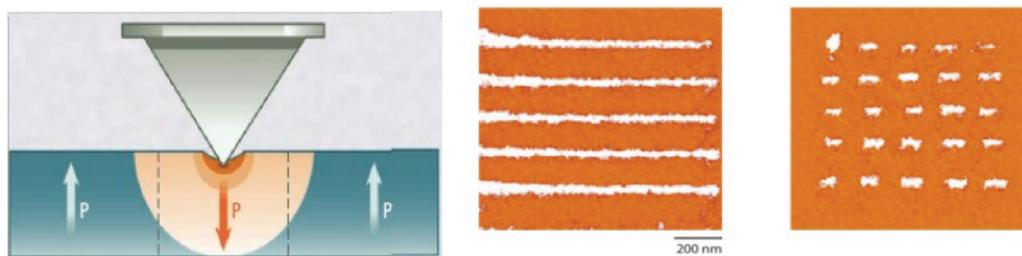


FIGURA 1.12: (Izquierda) Representación esquemática de la punta de un microscopio de fuerza atómica generando la inversión de polarización sobre un sustrato ferroeléctrico debido al efecto flexoeléctrico. (Derecha) Dos imágenes de AFM donde las regiones blancas corresponden a regiones donde la \mathbf{p} fue invertida con la punta. [53].

1.2. Propiedades generales de grafeno y de nanocintas de grafeno

El grafeno, un material bidimensional compuesto por átomos de carbono dispuestos con simetría hexagonal, debido a sus propiedades electrónicas, magnéticas y elásticas, está revolucionando la nanotecnología aplicada a por ejemplo, componentes electrónicos y sensores químicos [54, 55]. El grafeno fue aislado en el año 2004 [14] a partir de exfoliación de grafito. Es interesante notar que el grafito puede considerarse un apilamiento de capas de grafeno que interactúan a través de fuerzas de van der Waals y que es estudiado desde hace más de 60 años. Si bien la exfoliación de grafito sigue siendo un procedimiento simple para la obtención de grafeno es impráctico a nivel industrial. Esto en la actualidad se ha simplificado enormemente lográndose obtener grafeno de dimensiones milimétricas con muy pocos defectos y además con formas diferentes como por ejemplo cintas con anchos de pocos nanómetros y longitudes micrométricas, reduciendo así la dimensionalidad a 1.

Al cortar al grafeno de diferentes formas se pueden obtener otros alótropos del C como ser los fullerenos al envolverlo esféricamente, nanotubos al enrollarlo, nanocintas o puntos de grafeno al cortar en tiras o fragmentos, tal como se observa en la figura 1.13. Estos derivados fueron descubiertos antes del grafeno y forman parte de la nanotecnología actual con aplicaciones como detectores biológicos y químicos, componentes electrónicos y de espintrónica, interconectores nanométricos y sistemas nanoelectromecánicos.

A continuación describimos algunas de las propiedades más importantes de estos dos materiales.

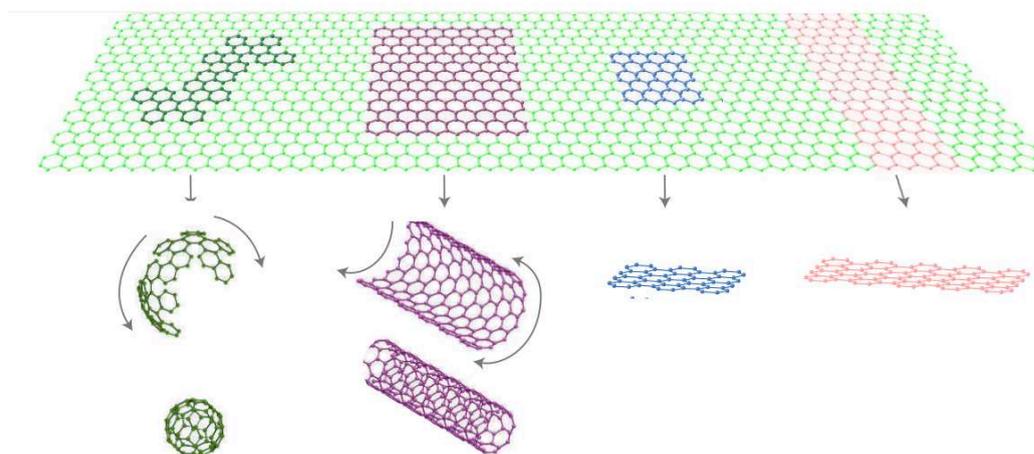


FIGURA 1.13: Algunas estructuras alotrópicas del grafeno: (a) Nanotubos, fullerenos, nanopuntos y nanocintas de grafeno

1.2.1. Grafeno: Estructura, propiedades eléctricas, magnéticas y mecánicas

El grafeno es una capa bidimensional de un solo átomo de espesor, conformada por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal que se asemeja a un panel de abejas, unidos por medio de enlaces covalentes y con una separación de 1.42 Å (Fig. 1.14).

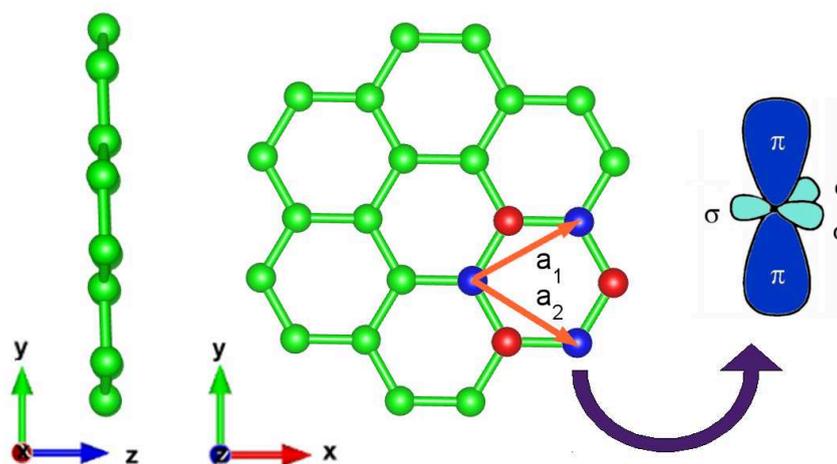


FIGURA 1.14: Vista lateral y superior de la red de grafeno. Se resaltan en color azul y rojo los distintos tipos de carbono contenidos en la celda unitaria, como así también la hibridación sp^2 que presenta cada carbono de la red, marcando aquellos que participan en uniones del tipo σ y π .

Su estructura hexagonal pertenece al grupo espacial $P6/m$ y se puede describir como una red triangular con una base de dos átomos de carbono por celda unidad cuyos vectores están dados por

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad y \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad (1.7)$$

donde a es la distancia entre átomos iguales en celdas vecinas, resultando $|a_1| = |a_2| = 2.46 \text{ \AA}$.

La estructura electrónica del átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$. En el grafeno, el orbital atómico $2s$ se hibridiza con dos orbitales $2p$ generando tres orbitales moleculares dispuestos en forma trigonal con hibridación sp^2 , que producen un enlace covalente fuerte σ con los C vecinos de la red bidimensional. El orbital restante p_z da origen a enlaces π con los C vecinos, que son perpendiculares a los σ . El electrón que se encuentra en una unión π está débilmente ligado y por lo tanto puede saltar entre orbitales de C vecinos generando una deslocalización de electrones, haciendo posible diferentes propiedades electrónicas de baja energía y una elevada conductividad eléctrica. El grafeno puede considerarse entonces como un sistema polícíclico de anillos bencénicos fusionados, donde esta deslocalización genera una nube de electrones π por ambas caras de la lámina de C. Esta preferencia a la deslocalización de electrones π hace que la transformación de un C con hibridación sp^2 a sp^3 ocurra en ciertas circunstancias [56].

La interacción de la superficie de grafeno con átomos, moléculas y sustratos modifica la distribución de la densidad electrónica (principalmente la nube π) y consecuentemente sus propiedades físicas y químicas. Desde el punto de vista químico, podemos hablar en algunos casos de funcionalización del grafeno, un campo de gran interés en la actualidad, que pueden pensarse para su empleo en sensores.

Este material ha demostrado una variedad de intrigantes propiedades incluyendo:

- alta movilidad de electrones a temperatura ambiente [14, 57], que se comportan como partículas relativistas sin masa en reposo viajando a una velocidad de 10^6 m/s , de manera que transporta electrones 100 veces más rápido que el silicio [58].
- excepcional conductividad térmica [59], con un valor de $5000 \text{ m}^{-1}\text{K}^{-1}$ que es el valor más alto conocido para un sólido y unas 10 veces mayor que el de metales como el cobre y el aluminio. Esto lo hace útil para dispositivos que requieren alta disipación de calor como los transistores.
- propiedades mecánicas superiores, siendo uno de los materiales más fuertes conocidos hasta el momento, unas 200 veces más resistente a la rotura que el acero. Soporta estiramientos de hasta 10 % de su tamaño normal sin sufrir deformaciones permanentes, a diferencia de la mayoría de sólidos cuyo límite es del 3 %. También presenta un módulo de Young del orden de 1 TPa, 5 veces mayor que el acero y el silicio [60].

La estructura de bandas del grafeno (figura 1.15) muestra que las bandas de valencia y de conducción se cruzan en un punto que se conoce como punto de Dirac, dando un total de seis presentes dentro de la primera zona de Brillouin. Esto hace al grafeno un material semiconductor sin *gap* electrónico cuya densidad de estados se anula linealmente al acercarse a la Energía de Fermi.

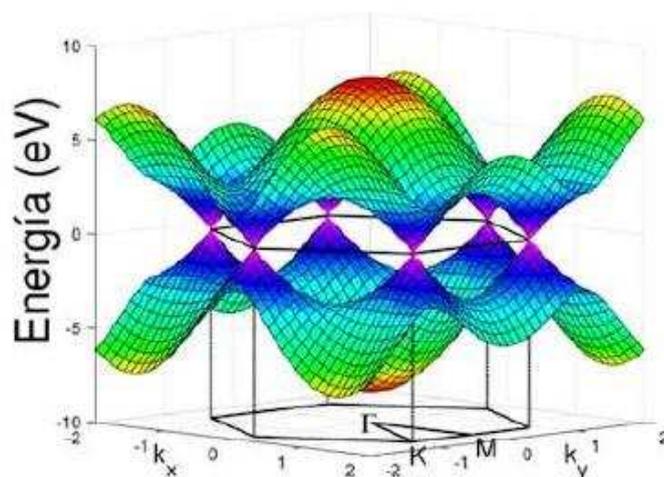


FIGURA 1.15: Estructura de bandas de grafeno en toda la primera zona de Brillouin. Extraída de [61]

1.2.2. Nanocintas de grafeno: Estructura, propiedades eléctricas y magnéticas

Una forma de controlar las propiedades electrónicas del grafeno es cortar el grafeno en forma de tiras o cintas unidimensionales de solo unos cuantos nanómetros de ancho, generando un alótropo de C comúnmente conocido como nanocinta de grafeno (NCG). Desde el primer trabajo al respecto publicado por Nakada *et al.* [62] y debido a sus particulares propiedades, rápidamente atrajeron la atención de experimentales y teóricos para su estudio. Estas nanocintas presentan características interesantes, como la diferencia de patrones de estructura electrónica que pueden ser obtenidos al variar los parámetros estructurales, ya sea ancho u orientación cristalográfica de los ejes.

Respecto a la estructura y la terminación de bordes, al cortar el grafeno con forma de cinta o banda, esta puede tener quiralidad *zigzag*, *armchair* o mixta en los bordes. La figura 1.16(a) muestra esquemáticamente dos nanocintas donde ambos bordes presentan quiralidad del tipo *zigzag* o *armchair*. Los “enlaces sueltos” (*dangling bonds*) en el borde generalmente se pasivan con algunos grupos funcionales de electronegatividad similar al C que no se acoplan con el sistema π de electrones, como por ejemplo con átomos

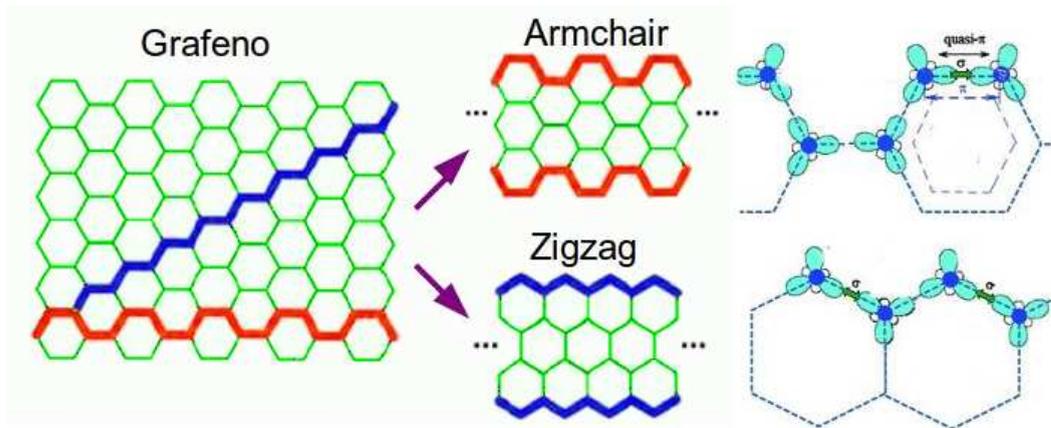


FIGURA 1.16: Cortes en grafeno para obtener nanocintas y tipos de borde que pueden presentar. Los tres puntos indican la dirección de periodicidad en las cintas. A la derecha de la imagen se muestra una vista superior donde se observa la hibridación de los carbonos sp^2 y los enlaces que se producen en los bordes de la cinta, quedando libres algunos que pueden ser saturados con H.

de hidrógeno. En la figura 1.16(b) se muestran esquemáticamente cintas con bordes pasivados con hidrógeno de diferente tipo, mostrando los orbitales sp^2 de los C, los enlaces σ y π y el enlace σ existente con los H. Los átomos de C en el interior de la nanocinta tienen 3 átomos de C vecinos cercanos, en cambio aquellos del borde poseen solo 2.

Respecto al comportamiento electrónico y magnético, la interacción electrón-electrón en las NCGs produce una apertura del *gap* electrónico en las bandas de energía, conservando la degeneración de los estados de borde. Impulsado por esta interacción, la inestabilidad electrónica generada por los bordes es aliviada por la aparición de diferentes ordenes magnéticos [63]. En las NCG con bordes *zigzag*, numerosos estudios teóricos que emplean la teoría del funcional de la densidad (DFT) predicen un *gap* electrónico pequeño en la estructura de bandas y un estado magnético fundamental antiferromagnético (AFM). En el estado AFM, se observa un acoplamiento entre bordes donde sus momentos magnéticos tienden a poseer la misma dirección pero sentido inverso (acople antiferromagnético), mientras que a lo largo de cada borde los C presentan momentos magnéticos con la misma dirección y sentido de espín (acoplados ferromagnéticamente), como se observa en la figura 1.17(a). En el estado magnético ferromagnético (FM) el acoplamiento entre bordes es en cambio del tipo ferromagnético, que presenta una diferencia de energía por celda unidad de unos pocos meV con el estado AFM. Por ejemplo, para una NCG con bordes *zigzag* de 16 C entre ellos, la diferencia de energía E_{FM-AFM} es de 4 meV [64]. La estructura de bandas características de NCG con bordes *zigzag* representadas en la figura 1.17(b) muestran su naturaleza semiconductor, donde se observa un *gap*

electrónico simbolizado como Δ_z^0 y una diferencia de energía correspondiente al borde de zona Δ_z^1 a $k = \pi/a$.

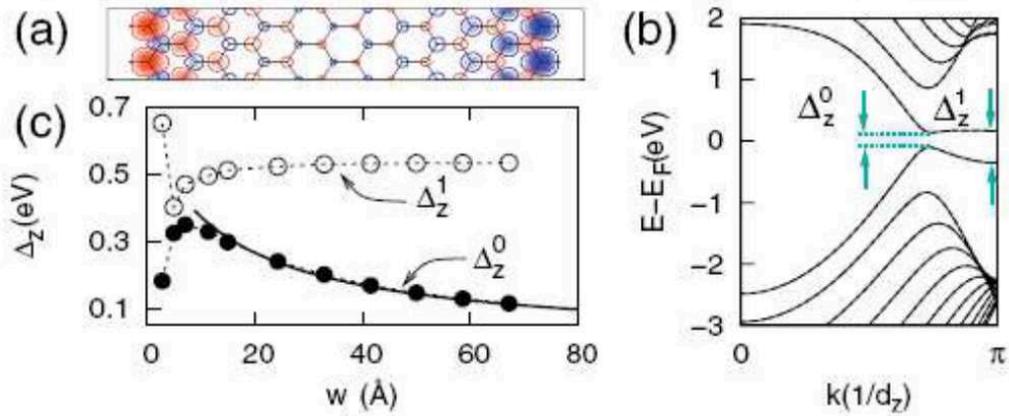


FIGURA 1.17: (a) Densidad de espín para NCG de ancho $n_z = 12$, donde se representan en azul y rojo diferentes direcciones de espín. (b) Estructura de bandas para NCG con bordes *zigzag* con $n_z = 12$, donde se observa que no se rompe la degeneración y los diferentes separaciones en el gap Δ_z^0 y de borde Δ_z^1 . (c) Variación del *gap* electrónico y separaciones en función del ancho w de la NCG con bordes *zigzag*. Extraídos de [64].

Según su ancho, todas las *NCG* con bordes *zigzag* son semiconductoras. Debido al confinamiento electrónico presentan un *gap* electrónico que varía inversamente con el ancho de la cinta [64], tal como se observa en la figura 1.17(c). Sin embargo, aquellas *NCG* con bordes *armchair* pueden ser semiconductoras o metálicas según su espesor.

Según la terminación de borde del sistema π de carbonos, hasta ahora estábamos asumiendo la terminación más sencilla en la que el mayor de los átomos de C sp^2 tiene dos vecinos cercanos en el sistema de electrones del grafeno. Sin embargo, existen otras posibilidades, como por ejemplo el denominado “borde Klein” de terminación en *zigzag*, en el cual los C sp^2 están conectados a un sólo átomo de carbono en el sistema de electrones π , ampliando el borde con grupos metílenos o hidrogenando los C del borde, rehibridizándolos así a un estado sp^3 .

Otro parámetro que afecta su comportamiento electrónico es el potencial generado en los bordes, donde los efectos del entorno electrostático local afectan la estructura de bandas en la región cercana al borde de banda (alrededor de la E_F).

Las *NCG* son químicamente sintetizadas y estudiadas en el laboratorio [65, 66]. Con los avances experimentales logrados se hace posible en la actualidad la producción de *NCG* con precisión atómica en la generación de bordes. Pueden ser obtenidos mediante la exfoliación de grafeno o grafito, desenrollando nanotubos de carbono o mediante métodos de síntesis *bottom-up* a partir de precursores moleculares logrando de esta forma un alto grado de control estructural (aproximadamente 1 nm) [63, 67, 68]. Por ejemplo, *NCG*

con bordes tipo *zigzag* fueron obtenidas mediante un ataque químico en fase gaseosa al grafeno para cortarlo y posteriormente reducir su ancho [69], y nanocintas con bordes *armchair* fueron fabricadas a partir de precursores monoméricos 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl sobre una superficie de Au (111) [70].

Las NCG son útiles para aplicaciones directas en dispositivos transistores de efecto de campo (FETs) u otros dispositivos semiconductores (detallados en la siguiente sección), ya que combinan la alta movilidad de carga de grafeno con la naturaleza semiconductor dada por el confinamiento.

1.3. Sistemas híbridos ferroeléctricos-nanoestructuras de grafeno

El grafeno o nanoestructuras obtenidas a partir de él presentan propiedades ópticas y eléctricas inusuales debido al confinamiento de electrones y a la disposición de sus átomos en el espacio. Al combinarlos con materiales que provean soporte mecánico, es posible que sus propiedades intrínsecas mejoren o incluso aparezcan características adicionales [71]. En particular, los materiales FE dotan a las estructuras híbridas de más funcionalidad y mayores aplicaciones prácticas ya que sus propiedades pueden modificarse por ejemplo por deformación o cambios térmicos. Además, la alta constante dieléctrica de los materiales FE induce mayor densidad de portadores de carga en el grafeno que cuando se usa el sustrato tradicional de SiO₂, y la polarización eléctrica invertible puede inducir en el grafeno estados distinguibles de diferente resistividad.

Recientes trabajos integran grafeno con materiales FE en la fabricación de FETs, combinando las funcionalidades versátiles de los óxidos con el excelente transporte electrónico del grafeno [72]. Por ejemplo, en uno de ellos se reportó un transistor de grafeno que funciona como dispositivo de memoria no volátil reemplazando el típico sustrato SiO₂ por una película de un polímero FE [72]. Al variar el voltaje en el FE se varía su P, modulando también la densidad y tipo de portadores de carga del grafeno [73], haciendo que los saltos entre estos estados representen la información binaria en este dispositivo.

Otros trabajos emplean en vez de un polímero al PZT monocristalino como FE para la construcción de FETs [74–76], aumentando notablemente la movilidad de portadores de carga del grafeno. Sin embargo, dicho comportamiento era atribuido a efectos de carga extrínsecos como por ejemplo los generados por moléculas en la interfase grafeno/FE que producen un apantallamiento de la polarización superficial [76], y no a la interacción grafeno/FE. Sin embargo, en un trabajo reciente [77] desarrollaron un FET

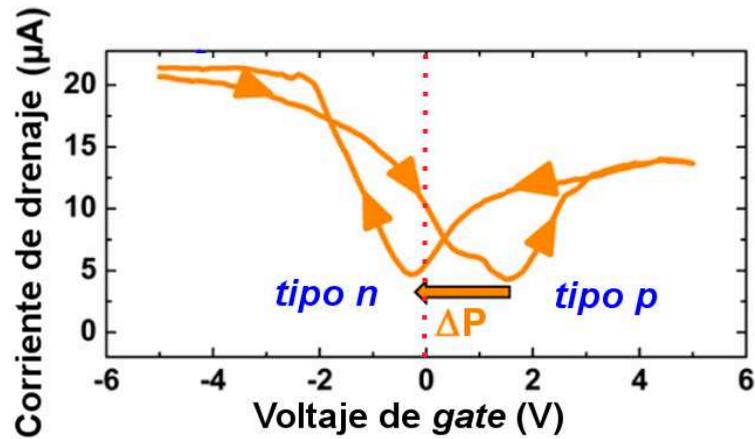


FIGURA 1.18: Diagrama experimental de voltaje-intensidad de corriente obtenido de un FET grafeno/ $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ donde se observa los dos estados de dopado obtenido tipo n y p . La línea punteada es indicativa de voltaje de $gate$ cero que separa ambos estados. Resultados obtenidos de la Ref. [77].

grafeno/PZT/ SrRuO_3 donde se logró separar el efecto de moléculas de la interacción intrínseca grafeno/FE, pudiendo controlar el dopaje en el grafeno que puede variar de tipo p a n y su densidad de carga directamente por la inversión de la P en el FET en condiciones de vacío donde se eliminan las moléculas en la interfase. La figura 1.18 extraída de este trabajo muestra el ciclo de histéresis carga-voltaje obtenido para el grafeno, donde se observa que al variar el voltaje de $gate$ se obtiene la inversión de P (ΔP) del FE y el cambio de dopado en el grafeno.

Recientemente se empleó también un laser IR para generar energía térmica para variar la temperatura del material PZT cuando está integrado con grafeno. Aprovechando las propiedades piroeléctricas del PZT, al modular la iluminación IR fue posible inducir una polarización extra en el FE posibilitando la inversión de P [78] y el cambio de dopaje en el grafeno.

Estos trabajos son algunos ejemplos de la fuerte influencia de la P en las propiedades electrónicas del grafeno. Todos los estudios descriptos muestran sistemas grafeno/FE como materiales con prometedoras aplicaciones futuras en nanoelectrónica. A pesar de los notables avances experimentales que integran dos tipos de materiales intensamente estudiados en comunidades diferentes como son los materiales ferroeléctricos y el grafeno o sus derivados, no se ha encontrado en la literatura muchos trabajos teóricos que contribuyan a entender la interacción entre ellos y su efecto sobre las propiedades de cada material.

Desde el punto de vista teórico se ha estudiado el dopado electrónico generado en el grafeno al encontrarse sobre superficies de PZT y LiNbO_3 [79, 80]. Por ejemplo, este

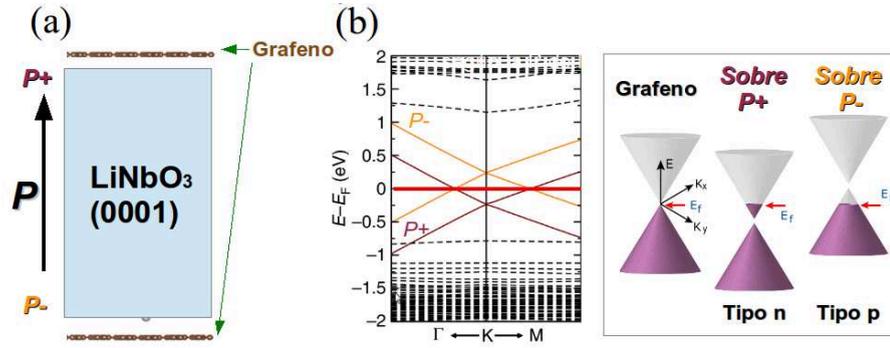


FIGURA 1.19: Representación de la supercelda de cálculo del sistema de grafeno sobre el ferroeléctrico LiNbO_3 empleado en el cálculo de la Ref. [80] mostrando en (a) la supercelda de cálculo empleada y en (b) el resultado obtenido en la estructura de bandas de energía del sistema completo diferenciando aquel grafeno en la superficie superior (inferior) como P^+ (P^-). Se representa a su derecha el corrimiento del cono de Dirac del grafeno según la polarización de la superficie del ferroeléctrico.

último publicado a principios del año pasado, emplea cálculos de primeros principios para estudiar grafeno sobre el ferroeléctrico LiNbO_3 [80]. Se evalúa el cambio del estado electrónico del grafeno con la P , simulándose una película libre y colocando una lámina de grafeno en ambas superficies, como se muestra en la figura 1.19(a). En 1.19(b) se observa la estructura de bandas de energía y un gráfico donde se representa el efecto sobre el cono de Dirac generado en cada grafeno comparado con el libre. Se encuentra que el grafeno que percibe la P saliendo de la superficie FE (P^+) muestra un corrimiento del cono de Dirac hacia menores energías resultando dopado tipo n . Lo inverso ocurre al grafeno de la superficie inferior, donde la P entrante (P^-) produce un corrimiento del cono hacia arriba de la E_F , generándose un dopado del tipo p .

1.4. Objetivos de la tesis

1.4.1. Objetivos generales

Estudiar teóricamente nanoestructuras de materiales ferroeléctricos como son las películas ultradelgadas y su interacción con nanocintas de grafeno mediante métodos de primeros principios y modelos obtenidos a partir de ellos.

1.4.2. Objetivos específicos

El primer objetivo es estudiar como varían las propiedades locales de películas ferroeléctricas ultradelgadas de PbTiO_3 sujetas a gradientes de deformación de la red cristalina, usando modelos tipo *core – shell* obtenidos a partir de métodos *ab-initio*.

Se espera proveer información que contribuya al entendimiento de la flexoelectricidad desde un nivel atómico en películas con espesores de unos cuantos nanómetros, mucho mayores que los modelados con métodos *ab-initio*. Se espera caracterizar en forma sistemática propiedades locales tales como distribución de polarización, campos de deformación y configuraciones de dominios en películas libres primero, para luego extender el estudio a películas sujetas a gradientes de deformación.

Como segundo objetivo de la tesis se propone investigar la interacción de nanoestructuras de grafeno como son las nanocintas con películas de óxidos ferroelectricos. Para ello se usarán métodos *ab-initio* que permiten optimizar las posiciones atómicas y caracterizar el efecto sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de la nanocinta de grafeno en el sistema híbrido.

Estructura de la presente tesis

A través de este Capítulo 1 se resumieron los contenidos teóricos principales relacionados con ferroeléctricos y nanocintas de grafeno, así como también de sistemas híbridos que contienen ambos materiales. En el Capítulo 2 se describen brevemente los métodos de simulación empleados: primeros principios y dinámica molecular. Luego se presentan los resultados de la tesis, donde se explora inicialmente el análisis de las películas ferroeléctricas libres en el Capítulo 3 y el efecto de un gradiente de deformación aplicado a las mismas en el Capítulo 4. Se analiza a continuación la interacción de nanocintas de grafeno con monodominios de PbTiO_3 en el Capítulo 5 y con películas que presentan polidominios en el capítulo 6. Se finaliza la tesis con una conclusión global y propuestas para trabajos futuros en el Capítulo 7.

Bibliografía

- [1] M. E. Lines y A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford, Inglaterra (1977).
- [2] O. Auciello, J. F. Scott y R. Ramesh. *Physics Today* **51**, 22 (1998).
- [3] C.H. Ahn, K.M. Rabe y J.-M. Triscone. *Science* **303**, 488 (2004).
- [4] M. A. Green, A. Ho-Baillie y H. J. Snaith. *Nature Photonics* **8**, 506(2014).
- [5] G. Hodes. *Science* **342**, 317 (2013).
- [6] B. Jaffe. *Piezoelectric ceramics (Vol. 3)*. Elsevier, Cleveland, USA (2012).
- [7] Z. G. Ye (Ed.). *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: Synthesis, properties and applications*. Elsevier, Cleveland, USA (2008).
- [8] T. Ishihara (Ed.). *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. Springer Science & Business Media, New York, USA (2009).
- [9] N. Bonanos, K. S. Knight y B. Ellis. *Solid State Ionics* **79**, 161 (1995).
- [10] P. Ghosez y J. Junquera. M. Rieth, W. Schommers (Eds.). *Nanocomposites, NanoAssemblies, and Nanosurfaces, vol. 9, Handbook of Theor. and Comp. Nanotechnology*. American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, USA (2006).
- [11] C. Lichtensteiger, M. Dawber y J.-M. Triscone. , *Topics Appl. Physics* **105**, 305 (2007).
- [12] P. V Yudin y A. K Tagantsev. *Nanotechnology*, **24**, 432001 (2013).
- [13] D. Lee y T. W. Noh. *Phil. Trans. Series A* **370**, 4944 (2012) .
- [14] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov y D. Jiang. *Science* **306**, 666(2004).
- [15] J. F. Scott. *Science* **315**, 954 (2007).
- [16] J. M. Rondinelli y N. A. Spaldin. *Adv. Mater.* **23**, 3363 (2011).

- [17] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoç, H. Lee y Y.-S. Kang. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **32**, 111 (2007).
- [18] A. R. West. *Solid state chemistry and its applications*. 2da Ed., student edition. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, United Kingdom (2014)
- [19] R.E. Cohen. *Nature* **358**, 136 (1992).
- [20] W. Cochran. *Adv. Phys.* **9(387)**, 197 (1960).
- [21] E. Bousquet. *First-Principles study of ferroelectric oxide nanostructures*. PhD thesis, ULg, (2008)
- [22] A. García y D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **54**, 3817 (1996).
- [23] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov y A. K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1988 (1998).
- [24] J. Junquera y Ph. Ghosez, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5**, 2071 (2008).
- [25] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolitchnov, a. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada y S. Streiffer. *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).
- [26] C. Bungaro y K. Rabe. *Phys. Rev. B* **71**, 1 (2005).
- [27] M. Dawber, K.M. Rabe y J.F. Scott. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [28] C. Lichtensteiger, P. Zubko, M. Stengel, P. Aguado-Puente, J. M. Triscone, Ph. Ghosez y J. Junquera. *Ferroelectricity in ultrathin film capacitor*. G. Pacchioni y S. Valeri (Ed) *Oxide ultrathin films: science and technology*. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, United Kingdom (2011).
- [29] K. Ishikawa, T. Nomura, N. Okada y K. Takada. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5196 (1996).
- [30] W. L. Zhong, B. Jiang, P. Zhang, J.M. Ma, H.M. Cheng, Z. H. Yang y L. X. Li. *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 2619 (1993).
- [31] D.D. Fong, G.B. Stephenson, S.K. Streiffer, J. a Eastman, O. Auciello, P.H. Fuoss y C. Thompson. *Science* **304**, 1650 (2004).
- [32] M. Sepiarsky, M. G. Stachiotti y R. L. Migoni. *Phys. Rev. B* **72**, 014110 (2005)
- [33] N. Nuraje y K. Su. *Nanoscale* **5**, 8752 (2013).
- [34] P. Aguado-Puente y J. Junquera. *Phys. Rev. B* **85**, 184105 (2012).

- [35] S. Streiffer, J. Eastman, D. Fong, C. Thompson, a. Munkholm, M. Ramana Murty, O. Auciello, G. Bai y G. Stephenson. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 067601 (2002).
- [36] C.-L. Jia, S.-B. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe y D. Hesse. *Nat. Mater.* **7**, 57 (2008).
- [37] Y. B. Jeon, R. Sood, J.H. Jeong y S. G. Kim. *Sensors and Actuators A: Physical* **122**, 16 (2005).
- [38] Y. Duan, H. Shi y L. Qin. *J. Phys: Condens. Matter* **20**, 175210 (2008).
- [39] Z. Wu y R.E. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 037601 (2005).
- [40] P. Zubko, G. Catalan y A.K. Tagantsev. *Annu. Rev. Mater. Res.* **43**, 387 (2013).
- [41] L. Shu, X. Wei, T. Pang, X. Yao y C. Wang. *J. Appl. Phys.* **110**, 104106 (2011).
- [42] T. Xu, J. Wang, T. Shimada y T. Kitamura. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 415901 (2013).
- [43] J. Hong, G. Catalan, J.F. Scott y E. Artacho. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 112201 (2010).
- [44] S. M. Kogan. *Sov. Phys. - Solid State* **5(10)**, 2069 (1964).
- [45] E. V. Bursian y O. I. Zaikovskii. *Sov. Phys. - Solid State* **10**, 1121 (1968).
- [46] E. V. Bursian y N. N. Trunov. *Sov. Phys. - Solid State* **10**, 760 (1974).
- [47] J. Y. Fu, W. Zhu, N. Li, N. B. Smith y L. E. Cross. *Applied Physics Letters* **91**, 18 (2007).
- [48] L. E. Cross. *Journal of Materials Science* **41(1)**, 53 (2006).
- [49] J. Y. Fu, W. Zhu, N. Li y L. E. Cross. *Journal of Applied Physics* **100**, 2 (2006).
- [50] P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P. R. L. Welche y J. F. Scott. *Physical Review Letters* **99**, 16 (2007).
- [51] A. K. Tagantsev, E. Courtens y L. Arzel. *Phys. Rev. B* **64**, 224107 (2001).
- [52] A. Gruverman, B. J. Rodriguez, A. I. Kingon, R. J. Nemanich, A. K. Tagantsev, J. S. Cross, y M. Tsukada. *Applied Physics Letters* **83(4)**, 728 (2003).
- [53] H. Lu, C.-W. Bark, D. Esque de los Ojos, J. Alcalá, C. B. Eom, G. Catalan y A. Gruverman. *Science* **336(6077)**, 59 (2012).
- [54] A. K. Geim y K. S. Novoselov. *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).

- [55] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov y A. K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [56] D. E. Jiang, Z. Chen. *Graphene chemistry: theoretical perspectives*. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, UK (2013).
- [57] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva. *Nature* **438**, 197 (2005)
- [58] J. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer. *Nature Nanotechnology* **3**, 206 (2008).
- [59] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo. *Nano Letters* **8**, 907 (2008).
- [60] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar y J. Hone. *Science* **321**, 385 (2008).
- [61] C. Winter y L Bignardi. *Time-resolved electron spectroscopy in Graphene with High Harmonic radiation*. Wilhelms Universitat, Münster, Alemania (2011).
- [62] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996)
- [63] O. Yazyev. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2319 (2013).
- [64] Y-W Son, M.L. Cohen y S.G. Louie. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
- [65] X. L. Li, X. R. Wang, L. Zhang, S. W. Lee y H. J. Dai. *Science* **319(5867)**, 1229 (2008).
- [66] X. R. Wang, Y. J. Ouyang, X. L. Li, H. L. Wang, J. Guo y H. J. Dai. *Phys. Rev. Lett.* **100(20)**, 206803 (2008).
- [67] X. Jia, J. Campos-Delgado, M. Terrones, V. Meunier y M.S. Dresselhaus. *Nanoscale* **3**, 86 (2011).
- [68] D.K. James y J.M. Tour. *Macromol. Chem. Phys.* **213**, 1033 (2012).
- [69] Z. Shi, R. Yang, L. Zhang, Y. Wang, D. Liu, D. Shi, E. Wang y G. Zhang. *Adv. Mater.* **23** 3061 (2011) .
- [70] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A.P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen y R. Fasel. *Nature* **466**, 470 (2010).
- [71] W. Jie y J. Hao. *Nanoscale* **6**, 6346 (2014).
- [72] Y. Zheng, G.-X. Ni, C.-T. Toh, M.-G. Zeng, S.-T. Chen, K. Yao y B. Ozyilmaz. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 163505 (2009).

-
- [73] X. Hong, K. Zou, A. DaSilva, C. Ahn y J. Zhu. *Solid State Commun.* **152**, 1365 (2012).
- [74] X. Hong, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn y J. Zhu. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136808 (2009).
- [75] X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn y J. Zhu. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 033114 (2010).
- [76] E.B. Song, B. Lian, S. Min Kim, S. Lee, T.-K. Chung, M. Wang, C. Zeng, G. Xu, K. Wong, Y. Zhou, H.I. Rasool, D.H. Seo, H.-J. Chung, J. Heo, S. Seo y K.L. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 042109 (2011).
- [77] C. Baeumer, S. P. Rogers, R. Xu, L. W. Martin y M. Shim. *Nano letters* **13**, 1693 (2013).
- [78] C. Y. Hsieh, Y. T. Chen, W. J. Tan, Y. F. Chen, W. Y. Shih, W. H. Shih. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 113507 (2012).
- [79] J. Ding, L.-W. Wen, H.-D. Li, X.-B. Kang y J.-M. Zhang. *EPL (Europhysics Lett.)* **104**, 17009 (2013).
- [80] C. Baeumer, D. Saldana-Greco, J.M.P. Martirez, A.M. Rappe, M. Shim y L.W. Martin. *Nat. Commun.* **6**, 6136 (2015).

Capítulo 2

Métodos computacionales

Con el auge de la nanotecnología, la búsqueda de una ruta para comprender las propiedades de los materiales a escala nanométrica para su posterior empleo en la construcción de nuevos materiales o en dispositivos con funcionalidades “a la carta”, ha impulsado recientemente la investigación de nanomateriales desde el punto de vista experimental y teórico. Mediante el empleo de modelos teóricos es posible describir las propiedades de estos materiales de forma muy precisa utilizando métodos basados en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica. Entre estos métodos, las simulaciones desde primeros principios juegan un papel fundamental en las notables avances que el campo de los FE ha experimentado en los últimos años [1], empleados en la investigación de procesos físicos y químicos que tienen lugar en interfases, superficies, nanopartículas aisladas o incluso estructuras cristalinas en volumen. La rápida evolución de los modelos teóricos, impulsado por el constante aumento de la potencia de cálculo y avances en el desarrollo de algoritmos más eficientes, permiten el estudio de sistemas cada vez más grandes y complejos que coinciden en tamaño con aquellos generados en los laboratorios, lo que posibilita una retroalimentación entre experimentos y cálculos teóricos.

Sin embargo, en la actualidad las simulaciones de primeros principios aún son un método de alto costo computacional, por lo que es posible extraer de ellos los grados de libertad más relevantes, parametrizarlos y emplearlos en la construcción de otros modelos más “baratos” de cálculo como el de capa-carozo [2] o hamiltoniano efectivo [3], conocidos como métodos de *segundos principios*. La reducción del número de grados de libertad permite aumentar el tamaño y la escala de tiempo del sistema simulado.

Para el presente trabajo, los métodos *ab-initio* como la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y los modelos *core-shell* empleados en dinámica molecular (DM) clásica proveen una excelente herramienta para ayudar a cumplir los

objetivos planteados para la tesis. A continuación describiremos brevemente algunos tópicos importantes de estos métodos empleados en la tesis.

2.1. Métodos de primeros principios

2.1.1. Descripción general

Las propiedades de los materiales a escala nanométrica son obtenidos estudiando el comportamiento de sus componentes base a escala atómica, por ejemplo núcleos y electrones. En esta escala, de acuerdo a la mecánica cuántica el valor esperado para cualquier cantidad física se puede obtener teóricamente si se conoce la función de onda Ψ para todas las partículas del sistema. Esta se obtiene empleando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de N electrones interactuantes y M iones, siendo

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (2.1)$$

donde Ψ es la función de onda para todas las partículas y E es su correspondiente energía. r_i y R_i son las coordenadas de los electrones y iones respectivamente, y \hat{H} es el operador hamiltoniano que actúa en el sistema completo interactuante de electrones de masa m y carga $-e$, e iones de masa M_j y carga $Z_j e$. El hamiltoniano para este sistema puede ser descrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^M \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

En la ecuación 2.2 \hat{T}_n y \hat{T}_e son la energía cinética de electrones y núcleos respectivamente. \hat{V}_{e-e} , \hat{V}_{n-n} y \hat{V}_{e-n} son, respectivamente, las interacciones electrostáticas electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo. La última es solo una interacción atractiva que puede considerarse que es la responsable de mantener “pegados” a los sistemas de materia condensada. La solución de la ecuación 2.1 provee toda la información posible sobre el sistema en estudio, sin embargo su complejidad hace imposible su resolución analítica exacta excepto para moléculas pequeñas. Una serie de

aproximaciones deben realizarse para transformarlo en un problema que tenga solución en sistemas prácticos, entre ellas:

- *Aproximación de Born-Oppenheimer*, para desacoplar el movimiento de electrones y núcleos.
- *Teoría del funcional de la densidad*, que provee un método efectivo de resolución substituyendo las funciones de onda electrónicas por la densidad de carga electrónica como variable fundamental del problema.
- Utilizando *pseudopotenciales* podemos deshacernos de un gran número de electrones químicamente inertes y evitar oscilaciones abruptas en las funciones de onda cerca de la región central de los átomos, reduciendo así el número de funciones de base necesarios para describir la función de onda.
- Empleo de *correcciones en la interacción de van der Waals*, para describir mejor las interacciones de largo rango.
- Las *condiciones periódicas de contorno* que permiten la simulación de cristales infinitos reduciendo el problema al cálculo a una celda de simulación repetida periódicamente. Con el empleo de una *supercelda* de simulación es posible también el cálculo de sistemas no periódicos incluidos dentro de estas condiciones (Ver Apéndice A).

A continuación se describen algunas de las aproximaciones usadas a lo largo de esta tesis.

2.1.2. Aproximación de Bohr-Oppenheimer

Debido a que estamos interesados sólo en las propiedades electrónicas del sistema, el problema puede simplificarse haciendo uso de la aproximación de Bohr-Oppenheimer [4]. La idea principal es que el movimiento de los iones es mucho más lento que el de los electrones, debido a que los iones son más pesados. Esto hace posible factorizar la función de onda de sistemas de partículas interactuantes en un producto de una función de onda electrónica Φ y una iónica Θ . El próximo paso es fijar los iones y resolver la ecuación de Schrödinger que ahora depende paramétricamente de R_j y solo actúa en la función de onda electrónica

$$\hat{H}_e \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.3)$$

cuyo hamiltoniano electrónico se describe como

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}\end{aligned}\quad (2.4)$$

Tres contribuciones en el hamiltoniano electrónico se muestran en la ecuación 2.4, de izquierda a derecha, la energía cinética electrónica \hat{T}_e , la interacción electrón-núcleo \hat{V}_{e-n} y la interacción electrostática electrón-electrón \hat{V}_{e-e} . De esta forma, la aproximación de Bohr-Oppenheimer desacopla el movimiento de los núcleos y electrones simplificando enormemente el problema, y al mismo tiempo sin perder exactitud en la caracterización eficiente de las propiedades estructurales y electrónicas.

2.1.3. Teoría del funcional de la densidad

La resolución de la ecuación 2.3 para un conjunto de electrones interactuando requiere trabajar con la función de onda, que depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín. Existen muchos métodos en química cuántica como por ejemplo MP2 y Hartree que emplean este procedimiento, construyendo funciones de ondas para todos los electrones (ϕ_{AE}) como combinación de determinantes de Slater. En 1964 W. Kohn y P. Hohenberg [5] formularon un teorema que estableció las bases matemáticas de DFT, probando que la energía total y todas las demás propiedades electrónicas del sistema están determinadas unívocamente por la densidad electrónica ρ . Así, en lugar de la función de onda se considera la densidad electrónica como variable principal, que sólo depende de 3 coordenadas espaciales y puede ser observada experimentalmente.

La demostración de esta afirmación fueron formulados por Hohenberg y Kohn en base a dos teoremas [6]:

- El potencial del núcleo y cualquier campo externo actuando en un sistema de electrones que sienten la repulsión coulombiana mutua es un único funcional de la densidad electrónica en el estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, excepto por diferencia en una constante.
- El funcional de energía universal $E[\rho]$ puede ser definido, siendo válido para cualquier número de partículas ante cualquier potencial externo. El funcional energía tiene su mínimo E_0 en el estado fundamental del funcional de la densidad ρ_0 .

$$E_0 = E[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Phi_0(\mathbf{r}) | \hat{H}_e | \Phi_0(\mathbf{r}') \rangle \quad (2.5)$$

que tiene una útil propiedad variacional $E[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E[\rho'(\mathbf{r})]$ para cualquier $\rho'(\mathbf{r})$.

2.1.3.1. Metodología de Kohn y Sham

El desarrollo teórico anterior de Hohenberg y Kohn no dice cómo obtener E_0 y $\rho_0(\mathbf{r})$, ya que no sabemos cómo calcular los últimos dos términos de H_e (ecuación 2.4) para un sistema de electrones interactuantes.

En 1965 Kohn y Sham [7] idearon un método para obtener $\rho_0(\mathbf{r})$ y E_0 . En principio se trata de un método exacto, pero debido a que la forma funcional de uno de los términos que aparecen en la formulación es desconocida, en la práctica se debe utilizar aproximaciones. Kohn y Sham consideran un sistema de referencia ficticio, llamado sistema no interactuante. De esta forma se logra simplificar el sistema de N electrones interactuantes a un sistema de N electrones independientes que experimentan un potencial externo efectivo $v_s(r)$, de forma que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental del sistema de referencia $\rho_s(\mathbf{r})$ sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental real $\rho_0(\mathbf{r})$ del sistema de interés. Cabe destacar que las funciones de onda y energías del sistema de electrones independientes no son las del sistema real, pero sí su densidad electrónica porque así fue elegida. En este marco, se define

$$\rho_s(r) = \sum_i |\phi(r)|^2 \quad (2.6)$$

donde $\phi(r)$ son funciones de onda de cada electrón en el sistema de referencia. Estos no tienen significado físico, su única finalidad es la de permitir que se calcule la densidad del estado fundamental ρ_0 , ya que como dijimos $\rho_s = \rho_0$.

Bajo este formalismo, el hamiltoniano de Kohn-Sham puede expresarse como

$$h_i^{KS} \phi(r) = E_i \phi(r) \quad (2.7)$$

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r) \text{ donde } v_s(r) = \hat{V}_{e-n}[\rho(r)] + \hat{V}_{e-e}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (2.8)$$

El potencial efectivo $v_s(r)$ como se muestra en 2.8 puede descomponerse en tres términos, atribuidos al potencial de interacción electrón-electrón y electrón-núcleo para los dos primeros y un potencial V_{xc} denominado de intercambio y correlación que contiene aquellas correcciones que deben incluirse en el sistema no interactuante para recuperar el sistema real.

La energía entonces queda definida como

$$\begin{aligned}
E &= -T_s[\rho(r)] - \int \hat{V}_{e-n}(r)\rho(r)dr - U_C[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \\
&= -\sum_i \int \phi_i^*(r)\nabla^2\phi_i(r) - \sum_{i,j} \frac{Z_A}{|R_A - r|}\rho(r)dr \\
&\quad + \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|}dr_1dr_2 + \int \hat{V}_{xc}(r)\rho(r)dr
\end{aligned} \tag{2.9}$$

donde el primer término corresponde al valor medio de la energía cinética de los electrones no interactuantes T_s , el segundo a las interacciones entre los núcleos y los electrones, el tercer término pertenece a la interacción electrón–electrón del sistema no interactuante U_C , y el último conocido como la energía de intercambio y correlación E_{xc} .

El aporte de E_{xc} a la energía total se puede agrupar en cuatro contribuciones distintas:

- la energía cinética de correlación, que es la diferencia entre el valor medio de la energía cinética del sistema real y el de referencia.
- la energía de intercambio, que tiene que ver con los requerimientos de antisimetría para fermiones.
- la energía de correlación de Coulomb que está asociada a que los movimientos de los electrones están correlacionados entre si instantáneamente.
- una corrección de auto interacción para corregir el término coulombico en el que los electrones se describen como densidades continuas de carga negativa, con lo cual interactúan con si mismos.

Finalmente, podemos ejemplificar como es el procedimiento de cálculo computacional para las propiedades del sistema como la energía total. El sistema debe ser resuelto iterativamente para hallar un valor autoconsistente de E_0 , de la siguiente manera:

- (1) Se postula un potencial v_s razonable como punto de partida.
- (2) Se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuación 2.7) encontrando de esta manera la densidad correspondiente.
- (3) Se calcula por medio de la densidad hallada el potencial externo v_s .
- (4) Se vuelve a (2) hasta encontrar autoconsistencia.

En la práctica, los nuevos potenciales electrónicos externos se construyen como una combinación de los h_i^{KS} nuevos y viejos, ya que esto acelera la convergencia.

2.1.3.2. Potencial de intercambio y correlación

De todos los términos de la ecuación 2.9, el único que no se conoce cómo calcular es la energía de intercambio y correlación en función de una densidad electrónica genérica. Como se describió anteriormente, el formalismo de DFT es exacto pero la forma universal de dicho funcional es desconocida, por lo que en la práctica debe ser aproximado. La expresión de E_{xc} sólo se conoce para casos particulares, como por ejemplo para un gas homogéneo de electrones, donde $\rho_0(\mathbf{r}) = \text{constante}$. A partir de esta idea se generó el llamado funcional de Aproximación de Densidad Local (LDA, por sus siglas en inglés), donde la energía de intercambio y correlación esta expresada por la relación local:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr \quad (2.10)$$

donde $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo de densidad ρ . Esta aproximación es exacta para un gas homogéneo de electrones y es buena para sistemas donde la densidad tiene pequeñas variaciones espaciales.

En nuestro trabajo utilizamos el funcional de la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [8], que describe la no homogeneidad en la densidad electrónica del sistema real de mejor manera y es una de las más populares por su exactitud química y su costo moderado si se la compara con otras como meta-GGA o funcionales híbridos [6]. Esta aproximación presenta la particularidad de expandir la energía de intercambio y correlación como función de la densidad electrónica y de su gradiente.

Sin embargo, la exactitud del cálculo DFT depende de la calidad de la aproximación para capturar los efectos contenidos en E_{xc} . Hay muchas formas de seleccionar E_{xc} y su construcción obedece al tipo de sistema bajo consideración, donde se desdobl原因 generalmente las contribuciones correspondientes de intercambio y de correlación las cuales se modelan separadamente. Dentro del grupo de funcionales GGA, el PBE [9] y el PW91 [4, 10] son ampliamente usados para simulaciones en química y materia condensada. En particular, en nuestro caso empleamos un funcional de intercambio y correlación diseñado para sólidos llamado PBEsol [11], que describe los parámetros estructurales correctamente para muchos sólidos.

2.1.3.3. PBEsol

Uno de los principales problemas de los funcionales de densidad comúnmente utilizados es que ninguno de ellos predicen un volumen de equilibrio cercano al valor experimental. Para resolver este problema, Perdew *et al.* [11] señalaron que con el empleo de energías de intercambio y correlación con precisión atómica se podría infringir el gradiente de expansión para densidades que varían levemente, lo que es común en sólidos y sus superficies. Por lo tanto, la construcción de un funcional GGA donde se mejore la precisión atómica y energías totales empeorará las longitudes de enlace en sólidos, y viceversa. Perdew *et al.* propusieron un funcional especialmente diseñado para mejorar la descripción de los grados de libertad geométricos para sistemas *bulk* y superficies, vía una concisa modificación del los factores de intercambio y correlación, mientras que se aceptan peores energías de ionización. Con este funcional modificado denominado PBEsol se encontró un excelente acuerdo con los experimentos en las constantes de red en *bulk* para una gran cantidad de materiales.

PBEsol es entonces un funcional que intenta mejorar las propiedades de equilibrio en PBE como longitudes de enlace y parámetros de red, pero aceptando que se empeoran los valores de energías de disociación y cohesión. Por ejemplo, para el SrTiO₃ los parámetros experimentales de la celda cúbica es 3.905 Å, PBEsol reproduce valores de 3.907 Å mientras que con PBE su valor era 3.947 Å [12].

2.1.4. Corrección a la interacción de van der Waals: Método DFT-D3

Una buena descripción de las interacciones de largo rango son requeridas para poder predecir de manera más correcta las propiedades de los sistemas de estudio. Uno de los métodos más comunes para realizarlo es el empleo de la corrección en la interacción de van der Waals empleando el método desarrollado por Grimme [13]. Existen muchas variantes, cuya última corrección corresponde a la DFT-D3. Esta corrección añade en el cálculo un término de energía de dispersión (E_{disp}) a la energía de DFT de Kohn-Sham (E_{DFT}), según $E_{DFT-D3} = E_{DFT} + E_{disp}$, donde

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nat} \sum_{j=1}^{Nat} \sum_L f_{d,6}(r_{ij,L}) \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} + \frac{C_{8ij}}{r_{ij,L}^8} \quad (2.11)$$

$$f_{d,n}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{s_n}{1 + 6(\mathbf{r}_{ij}/S_{R,n}R_{0ij})^{-\alpha_n}} \quad (2.12)$$

$r_{ij,L} = (r_j - r_i) + R_{ij}$, con \mathbf{r}_{ij} el vector distancia entre átomo i y j y R_{ij} el vector de red. Se considera $R_{0ij} = \sqrt{\frac{C_{8ij}}{C_{6ij}}}$, donde los coeficientes C_{nij} son computados para cada par de átomos por una media geométrica de términos atómicos.

Los parámetros α_6 , α_8 y $S_{R,6}$ son fijados a 14,16 y 1. s_6 , s_8 y $s_{R,6}$ se seleccionan según el funcional de intercambio y correlación, siendo 1.0, 0.612 y 1.345 respectivamente al emplear el funcional PBEsol. Todos los parámetros necesarios son obtenidos de [14].

2.1.5. Pseudopotenciales

En una sección previa se describió la ecuación 2.7 de partículas independientes de Kohn-Sham para el cálculo de propiedades por DFT. En orden de resolver esta ecuación, se necesita definir un set de bases ortonormales en el cual ϕ_i pueda ser expresada, que son las ondas planas. Sin embargo, para describir con exactitud los átomos en un sistema pueden ser requeridas una enorme cantidad de ondas planas, principalmente para reproducir el comportamiento de las funciones de onda cercanas a los núcleos. Los estados en los que se encuentran los electrones en un átomo, teniendo en cuenta su participación en la formación de enlaces y procesos químicos, pueden clasificarse en tres categorías:

- estados internos, los cuales están altamente localizados y no participan de los enlaces químicos,
- estados de valencia, los cuales están altamente deslocalizados e involucrados en las uniones químicas
- estados intermedios, los cuales están localizados y se polarizan, pero en general no contribuyen directamente al enlace químico.

Puesto que los electrones de las capas internas influyen poco en las propiedades estructurales y electrónicas de los materiales, puede omitirse su representación explícita sin una pérdida significativa en la exactitud del cálculo. En principio, es posible definir una función de onda apropiada que represente el efecto de los núcleos más el de los electrones internos sobre los externos; es decir, una función de onda tal que al operar sobre los electrones externos, reproduzca la densidad electrónica de valencia del átomo. Dicho potencial se denomina *pseudopotencial* (PS), que a los fines prácticos es conveniente representar mediante una función suave y sin nodos, lo cual facilita la resolución del problema electrónico por métodos numéricos estándar.

Este tratamiento en el que sólo se consideran explícitamente los electrones de valencia y los internos se incorporan al núcleo para dar un pseudoión, acelera de forma

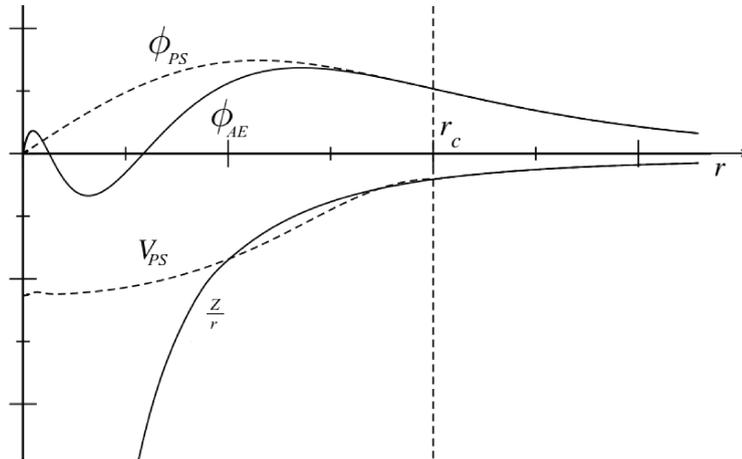


FIGURA 2.1: Representación esquemática del potencial con todos los electrones (Z/r) y el pseudopotencial (V_{PS}). Se muestran también las correspondientes funciones de onda (ϕ_{AE} y ϕ_{PS}). Los potenciales y ondas planas se hacen coincidir en el radio de corte $r = r_c$. [15].

importante los cálculos ya que permite disminuir el número de las funciones base necesarias para describir los estados electrónicos preservando toda la física relevante en el comportamiento del material.

Típicamente, los pseudopotenciales se construyen bajo el requerimiento de que la carga de la pseudofunción de onda de PS (ϕ_{PS}) integrada hasta cierto radio r_c (llamado radio de corte) sea igual a la carga integrada para la función de onda asociada a la función de onda con todos los electrones (ϕ_{AE}), como se observa en la figura 2.1.

2.2. Métodos clásicos: Dinámica Molecular

2.2.1. Descripción general

La mecánica molecular permite describir la estructura, las propiedades e interacciones del conjunto de átomos que forman una molécula o sólido, considerando a estos como si fueran partículas puntuales gobernadas por potenciales clásicos. Estas partículas se rigen de acuerdo a la ecuación de movimiento de Newton [16]. Podemos describir entonces el movimiento de una partícula i -ésima en un potencial definido U_{Total} para todos los átomos del sistema según

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U_{Total}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.13)$$

donde m_i es la masa del átomo i , \mathbf{r}_i su posición, $\ddot{\mathbf{r}}_i$ su aceleración y U la energía potencial total del sistema de átomos, que puede representarse compuesta a su vez por un conjunto de cinco interacciones:

$$U_{Total} = U_{Enlace} + U_{Ángulo} + U_{Dihedro} + U_{vdW} + U_{Coulomb} + U_{No\ enlace} \quad (2.14)$$

donde el primer término da cuenta de la interacción entre pares de átomos, el segundo describe la interacción entre tres átomos consecutivos y el tercero la interacción entre cuatro consecutivos. Los tres últimos términos describen las interacciones entre pares de átomos debidas a las fuerzas de van der Waals (que se aproximan comúnmente por un potencial tipo Lennard-Jones), a la interacción electrostática entre dos átomos y a otras interacciones del tipo no enlazantes. La forma que pueden tomar algunos de estos términos se muestra en la figura 2.2.

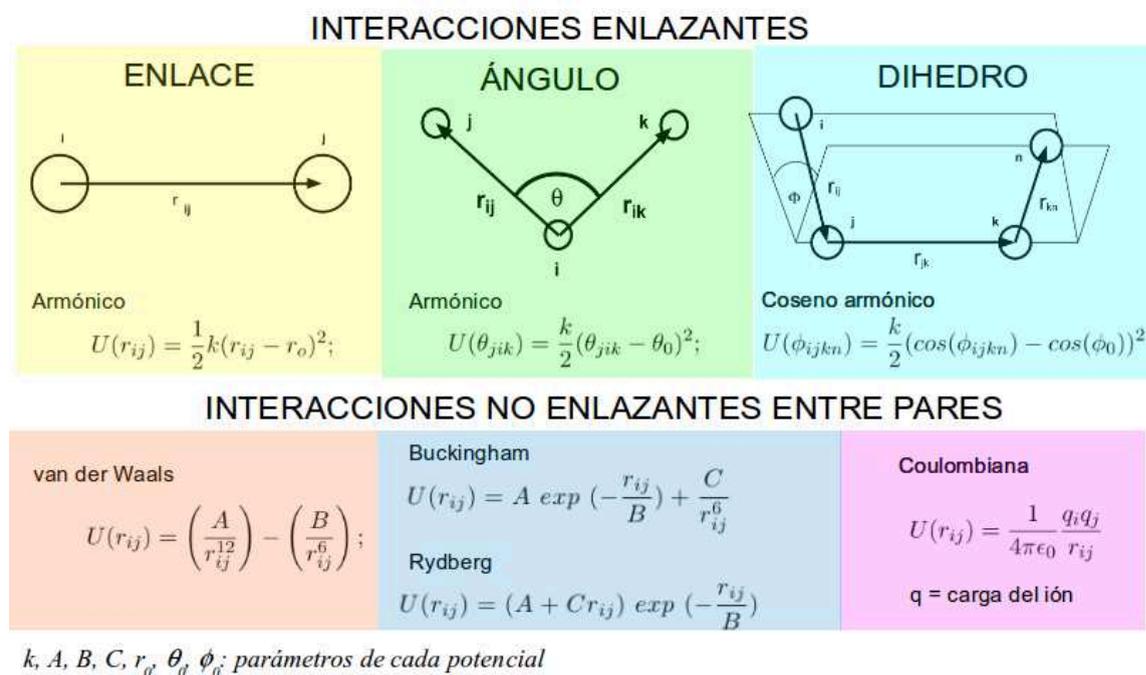


FIGURA 2.2: Diferentes interacciones entre átomos que se pueden considerar para diseñar un campo de fuerza

La ecuación 2.14 define el *campo de fuerzas* y es la expresión matemática usada para calcular la energía total de un sistema de átomos en función de parámetros de la estructura molecular. La determinación de todos los parámetros requiere, a menudo, la combinación de técnicas empíricas y de cálculos de mecánica cuántica que permitan reproducir las propiedades estructurales, mecánicas y termodinámicas de los sistemas estudiados, acorde a la caracterización experimental que se conozca. U_{Total} pueden incluir

además otro tipo de términos, y según su forma y los valores de sus parámetros pueden emplearse para diferentes tipos de sistemas además de moléculas, como por ejemplo átomos conformando un metal, moléculas en un líquido o iones conformando sólidos como es nuestro caso.

Las simulaciones de Dinámica Molecular (DM) consisten en generar las trayectorias atómicas de un sistema de N partículas mediante la integración numérica de la ecuación de movimiento de Newton para un potencial interatómico específico como se describió anteriormente [17]. Fue empleado por primera vez por Alder y Wainwright [18, 19] para un sistema de esferas rígidas que se movían a velocidad constante entre colisiones perfectamente esféricas. La DM posee la ventaja de poder calcular propiedades dinámicas del sistema como fenómenos de transporte, e incorporar cálculos a temperatura finita además de las propiedades de equilibrio como presión, calor específico, compresibilidad, etc. Además, supera algunas limitaciones inherentes de los cálculos de primeros principios, pudiendo modelarse con DM sistemas más grandes (de más de 10^6 átomos) comparados con el límite de $\sim 10^3$ átomos de cálculos *ab-initio*.

A continuación describimos el modelo *core – shell* empleado en los cálculos de DM de la presente tesis para modelar el material ferroeléctrico PbTiO_3 y también algunos tópicos particulares relacionados con los cálculos de DM, como son:

- El empleo de *algoritmos de integración* para la resolución de la ecuación de Newton.
- Los *ensambles* que permiten fijar las condiciones termodinámicas de la DM.
- Las *condiciones periódicas de contorno* que también son aplicables a DM (Apéndice A).

2.2.2. Modelo de capa-carozo

El punto de partida para simular un sistema físico es definir con claridad el problema en cuestión: que tipo de propiedades nos interesa estudiar, dentro de que rango de parámetros, con que precisión. En función de ello debemos decidir el número de partículas a usar, cuales serán las variables de control, que potencial interatómico usar, que tipo de promedios debemos calcular, en que ensamble conducir la simulación. Para realizar cálculos de segundos principios en sistemas de cristales iónicos el modelo microscópico más elemental para estudiar las propiedades dinámicas y termodinámicas es el *modelo de ión rígido*. Este modelo fenomenológico considera que el cristal esta constituido por iones puntuales no deformables ni polarizables [20]. La cohesión resulta de las interacciones coulombianas entre los iones, y el cristal se estabiliza gracias a las fuerzas de corto alcance. Dicks y Overhauser [21] incorporaron la polarizabilidad de los

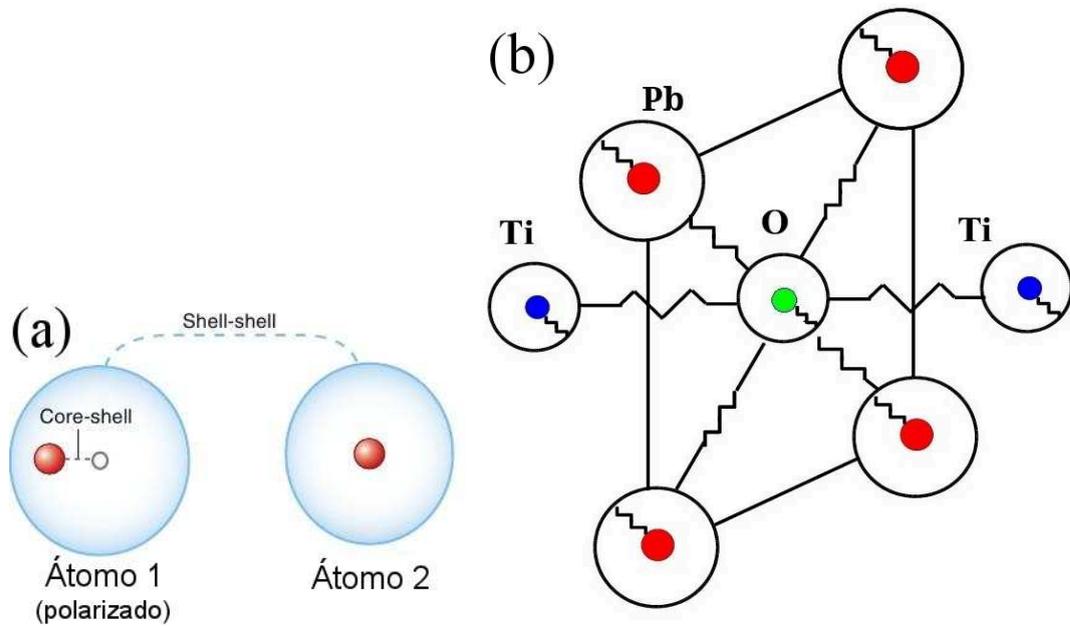


FIGURA 2.3: (a) Método de capa-carozo en forma general y (b) para un cristal de PbTiO_3

iones y propusieron el denominado modelo de capa-carozo (*core-shell*) para estudiar propiedades vibracionales de halogenuros alcalinos, que luego fue extendido a muchos otros sistemas iónicos. En este modelo, cada átomo se representa con un núcleo o carozo y una cáscara o capa electrónica rígida pero desplazable respecto al núcleo, ambos acoplados entre sí mediante un acoplamiento armónico k . En la figura 2.3(a) se muestra esquemáticamente dos iones interactuando según este modelo, y las interacciones posibles que se consideran entre ellos. El desplazamiento relativo entre la capa (*shell*) y el núcleo (*core*) produce un momento dipolar, incorporando de esta manera la polarizabilidad electrónica de iones. Los dipolos son proporcionales al balance entre el campo eléctrico efectivo que actúa sobre ellos y las repulsiones de largo rango. Desde que fue propuesto, el modelo de capa-carozo se ha aplicado al estudio de una gran cantidad de cristales iónicos con considerable éxito. En el modelo, el acoplamiento entre capas y carozos se describen a través de un potencial anarmónico $U(w) = \frac{1}{2}k^2w^2 + \frac{1}{24}k^4w^4$, donde w es el desplazamiento de la capa respecto al carozo. En este modelo también se incluye interacciones electrostáticas y de van der Waals para capas y carozos de los diferentes átomos [22], quedando

$$U(\mathbf{r}_{ij}) = U(w) + U_{No\ enlace}(\mathbf{r}_{ij}) + U_{Coulomb}(\mathbf{r}_{ij}) + U_{vdW}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.15)$$

donde \mathbf{r}_{ij} es la separación entre los átomos i y j , y la interacción entre primeros vecinos $U_{No\ enlace}$ es representada comúnmente por el potencial de Buckingham o el de Rydberg

(mostrados en la figura 2.2).

El modelo de capa-carozo es muy utilizado para la descripción de materiales FE [23, 24], para el estudio en volumen, películas y nanoestructuras en BaTiO₃ [25], PbTiO₃ [26], BiFeO₃ [27], entre otros. La figura 2.3(b) muestra un ejemplo de las interacciones posibles presentes en el modelo de capa-carozo del PbTiO₃.

2.2.2.1. Modelo de capas para PbTiO₃

El modelo particular para PbTiO₃ empleado en esta tesis reproduce correctamente la transición de fase cúbica-tetragonal en volumen [28], propiedades superficiales, como energías y patrones de relajación, reconstrucción superficial [29] y efectos en la interfase sobre SrTiO₃ para películas ultradelgadas en acuerdo con experimentos [30]. El modelo presenta interacciones coulombianas entre la capa y el carozo para diferentes átomos e interacciones de van der Waals entre capas. Un potencial de Rydberg es usado para describir las interacciones Pb – Ti, Pb – O y Ti – O y de Buckingham para O – O. Los parámetros para describir estas interacciones junto con las cargas de capas y carozos son extraídos de la referencia [23] y se resumen en la tabla 2.1.

TABLA 2.1: Parámetros del potencial de capa-carozo para PbTiO₃ del modelo ajustado en [23] y empleado en esta tesis. k_2 y k_4 son los parámetros del potencial anarmónico capa-carozo. A, B y C son los coeficientes de los potenciales no enlazantes.

| Átomo | Carga q de capa | Carga q de carozo | k_2 | k_4 | Potencial no enlazante | A | B | C |
|-------|----------------------|------------------------|--------|---------|---------------------------|---------|--------|---------|
| Pb | 4.958 | -2.785 | 119.5 | 17968.0 | Pb–Ti | 0.09 | 2.4201 | 12.57 |
| Ti | 8.820 | -5.158 | 1428.0 | 0.0 | Pb–O | 6766.27 | 0.2738 | 127.78 |
| O | 0.563 | -2.508 | 23.3 | 4514.0 | Ti–O | 1130.01 | 0.3597 | -160.84 |
| | | | | | O–O | 3634.86 | 0.3144 | 331.60 |

El modelo da un estado fundamental tetragonal con parámetro de red $a = 3.866 \text{ \AA}$, una distorsión tetragonal $c/a = 1.043$, y una polarización espontánea de $P = 54 \text{ \mu C/cm}^2$, mientras que los valores experimentales son $a = 3.90 \text{ \AA}$, $c/a = 1.065$ y $P = 75 \text{ \mu C/cm}^2$. La subestimación de las propiedades estructurales estáticas son trasladadas vía el modelo ajustado a un comportamiento a temperatura finita. Mediante simulaciones se ha comprobado que la transición de fase cúbica-tetragonal se encuentra a una $T_c = 450 \text{ K}$, 300 K por debajo del valor experimental.

2.2.3. Algoritmos de integración

La evolución de las posiciones, velocidades y aceleraciones de los átomos en las simulaciones de DM se obtienen integrando la ecuación de movimiento de Newton. Esta

integración se realiza en un pequeño intervalo de tiempo (δt). Hay varios esquemas de integración disponibles [31]. Cada método presenta sus ventajas y desventajas basados en la precisión y tiempo de cálculo. El algoritmo de integración de Verlet es uno de los más simples. En nuestro cálculo empleamos uno de los más simples conocido como algoritmo de *Verlet leapfrog* (LF). Este algoritmo requiere los valores de la posición (r) y la fuerza (f) en el tiempo t mientras que la velocidad v es la correspondiente a la mitad de un paso de tiempo antes. El primer paso consiste en avanzar las velocidades a $t+(1/2)\Delta t$ mediante la integración de la fuerza:

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) = v(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \frac{f(t)}{m} \quad (2.16)$$

donde m es la masa de la partícula y Δt es el paso de tiempo (o también llamado paso de integración). Las posiciones son entonces avanzadas empleando las nuevas velocidades según:

$$r(t + \frac{1}{2}\Delta t) = r(t) + \Delta t v(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (2.17)$$

Las simulaciones de DM requieren propiedades que dependen de la posición y velocidad al mismo tiempo. En el algoritmo LF la velocidad al tiempo t es obtenida entonces del promedio de la velocidad según:

$$v(t) = \frac{1}{2}[v(t - \frac{1}{2}\Delta t) + v(t + \frac{1}{2}\Delta t)] \quad (2.18)$$

2.2.4. Detalles del ensamble

El ensamble en el cual esta realizada la simulación describe las condiciones termodinámicas específicas tenidas en cuenta en el cálculo. Las variables de estado usadas para describir las condiciones termodinámicas del sistema son presión, volumen (V), temperatura (T), energía interna, potencial químico y número total de átomos (N). Fijando N , V y T nos encontramos frente a un ensamble canónico, donde la T es mantenida a un valor promedio en la simulación, el volumen y número de átomos es fijo y la energía se permite que fluctúe. Este ensamble NVT es el usado en nuestro cálculo, y es uno de los más aplicados junto con el NPT donde se mantiene la presión constante en vez del volumen. Para mantener la temperatura del sistema, se lo pone en contacto con un reservorio de calor.

En esta tesis se emplea un ensamble NVT y la temperatura se mantiene constante con un Termostato de Nosé-Hoover, que modifica las ecuaciones de Newton agregando un término de fricción χ e incluyéndolo en la integración de LF.

De esta manera se describieron brevemente algunas de las herramientas necesarias de cálculo empleadas y particularidades de la teoría del funcional de la densidad y dinámica molecular clásica. Para mayor detalle, pueden consultarse las referencias [32–35].

Bibliografía

- [1] Ph. Ghosez y J. Junquera. *First-principles modeling of ferroelectric oxide nanostructures*. In M. Rieth y W. Schommers, (ed.) *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*. American Scientific Publisher, Stevenson Ranch, CA, USA (2006).
- [2] G. V. Lewis y C. R. A. Catlow. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 1149 (1985)
G. V. Lewis y C. R. A. Catlow. *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 89 (1986)
- [3] W. Zhong, D. Vanderbilt y K. M. Rabe. *Phys. Rev.Lett.* **73**, 1861 (1994).
- [4] J. P. Perdew e Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [5] I. N. Levine. *Química Cuántica*. 5a Ed., Prentice Hall, USA (2001).
- [6] W. Koch y M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, West Sussex, United Kingdom (2001).
- [7] W. Kohn y L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [8] J. P. Perdew e Y. Wang. *Phys. Rev. B* **44**, 13298 (1991).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [10] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [11] P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, y K. Burke. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [12] W. Al-Saidi y A. Rappe. *Phys. Rev. B* **82**, 155304 (2010).
- [13] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, y H. Krieg. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [14] [http : //www.thch.uni - bonn.de/tc/index.php](http://www.thch.uni-bonn.de/tc/index.php)
- [15] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, y J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).

- [16] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa y K. Schulten. *J. of Comp Chem* **26**, 1781 (2005).
- [17] D. Frenkel y B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Second Edition, San Diego, Academic Press (2002).
- [18] B. Alder y T. Wanwriugh. *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [19] B. Alder y T. Wanwriugh. *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
- [20] M. Born. *Atom theory des festen Zustandes*. Teubner, Alemania(1923).
- [21] B. Dicks y A. Ovenhauser. *Phys. Rev.* **5**, 1886 (1958).
- [22] S.R. Phillpot, S.B. Sinnott, y A. Asthagiri. *Annu. Rev. Mater. Res.***37**, 239 (2007).
- [23] M. Sepiarsky, A. Asthagiri, S. R. Phillpot, M. G. Stachiotti, y R. L. Migoni. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* **9**, 107. (2005).
- [24] R. Machado, M. Sepiarsky, y M. G. Stachiotti. *Appl Phys Lett.* **93**, 242901–242903 (2008).
- [25] S. Tinte , M. G. Stachiotti, M. Sepiarsky, R. L. Migoni, C. O. Rodriguez. *J. Phys. Condens. Mat.* **11**, 9679 (1999).
- [26] M. Sepiarsky y R. Cohen. *Physics of Ferroelectrics 2002*, AIP Conference Proceedings **626**, 160 (2002).
- [27] M. Graf, M. Sepiarsky, M. Stachiotti y S. Tinte. *Ferroelectrics* **461**, 61 (2014).
- [28] M. Sepiarsky, Z. Wu, A. Asthagiri y R. E. Cohen. *Ferroelectrics* **301**, 55 (2004).
- [29] M. Sepiarsky, M. G. Stachiotti y R. L. Migoni. *Phys. Rev. B* **72**, 014110 (2005)
- [30] M. Sepiarsky, M. G. Stachiotti y R. L. Migoni. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 137603 (2006)
- [31] L. Verlet. *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [32] R. M. Martin, *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press (2004).
- [33] J. Kohanoff, *Electronic Structure. Calculations for Solids and Molecules*, Cambridge University Press (2006).
- [34] R. G. Parr y W. Yang. *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press (1989).
- [35] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias y J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).

Capítulo 3

Efecto de forma y tamaño sobre las propiedades locales a nivel atómico de películas libres ultradelgadas de PbTiO_3

En el capítulo 1 se resumieron algunas propiedades en volumen y de películas ultradelgadas de PTO, así como también las estructuras de dominio que estas pueden presentar. Estas propiedades hacen a los materiales FE atractivos para aplicaciones en microelectrónica. Para entender mejor el efecto de miniaturización en nanoescala es necesario conocer las inestabilidades FE y *AFD* presentes en el material, las cuales resultan de un delicado balance entre las interacciones de corto rango y las electrostáticas de largo alcance [1]. Los métodos de cálculo *ab-initio* y los modelos construidos a partir de ellos como es el modelo de *core-shell* como se describió en detalle en el capítulo anterior, poseen un enorme potencial para ayudar a entender y predecir las propiedades en nanoestructuras, ya que permiten modelar por separado cada efecto e incursionar en geometrías diferentes.

En este capítulo estudiamos películas ultradelgadas y libres del ferroeléctrico PTO a nivel atómico usando un modelo tipo *core-shell*, analizando sus propiedades locales y configuraciones de dominios. Para ello primero fue necesario validar el modelo de PTO construido para *bulk* en su empleo en el modelado de películas ultradelgadas, analizando por ejemplo la energética de dominios a 90° y 180° y comparándola con resultados de cálculos previos.

3.1. Metodología y detalles del cálculo

Para modelar este material usamos el modelo atómico de capa-carozo desarrollado por Sepliarsky y colaboradores [2] a partir de cálculos *ab-initio* presentado en el capítulo anterior, y realizamos simulaciones de Dinámica Molecular (DM) clásica usando el código DL-POLY versión 2.19 [3]. Este modelo en *bulk* reproduce los valores de los parámetros de red en la fase tetragonal $a=3.866$ Å y $c=3.999$ Å, así como también propiedades de superficies y efectos de interfase en películas ultradelgadas [4] como se describió en el capítulo anterior.

Nuestras simulaciones se realizan en un ensamble NVT a baja temperatura (50 K) mantenida por un termostato de Nosé-Hoover, usando un paso de integración de 0.4 fs. Notar que aunque las simulaciones se realizan a volumen constante, en la dirección perpendicular o de crecimiento (eje z) las dimensiones de las celdas unidad pueden variar y los átomos pueden desplazarse. Se emplean condiciones periódicas de contorno en el plano paralelo a la superficie pero no en la dirección perpendicular. Es por esto que para el cálculo de las interacciones de Coulomb se emplea el método de suma directa de Wolf [5], que es una alternativa computacionalmente eficiente a la suma de Ewald donde la sumatoria de las interacciones se plantean en las 3 direcciones cartesianas x , y y z [6, 7].

En este trabajo estudiamos películas ultradelgadas de $PbTiO_3$ con dos superficies libres terminadas en PbO, modeladas usando superceldas de $N_x \times N_x \times N_z$ celdas unidad y bajo condiciones eléctricas de contorno de circuito abierto. Es decir, no existen cargas superficiales que apantallen el campo de depolarización generado por las polarizaciones que apuntan fuera de la superficie, y por ello el sistema se rompe en dominios.

En el plano xy , la supercelda simulada se mantiene fija y constante a una red cuadrada de lado $N_x \times a$. Consideramos películas de espesores en el rango entre los 3.9 a 9.2 nm, es decir entre 10 y 23 parámetros de red c , respectivamente. Los parámetros de red a , b y c se definen como la distancia entre dos planos consecutivos de PbO en la dirección respectiva para cada celda unidad. Para el cálculo del ángulo de rotación del octaedro de oxígenos en el plano, se analiza la rotación del cuadrado determinado por los 4 oxígenos paralelos a la superficie.

Para cada espesor, se comienza con estructuras de películas libres con los átomos de Ti ligeramente desplazados en [001] de su posición tetragonal ideal, que se relajan a temperatura cero. Luego de esta primera termalización, el sistema iterativamente se calienta y enfría de manera de eliminar las posibles configuraciones metaestables. La estructura óptima se selecciona cuando a temperatura cero las fuerzas sobre cada ion individual son menores de 0.001 eV/Å. Notar que todos los átomos son libres de relajar

en todas las direcciones, excepto cuando se lo menciona, de manera de contenerlos dentro de la celda de simulación.

Para analizar los resultados, definimos como polarización local \mathbf{p} al momento dipolar por unidad de volumen para una celda unidad de perovskita centrada en el ion Ti, y delimitada por los 8 átomos de Pb más próximos en las esquinas de la celda. Consideramos las contribuciones de todos los átomos en la celda convencional, y todas las posiciones atómicas respecto al centro como:

$$\mathbf{p} = \frac{1}{v} \sum_i \frac{1}{\omega_i} q_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Ti}) \quad (3.1)$$

donde v es el volumen de la celda unidad, q_i y \mathbf{r}_i denotan la carga y la posición del ion i respectivamente, y ω_i es el factor de peso igual al número de celdas que comparten dicho ion. La posición de referencia \mathbf{r}_{Ti} corresponde al carozo del átomo de Ti, y la suma se realiza sobre 29 partículas, incluyendo capas y carozos de todos los átomos de alrededor (8 Pb y 6 O) y el carozo del átomo de Ti. Notar que \mathbf{p} es independiente del origen elegido para los vectores \mathbf{r}_i , y se anula cuando los átomos se encuentran en las posiciones de alta simetría. Las cargas q_i son aquellas mostradas en la tabla 2.1.

Tal como se describió en 1.1.1.3, se define la polarización promedio \mathbf{P} al valor medio de las polarizaciones locales \mathbf{p} por celda unidad que se encuentran en el interior de un dominio. Recordar que para un dominio donde \mathbf{P} apunta hacia arriba, ésta se denomina P^+ y en sentido contrario P^- .

Empleando esta metodología de cálculo realizamos un estudio sistemático del sistema. Primero reproducimos las propiedades en volumen de PTO (parámetros de red y la transición de fase a medida que varía la temperatura, que no se muestran en la presente tesis), para luego estudiar películas ultradelgadas a bajas temperaturas pero con estructuras de dominios. Por ello fue necesario realizar la validación del modelo para confirmar si es apto para su empleo en el estudio de dominios ferroeléctricos como se muestra a continuación.

3.1.1. Validación del modelo atómico de $PbTiO_3$ para el estudio de dominios ferroeléctricos

Como se explicó anteriormente, el modelo atómico empleado ha sido obtenido a partir de cálculos de primeros principios y demuestra una buena descripción de las propiedades en volumen, superficies y también para otro tipo de nanoestructuras [8]. Sin embargo, como es de nuestro interés investigar las propiedades locales en los dominios

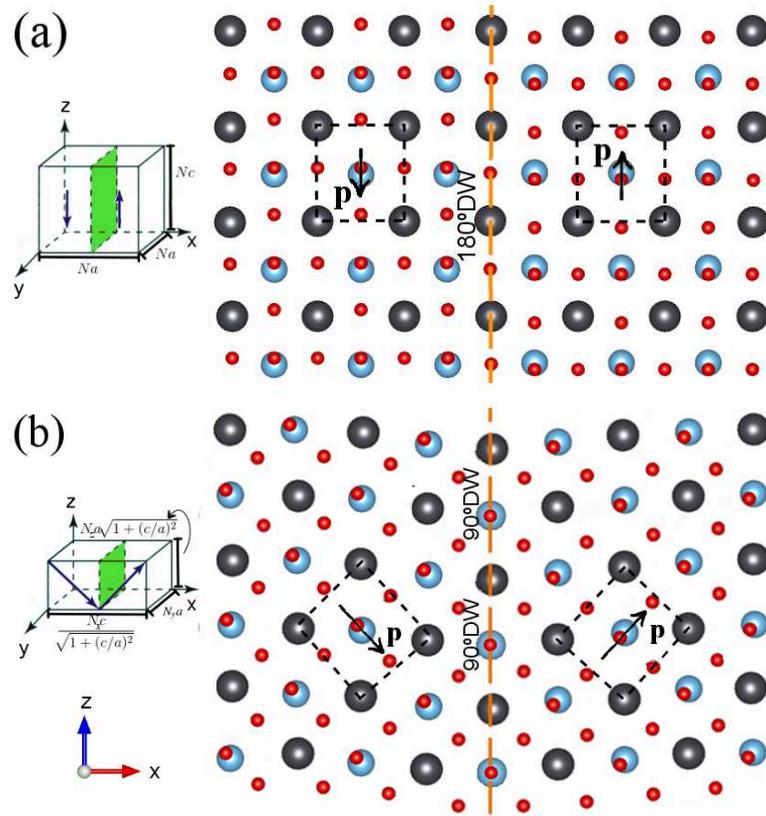


FIGURA 3.1: Celdas de simulación para el cálculo de la energía de paredes de dominios (a) a 180° y (b) a 90° . Los círculos grandes (en gris), medianos (azul) y pequeños (rojo) representan los átomos de Pb, Ti y O, respectivamente.

de películas ultradelgadas de PTO, necesitamos validar el modelo para este propósito. Para ello podemos estudiar específicamente la energía de la pared de dominio (DW, por sus siglas en inglés) y compararlos con cálculos recientes de primeros principios. Para evaluar la energía de DWs a 180° y 90° , construimos superceldas periódicas que contienen dos dominios y dos DWs debido a la periodicidad.

Para las DWs a 180° , empleamos superceldas con N^3 celdas unidad cuya dirección de su eje tetragonal coincide con el eje z , resultando en una supercelda de dimensión $Na \times Na \times Nc$. De esta forma se obtiene un dominio con P^+ y otro con P^- separados por DWs perpendiculares al eje x como se muestra en la Figura 3.1(a).

En el cálculo de la energía de las DWs a 90° , se eligió que la supercelda preserve su forma casi cúbica quedando las DWs formadas en el plano (101). Para ello, se construyeron superceldas similares a las empleadas en la referencia [9] con dimensiones $N_x c / \sqrt{1 + (c/a)^2} \times N_y a \times N_z a \sqrt{1 + (c/a)^2}$ como se muestra en la figura 3.1(b), donde las polarizaciones entre dominios son casi perpendiculares.

Debido al tamaño de nuestra superceldas (diferente a las $N \times 1 \times 1$ usualmente empleadas en estudios de primeros principios), aquí las rotaciones no polares de los octaedros de

oxígenos *AFD* pueden generarse. Entonces se estudia también el efecto generado por las distorsiones relacionadas con la rotación del octaedro de oxígenos alrededor de un ion central Ti, donde el eje de rotación de interés es paralelo al eje tetragonal y también a la dirección de \mathbf{p} .

Teniendo en cuenta esto, se analizaron dos situaciones:

- (1) los átomos pueden relajar en todas las direcciones
- (2) los átomos pueden relajar sólo en la dirección del eje tetragonal de cada dominio, mientras las coordenadas perpendiculares a ese eje se fijan a las posiciones simétricas de manera de apagar las distorsiones *AFD*. Esto es equivalente a la condición empleada en los cálculos *ab-initio*, lo que nos permite una comparación directa con ellos.

Cabe destacar que para imponer esta última situación en las simulaciones de DM, se debieron modificar rutinas en el programa DL-POLY.

Estos cálculos fueron realizados en el ensamble NVT al volumen de *bulk* y a temperatura cero, para poder comparar directamente con resultados *ab-initio* de la literatura. La energía de la DW se obtiene como

$$E_{DW} = \frac{E - E_{bulk}}{2S_{DW}} \quad (3.2)$$

donde E es la energía de la supercelda con la DW, E_{bulk} es la energía de PTO en *bulk* (para la misma supercelda bajo las mismas condiciones de cálculo), y S_{DW} es el área superficial de la DW, con el factor 2 por el número de DWs en la supercelda.

Para las DWs a 180° , luego de chequear la convergencia en la energía de la DW con el aumento de tamaño de celda, se selecciona $N = 12$ como el tamaño de supercelda donde la influencia entre paredes cercanas es despreciable. Se encontró que las DWs a 180° localizadas en planos de PbO tienen la menor energía con respecto a las localizadas en planos de TiO_2 , cuyo valor es de 70 mJ/m^2 cuando se considera la configuración sin restricciones. Sin embargo, cuando las distorsiones *AFDs* son inhibidas, el valor de la energía aumenta a 131 mJ/m^2 . Este valor está en buen acuerdo con los resultados de primeros principios [10, 11] de 132 y 150 mJ/m^2 . También está próximo a los obtenidos en recientes cálculos de DM que emplean otro modelo diferente al de *core-shell* (respaldado con cálculos *ab-initio* empleando el potencial PBEsol) que reportan valores de 180 mJ/m^2 a 10 K [12].

Para las DWs a 90° , se construyeron superceldas de diferentes tamaños encontrándose que la de $12 \times 8 \times 6$ es suficiente para converger las energías de las DWs. Empleando las dos configuraciones antes mencionadas, encontramos que aquella libre de restricciones tiene menor energía de DWs a 90° de 12 mJ/m^2 , mientras que en aquella donde las

AFD son inhibidas la energía alcanza un valor de 31 mJ/m^2 , también en buen acuerdo con resultados de primeros principios [9, 10] de 29 y 35 mJ/m^2 . Igual acuerdo se obtiene con el resultado reportado por Liu *et al.* [12] a 10 K de 90 mJ/m^2 y con resultados experimentales obtenidos mediante microscopía de transmisión electrónica de alta resolución [13].

En la construcción de otros modelos *core-shell* [14], se analizaron las energías de DWs a 90° y 180° obteniendo valores similares a los del modelo empleado, pero sin evaluar la influencia de las distorsiones AFD .

En resumen, nuestros resultados no solo validan el empleo del modelo para el estudio de dominios y paredes de dominios, sino que también revelan la importancia de las distorsiones AFD las cuales contribuyen significativamente a la estabilización de las DWs.

3.2. Resultados de $PbTiO_3$ en películas libres

Una vez validado el modelo de *core – shell* para modelar paredes de dominios, en esta sección estudiamos en detalle películas ultradelgadas y libres del ferroeléctrico PTO a nivel atómico. Caracterizamos así en forma sistemática propiedades locales tales como distribución de polarización por celda, campos de deformación, distorsión AFD en el plano y configuraciones de dominios. Para todos los espesores considerados, la configuración inicial contiene dominios de bandas a 180° con polarizaciones apuntando hacia arriba y hacia abajo normal a la superficie, y en períodos alternados alrededor del eje x . De esta manera, la supercelda de simulación contiene dos dominios estables como se muestra esquemáticamente en la figura 3.2.

3.2.1. Determinación del tamaño óptimo de la supercelda

Primero determinaremos el tamaño óptimo de la supercelda de simulación para películas de diferente espesor. La formación de dominios en películas FE resulta del compromiso entre la energía de los dominios en sí mismos y la de las DWs, contribuciones que varían opuestamente con el tamaño de los dominios. Es decir, en películas gruesas el ancho de los dominios es mucho menor que el espesor de la película, pero a medida que las películas son más delgadas, el tamaño de los dominios disminuye con la raíz cuadrada del espesor (ley de potencia $1/2$) como predijo Kittel ya en 1949 para materiales ferromagnéticos, y por ello conocida como ley de Kittel. En sistemas en nanoescala como los aquí estudiados, este comportamiento puede variar debido a la aparición de

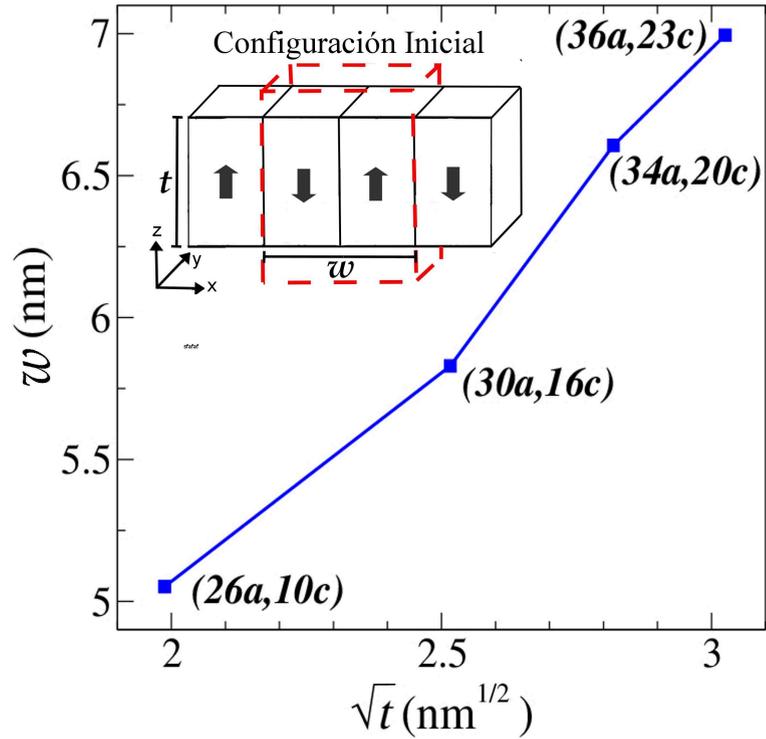


FIGURA 3.2: Ancho de un período de dominio óptimo w (considerando dos dominios de polarización opuesta) en función de la raíz cuadrada del espesor de las películas de PTO a $T=50K$, donde se muestra también la configuración de dominios usada para iniciar las simulaciones de DM, indicando los límites de la supercelda en línea de trazo.

estructuras complejas que combinan dominios con distintas orientación. No es nuestro objetivo estudiar ese comportamiento, sino que nos interesa determinar el tamaño de la supercelda de simulación que contenga dos dominios estables con polarización a 180° . Entonces, para películas de un dado espesor (t), armamos superceldas de diferente tamaño lateral (w) y elegimos la de menor energía. Los tamaños óptimos de dominios encontrados para películas de espesores de 3.9, 6.3, 7.9 y 9.2 nm (10, 16, 20 y 23 parámetros de red c , respectivamente) se grafican en función de la raíz cuadrada del espesor en la Fig. 3.2, mostrando un comportamiento lineal y comprobando así la ley de Kittel [15]. Para cada espesor, en la figura se informa w y t como pares ($n_x a, n_z c$) que representan el tamaño de la supercelda a través del eje x y z , respectivamente.

Una vez determinados los tamaños de las celdas de simulación, investigamos los parámetros de red. Los parámetros en el plano a y b promedios se mantienen constantes al valor de *bulk* forzados por las condiciones mecánicas de contorno impuestas en los cálculos. Sin embargo, el parámetro de red c promedio (\bar{c}) fuera del plano presenta un perfil simétrico de deformación al atravesar la película, debido a la existencia de dos superficies libres como muestra la Figura 3.3 para películas de distinto espesor. Las celdas superficiales están comprimidas siendo casi cúbicas en la superficie, mientras

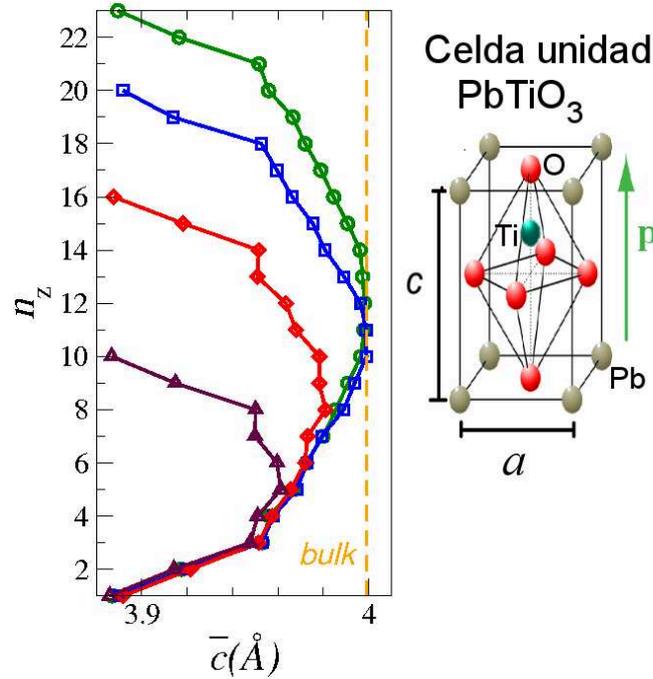


FIGURA 3.3: Parámetro de red c medio en función del número de celda (n_z) desde una superficie a la otra, para diferentes espesores. El valor de *bulk* en las celdas centrales se alcanza en películas de espesor de $20c$ o más gruesas. También se muestra una celda unidad de PTO, marcando los parámetros de red a y c .

que la tetragonalidad de la celda aumenta gradualmente hacia el interior de la película hasta alcanzar el valor de *bulk* en la décima celda contando desde la superficie. Es decir, en el centro de películas de espesores mayores a 20 celdas unidad se alcanza el comportamiento de volumen. Nuestros resultados para películas de espesores de $10c$ concuerdan con resultados previos usando este modelo [4], como así también primeros principios [1].

3.2.2. Morfología de dominios

3.2.2.1. Distribución de polarización local

Seguidamente analizamos las polarizaciones eléctricas por celda unidad \mathbf{p} , centrándonos de ahora en más en películas de dos espesores en particular, 3.9 y 9.2 nm, por sus estructuras representativas de dominios. La Fig. 3.4 muestra una vista lateral del mapa de \mathbf{p} celda por celda en películas de los espesores seleccionados y los colores indican los valores de la componente z . Comenzando con el panel superior, se observa que la película de $10c$ presenta un arreglo de flujos cerrados de polarizaciones que giran alrededor de centros o vórtices. Esta configuración donde la orientación local de la \mathbf{p} varía continuamente alrededor de centros geométricos, puede describirse como un *loop*

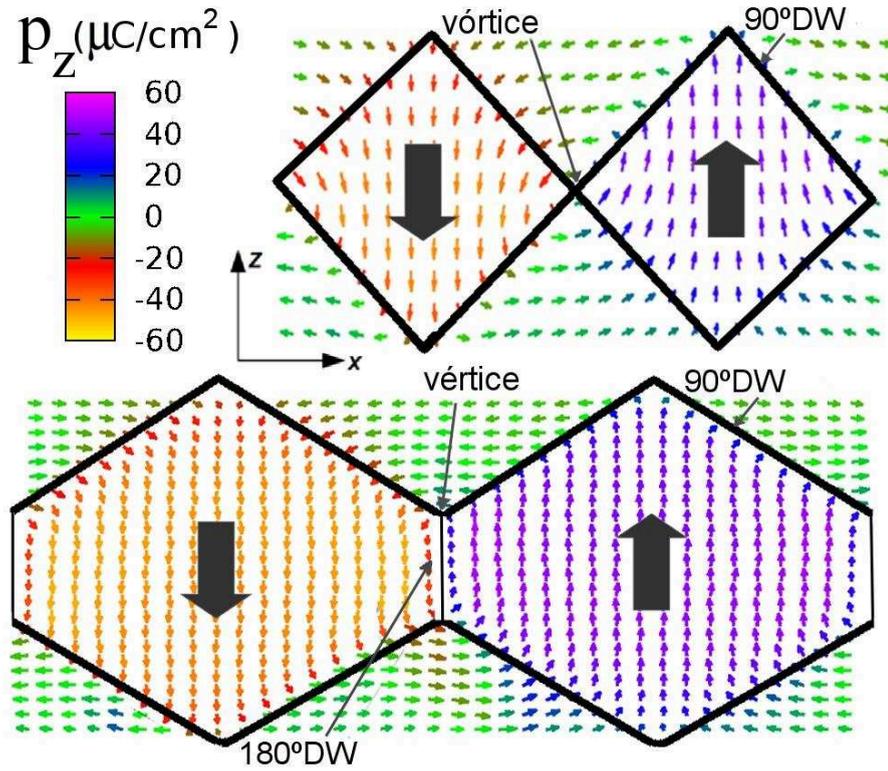


FIGURA 3.4: Mapa de polarizaciones por celda unidad proyectadas sobre el plano xz para películas de 39 Å (panel superior) y 92 Å (panel inferior) de espesor. Los colores indican los valores de la componente z de la polarización en unidades de $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Se han delimitado dominios usando líneas, y la dirección de las flechas grandes indican un dominio con $+\mathbf{P}$ o P^+ a la derecha y otro con $-\mathbf{P}$ o P^- a la izquierda.

de dominios a 90° . Por ello, usando líneas gruesas hemos marcado dominios con forma de rombo con polarización promedio \mathbf{P} perpendiculares a la superficie y alternadas apuntando hacia arriba y abajo, quedando dominios triangulares con \mathbf{P} casi paralela a la superficie. De esta manera, se completa un *loop* cerrado de \mathbf{p} con DWs a 90° . Similares estructuras de vórtices fueron observadas experimentalmente mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en superredes de $\text{PbTiO}_3(10)/\text{SrTiO}_3(10)$ en un artículo que se publicó en el presente año [16].

Nuestros resultados muestran que películas de espesores hasta 20 celdas unidad presentan esta misma morfología de dominios. En cambio en películas más gruesas, el centro comienza a estirarse en la dirección normal originando paredes de dominios a 180° . Estos dominios conocidos como de tipo Landau-Lifshitz se muestran en el panel inferior de la Fig. 3.4 para películas de 23c de espesor. Para esta estructura en particular, vemos que las DWs a 180° terminan en vértices o confluencias de tres DWs [17]. Estos vértices fueron observados recientemente en imágenes de microscopía electrónica en muestras de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [18].

En cuanto a los espesores de las DWs, nuestras simulaciones indican que varían en

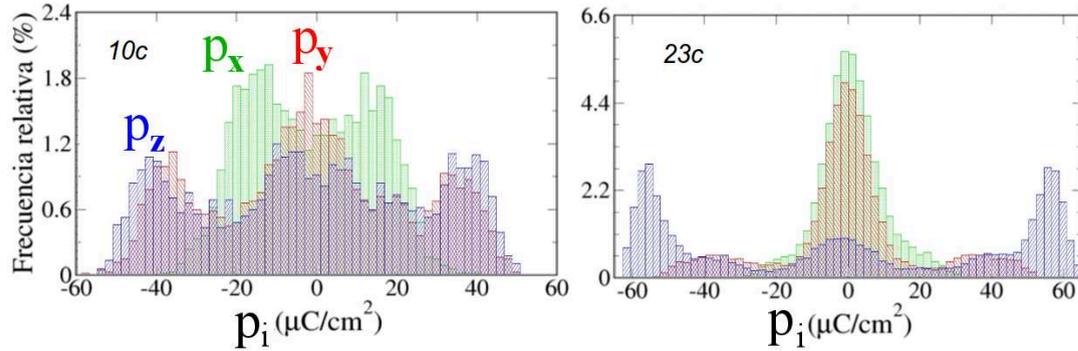


FIGURA 3.5: Histograma de frecuencia relativa de las componentes cartesianas de las polarizaciones por celda para películas de 39 Å y 92 Å de espesor.

función de su orientación y posición dentro de la película. En particular, las DWs inclinadas a 90° son diferentes: en la parte superior (relativo a la orientación de \mathbf{p}) las DWs son más estrechas y las \mathbf{p} locales rotan a 90° en sólo tres celdas unidad. En la parte inferior, en cambio, las \mathbf{p} en el plano de la superficie giran a lo largo de varias celdas unidad hasta apuntar perpendicularmente, lo que origina DWs más anchas y difusas. Esto se puede entender considerando la repulsión electrostática entre las \mathbf{p} en el plano que se enfrentan *cabeza a cabeza* en la unión de dos dominios triangulares [19, 20]. Con respecto a las DWs a 180° en la región interna, éstas son muy estrechas ocupando sólo dos celdas unidad, como son descritas por lo general este tipo de paredes FE en la literatura [10]. La asimetría observada dentro de cada dominio a través del espesor es la responsable de que la película se deforme, y se analizará en detalle en las siguiente sección.

Una manera de conocer la distribución y rotación de las \mathbf{p} locales dentro de las películas es analizando un histograma de frecuencia relativa de cada una de sus componentes cartesianas dentro de estos dos tipos de estructuras de dominio. La frecuencia relativa de la variable p_i (donde i refiere a la coordenada cartesiana x , y o z) es el cociente entre el número de veces que aparece ese valor en la película y la cantidad total de celdas unidad. Por ejemplo, si para la configuración inicial representada en la figura 3.2 analizáramos el histograma de frecuencias relativas de p_z encontraríamos únicamente dos funciones deltas en $-54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ correspondientes al valor de la p_z dentro de cada dominio, cuyo módulo es igual al de *bulk*. No se observaría tampoco dispersión en la distribución porque todas las celdas unidad tienen el mismo valor. Los histogramas de p_x y p_y en cambio mostrarán una función delta en cero por no presentar esas componentes.

La figura 3.5 muestra las distribuciones de p_i para las películas de 10c y 23c. Ambos casos muestran distribuciones en vez de funciones delta. Las películas de 10c de espesor muestran una distribución con tres valores máximos de p_z : -43 y $43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ correspondientes a los valores dentro de los dos dominios principales antiparalelos sin

alcanzar el valor de *bulk*, y un máximo alrededor de cero correspondientes a celdas dentro de las regiones triangulares. En cuanto a p_y , presenta frecuencia máxima alrededor de cero y dos picos de menor altura en $|p_y| = 36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ correspondientes a las \mathbf{p} en los vórtices. La distribución de p_x manifiesta la existencia de rotaciones de la \mathbf{p} fuera del plano yz al atravesar las paredes de 90° , con una distribución bimodal en $|p_x| = 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Estas rotaciones fueron corroboradas experimentalmente en trabajos anteriores [21].

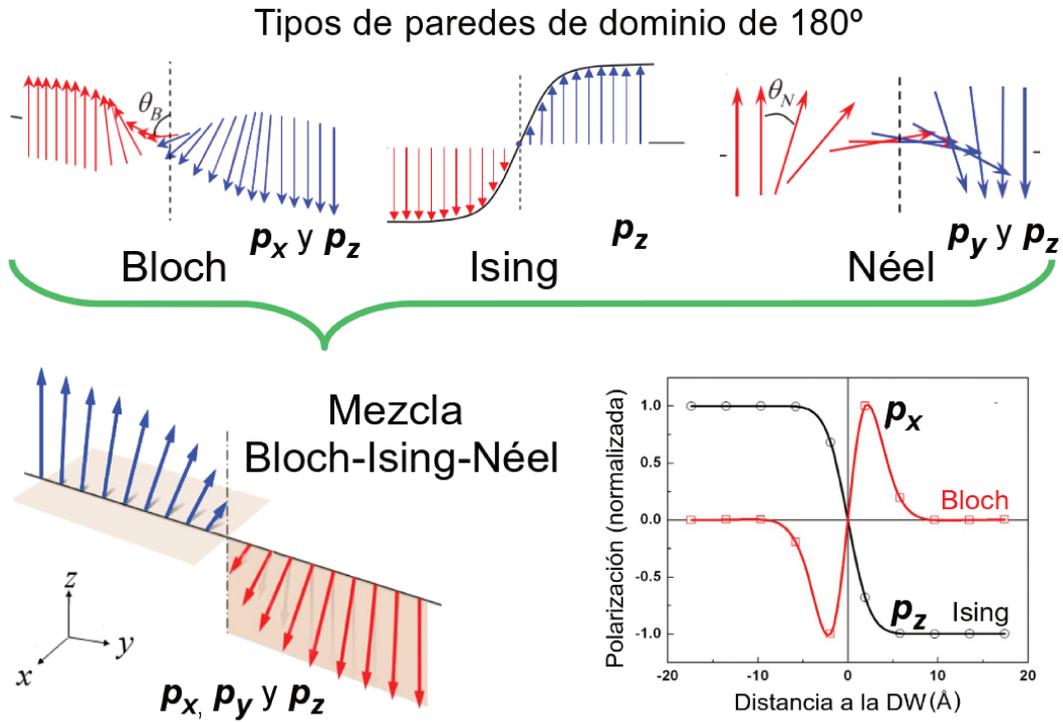


FIGURA 3.6: Diferentes tipos de paredes de dominios: tipo Bloch (con rotación θ_B de \mathbf{p} alrededor de y), Ising (con disminución de $|\mathbf{p}|$ al acercarnos a la pared sin rotación) y Néel (con rotación θ_N de \mathbf{p} en el plano yz). Una mezcla de los tres tipos se muestra debajo, donde a través de los planos que cruzan el eje coordenado en rosado y las sombras de los dipolos proyectadas en los mismos intentan representar los efectos tipo Bloch y Néel. La esquina inferior izquierda muestra los resultados obtenidos por Lee *et al.* evidenciando el cambio de valor de p_z y p_y al cruzar una pared de dominios a 180° . Basado en referencia [22].

En aquellas con $23c$ de espesor, la frecuencia de p_z presenta un pico en cero y dos más intensos con $|p_z|$ de $56 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, de mayor magnitud que en las películas de $10c$ y similar al de *bulk*. Esto refleja el mayor tamaño de dominios con \mathbf{p} apuntando hacia dentro o fuera de la película. Al analizar p_y vemos que posee un pico intenso en cero correspondiente a los centros de dominios y dos máximos en $|p_y|$ de $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ que corresponden a las \mathbf{p} en los dominios triangulares. El valor de p_x presenta una distribución unimodal centrada en cero a diferencia de las películas de $10c$, que indica la que prevalecen las paredes de 180° frente a las de 90° debido a la configuración

de dominios tipo Landau-Lifshitz, reflejando además con su ancho la rotación de \mathbf{p} al atravesar las DW a 180° .

En los histogramas de películas de $23c$ se observan distribuciones más localizadas tendientes a la configuración inicial dada de ejemplo al aumentar el espesor. Sin embargo, no son deltas ya que el cruce de paredes a 180° que prevalece presenta un comportamiento que es mezcla de tipos Bloch-Ising-Néel. La figura 3.6 representa dicho comportamiento y separa cada tipo mostrando las componentes cartesianas de \mathbf{p} que varían en cada caso. Se presentan resultados previos obtenidos por DFT [22] en la esquina inferior derecha donde se muestra al cruzar una DW a 180° en PTO como es el comportamiento de tipo Bloch e Ising con la variación de p_z y p_x respectivamente. Confirmamos entonces que las distribuciones alrededor de cero para los histogramas de p_x , p_y y p_z incluyen el comportamiento mezcla de este tipo de DW a 180° .

3.2.2.2. Distribución de tetragonalidad local

La Fig. 3.7 muestra también la vista lateral del mapa de \mathbf{p} celda por celda en las películas seleccionadas, pero ahora los colores indican los valores de la relación de la tetragonalidad de la celda c/a .

Las celdas dentro de los dominios triangulares con \mathbf{P} paralela a las superficie son casi cúbicas (en verde), mientras que las que están en los centros de los dominios con \mathbf{P} perpendicular son tetragonales y sus valores dependen del espesor. Además, y de acuerdo con la fuerte interacción P-deformación en PTO, los mapas de tetragonalidad confirman claramente la diferencia entre las DWs a 90° . Esto es, las DWs estrechas superiores están bien definidas presentando una contracción brusca en la relación c/a (es decir, el eje tetragonal se encuentra paralelo a la superficie) mientras que las DWs inferiores más anchas se caracterizan por una alta tetragonalidad (llegando a $\sim 8\%$ para las películas de $23c$) que se atenúa gradualmente en pocas celdas unidad hacia ambos lados. En cuanto a las DWs a 180° , la tetragonalidad no cambia significativamente al atravesar una película de $23c$. Cabe destacar que la asimetría c/a observada dentro de cada dominio a través del espesor hace que la película se encuentre deformada, tal como fue predicha también a partir de cálculos de primeros principios en superredes de PTO/SrTiO₃ [23], e incluso en el caso límite en películas de PTO de un c de espesor cuya celda unidad resulta distorsionada [24].

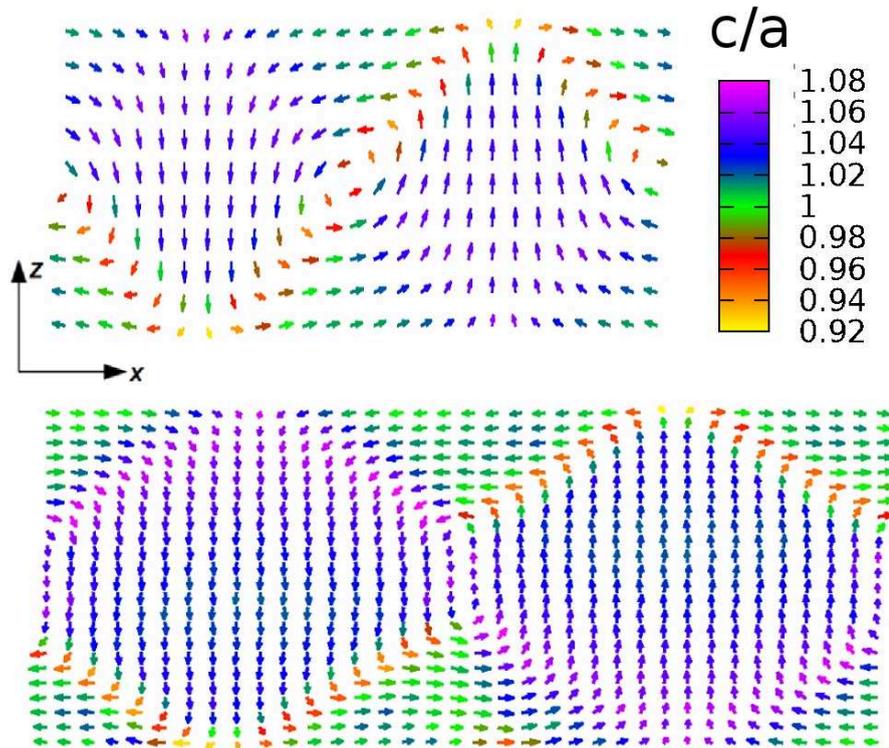


FIGURA 3.7: Mapa de polarizaciones por celda unidad proyectadas sobre el plano xz para películas de 39 Å (panel superior) y 92 Å (panel inferior) de espesor. Los colores indican los valores de la relación tetragonal c/a .

3.2.2.3. Desplazamiento relativo de capas

La presencia de dipolos locales \mathbf{p} con diferente magnitud y dirección en cada celda unidad produce diferentes desplazamientos de los iones Pb, Ti y O. Por ejemplo en dominios polarizados P^+ y P^- , los Pb se encuentran desplazados en sentido opuesto a lo largo de z , lo que genera una diferencia en altura en z entre capas atómicas [100] a cada lado de una DW a 180° . Este desplazamiento relativo es conocido como *offset* y se producen en regiones cercanas a paredes de dominio, interfases o superficies. El valor asignado de *offset* por plano paralelo a la superficie es la máxima variación de la posición de los átomos de Pb a lo largo de z . En valor de *offset* para dominios a 180° en *bulk* que se obtiene con nuestro modelo es 0.74 Å, cercano a los 0.6 Å predichos por Vanderbilt y Meyer por medio de cálculos DFT [10].

La figura 3.8(a) representa la posición de los Pb unidas con líneas en las películas de $10c$ y $23c$ que presentan diferente estructura de dominios. Se observa inicialmente la gran relación existente entre la tetragonalidad de la celda unidad de la sección anterior y el desplazamiento relativo de las capas. En aquellas regiones donde se observan menor c/a se evidencian las mayores cambios de z en los Pb, que coinciden con las regiones de paredes de dominios. Esto ocurre para las DW a 90° en la parte superior de los dominios

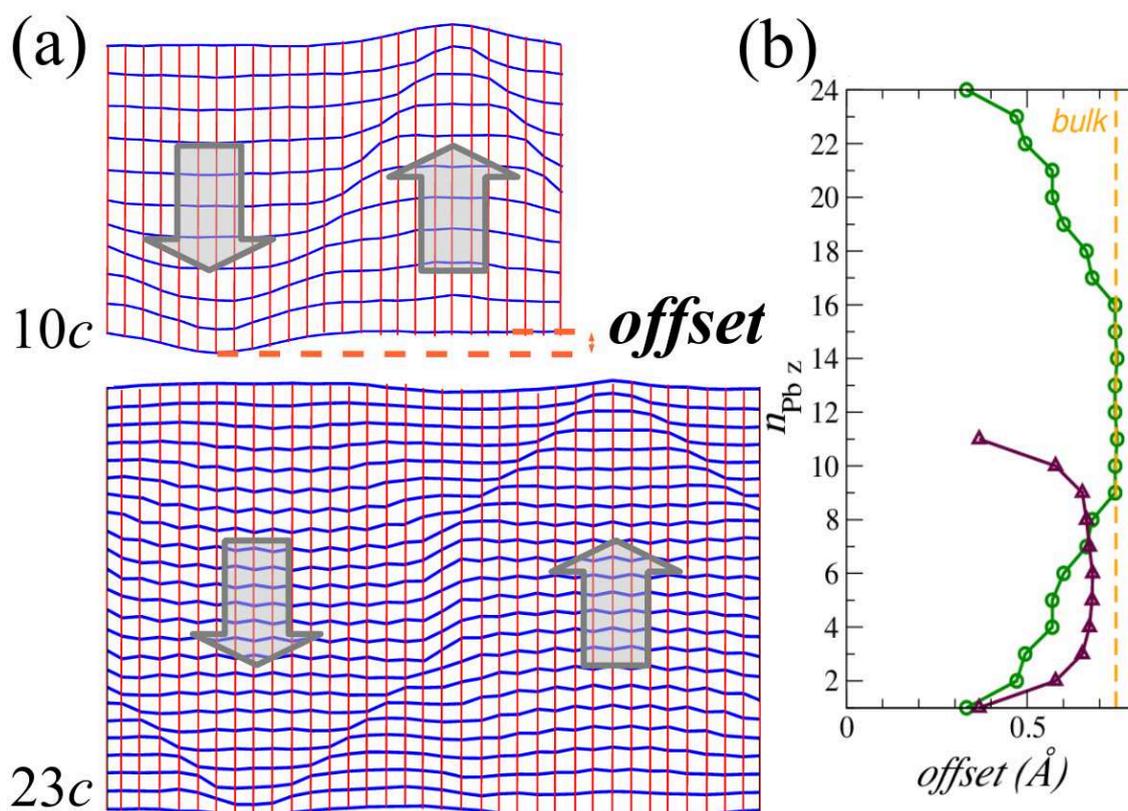


FIGURA 3.8: (a) Gráfica representativa que muestra en azul la variación de la posición promedio de los Pb pertenecientes a las capas perpendiculares a z para los sistemas de $10c$ y $23c$. En rojo se unen los Pb de capas paralelas mostrando así las celdas unidad presentes dentro de las películas. Se marca también la diferencia de posición máxima conocida como *offset*. (b) Valores de *offset* por cada plano de Pb desde una superficie a la otra atravesando la película para ambos espesores.

(respecto a la dirección de \mathbf{P}). En cuanto a las película de $23c$, si bien la tetragonalidad no cambia significativamente al atravesar las DWs a 180° , evidenciamos que la pared está definida por un desplazamiento relativo abrupto de los átomos de Pb a lo largo de z .

Continuamos ahora observando el valor máximo de cambio de *offset* para cada plano PbO en ambos casos, en función de la dirección z en la figura 3.8(b).

Los perfiles para películas ultradelgadas de 39 \AA presentan el mínimo valor en las superficies, aumentando rápidamente en las tres primeras capas, presentando simetría respecto a la capa central. En cambio para espesores mayores, el perfil es simétrico con cambios capa a capa desde la superficie hasta la novena capa y luego alcanza el valor de dominios a 180° en *bulk*. Esto es debido a la existencia de paredes conformadas, donde los mayores valores son producidos por las DW a 180° y de menor magnitud en las superficies producto de los cruces a DW de 90° .

Podemos observar que los mayores valores de *offset* se presentan en el interior de las películas de $23c$ en el centro, alcanzando igual valor al que presentan dos dominios a 180° en volumen.

Por otra parte, no se evidencia cambio significativo de *offset* en la dirección x , aún con la existencia de rotaciones de \mathbf{p} al cruzar paredes de dominios a 90° y 180° .

3.2.3. Propiedades locales de películas de $PbTiO_3$

Continuando con la caracterización sistemática de propiedades locales, ahora se inspecciona dentro de cada dominio las \mathbf{p} y los campos locales de deformación o *strain* de la red. La Fig. 3.9 muestra los parámetros de la red tetragonal a (panel izquierdo) y c (panel central) de cada celda unidad al atravesar la película para los dos espesores considerados, pero obtenidos al examinar la región central de cada dominio. Los perfiles simétricos de los valores promedios se muestran con círculos, obtenidos de promediar las \mathbf{p} de las celdas contenidas en cada plano xy . Al inspeccionar dentro de cada dominio, se observa que los parámetros de red muestran perfiles notablemente asimétricos que dependen de la orientación de la \mathbf{P} . Es decir, los c están expandidos en la superficie inferior (respecto al sentido de \mathbf{P}) y comprimidos en la superior especialmente en las 2 celdas superiores. Los parámetros a absorben esa deformación exhibiendo un comportamiento inverso al de los c . El panel derecho de la figura muestra la componente de la polarización en la dirección normal, p_z , promedio y en los centros de cada dominio. El perfil simétrico de los p_z promedios está de acuerdo con la tetragonalidad promedio de la red. Sin embargo, en los centros de los dominios también se manifiestan perfiles casi simétricos, contrario a la gran asimetría encontrada en los parámetros de red. Este comportamiento también fue observado en capas de PTO que forman superredes de PTO/ $SrTiO_3$ mediante cálculos de primeros principios [23].

Por último, es interesante notar que en las películas más delgadas aunque los valores promedios de c no alcanzan el valor de *bulk* ni siquiera en el centro de la película, en la zona superior de cada dominio existen celdas con características similares a las de *bulk* tanto en distorsión tetragonal como en \mathbf{p} . Es decir, la presencia de dominios deforma considerablemente la película a nivel local y por lo tanto sus propiedades pueden diferir notablemente de los valores promedios.

Al analizar la superficie, se observa que a pesar de la compresión superficial en la dirección normal, la \mathbf{p} no se anula sino que rota ubicándose en el plano paralelo a la superficie, como se ve en la Fig 3.4 en los dominios con forma triangular.

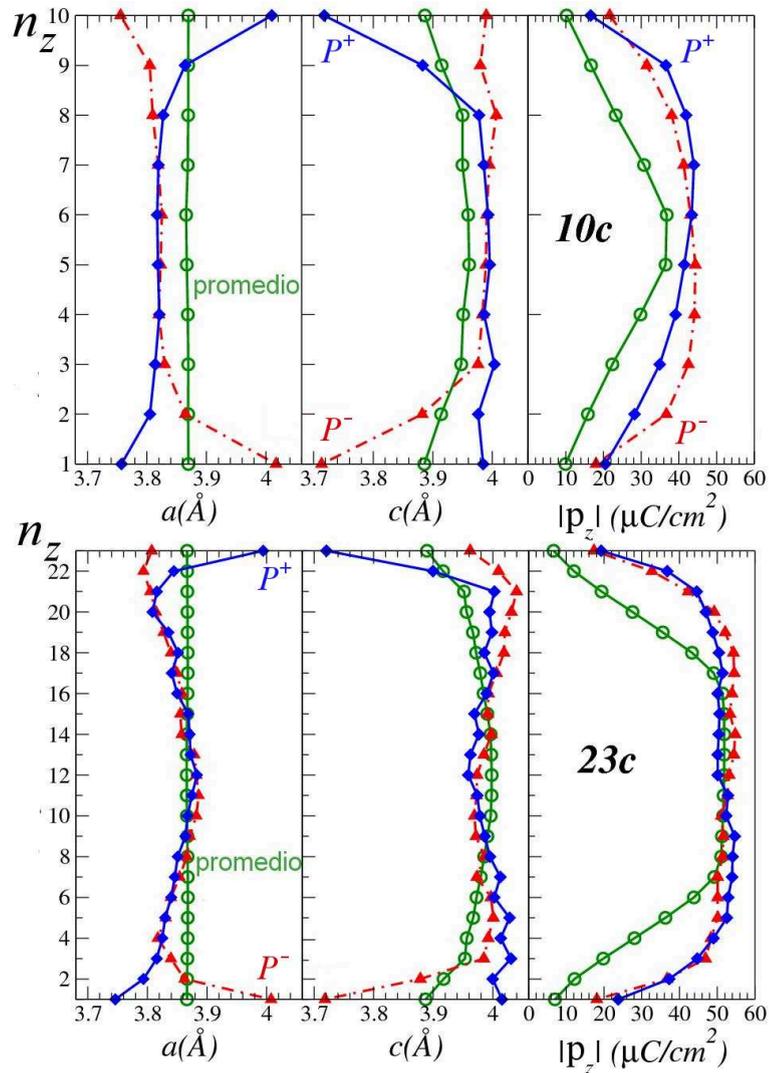


FIGURA 3.9: Parámetros de red tetragonal a , c , y módulo de la componente z de la polarización por celda unidad a través del espesor de la película según el número de plano atómico (n_z) numerado desde la superficie inferior a la superior. Los valores promedios en cada plano xy se muestran con círculos, y los valores promedios en las celdas centrales de cada dominio con rombos para dominios P^+ y con triángulos para dominios P^- .

Cabe destacar que el modelo también predice la coexistencia de una distorsión antiferrodistortiva, que involucra la rotación de los octaedros de oxígenos alrededor del eje z (AFD_z) con sucesivos movimientos en fase a lo largo de $[001]$.

Para finalizar esta sección entonces, analizamos cual es la distribución local de esta distorsión. Encontramos que en la superficie coexiste una distorsión AFD_z que no está presente en el volumen del material [1, 25]. En la Fig. 3.10 se muestra una vista superior de cuatro celdas vecinas representando un corte de los octaedros de oxígenos e indicando con flechas el sentido de la rotación en el plano xy . Su intensidad es descrita por el ángulo de rotación θ del grupo TiO_4 alrededor del eje normal al plano centrado en cada Ti.

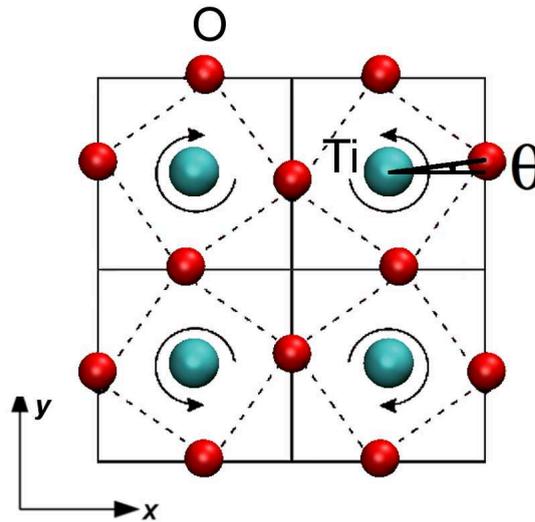


FIGURA 3.10: Vista superior del plano TiO_2 mostrando cuatro celdas unidad vecinas señalando mediante flechas la distorsión AFD_z e indicando el ángulo de rotación (θ) alrededor del eje normal a la superficie (eje z).

TABLA 3.1: Ángulo de rotación del octaedro de oxígenos en la AFD_z para dos espesores (t) en función de las capas atómicas comenzando por la superior y atravesando la película por el centro de un dominio P^+ y P^- , por una pared de dominio, y los valores promediados por capa TiO_2 . Entre paréntesis se reportan resultados *ab-initio* de la Ref. [1]. La última línea corresponde a cálculos desarrollados en el volumen del material para dos dominios separados por DWs a 180° .

| t | Capa atómica | P^+ | P^- | Pared de dominio | Promedio |
|------|--------------|-------|-------|------------------|-------------|
| 10c | 1 | 14.2 | 13.3 | 13.0 | 13.0 (11.4) |
| | 2 | 1.0 | 2.9 | 3.5 | 2.8 (2.9) |
| | 3 | 6.0 | 6.2 | 6.4 | 6.5 (3.9) |
| | 4 | 4.9 | 5.1 | 5.2 | 4.9 |
| | 5 | 4.8 | 5.0 | 5.8 | 5.2 |
| 23c | 1 | 14.3 | 13.0 | 13.0 | 13.1 (11.4) |
| | 2 | 0.9 | 2.8 | 4.1 | 3.0 (2.9) |
| | 3 | 5.7 | 6.3 | 6.5 | 6.6 (3.9) |
| | 4 | 3.1 | 4.3 | 6.4 | 5.16 |
| | 5 | 3.0 | 4.1 | 6.1 | 5.1 |
| | 11 | 0.8 | 1.0 | 4.0 | 1.6 |
| bulk | | 1.0 | 1.0 | 3.9 | 1.0 (3.3) |

La Tabla 3.1 enumera la dependencia de los ángulos de rotación AFD_z con las capas atómicas a partir de la superficie superior, para las dos películas de interés y en diferentes regiones de la película al introducirse en forma perpendicular a la superficie: en las celdas centrales de los dominios P^+ y P^- , y cruzando por el centro de un dominio triangular (alcanzando el núcleo central de la DW a 90° o la DW a 180° dependiendo del espesor). La última columna reporta los valores promediados en cada capa completa de TiO_2 paralela a la superficie. En el centro de cada dominio, el ángulo de giro de $\sim 13^\circ$ en las

celdas superficiales decae hacia las capas atómicas internas: a pesar de que casi se anula en la segunda capa, se recupera en la tercera, y luego sigue disminuyendo lentamente hasta alcanzar el valor en volumen de $\sim 1^\circ$ recién en la décima capa de la película de 23c, pero no así en la película más delgada donde los efectos superficiales predominan. Además, observamos que las celdas superficiales opuestas difieren en $\sim 1^\circ$, efecto que también está relacionado con la diferente naturaleza en la unión de paredes de 90° como se ha explicado antes. Al entrar en la película a través de los dominios triangulares, las distorsiones AFD_z de la segunda capa hacia las internas son un poco mayores que las que están en las otras regiones descritas anteriormente.

En resumen, en las DWs a 180° las distorsiones AFD_z son cercanas a 4° para permitir que se produzca el cambio abrupto de la \mathbf{p} además del *offset*, a diferencia de los $\sim 1^\circ$ presentes en los núcleos de los dominios donde las celdas son tetragonales con distorsiones FE prácticamente paralelas a z . Los valores promedios presentan un comportamiento similar que al de los núcleos de los dominios con \mathbf{P} fuera de plano, pero con valores de $\sim 1^\circ$ mayor que en las celdas internas debido a la contribución de los valores en las DWs.

Por último, hay que tener en cuenta que nuestros valores para las tres primeras capas atómicas son comparables, y de hecho están totalmente de acuerdo con cálculos previos obtenidos usando el presente modelo [4], otros potenciales *core-shell* [14], como así también métodos de primeros principios [1]. Dichos trabajos han aportado pruebas de la variación de la distorsión AFD_z en la región cercana a la superficie. Sin embargo, fueron realizados usando superceldas más pequeñas que las empleadas aquí, y sin hacer ninguna referencia al efecto de la morfología de dominios. De ahí que nuestra inspección de la distribución local de la distorsión AFD_z dé información útil sobre la dependencia con la morfología de dominios, especialmente en la zona cercana a las paredes de dominios.

3.3. Conclusiones

Con el objetivo de proveer información a nivel atómico de las propiedades de películas ultradelgadas del material ferroeléctrico $PbTiO_3$ en condiciones de circuito abierto las cuales inducen la formación de dominios, usamos un modelo atómico en simulaciones de Dinámica Molecular clásica. Primero, realizamos la validación del presente modelo para el estudio de dominios ferroeléctricos y paredes de dominios, mostrando que el modelo es capaz de describir adecuadamente la energética de paredes de dominios a 90° y 180° . Mas importante aun nuestros resultados revelan la importancia de las distorsiones antiferrodistortivas indicando que las mismas contribuyen significativamente a la estabilización de las paredes de dominios.

Entonces procedimos a caracterizar en forma sistemática propiedades locales de películas de hasta 9.2 nm de espesor, computacionalmente inaccesibles de tratar con métodos de primeros principios. Mostramos como las estructuras de dominios dependen del espesor de las películas. Para aquellas menores de 20 parámetros de red, observamos flujos cerrados de \mathbf{p} locales. Mientras que para espesores mayores, encontramos dominios tipo Landau-Lifshitz con polarizaciones perpendiculares a la superficie y alternadas, que se completan con dominios de forma triangular de polarización casi paralela a la superficie. Asimismo encontramos que la estructura de dominios, del mismo modo que la superficie, distorsiona localmente la película ferroeléctrica. Por ejemplo, en el centro de un dominio con polarización perpendicular a la superficie, el parámetro de red local c fuera del plano está expandido (contraído) en la superficie inferior (superior) respecto a la orientación de la polarización, diferente al comportamiento simétrico que muestra el parámetro de red promedio. Nuestros resultados indican que los efectos superficiales tales como las distorsiones antiferrodistortivas y las rotaciones de la \mathbf{p} que dan origen a dominios a 90°, afectan hasta 10 capas atómicas desde la superficie.

Publicaciones resultantes

Belletti, G. D., and S. Tinte.

Efectos de tamaño, propiedades locales y morfología de dominios en películas ultradelgadas libres de PbTiO₃.

ANALES AFA. Vol. 25., No. 4. (2014)

Belletti, G. D., S. D. Dalosto, and Silvia Tinte.

Strain-gradient-induced switching of nanoscale domains in free-standing ultrathin films.

Physical Review B 89, 174104 (2014)

Partes de libro resultantes

Belletti, G. D.

Capítulo: Películas ultradelgadas de PbTiO₃ con superficies libres: efectos de tamaño, morfología de dominios y propiedades locales.

Libro: *Encuentro de Jóvenes investigadores 2013: trabajos completos de estudiantes y becarios de postgrado.*

Compilado por Erica Hynes; Daniel Comba; Daniél Ramajo.

1a Ed.-Santa Fe. Ediciones UNL, 2014. 128 p. ISBN 978-987-657-955-1

Bibliografía

- [1] C. Bungaro y K. Rabe. Phys. Rev. B **71**, 035420 (2005).
- [2] M. Sepliarsky, Z. Wu, A. Asthagiri y R. E. Cohen. Ferroelectrics **301**, 55 (2004).
- [3] W. Smith and T. R. Forester, código computacional DL-POLY, Daresbury and Rutherford Appleton Laboratory, Daresbury, England.
- [4] M. Sepliarsky, M. G. Stachiotti y R. L. Migoni. Phys. Rev. B **72**, 014110 (2005), Phys. Rev. Lett. **96**, 137603 (2006).
- [5] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot y J. Eggebrecht. J. Chem. Phys. **110**, 8254 (1999).
- [6] E. Gdoutos, R. Agrawal y H. Espinosa. Int. J. Numer. Methods Eng. **84**, 1541 (2010).
- [7] C.J. Fennell y J.D. Gezelter. J. Chem. Phys. **124**, 234104 (2006).
- [8] M. G. Stachiotti y M. Sepliarsky. Phys. Rev. Lett. **106**, 137601 (2011)
- [9] T. Shimada, Y. Umeno y T. Kitamura. Phys. Rev. B **77**, 094105 (2008).
- [10] B. Meyer y D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **65**, 104111 (2002).
- [11] S. Pöykkö y D.J. Chadi. Appl. Phys. Lett. **75**, 2830 (1999); J. Phys. and Chem. of Solids **61**, 291 (2000).
- [12] S. Liu, I. Grinberg, H. Takenaka y A.M. Rappe. Phys. Rev. B **88**, 104102 (2013).
- [13] S. Stemmer, S.K. Streiffer, F. Ernst y M. Rühle. Philos. Mag. A **71**, 713 (1995).
- [14] T. Shimada, K. Wakahara, Y. Umeno y T. Kitamura. J. Phys. Condens. Matter **20**, 325225 (2008).
- [15] C. Kittel. Phys. Rev. **70**, 965 (1946).
- [16] A. K. Yadav, C.T. Nelson, Z.H. S. L. Hsu, J.D. Clarkson, C.M. Schlepüetz, A. R. Damodaran, P. Shafer, E. Arenholz, L.R. Dedon, A. Vishwanath, A. M. Minor, L.Q. Chen, J.F. Scott, L.W. Martin y R. Ramesh. Nature **530**, 198 (2016).

- [17] Srolovitz, D. J. y J. F. Scott. Phys. Rev. B **34**, 1815 (1986).
- [18] C.-L. Jia, K. W. Urban, M. Alexe, D. Hesse y I. Vrejoiu. Science **331**, 1420 (2011).
- [19] X. Wu y D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **73**, 020103 (2006).
- [20] M. Y. Gureev, A. K. Tagantsev y N. Setter. Phys. Rev. B **83**, 184104 (2011).
- [21] Y.L. Tang, Y.L. Zhu, Y.J. Wang, W.Y. Wang, Y.B. Xu, W.J. Ren, Z.D. Zhang y X.L. Ma. Sci. Rep. **4**, 4115 (2014).
- [22] D. Lee, R. Behera, P. Wu, H. Xu, Y. Li, S.B. Sinnott, S. Phillpot, L. Chen y V. Gopalan, Phys. Rev. B **80**, 060102 (2009).
- [23] P. Aguado-Puente y J. Junquera. Phys. Rev. B **85**, 184105 (2012).
- [24] B. Yin y S. Qu. J. Appl. Phys. **114**, 063703 (2013).
- [25] A. Munkholm, S.K. Streiffer, M.V. Ramana Murty, J.A. Eastman, C. Thompson, O. Auciello, L. Thompson, J.F. Moore y G.B. Stephenson. Phys. Rev. Lett. **88**, 016101 (2001).

Capítulo 4

Efectos de un gradiente de deformación en películas ultradelgadas de PbTiO_3

En la introducción se resumieron las características principales de la flexoelectricidad, que es el acoplamiento lineal entre la \mathbf{p} y un gradiente de deformación de la red. Este efecto, relativamente débil en muestras macroscópicas, en nanoescala se hace importante debido a la reducción de dimensiones, ya que los gradientes de deformación son normalmente mucho más grandes. El gran progreso en el diseño y control de las estructuras a nanoescala ha reavivado el interés en la flexoelectricidad [1, 2], propiedad que puede ser aprovechada para su implementación en sensores, actuadores y otros dispositivos [3]. Una serie de publicaciones evidencian este fenómeno y buscan comprenderlo, algunas desarrolladas en la sección 1.1.2.

En el contexto de películas ferroeléctricas ultradelgadas, recientes avances experimentales [4–6] han demostrado que el efecto de gradientes de deformación puede ser enorme, lo suficiente como para girar o incluso invertir los dominios ferroeléctricos. Por ejemplo, un trabajo reciente [5] muestra que la deformación inhomogénea generada por la presión de la punta de un microscopio de fuerza atómica sobre la superficie de películas de BaTiO_3 es capaz de invertir la \mathbf{P} .

Entre los estudios teóricos que tratan la flexoelectricidad podemos citar un trabajo de principios del 2015 que analiza la contribución de este efecto en la inversión de \mathbf{P} generada por la punta del microscopio de fuerza atómica [7] demostrando que dicho efecto es altamente localizado. En otro trabajo se muestran resultados en la solución sólida de $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ [8] donde se calculan coeficientes flexoeléctricos en función

del espesor de la película y de la temperatura, pero sin hacer referencia a la presencia de dominios. No se conoce desde un punto de vista atomístico como afecta la configuración de dominios en películas delgadas a la respuesta flexoeléctrica, que es justamente nuestro objetivo.

En ausencia de electrodos u otras fuentes de cargas libres que compensen el campo de despolarización, en el capítulo anterior vimos que los materiales ferroeléctricos forman arreglos periódicos de dominios. Empleando estos conocimientos, es posible modelar la inversión flexoeléctrica en películas ultradelgadas incluyendo la morfología de dominios, que se espera dependa en gran medida de las condiciones de contorno mecánicas y eléctricas [1].

En este capítulo partimos de las películas de PTO descritas en el anterior usando la misma metodología de cálculo. Analizamos el efecto de aplicar un gradiente de deformación sobre la estructura de dominio.

4.1. Metodología y detalles del cálculo

En este capítulo empleamos el modelo de capa-carozo para $PbTiO_3$. Todas las condiciones de cálculo descritas en la sección 3.1 son idénticas, empleándose las mismas películas representativas de espesores de 3.9 y 9.2 nm ($10c$ y $23c$) para analizar que efecto se produce frente a un gradiente de deformación. Aplicamos gradientes de deformación en la dirección normal a la superficie, lo cual es un gradiente de la componente de deformación fuera de plano $\eta_{zz} = c/c_0 - 1$ en la dirección $[001]$, denotada como $\partial\eta_{zz}/\partial z$. A menos que se especifique, se aplica un gradiente lineal localizado en una región cuadrada en el plano de 4×4 celdas unidad que penetra hasta la celda central. Se comprime el plano superior con una deformación máxima ($-\eta_{zz}^{max}$) que disminuye linealmente en los planos intermedios hasta que se anula en las celdas centrales. Una ventaja de utilizar el presente modelo atomístico para tratar efectos flexoeléctricos es que los potenciales interatómicos no necesitan ser modificados, solo es suficiente colocar al sistema bajo condiciones de contorno mecánicas apropiadas que imiten el gradiente requerido. Para hacer eso, primero se establece el gradiente de deformación (*strain*) en la película, señalando que su presencia implica un gradiente de tensión (*stress*) que produce fuerzas netas que actúan sobre los átomos dentro de cada celda unidad. Al realizar las simulaciones de dinámica molecular, los átomos trataron de relajar de manera de anular esas fuerzas netas. Por lo tanto para conservar el gradiente, ciertos átomos deben ser mantenidos fijos a lo largo de la simulación.

Para imponer el gradiente, partimos de la película libre relajada (que presenta una estructura de dominio) y desplazamos rígidamente los planos atómicos de las celdas

unidad elegidas hasta que la distancia media entre planos consecutivos de PbO es igual a la deformación local requerida η_{zz} con el fin de tener $\partial\eta_{zz}/\partial z$. Luego elegimos congelar las componentes z de las posiciones en los carozos de los átomos de Pb, permitiendo relajar todos los demás grados de libertad internos, es decir las capas de Pb y los demás átomos (capas y carozos) a lo largo de todas las direcciones. Esta es nuestra elección particular pero existen otras opciones para fijar los átomos [9]. Tener en cuenta que el gradiente de deformación local induce un campo eléctrico interno que podría compensar el campo de depolarización permitiendo polarizar parte de la película libre.

Al igual que en el capítulo 3, primero validaremos el modelo pero ahora se corrobora su respuesta frente a la aplicación de un gradiente de deformación aplicado.

4.1.1. Validación del modelo atomístico frente a un gradiente de deformación

En esta sección se analiza la respuesta del modelo a un gradiente de deformación mediante el cálculo de una de las componente del tensor flexoeléctrico del PTO en volumen.

4.1.1.1. Cálculo del coeficiente flexoeléctrico longitudinal

La flexoelectricidad se describe con un tensor de cuarto rango f_{ijkl} , donde i, j, k y l pueden ser x, y o z , el cual describe el acoplamiento de la polarización eléctrica con un gradiente de deformación:

$$\Delta p_i = f_{ijkl} \frac{\partial \eta_{kl}}{\partial x_j} \quad (4.1)$$

donde Δp_i es el cambio de polarización inducido flexoeléctricamente con respecto a la polarización espontánea en *bulk* (donde la componente piezoeléctrica inducida por deformación no es considerada). Como se está interesado en la aplicación de gradientes de deformación en las películas en la dirección perpendicular a la superficie, se analiza el efecto del gradiente de deformación longitudinal $\partial\eta_{zz}/\partial z$ en la dirección normal z a la superficie de la película, por lo que se estima solo la componente flexoeléctrica longitudinal f_{zzzz} usando el modelo de capa-carozo para PTO. Para esto, seguimos un procedimiento similar al presentado en ref. [10] donde el coeficiente es computado directamente para $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$ mediante cálculos *ab-initio*. En dichos cálculos, se construye una celda periódica de tamaño $N \times 1 \times 1$ donde se impone una onda de deformación de forma cosenoidal para los átomos A. Dichos átomos se mantienen fijos mientras que a todos los demás se les permite relajar. Una vez relajada la estructura, se

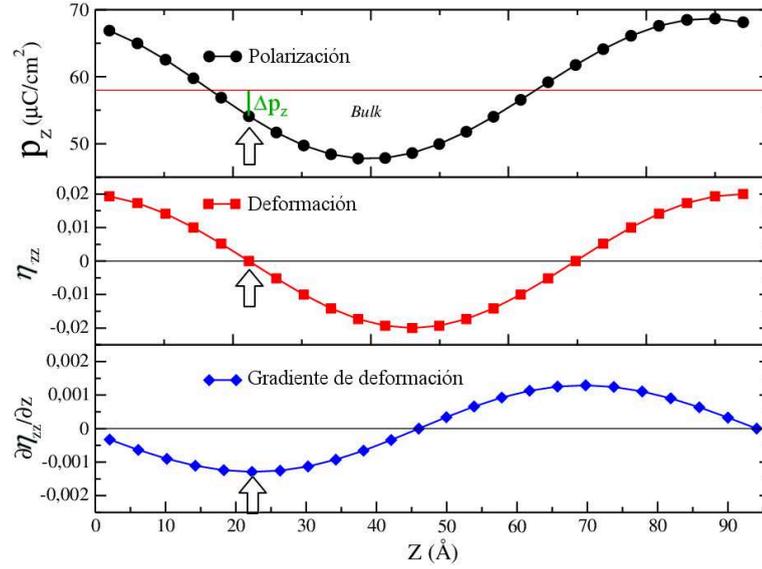


FIGURA 4.1: Perfiles de (a) polarización y (b) deformación η_{zz} impuestos a lo largo de z en las superceldas de simulación de $N = 24$. (c) Perfil del gradiente de deformación $\partial\eta_{zz}/\partial z$ obtenidos de la distribución de deformación. Las flechas indican las celdas unidad donde los valores de p_z y $\partial\eta_{zz}/\partial z$ serán usados para calcular el coeficiente flexoeléctrico.

calcula la polarización por celda unidad. Conociendo p_z y $\partial\eta_{zz}/\partial z$, se obtiene el valor de f_{zzzz} .

En nuestro caso, se construye una supercelda periódica de N^3 celdas unidad, y se impone en la dirección tetragonal elegida como z , una deformación periódica con forma cosenoidal como se muestra en la Fig. 4.1(b), fijando las posiciones de los átomos de Pb y permitiendo relajar todas los demás pero solo a lo largo del eje tetragonal. De esta forma, logramos “apagar” la distorsión *AFD* de manera de reproducir las condiciones usadas en los cálculos *ab-initio*, estrategia que ya hemos empleado en el capítulo anterior, para una comparación directa.

La Fig. 4.1 muestra los perfiles a lo largo de z por celda unidad de la p_z obtenida con el modelo, la deformación impuesta η_{zz} y el gradiente de deformación resultante $\partial\eta_{zz}/\partial z$ para una supercelda de tamaño $N = 24$. El coeficiente flexoeléctrico longitudinal f_{zzzz} se obtiene dividiendo los valores indicados en la figura con flechas de la polarización inducida Δp_z de las celdas unidad seleccionadas por el gradiente de deformación en esa posición, donde es máxima por construcción. Notar que en esa celda la deformación promedio es cero, por lo tanto no hay contribución piezoeléctrica a la polarización.

La figura 4.2 muestra los valores obtenidos usando f_{zzzz} para diferentes tamaños de superceldas, y aplicando deformaciones máximas η_{max} de 1.0 % y 2.0 %. Los resultados muestran que los valores de f_{zzzz} tienden a $3 \text{ nC}/m$.

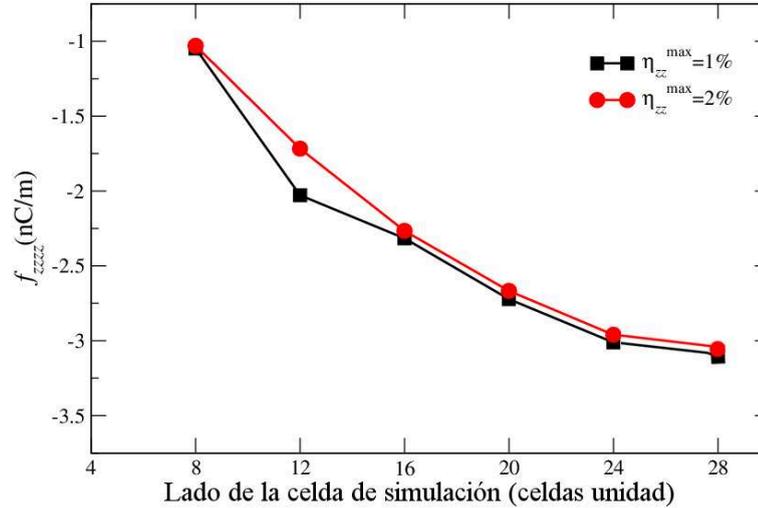


FIGURA 4.2: Coeficiente flexoeléctrico longitudinal f_{zzzz} para $PbTiO_3$ obtenido empleando superceldas de diferente tamaño y máximos de deformación impuestos de $\eta_{max} = 1.0\%$ y 2.0% .

El valor obtenido del coeficiente flexoeléctrico longitudinal está en el orden de los nC/m , consistente con los primeras estimaciones teóricas para dieléctricos [11]. Sin embargo, es un orden de magnitud mayor a los valores teóricos de 0.149 o $0.197 nC/m$ estimados para $PbTiO_3$ recientemente por Hong y Vanderbilt [12]. Estos autores han desarrollado una teoría general de primeros principios para el cálculo de los valores de los elementos del tensor flexoeléctrico completo en el contexto de DFT, incluyendo las contribuciones de la red y la densidad electrónica. En particular, en dicho trabajo se señala que hay varias cuestiones importantes a considerar cuando se comparan valores de coeficientes flexoeléctrico obtenidos con diferentes métodos. Por ejemplo, uno de ellos son los patrones de fuerza aplicados a los átomos en la celda unidad a fin de preservar el gradiente de deformación. A través de cálculos explícitos, se mostró que no corresponde comparar los coeficientes flexoeléctricos calculados utilizando diferentes patrones de fuerza, lo cual es de hecho el caso aquí. Mientras que en dicho trabajo la distribución de las fuerzas atómicas se realiza sobre todos los átomos en la celda unidad en diferentes proporciones (por eso los dos valores dados anteriormente), el enfoque que se siguió [10] corresponde a una selección del patrón de fuerza en el que si la fuerza está en los átomos A. Una comparación directa entre estos dos métodos que realizan cálculos *ab-initio* revela que, para BTO existe acuerdo en el orden de magnitud y signo, mientras que para STO sin embargo el método de Hong y Vanderbilt da un orden de magnitud más pequeño. Y esto es de hecho similar a lo que ocurre para PTO al comparar los resultados de Hong y Vanderbilt con los obtenidos en este trabajo a partir del modelo atómico.

Por supuesto, sería ingenuo asignar toda la discrepancia al patrón de fuerzas cuando

hay otras cuestiones que merecen nuestra atención, como por ejemplo: el efecto de la distorsión AFD completamente anulado debido a al uso de una sola celda unidad en el plano en la celda de simulación utilizada en los cálculos de primeros principios; la importancia de la contribución electrónica no perfectamente reproducida por el modelo de capa-carozo empleado; los valores de equilibrio subestimados de las \mathbf{p} y la distorsión de la celda dado por el modelo que podría afectar a los resultados finales.

Por otro lado, existen discrepancias aún inexplicables entre datos experimentales e igualmente grandes diferencias entre los valores teóricos obtenidos utilizando diferentes técnicas de cálculo. Es decir, la cuantificación de la respuesta flexoeléctrico sigue siendo un reto.

En esta sección hemos demostrado que el modelo capa-carozo para PTO es capaz de describir correctamente el coeficiente flexoeléctrico longitudinal f_{zzzz} , resultando en un orden de magnitud correcto de los nC/m . De esta manera, hemos validado la capacidad del modelo para estudiar los efectos flexoeléctricos longitudinales de PTO en las películas ultradelgadas, aunque la flexoelectricidad no haya sido considerada explícitamente en el proceso de construcción del modelo.

4.2. Resultados de la respuesta de las películas de $PbTiO_3$ a un gradiente de deformación local

A continuación se evalúa cómo las películas de PTO responden a un gradiente de deformación compresivo aplicado localmente a medida que aumenta su intensidad. Particularmente estamos interesados en la evolución de la configuración de dominios hasta que finalmente las \mathbf{p} se invierta en la zona de aplicación del gradiente. El lugar de aplicación se elige basándonos en el conocimiento de la distribución de la deformación local observada en el centro de cada dominio, tal como fue visto en el capítulo anterior. Nuestra hipótesis es que la aplicación de un gradiente de compresión en la superficie superior de la película sólo acentuaría la compresión no homogénea ya existente en el dominio P^+ ; por el contrario, la distribución casi constante de c en el dominio P^- sí se vería afectada. Por lo tanto, aplicamos a esta última un gradiente lineal en la mitad superior de la película a lo largo del eje z como se muestra en la figura 4.3(a) para una fila de celdas unidad apiladas a lo largo de z , donde el perfil local de c se representa antes y después de la aplicación. El mismo perfil se repite en una región de 4 celdas unidad en el plano que se extiende desde la superficie superior hasta el plano central. La intensidad del gradiente de deformación se incrementa progresivamente variando la compresión en las celdas superficiales (η_{zz}^{max}) en intervalos de -0,25 %. Para cada valor

de gradiente de deformación, se realiza una simulación de dinámica molecular hasta que el sistema se relaja a la condición impuesta.

4.2.1. Películas ultradelgadas de $10c$ de espesor

Los resultados para las películas de $10c$ se ilustran en la figura 4.3(b)–4.3(c) y en la figura 4.4 con el uso de mapas de \mathbf{p} local en tres dimensiones (3D) y sus proyecciones sobre diferentes planos. Se representa la película no deformada [Fig. 4.3(b)] y como cambia cuando la deformación local de gradiente de deformación (g) toma dos valores particulares, $g_1 = -1.53 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ [Fig. 4.3(c)] y $g_2 = -2.18 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ (Fig. 4.4), que corresponde a un η_{zz}^{max} de -3.00 y -4.25 %, respectivamente. El mapa 3D muestra la estructura de vórtice de la película no deformada y la proyección sobre el plano central xy muestra sólo dos dominios con P^+ y P^- perpendicular al plano del papel separados por los vórtices centrales, cuyas posiciones alineadas a lo largo del eje y se marcaron con una línea. El cuadrado en el dominio P^- identifica la región donde se aplicará el gradiente de deformación.

Al imponer y aumentar la intensidad del gradiente de deformación local g , encontramos que la respuesta de la película puede separarse en tres comportamientos diferentes:

- (1) Para gradientes de deformación inferiores a g_1 , no se observan cambios apreciables y el mapa de la polarización local se mantiene similar al de la película sin deformación.
- (2) Para g_1 , los vórtices centrales alineados a lo largo del eje y , se desplazan en la dirección $-x$ hacia la región de gradiente y se ubican justo en el borde de la misma. Es decir, la estructura de dominios se ha desplazado completamente, pero casi sin cambiar los tamaños de los dominios ni sus formas. A medida que aumenta aún más el gradiente, se observa una distribución de \mathbf{p} similar hasta alcanzar a g_2 .
- (3) Para este valor, los dipolos se reordenan invirtiendo la polarización inicial hacia abajo en la región de gradiente, que resulta rodeada por vórtices que forman una DW como se indica en el mapa 3D de la figura 4.4.

Evaluando detalladamente tres planos particulares se puede distinguir: (i) el incremento de tamaño del dominio P^+ , visto en la vista superior del plano central xy ; (ii) que el nuevo patrón de dominios preserva las características de una película libre de deformación, en el plano lateral yz (donde todas las celdas apuntaban hacia abajo antes de aplicar el gradiente); (iii) que la mayoría de las celdas se han polarizado hacia arriba pero una distribución asimétrica hace evidente que el proceso de cambio empieza por un *loop* de 90° -DW, como se ve en el plano xz .

Notar además que para este caso, la parte inferior de los perfiles de c (círculos abiertos en la figura 4.3(a)) que se ha permitido relajar, ha adoptado un perfil muy similar a la observada en los dominios P^+ , confirmando la suposición inicial. Además, queremos destacar que en películas libres el movimiento de las DW no se encuentra obstaculizado. Esto es observado en películas delgadas de PZT [13] donde se muestra que las DW de 90° son móviles mediante imágenes de microscopía de fuerza piezoeléctrica.

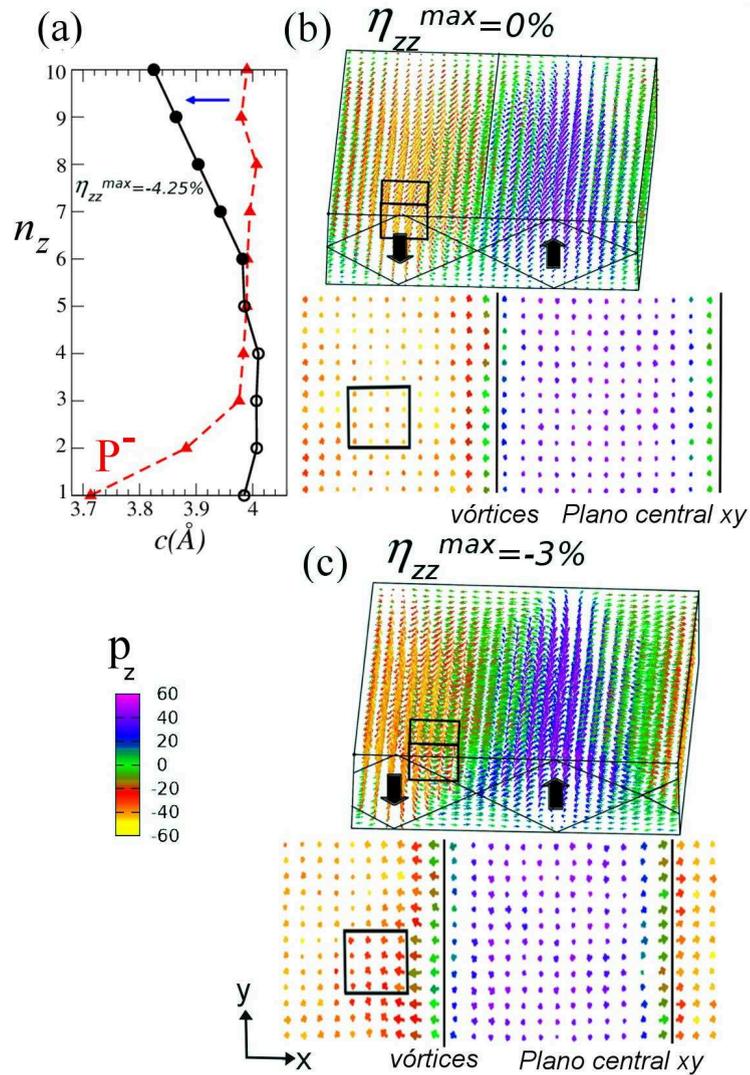


FIGURA 4.3: Películas de $10c$ de espesor: (a) parámetro de red local c en la región central del dominio P^- para la película libre y después aplicar el gradiente de deformación. Distribuciones de \mathbf{p} celda por celda para (b) una película libre, (c) con un gradiente de deformación de $-1.53 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ impuesto en la zona señalada. Todos muestran el mapa 3D y su proyección en el plano central xy . Los colores denotan las componentes z de la polarización.

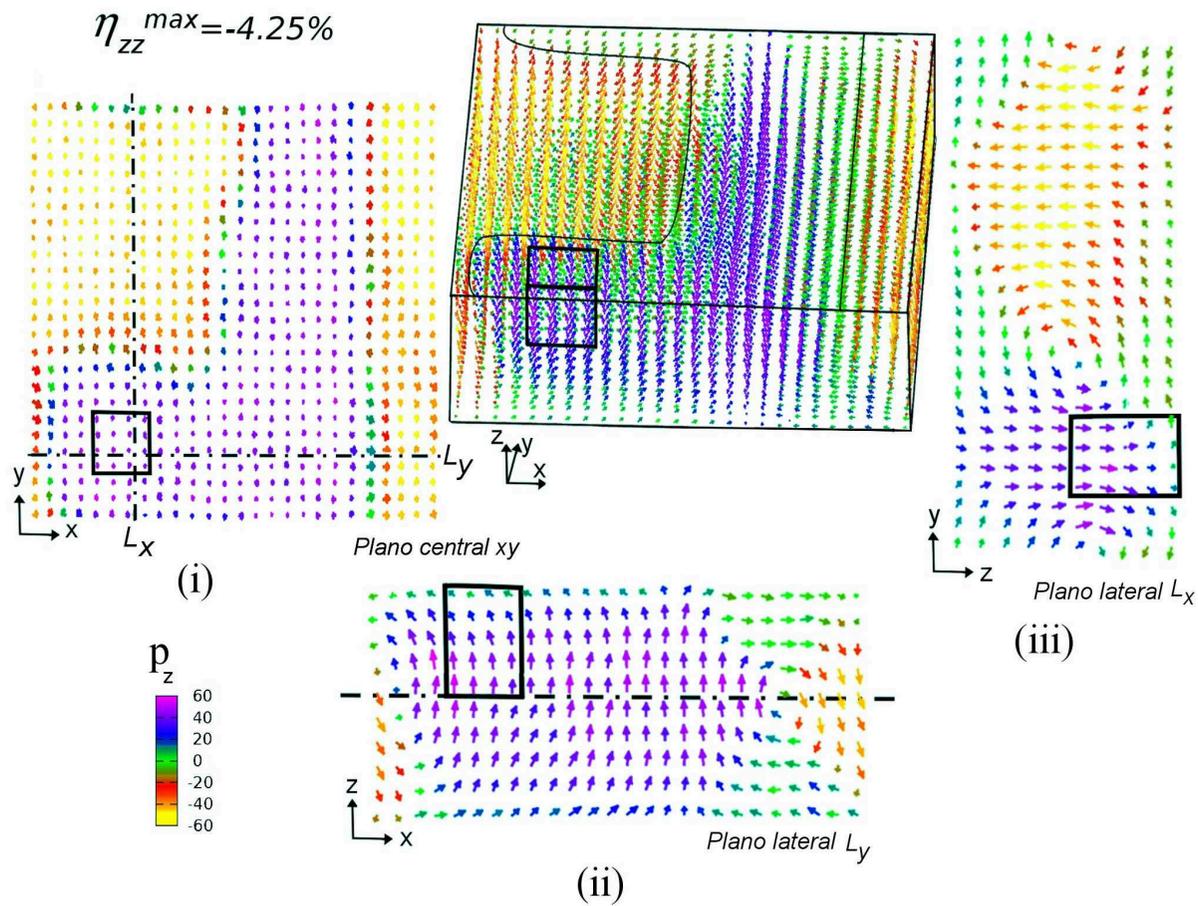


FIGURA 4.4: Películas de $10c$ de espesor: Distribuciones de \mathbf{p} celda por celda para una película con un gradiente de deformación de $-2.18 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ impuesto en la zona señalada. Se muestra el mapa 3D y su proyección (i) en el plano central xy , así como también en (ii) y (iii) sus proyecciones en dos planos laterales. Los colores denotan las componentes z de la polarización, al igual que en la figura anterior.

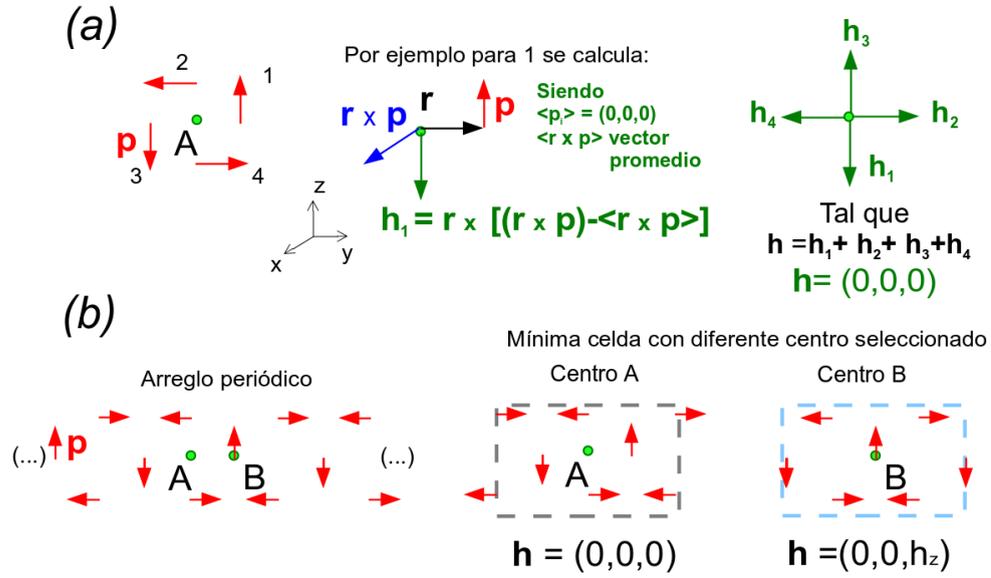


FIGURA 4.5: (a) Ejemplo de cálculo del momento hipertoroidal \mathbf{h} para un vórtice conformado por 4 vectores \mathbf{p} de igual magnitud separados todos la misma distancia \mathbf{r} del centro A. (b) Estrategia de cálculo planteada para sistemas periódicos de múltiples vórtices similares a nuestro trabajo, donde se muestra la elección de dos centros para el cálculo del parámetro \mathbf{h} .

4.2.2. Análisis empleando momento hipertoroidal

Para describir mejor la evolución de estas complejas configuraciones dipolares, usamos el parámetro de orden \mathbf{h} llamado momento hipertoroidal [14] recientemente definido, que proporciona una medida de características microscópicas sutiles. \mathbf{h} es el producto vectorial doble de los dipolos locales \mathbf{p}_i centrados en cada ión Ti e identificados con un subíndice i , con los vectores \mathbf{r}_i que localizan sus posiciones:

$$\mathbf{h} = \frac{1}{4V} \sum_i \mathbf{r}_i \times (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_{it})_t = \frac{1}{4V} \sum_i \mathbf{h}_i \quad (4.2)$$

donde V denota el volumen de la supercelda y el subíndice t etiqueta la componente transversal. Dicha componente se puede aproximar como $\mathbf{p}_{it} \approx \mathbf{p}_i - \langle \mathbf{p} \rangle$, siendo $\langle \mathbf{p} \rangle$ la media sobre todos los sitios de los dipolos individuales. Esta aproximación también es válida para la expresión entre paréntesis. \mathbf{h}_i describe la porción de \mathbf{h} que aporta cada uno de los \mathbf{p}_i .

Prosaandeev *et al.* [14] realizan una detallada discusión sobre este parámetro. Para sistemas de dos dimensiones (es decir, para sistemas periódicos en dos direcciones cartesianas y finitos en la tercera) como las películas que aquí se consideran, una vez que se elige la supercelda de simulación, los valores de \mathbf{h} son independientes del origen elegido para \mathbf{r}_i .

Observando un ejemplo sencillo como el mostrado en la figura 4.5(a), podemos comprender más fácilmente como es el cálculo del momento hipertoroidal. Se presenta un sistema conformado por cuatro vectores de \mathbf{p} de igual magnitud numerados del 1 al 4 que rotan alrededor de un centro o vórtice, todos separados la misma distancia \mathbf{r} . Se muestra el cálculo de la componente \mathbf{h}_1 del primer vector, resultando los demás de igual magnitud pero distinta dirección y sentido. Al sumar los vectores para hallar el valor final de \mathbf{h} , se encuentra que las tres componentes cartesianas son nulas. En caso que uno de los vectores posea diferente \mathbf{p} o se encuentre a otra distancia, el valor de \mathbf{h} no se anulará.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que la magnitud e incluso el signo de \mathbf{h} dependen de la elección hecha de la supercelda, conduciendo a la característica que el parámetro \mathbf{h} puede tomar múltiples valores (multivaluado). En la figura 4.5(b) se muestra un sistema periódico similar al anterior pero conformado por vórtices equidistantes con rotación alternada. Seleccionamos la menor supercelda cuyo centro sea un vórtice (denominado A) o que se encuentre entre medio de ellos contenido en el plano central (que llamaremos B). Observamos que el valor de \mathbf{h} en el primer caso es cero [similar a lo visto en 4.5(a)], pero en el segundo caso se halla ubicado justo en un vector \mathbf{p} positivo y presenta solo componente en z con valor positivo. De igual manera si seleccionamos una supercelda cuyo centro se encuentre en aquel vector \mathbf{p} que apunte hacia abajo, existirá únicamente \mathbf{h}_z pero cuyo signo en cambio será negativo.

Una vez comprendido esto, calculamos el momento hipertoroidal en nuestras películas ferroeléctricas utilizando diferentes superceldas. Para cada una, el origen de las posiciones \mathbf{r}_i siempre se selecciona como su propio centro, el cual barre el plano central xy de la película.

Aunque la inversión de \mathbf{p} es un proceso dinámico y complejo, podemos obtener información examinando la superficie únicamente de la componente z del momento hipertoroidal, h_z , (las otras dos componentes cartesianas son casi nulas) a medida que aumenta el gradiente de deformación aplicado (ver figura 4.6). En la película sin deformación [en 4.6(a)] la superficie de h_z muestra una dependencia sinusoidal en la dirección x con el mismo período de los dominios con forma de banda y se mantiene constante en la dirección y . Los máximos (mínimos) de h_z se extienden a lo largo de y y coinciden con los núcleos centrales del dominio P^+ (P^-), y h_z se desvanece cuando existe rotación alrededor del eje perpendicular y , justamente donde se ubican los centros de los vórtices. Luego aplicamos el gradiente de deformación. A medida que aumenta el gradiente, la forma sinusoidal se mantiene casi sin cambios hasta que el valor del gradiente g_1 es alcanzado. En tal gradiente, la superficie se desplaza a lo largo de x , como se ve en la curva central de la figura 4.6(c), en acuerdo con la distribución de \mathbf{p} .

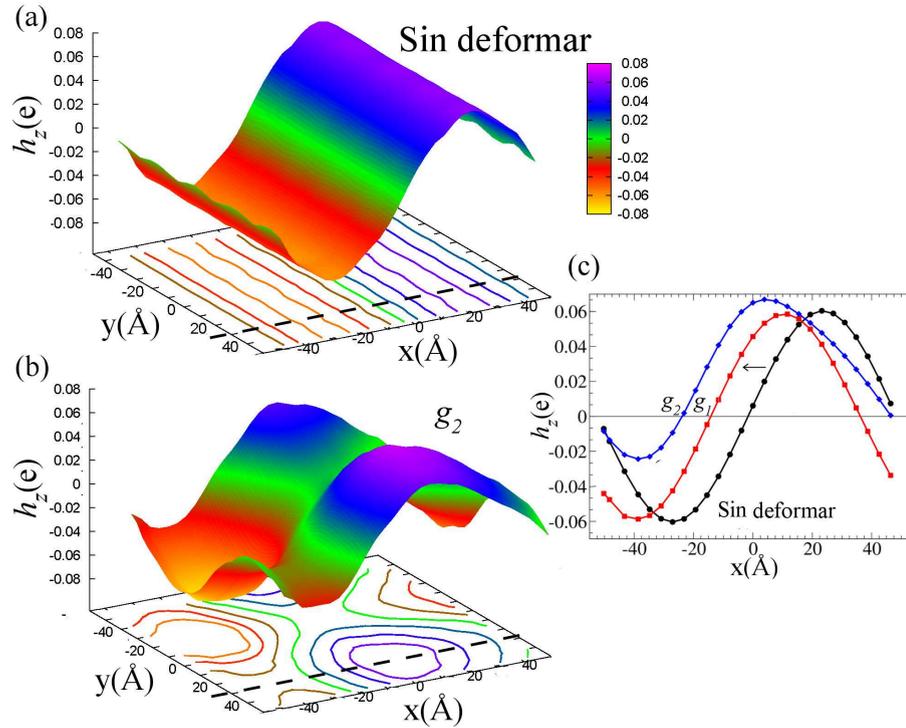


FIGURA 4.6: Superficie de la componente z momento hipertoroidal, h_z , en unidades de carga electrónica, e , para una película (a) sin deformar y (b) con un gradiente de deformación local g_2 , en función del plano xy central de la supercelda de simulación, empleando como origen las posiciones \mathbf{r}_i para el cálculo de \mathbf{h} . (c) Curvas en el plano xz (indicadas con líneas de trazo) que cruzan la región del gradiente.

Para el valor de gradiente g_2 necesario para invertir las \mathbf{p} en la región afectada, la superficie h_z [4.6(b)] cambia drásticamente indicando que la configuración de dominios con forma de bandas se ha modificado. Se observan dos extremos globales, un máximo y un mínimo, señalando que los núcleos extendidos de los dominios respectivos se han transformado a localizados. Siguiendo la definición de \mathbf{h} , se puede interpretar que los h_z mínimos representan la parte del dominio P^- más alejada de la región de gradiente o la menos afectada, mientras los h_z máximos están localizados en la región del dominio P^+ más alejados de $-\mathbf{P}$. En particular, un corte transversal de la región de gradiente (Fig. 4.6c) muestra que, efectivamente, los perfiles de h_z han ganado altura debido a que el tamaño del dominio P^+ ha aumentado a expensas de disminuir el P^- . Sin embargo, ya que este último no ha colapsado, la curva todavía toma valores negativos.

4.2.3. Películas de $23c$ de espesor

Por último, se presenta los resultados para películas más gruesas bajo aplicación de gradientes de deformación. La figura 4.7 muestra el mapa de \mathbf{p} proyectado en un plano xz que atraviesa la región de deformación para una película de $23c$ de espesor, para los dos valores de tensión de gradiente de $g_1^* = -1.01 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, y $g_2^* = -1.57 \times$

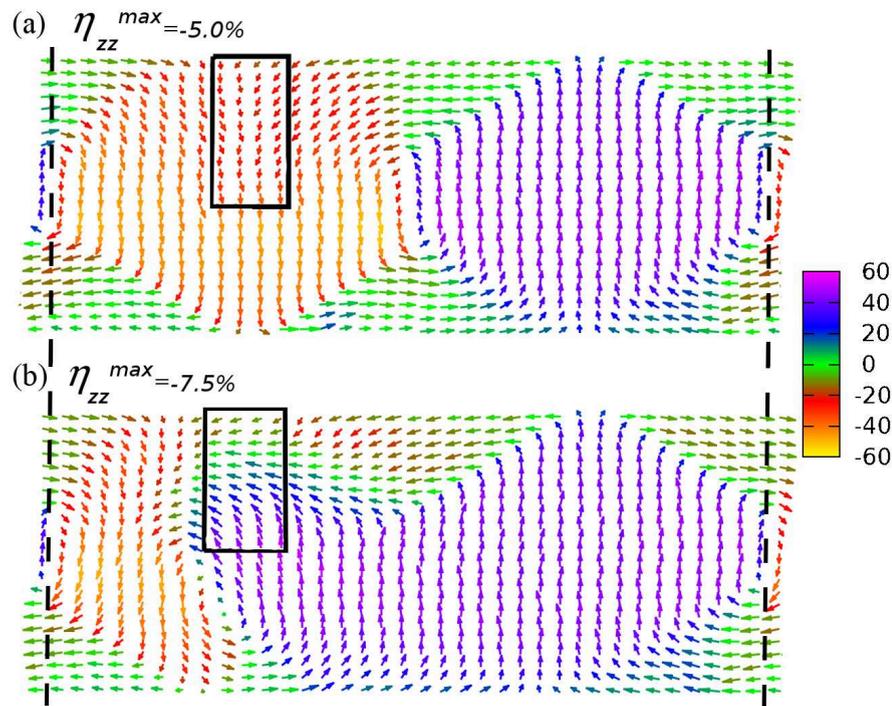


FIGURA 4.7: Patrones de polarización para un plano xz que cruza la región del gradiente en una película de $23c$ de espesor sujeta a un gradiente de deformación de (a) $g_1^* = -1.01 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ y (b) $g_2^* = -1.57 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, antes y después de la inversión de P , respectivamente. La región de gradiente y la pared de dominio inmóvil de 180° se encuentra marcada.

10^7 m^{-1} , que corresponden a η_{zz}^{max} de -5.00 y -7.50 %, respectivamente. A diferencia de lo que ocurre en las películas más delgadas, nos encontramos con que las 180° DWs no se mueven hacia la región del gradiente lo que sugiere que el movimiento de estas DWs son energéticamente más costosas que aquellas móviles 90° DWs. Específicamente, mientras el gradiente aumenta, desde la superficie la \mathbf{p} local cerca y dentro de la región de gradiente rota progresivamente hasta apuntar paralela a la superficie, es decir, sus componentes p_z disminuyen gradualmente (como se ve en la figura 4.7 para g_1^*) hasta su total desaparición. Una vista lateral, que no se muestra aquí, indica que la zona con \mathbf{p} paralela a la superficie comienza a crecer y expandirse hacia el inferior con el aumento del gradiente. Al alcanzar valores de g_2^* , figura 4.7(b), la región afectada se invierte y se observa una distribución asimétrica pero dejando en este caso una sola pared de dominio de 180° que permanece inmóvil. A medida que aumenta aún más el gradiente, la región polarizada se incrementa generando vórtices en la parte inferior y la zona polarizada sigue creciendo lateralmente.

4.3. Conclusiones

En este capítulo analizamos el efecto de la inversión de la \mathbf{P} generado por un gradiente de deformación de la red a nivel atómico en películas ultradelgadas del material ferroeléctrico PbTiO₃. Aplicamos un gradiente lineal de deformación compresivo vertical y local en la mitad superior de la película y en el centro del dominio cuya \mathbf{P} apunta hacia abajo en películas de 23c y 10c de espesor, que corresponden a estructuras de dominios de Landau-Lifshitz y vórtices respectivamente. Aumentando gradualmente el valor del gradiente, analizamos la evolución de las \mathbf{p} locales hasta observar su inversión, lo cual no sucede al aplicar el gradiente en el dominio con \mathbf{P} hacia arriba. Esto puede entenderse gracias al conocimiento detallado de la distribución de la deformación local antes de imponer el gradiente descrito en el capítulo 3. La evolución del patrón de dominios como función de la intensidad del gradiente de deformación depende, en consecuencia, del espesor de la película. En las más delgadas, primero un centro del *loop* de las paredes a 90° se desplaza hacia la región del gradiente y luego las \mathbf{p} de la región afectada se invierten gradualmente. En las películas más gruesas, en cambio, no se observan desplazamientos de las paredes de dominios, y las \mathbf{p} en la región del gradiente se invierten progresivamente a medida que la intensidad de este aumenta. De esta forma, este trabajo contribuye desde un punto de vista atomístico a la comprensión de la flexoelectricidad en la sintonización de los dominios ferroeléctricos en películas ultradelgadas.

Publicaciones resultantes

Belletti, G. D., S. D. Dalosto, and Silvia Tinte.

Strain-gradient-induced switching of nanoscale domains in free-standing ultrathin films.

Physical Review B 89, 174104 (2014)

Bibliografía

- [1] P. V. Yudin, A. K. Tagantsev. *Nanotechnology*, **24**, 432001 (2013).
- [2] D. Lee, T. W. Noh. *Phil. Trans. A: Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* **370(1977)**, 4944 (2012).
- [3] X. Jiang, W. Huang, y S. Zhang. *Nano Energy* **2**, 1079 (2013).
- [4] D. Lee, A. Yoon, S. Y. Jang, J.-G. Yoon, J.-S. Chung, M. Kim, J. F. Scott, y T. W. Noh. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 057602 (2011).
- [5] H. Lu, C.-W. Bark, D. Esque de los Ojos, J. Alcalá, C. B. Eom, G. Catalan y A. Gruverman. *Science* **336**, 59 (2012).
- [6] A. Gruverman, B.J. Rodriguez, A. I. Kingon, R.J. Nemanich, J.S. Cross y M. Tsukada. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3071 (2003).
- [7] Y. Gu, Z. Hong, J. Britson y L.-Q. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 022904 (2015).
- [8] I. Ponomareva, A. K. Tagantsev y L. Bellaiche. *Phys. Rev. B* **85**, 104101 (2012).
- [9] J. Hong y D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **84**, 1801014 (2011).
- [10] J. Hong, G. Catalan, J.F. Scott y E. Artacho. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 112201 (2010).
- [11] S. M. Kogan. *Sov. Phys. Solid State* **5**, 2069 (1964).
- [12] J. Hong y D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **88**, 174107 (2013)
- [13] V. Nagarajan, A. Roytburd, A. Stanishevsky, S. Prasertchoung y T. Zhao. *Nat. Mater.* **2**, 43 (2002).
- [14] S. Prosandeev y L. Bellaiche. *J. Mater. Sci.* **77**, 060101 (2008).

Capítulo 5

Interacción de nanocintas de grafeno con un monodominio ferroeléctrico de PbTiO_3

Las estructuras híbridas grafeno-óxido ofrecen la oportunidad de combinar las funcionalidades versátiles de los óxidos con el excelente transporte electrónico del grafeno, como se presentó en el capítulo 1. Sin embargo, al ser el grafeno un semiconductor sin *gap* electrónico, esta característica no es deseable para su aplicación directa en dispositivos, por lo que se busca la apertura del *gap*. Uno de los caminos más prometedores para lograrlo es cortar al grafeno en cintas unidimensionales de unos pocos nanómetros de ancho obteniendo un material semiconductor que exhibe propiedades diferentes pero mantiene la alta movilidad de carga del grafeno.

Es importante entonces entender la física y química de estos sistemas unidimensionales, que dependen también de sus terminaciones de borde [1]. Como se describió anteriormente, en aquellas nanocintas de grafeno (NCG) con bordes tipo *zigzag*, la apertura del *gap* electrónico se logra debido a la polarización de espín y estados localizados en los bordes [2, 3].

Varias propiedades de las nanocintas han sido estudiadas, sin embargo el magnetismo es una de las más notables. Una de las aplicaciones más interesantes en NCG con bordes *zigzag* es la *semi – metalicidad* inducida al aplicar un campo eléctrico externo perpendicular a los bordes de la NCG, ya sea constante y uniforme o no, que puede ser aprovechado para la fabricación de dispositivos para espintrónica. Entonces al aplicar el campo eléctrico, se induce un corrimiento en los niveles de energía de los estados del borde haciendo que para un estado de espín se abra el *gap* electrónico y para el otro se

cierre hasta convertirse en metálico para un valor de campo crítico, permitiendo así la conducción de electrones con un único estado de espín [4]. En el caso de un campo eléctrico no uniforme generado por moléculas polares [5] o por unidades del material FE polifluoruro de vinilideno adsorbidas sobre la NCG [6], se ha mostrado teóricamente que este campo es capaz de producir el mismo efecto de un campo uniforme perpendicular a los bordes de la NCG.

Existe en la literatura una gran cantidad de publicaciones donde se describen las propiedades de las NCGs y de grafeno sobre diferentes tipos de sustrato, algunas de ellas ya descritas en el capítulo Introducción. Muchos trabajos experimentales exploran la interacción de grafeno con PZT [7, 8]. Otros evalúan en FETs construidos con NCG, el dopado tipo n o tipo p obtenido funcionalizando los bordes de la NCG con oxígeno o nitrógeno, respectivamente [9, 10]. Sin embargo existen pocos trabajos teóricos que exploren la interacción grafeno/FE. En 2015 recién se ha publicado un estudio donde se realiza un cálculo de la interfase del FE $LiNbO_3$ (0001) con el sistema $2D$ de grafeno, donde se detalla el dopado tipo n o p en grafeno inducido por la superficie FE con P positiva o negativa, respectivamente, así como también el efecto de moléculas en la interfase [11], como se resumió en la sección 1.3. Previamente, otro trabajo exploraba sobre ese mismo sustrato el comportamiento de una bicapa de grafeno, pero sin una buena descripción de la interacción de corto rango [12]. Según nuestro conocimiento, no se ha reportado aún en la literatura un estudio teórico que describa comprensivamente la interacción de un sustrato FE explícitamente modelado con una NCG.

Motivados por los resultados experimentales y teóricos descritos previamente y en el capítulo 1, investigamos desde un punto de vista microscópico como es la interacción entre una nanocinta de grafeno con una superficie (001) del FE $PbTiO_3$ empleando métodos de primeros principios. El objetivo es estudiar como varían las propiedades electrónicas y magnéticas de una nanocinta de grafeno, la adsorción y los cambios en la interfase frente a la variación de la polarización del FE. Para esto, nos concentramos en ferroeléctricos que presentan monodominios con \mathbf{P} perpendicular a la superficie apuntando hacia dentro o fuera de la película, y también analizamos el sistema no polarizado.

5.1. Detalles computacionales y descripción del sistema

El método de cálculo y el código computacional empleado en este capítulo difieren de los anteriores. Se realizaron cálculos basados en el método de la teoría del funcional de la densidad implementado en el código VASP [13], que utiliza como base ondas planas y pseudopotenciales. Dentro de la aproximación de gradiente generalizado se

emplea el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof para sólidos (PBEsol) [14]. Este funcional es el que mejor describe los parámetros de red para cada sistema por separado con respecto a sus valores experimentales. A modo de comparación con otros funcionales se muestra en la figura 5.1 el cambio de la energía total para (a) distintos volúmenes de una celda unidad del PTO en *bulk* y (b) parámetros a de una celda de grafeno. Se puede observar que los mínimos de energía obtenidos con PBEsol describen mejor los valores experimentales (marcados con \times en la figura) para ambos sistemas, que los funcionales PBE y LDA. Los parámetros de la red tetragonal del PTO obtenidos con el funcional PBEsol son $a=b=3.874 \text{ \AA}$ y $c=4.217 \text{ \AA}$, y el parámetro de red del grafeno $a=2.460 \text{ \AA}$, que pueden compararse con los respectivos valores experimentales para el PTO de 3.9072 \AA y 4.1187 \AA [15], y para el grafeno de 2.46 \AA [16]. Si bien cualquier potencial GGA muestra una buena descripción de los parámetros de grafeno, el empleo del funcional PBEsol en particular nos asegura una buena descripción estructural del material FE, y por consiguiente del sistema híbrido NCG/PTO.

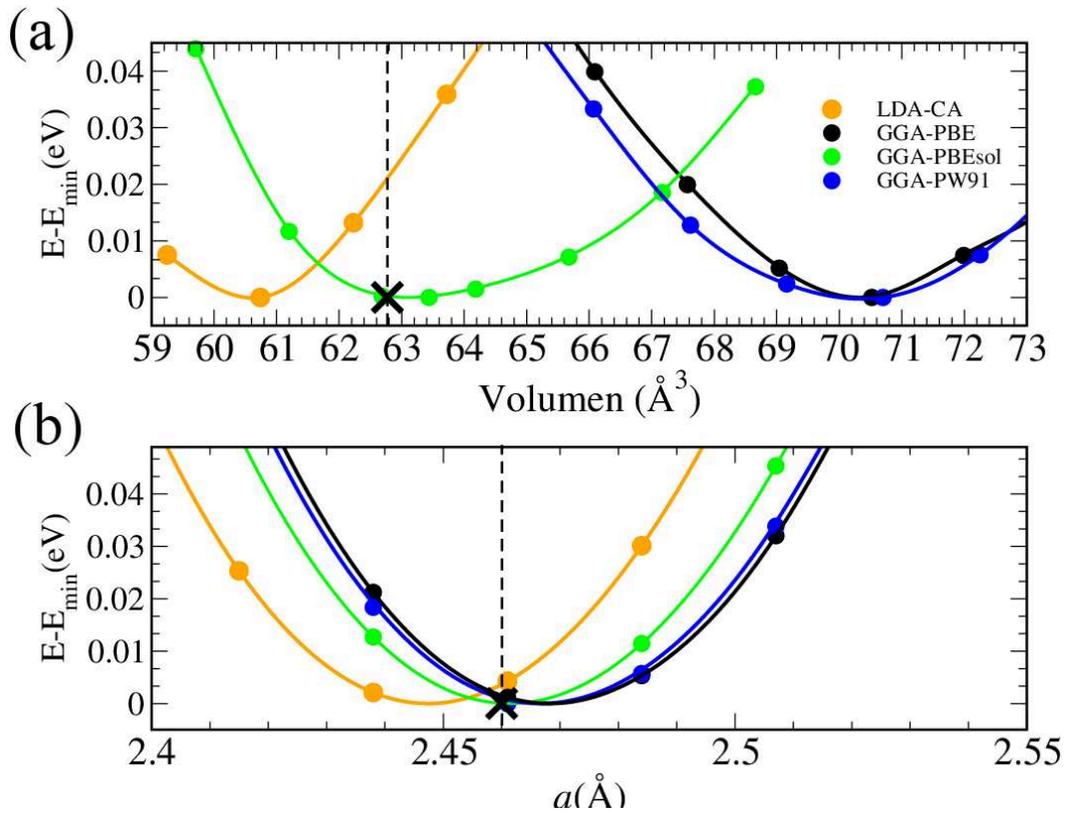


FIGURA 5.1: Elección del funcional de intercambio y correlación: análisis del cambio de la energía total en función de (a) el volumen de una celda unidad de $PbTiO_3$ en la fase tetragonal y (b) el parámetro de red a para grafeno. Se considera $E - E_{\min}$, donde E_{\min} es el mínimo de energía de cada curva, de manera de simplificar su comparación en un mismo gráfico. Los valores experimentales representados con una cruz corresponden a las referencias [15] y [16].

En el presente estudio también se incluyó la descripción adecuada de la interacción de van der Waals de largo alcance por medio de un potencial semiempírico, introducido mediante el método DFT-D3 de Grimme [17] descrito en el capítulo 2.

El radio de corte empleado para las ondas planas fue de 500eV, y el criterio de convergencia de fuerzas utilizado al realizar las relajaciones estructurales es que dicho valor sea menor a 0.05 eV/Å. La convergencia respecto a los puntos k para la integración en la zona de Brillouin se alcanzó con un mallado de $2 \times 1 \times 1$ centrado en Γ .

Para el cálculo se incluyeron explícitamente 14 electrones de valencia para Pb (orbitales 5*d*, 6*s* y 6*p*), 12 para Ti (3*s*, 3*p*, 3*d* y 4*s*), 6 para el O (2*s* y 2*p*) y 10 para el caso de Pt (5*d* y 6*s*). En aquellos donde se emplea grafeno y nanocintas de grafeno, 1 para átomos de H (1*s*) y 4 para átomos de C con electrones de valencia en estados 2*s* y 2*p*.

Debido a la naturaleza magnética de la NCG, se realizaron cálculos colineales polarizados de espín para una descripción adecuada de la NCG y su interacción con el material FE.

Para el análisis de las densidades de estado locales *IDOS* (cuyo cálculo se encuentra descrito en el Apéndice B) y la magnetización del sistema, primero se determinó el radio de Wigner-Seitz para cada tipo de átomo, para poder calcular posteriormente la carga y magnetización local contenidas dentro del volumen de la esfera que determina dicho radio. Para ello, se empleó el criterio donde se tiene en cuenta el radio covalente y las distancias interatómicas [18] de manera de minimizar la superposición entre esferas. Como no existe una única posibilidad de seleccionar dichos radios, notar que los resultados obtenidos con este método son cualitativos. Los radios empleados fueron 1.11, 0.83, 1.7, 0.715, 0.3 y 1.37 Å para Ti, O, Pb, C, H y Pt, respectivamente.

El sistema completo estudiado está formado por una NCG con los bordes terminados con átomos de hidrógeno, que se ubica sobre la superficie (001) de una película de $PbTiO_3$ con caras terminadas en TiO_2 , cuya superficie inferior está unida a un electrodo de platino (Pt) (Fig. 5.2).

Al ser un sistema que implica la unión de dos materiales de diferente naturaleza es importante describir detalladamente algunas condiciones de cálculo empleadas y de optimización de parámetros relevantes. A continuación, en las secciones siguientes se analizan la estructura, energética y propiedades magnéticas de cada componente del sistema por separado para luego estudiarlos en conjunto.

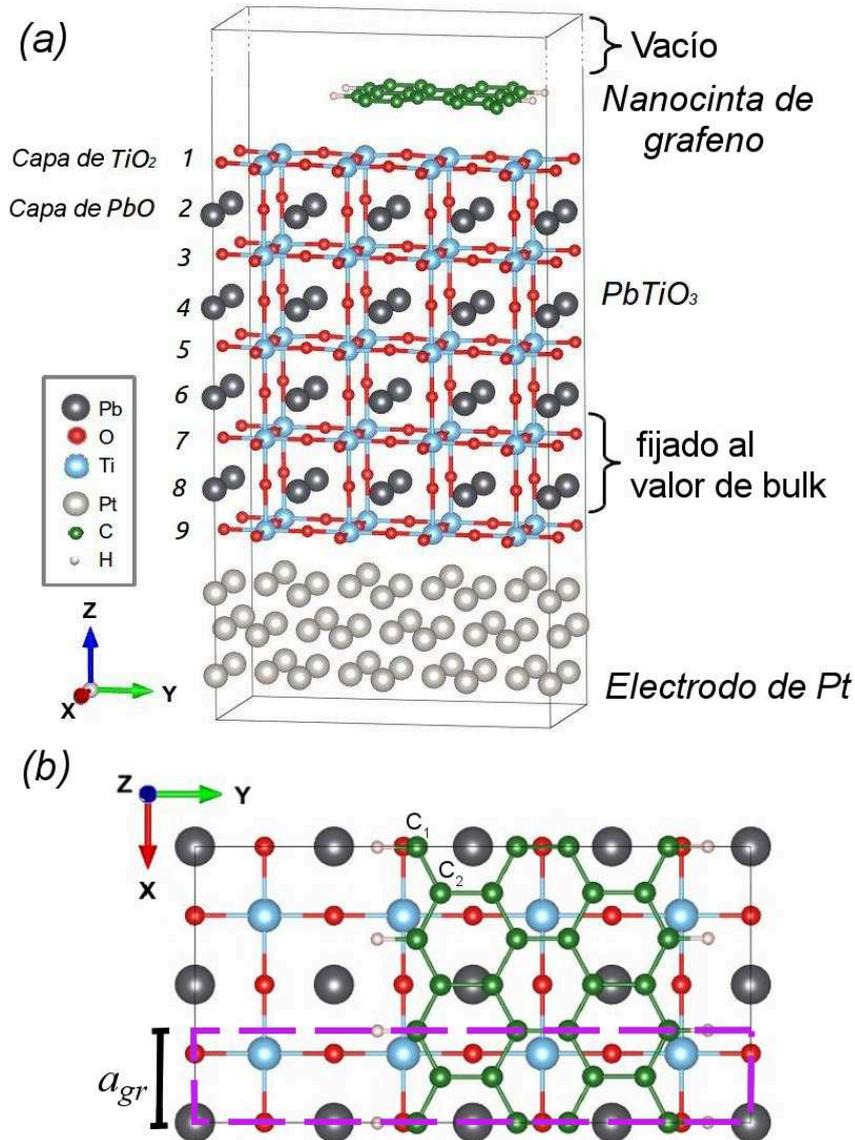


FIGURA 5.2: Representación esquemática de la supercelda de simulación. (a) Vista lateral del sistema completo: la nanocinta de grafeno sobre la película de PTO unida al electrodo de Pt, incluyendo el espacio vacío. (b) Vista superior de la superficie de PTO terminada en TiO_2 y la nanocinta distorsionada.

5.1.1. Película del ferroeléctrico $PbTiO_3$ con una superficie (001) terminada en TiO_2

El material ferroeléctrico es modelado formando un *slab* con geometría aislante/metal con vacío por encima y por debajo [figura 5.2(a)]. Este sistema está conformado por $2 \times 4 \times 4.5$ celdas unidades de PTO colocadas sobre un electrodo representado por $4 \times 4 \times 3$ celdas unidades de Pt en un apilamiento fcc(111). Ambas superficies (001) de la película de PTO se encuentran terminadas en TiO_2 . Esta terminación es adecuada para describir la superficie en contacto con el vacío [19] y la superficie en la interfase

PTO-electrodo [20, 21]. La terminación TiO_2 fue elegida debido a su mayor reactividad respecto a la de PbO [22] y por la fuerte interacción que existe de grafeno con superficies de Ti metálico o TiO_2 [23–27].

La supercelda de simulación posee condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones con una región de vacío de 20 Å en la dirección del eje z que separa adecuadamente el *slab* de sus imágenes, previniendo la interacción con las celdas periódicas adyacentes en la dirección z . Sin embargo, los momentos dipolares creados por las imágenes periódicas en sistemas asimétricos generan un campo eléctrico capaz de distorsionar la densidad electrónica del *slab* y producen un cambio en su energía. Entonces en este trabajo utilizamos la corrección dipolar [28], en donde se impone un campo eléctrico opuesto en la región de vacío que cancela exactamente este campo artificial causado por el momento dipolar del *slab*.

Nuestro estudio se limita a modelar películas ultradelgadas de PTO en un estado no polar y dos estados polarizados P^+ y P^- en una configuración de monodominios. En la supercelda de simulación, se designan los parámetros de red en el plano xy de cada celda en $a=b= 3.874$ Å, igual a los parámetros calculados con el funcional PBEsol para la celda tetragonal en volumen, y las coordenadas x e y se fijan a su posición cúbica de alta simetría. Esta restricción se debe a nuestra aproximación de simular una película de PTO crecida epitaxialmente, donde tanto el material FE como el electrodo metálico conservan los mismos parámetros de red en el plano.

Para el estado no polar, en la dirección de crecimiento se fijan las posiciones centrosimétricas de los dos planos atómicos próximos a la capa en contacto con el electrodo (capas 7 y 8 en la Fig. 5.2), manteniendo en ellas los valores de volumen (quedando entonces separados en $c/2$) y permitiendo relajar todos los otros átomos únicamente en [001]. Esto nos asegura describir un estado no polarizado pero donde se permite la relajación superficial, posibilitando la distorsión estructural de las capas atómicas en la dirección fuera del plano, acercándonos a condiciones más reales. Para seleccionar las condiciones de relajación en el monodominio no polar se hicieron múltiples chequeos, descritos al inicio del Apéndice C. Sin embargo, cabe destacar que no se permite reconstrucción superficial, vacancias, inclinación (*tilting*) ni rotaciones de los octaedros de oxígeno en las películas de PTO, que nos acercarían a una descripción más real, pero cuyas condiciones escapan de los alcances de este trabajo y además exigen mayor capacidad computacional. Los sistemas polarizados corresponden a un valor de \mathbf{p} cuyas componentes son $|p_z| = 42 \mu C/cm^2$ y $p_x = p_y = 0 \mu C/cm^2$. Este valor es impuesto para evitar complicaciones que pudieran conducir a un *alineamiento de bandas patológico* [29], debido a la bien conocida subestimación del *gap* electrónico, tal como se demuestra en los cálculos presentados en el Apéndice C.2. Como aproximación para

fijar \mathbf{p} , se desplazan y fijan las coordenadas de las capas atómicas 7 y 8 de manera de reproducir dicho valor, y otra vez se permiten relajar las coordenadas z para todos los otros átomos.

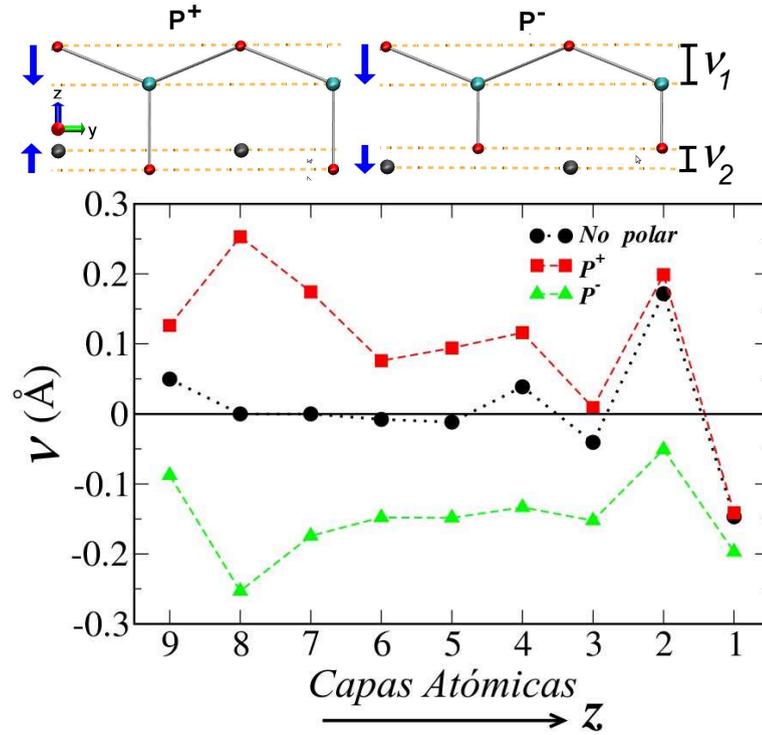


FIGURA 5.3: *Rumpling* fuera de plano ν de la película con superficie (001) prístina terminada en TiO_2 para el caso no polar, P^+ y P^- . Panel superior: esquema de los desplazamientos atómicos con flechas indicando la dirección de ν de las dos primeras capas atómicas para los casos P^+ y P^- .

Para los tres estados de polarización del PTO se analiza el *rumpling* en el monodominio. El parámetro de *rumpling* de la capa i -ésima ν_i describe el desplazamiento de los iones con respecto a la posición media de cada plano atómico en la dirección [001], y se define como la separación catión-anión en cada capa del FE $\nu_i = z_{cation} - z_{anion}$.

La figura 5.3 muestra las distorsiones estructurales fuera del plano de la superficie FE de los diferentes estados polarizados. El caso no polar relajado se caracteriza por pequeñas distorsiones en el interior de la película, y un *rumpling* superficial que genera un dipolo de red superficial hacia adentro, que decae rápidamente hacia el valor de volumen. Específicamente, los átomos de O de la superficie son desplazados hacia afuera respecto a los átomos de Ti de la misma capa, en acuerdo con el comportamiento superficial obtenido en cálculos previos usando primeros principios [30, 31]. Esta distorsión superficial cambia abruptamente en la segunda capa y decae rápidamente en la tercera.

Notablemente el dipolo superficial presente en el caso no polar también existe en ambos sistemas polarizados aunque con distinta amplitud. Este comportamiento cambia en las capas más internas. En la segunda capa un dipolo apunta hacia arriba en el caso P^+ al igual que en el caso no polar, pero en el P^- tiene sentido opuesto. Estas distorsiones se estabilizan en la cuarta capa a un menor valor que el impuesto.

En resumen, luego de numerosos controles obtenemos las condiciones óptimas para modelar el *slab* que reproduce adecuadamente la geometría y propiedades superficiales de un película delgada de $PbTiO_3$.

Se reconoce que la relevancia física del cálculo es limitada, debido a que en una película real, además de los efectos antes mencionados, puede producirse reconstrucción superficial.

Respecto al magnetismo, como es de esperar en todos los casos observados de películas de PTO hasta aquí no se evidencia ningún tipo de magnetización en la superficie libre, ni dentro de la película ni en la interfase.

5.1.2. Nanocintas de grafeno

Pasando a las NCGs, sus bordes, largos y reactivos, son propensos a la localización de estados electrónicos. Pueden tener bordes *armchair* o *zigzag*, que pueden ser libres o pasivados con diferentes átomos. En esta tesis, se consideran NCGs con bordes en *zigzag* y pasivadas en los bordes con átomos de hidrógeno.

Para enfrentar la dificultad del *matching* entre la red cuadrada de la perovskita en la superficie con la estructura hexagonal de la NCG, se debe hacer una serie de aproximaciones. Para adaptar la nanocinta sobre la superficie de PTO se analizan diferentes configuraciones, encontrándose que para que los parámetros de red sin distorsionar de ambos sistemas coincidan, se necesitarían 11 celdas de la NCG (22 átomos de C de borde) y 7 celdas de PTO en la dirección periódica x de una misma supercelda. Pero esta situación aumentaría el número de átomos a 922, con un alto costo computacional que escapa a los recursos computacionales disponibles. Como alternativa se decidió adaptar la nanocinta sobre el plano de una supercelda de $2 \times 4 a_{PTO}$ celdas unidad, haciendo coincidir $3 a_{NCG}$ con $2 a_{PTO}$ a lo largo de x . Esto hace que la NCG resulte expandida en 5 % en esta dirección y comprimida -4.52 % en la dirección y , como veremos luego, al relajar el sistema híbrido NCG/PTO/Pt.

Entonces, la NCG modelada tiene 8 átomos de carbono entre los bordes en la dirección no periódica (eje y), y 6 átomos de carbono a lo largo de la dirección periódica (eje x)

dando un total de 24 átomos de C y 6 de H, como se ve en la figura 5.2(b). La supercelda resultante tiene un total de 262 átomos.

Como se describió en el capítulo 1, la estructura electrónica de la NCG presenta estados electrónicos degenerados y localizados en los bordes con energías cercanas a la E_F . Se sabe que el *gap* electrónico depende del ancho de la NCG y disminuye a medida que el espesor aumenta [3]. Esta propiedad física se obtiene tanto con cálculos usando una aproximación efectiva de una partícula, como en el presente trabajo con DFT, como así también con el uso de una teoría de muchos cuerpos, como es la aproximación *GW* [32].

La figura 5.4(a) muestra la estructura de bandas calculadas para una NCG libre y sin deformación (con líneas de puntos), donde se observa que todas las bandas se encuentran degeneradas. El gráfico interno representa la celda unidad primitiva (en gris) empleada para obtener estos resultados. También se marca la supercelda de simulación 1×3 que se usará luego para modelar la NCG en el sistema híbrido. Las flechas representan la deformación expansiva impuesta a la NCG en la dirección periódica para alcanzar el *matching* entre las celdas de la NCG y el PTO. A modo de comparación también se muestra en la figura la estructura de bandas para una NCG libre en las mismas condiciones de deformación impuestas al depositarla sobre PTO, donde no se observan cambios cualitativos significativos respecto a la NCG sin deformación. El mayor valor de energía de la banda de valencia y el menor de la banda de conducción se localizan cercanos al punto X . En la figura se marca el *gap* electrónico directo (denominado Δ_z^0) y el *gap* de borde de zona, que es la diferencia de energía en el punto X referido como Δ_z^1 , tal como se describió en el capítulo 1.

Las bandas de energías mostradas en la gráfica corresponden a una única celda unidad de la NCG (en gris), construidas siguiendo el camino en el espacio recíproco marcado en la figura 5.4(b). Si representamos ahora la estructura de bandas de la supercelda que contiene 3 celdas unidad en x [figura 5.4(c)] observamos el plegamiento de bandas, que no afecta los valores de *gap* Δ_z^0 y Δ_z^1 .

Los valores obtenidos del *gap* electrónico Δ_z^0 son de 0.50 y 0.60 eV para los casos sin y con deformación respectivamente, mientras Δ_z^1 presenta valores de 0.50 y 0.65. Ambos cálculos se encuentran en acuerdo con resultados previos para una NCG sin deformación [3] donde se obtuvo Δ_z^0 de 0.33 eV y Δ_z^1 de 0.50 eV.

En cuanto a las propiedades magnéticas de las NCGs, éstas pueden presentar dos estados magnéticos diferentes: antiferromagnético (AFM) y ferromagnético (FM). Los estados AFM y FM obtenidos de nuestros cálculos para la NCG se grafican en la figura 5.5(a) mediante el empleo de la densidad de espín $\Delta\rho^{\alpha\beta} = \rho^\alpha - \rho^\beta$. En ella se muestra una

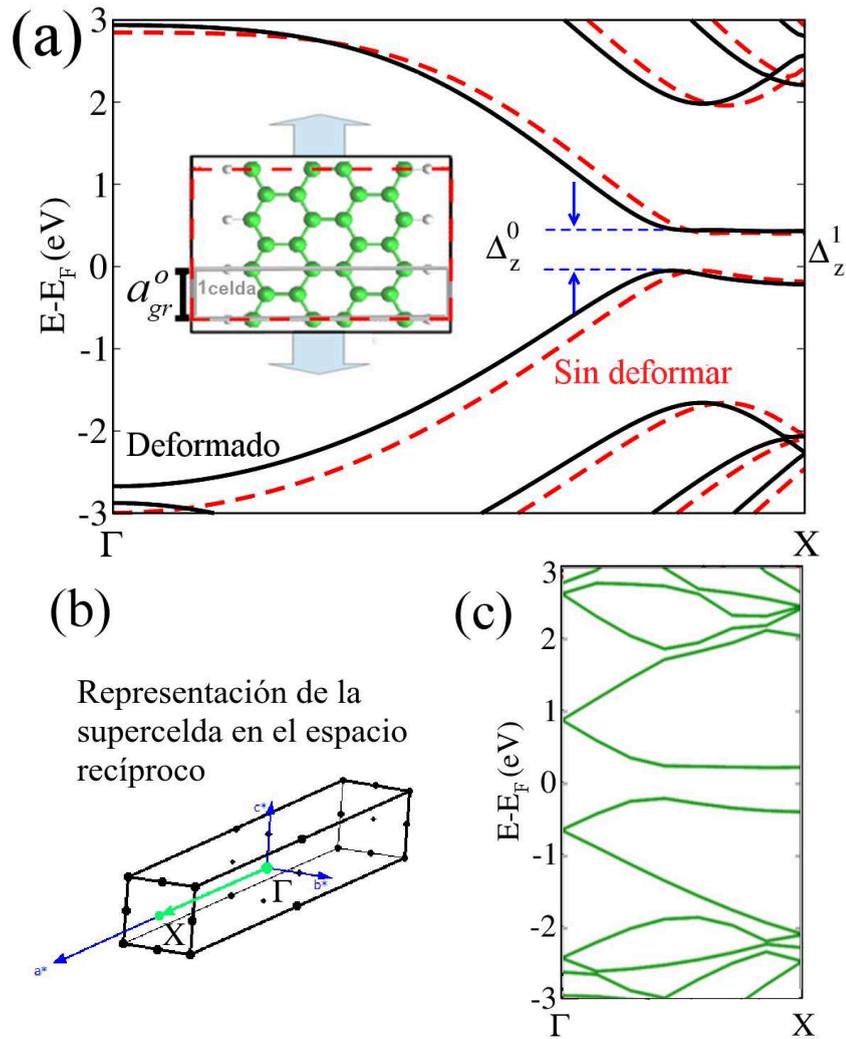


FIGURA 5.4: (a) Estructura de bandas de la nanocinta de grafeno 1×1 cuando se encuentra sin deformación o libre (línea de trazo) y bajo la misma deformación que la presente cuando se encuentra absorbida sobre PTO (línea sólida). Los estados de espines α y β son degenerados en todas las bandas de energía. Δ_z^0 y Δ_z^1 denotan el *gap* electrónico directo y la separación en energía en el punto X , respectivamente. En la figura interna se muestra esquemáticamente la supercelda de 3×1 con y sin deformar, y se marca la 1×1 con la que se realizó este gráfico. (b) Imagen representativa de la supercelda en el espacio recíproco, donde se muestra el camino determinado para el cálculo de bandas. (c) Representación de la estructura de bandas para una nanocinta de grafeno con tamaño de supercelda de 3×1 , donde se manifiesta el plegado de bandas.

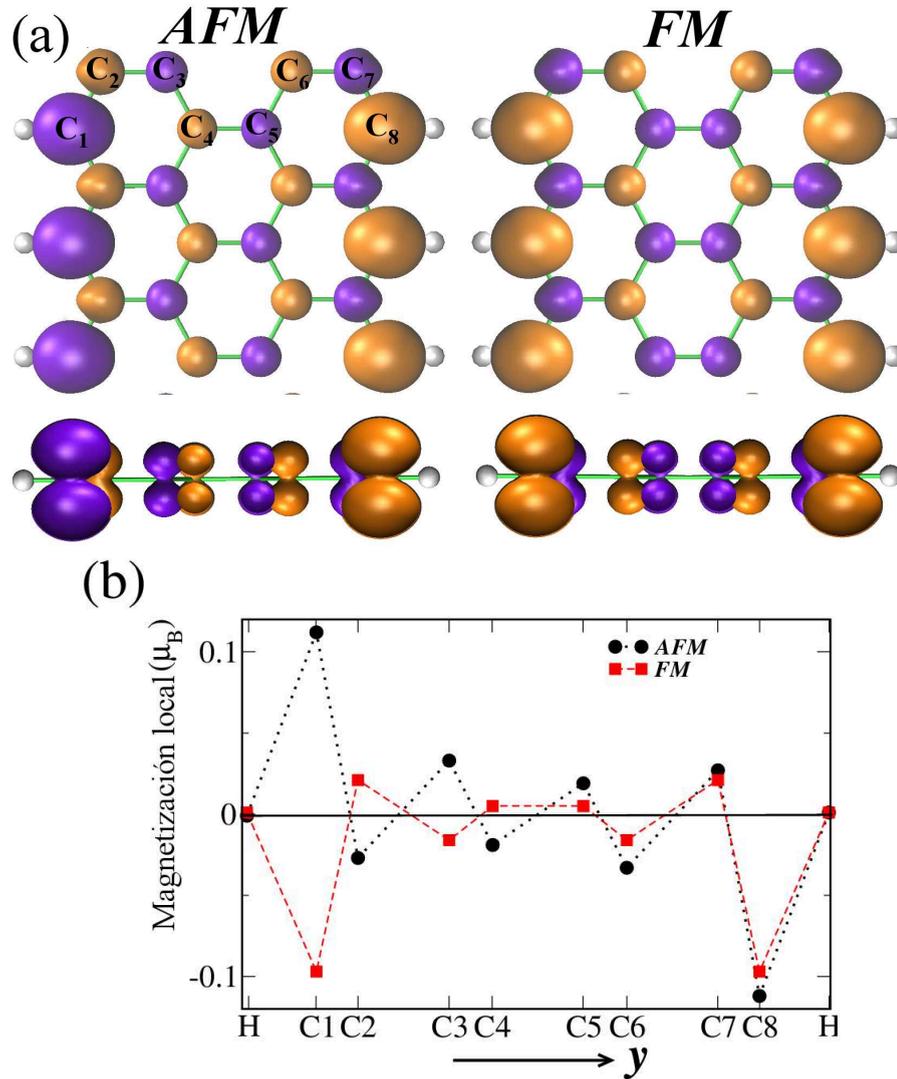


FIGURA 5.5: (a) Vista superior de la densidad de espín para la nanocinta empleando una isosuperficie de $|0.01|$ mostrando el estado antiferromagnético y ferromagnético. En naranja o violeta se muestran aquellos valores de densidad de espín positivos o negativos, respectivamente. (b) Momento magnético local en la dirección perpendicular y que cruza la nanocinta mostrando cómo es la variación de la magnetización entre un borde y otro.

vista superior y lateral de la NCG en los dos estados posibles mediante el empleo de isosuperficies de $\Delta\rho^{\alpha\beta}$ de 0.01, donde se representa en color violeta los valores positivos y en naranja los negativos. Tal como describimos anteriormente el estado AFM presenta a los espines de los átomos de un borde acoplados ferromagnéticamente (paralelos), y con acoplamiento antiferromagnético (antiparalelos) con los espines de los átomos del borde opuesto. Es decir si un borde tiene densidad de espín ρ^α , el borde opuesto tiene ρ^β . Para el estado FM ambos bordes presentan la misma polarización de espín.

En la figura 5.5(b) se muestra la magnetización de la NCG para cada átomo en la dirección y , donde se puede observar claramente el comportamiento del momento

magnético local (MML) a través de bordes opuestos. Cada valor corresponde al promedio de los átomos de la NCG paralelos al borde. Comprobamos la importancia del magnetismo de los bordes, que decae en los átomos de C adyacentes a medida que se avanza hacia el centro de la nanocinta, aunque sin anularse totalmente debido a que la NCG modelada es muy angosta. El estado fundamental de menor energía es el AFM, con una diferencia E_{FM-AFM} de 15.3 meV/celda con el estado FM y de E_{NM-AFM} de 52 meV con el estado no magnético, en total acuerdo con cálculos realizados por Jiang *et al.* [33] de 14 y 51 meV/celda respectivamente.

5.2. Resultados para el sistema híbrido

Una vez explorados el material FE y la NCG por separado, estudiamos el sistema híbrido NCG/PTO/Pt completo. En primer lugar, determinaremos la posición preferencial de la NCG sobre las superficies PTO para las tres polarizaciones ferroeléctricas, y luego los cambios en la estructura electrónica y magnética de cada componente.

5.2.1. Ubicación de la nanocinta sobre la superficie de $PbTiO_3$

Comenzamos describiendo las estructuras energéticamente más estables de una NCG sobre la superficie del PTO en configuración de monodominio con polarización P^+ y P^- , así como también el caso no polarizado. Los resultados corresponden al sistema combinado bajo las siguientes restricciones estructurales: Las posiciones atómicas de la película de PTO y el electrodo de Pt se fijan a aquellas cuando la NCG no está presente, mientras que la NCG es mantenida plana y rígida pero bajo las condiciones de deformación arriba descritas. Se desarrolla un mapeo de energía total, desplazando iterativamente la NCG (*i*) en el plano [001] y (*ii*) en la dirección perpendicular a dicho plano, lo que nos permite determinar la posición óptima y la distancia de equilibrio d_{eq} a la superficie del PTO. La d_{eq} se calcula como la separación en z entre la NCG plana y las posiciones promedios de los átomos de la superficie de TiO_2 , como se representa en la figura 5.6.

Para analizar estos resultados, clasificamos inicialmente los posibles sitios de adsorción de un átomo sobre el grafeno o una NCG, como se muestra en la Fig. 5.7(a). Un átomo aislado puede ubicarse sobre un átomo de C (denominado sitio *top*), sobre el enlace entre átomos (sitio *bridge* o *B*) o en el espacio hueco que hay en el centro del hexágono de C (sitio *hollow* o *H*).

Resultados previos de cálculos de DFT de adsorción de átomos libres sobre grafeno [34, 35] demuestran que para las especies atómicas de metales de transición tales como Ti

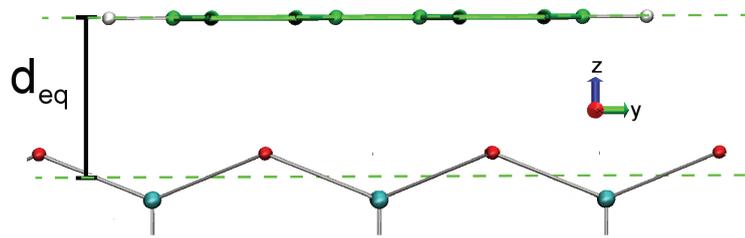


FIGURA 5.6: Vista lateral de capa superficial de TiO_2 y la NCG plana donde se señala la distancia de equilibrio d_{eq} .

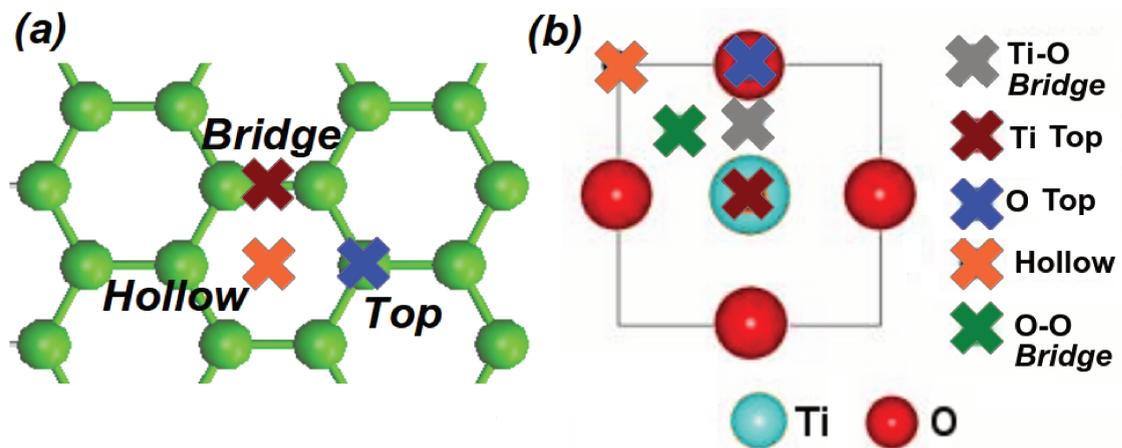


FIGURA 5.7: Vista superior esquemática de (a) tres posibles sitios de adsorción en grafeno y (b) cinco posibles sitios de adsorción sobre la superficie (001) terminada en TiO_2 considerados en el presente estudio y los nombres empleados para cada uno de ellos.

(que es de nuestro particular interés), el átomo se adsorbe preferentemente en el sitio H . En cambio los elementos no metálicos tales como O , se absorben en el sitio B y presentan una energía de enlace más grande que el Ti . En el caso de la adsorción sobre una NCG, los átomos libres de Ti presentan mayor preferencia a sitios H que se encuentran en los bordes que a sitios del centro de la NCG, lo que sugiere que los bordes tendrán una contribución significativa a la interacción de la NCG con la superficie de TiO_2 . Basados en esos resultados se espera que en nuestro sistema la ubicación de la NCG sea un compromiso entre esas preferencias atómicas sobre la superficie de TiO_2 y la restricción estructural descrita anteriormente. En acuerdo con esto, encontramos que la NCG en su ubicación de menor energía se acomoda equilibrando las preferencias del Ti y del O con los átomos de la NCG, obteniéndose que 7 de los 10 átomos de oxígeno de la supercelda se encuentren cercanos o exactamente debajo de un sitio B y los otros 3 oxígenos bajo sitios H .

De igual forma se pueden identificar cinco sitios posibles para la adsorción de un átomo sobre la superficie (001) de PTO terminada en TiO_2 [Fig. 5.7(b)]. Desde el punto de vista de la superficie de PTO, se observa que los átomos de C del borde prefieren sitios

cercanos a O y Ti en sitios *top*, mientras que los C centrales prefieren posiciones *bridge* O-O.

Ahora, para determinar la intensidad de la interacción NCG-PTO/Pt, calculamos la energía de adsorción E_{int} como

$$E_{int} = E_{NCG/PTO/Pt} - E_{PTO/Pt} - E_{NCG} \quad (5.1)$$

donde $E_{NCG/PTO/Pt}$ es la energía total del sistema completo: NCG más el *slab* PTO/Pt separados una distancia d_{eq} . E_{NCG} y $E_{PTO/Pt}$ son las energías de los sistemas separados NCG y PTO/metal, respectivamente.

TABLA 5.1: Distancias de equilibrio d_{eq} y energías de adsorción de la NCG sobre el *slab* de PTO: no polar, polarizado hacia abajo (P^-) y hacia arriba (P^+) con valores de polarización $|P| = 0.53 P_0 = 42 \mu C/cm^2$. Los números entre paréntesis son obtenidos sin considerar la interacción de van der Waals.

| | d_{eq} (Å) | E_{int} (meV/Å ²) |
|----------|---------------|---------------------------------|
| No polar | 3.051 (3.251) | -22.63 (-4.63) |
| P^+ | 2.95 (3.106) | -29.42 (-6.38) |
| P^- | 3.001 (3.176) | -30.34 (-6.63) |

La tabla 5.1 lista las energías de interacción y las correspondientes d_{eq} para las configuraciones de mínima energía de la NCG encima de la superficie de PTO con diferentes estados polarizados. Cuando el PTO está polarizado, existe un ligero aumento de la adsorción en comparación con el caso no polar, evidenciado en las distancias apenas más cercanas a la superficie de PTO y la mayor E_{int} . Además, entre los estados polarizados, la adsorción de la NCG sobre el PTO con P^- es apenas más fuerte que sobre P^+ . Los valores obtenidos de d_{eq} son similares a las distancias reportadas de grafeno sobre otros óxidos, como en TiO_2 (2.85 Å) [36] y HfO_2 (3.29 Å) [37], pero más grandes que la distancia de adsorción de los átomos libres de Ti y O sobre grafeno (1.56 y 1.59 Å, respectivamente) [34] que se caracterizan por una fuerte adsorción del tipo química (quimisorción, asociadas comúnmente con distancias menores a 2.5 Å [38]). Basado en esto, especulamos que la interacción de NCG con la superficie de PTO es del tipo fisisorción.

Además, nuestros resultados indican que la adsorción de la NCG sobre PTO es regida por fuerzas de interacción del tipo van der Waals. Cuando el cálculo es realizado sin tenerla en cuenta, las interacciones son más débiles como se evidencia en los valores entre paréntesis de los E_{int} de la tabla 5.1.

5.2.2. Transferencia y redistribución de carga del sistema Pt/PTO/NCG

Si bien la interacción de la NCG con el sustrato descrita en la sección anterior es relativamente débil, esto no imposibilita la transferencia de carga entre los sistemas, lo cual se produce para equilibrar los potenciales químicos de ambos [39]. Esto genera un corrimiento de la E_F del sistema y un dopado de la NCG, como se presenta a continuación.

Comenzamos visualizando el cambio en la distribución de carga electrónica del sistema híbrido con respecto a los sistemas aislados, que se obtiene de la siguiente manera.

$$\Delta n(\vec{r}) = n(\vec{r})_{NCG/PTO/Pt} - [n(\vec{r})_{NCG} + n(\vec{r})_{PTO/Pt}] \quad (5.2)$$

donde $n(\vec{r})_i$ es la densidad de carga de los siguientes i sistemas: el sistema completo $NCG/PTO/Pt$, la NCG libre bajo iguales condiciones de deformación, y el sistema ferroeléctrico/electrodo PTO/Pt en las mismas posiciones atómicas.

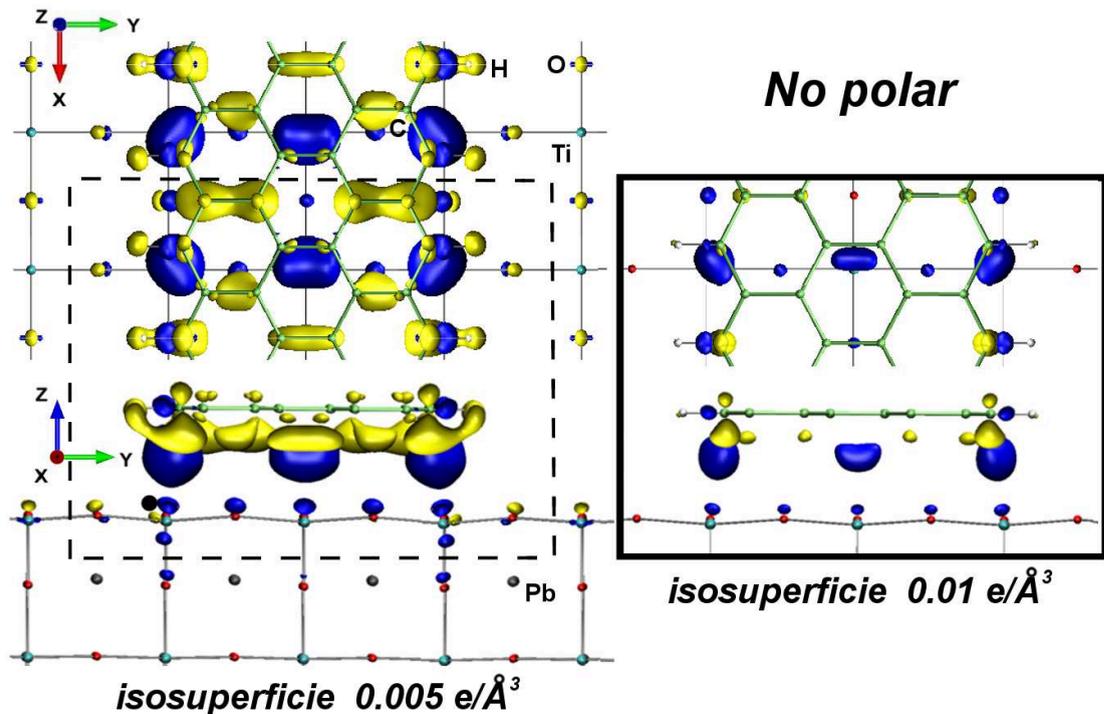


FIGURA 5.8: Vista superior y lateral de la diferencia de distribución de carga electrónica $\Delta n(\vec{r})$ en la interfase de NCG sobre PTO no polarizado. Las regiones de incremento (pérdida) de carga se muestran en azul (amarillo). La NCG es graficada en verde y las posiciones de los átomos de PTO se encuentran marcados solo para la primera capa en la vista superior. Estos mapas están realizados para diferentes valores de isosuperficie, de $0.005 \text{ e}/\text{\AA}^3$ en el gráfico de la izquierda y $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ en el recuadro derecho para la región seleccionada con la línea punteada.

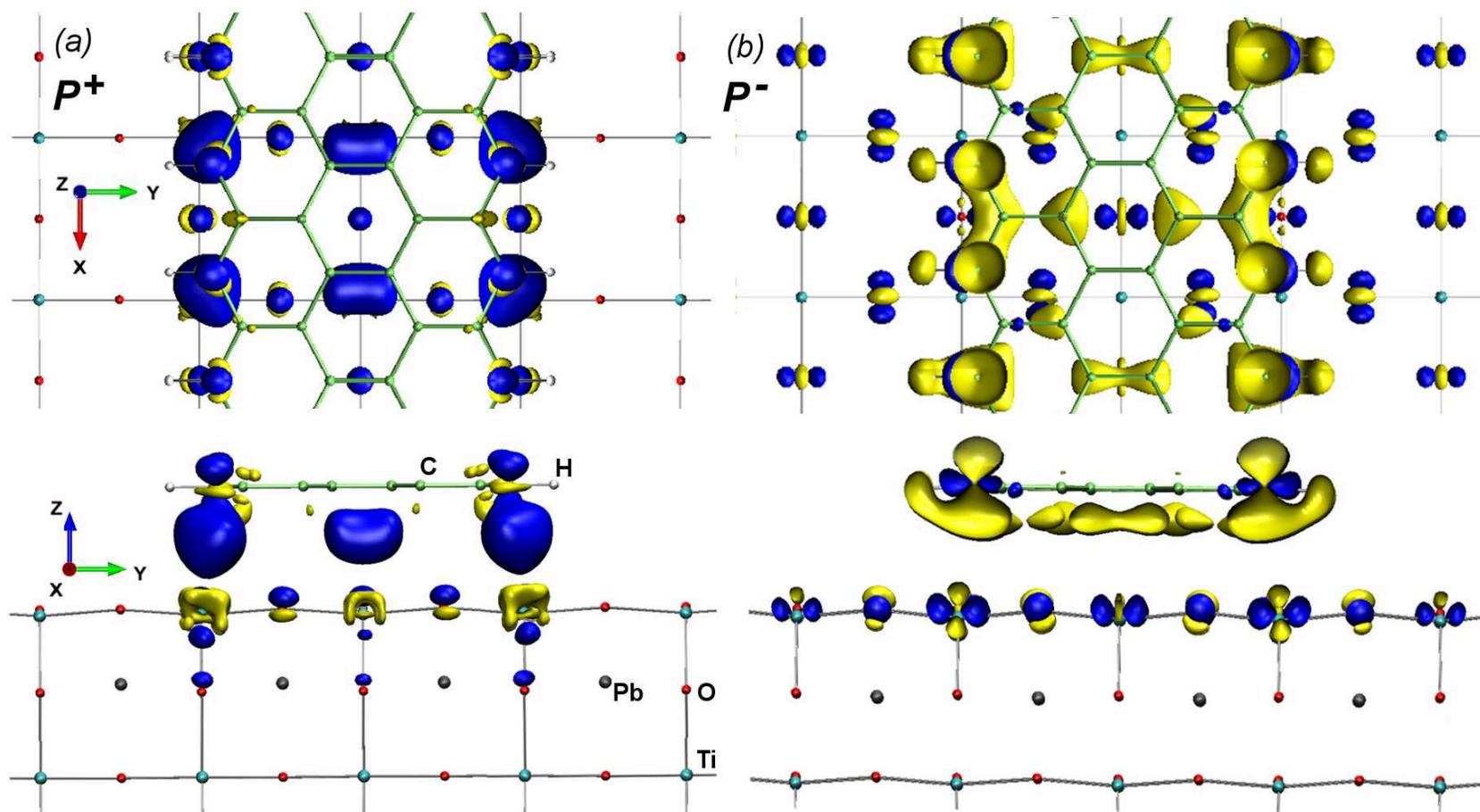


FIGURA 5.9: Diferencia de distribución de carga electrónica en la interfase de NCG sobre PTO polarizado hacia arriba (P^+) o hacia abajo (P^-). Los detalles mostrados son idénticos a los de la figura 5.8. Estos mapas están realizados para una isosuperficie de $0.01 e/\text{\AA}^3$.

En las figuras 5.8 y 5.9 se muestran los mapas de $\Delta n(\vec{r})$ para la NCG sobre el *slab* no polarizado y polarizado, respectivamente. En primer lugar, se observa en todos los casos que la redistribución de carga tiene lugar en la región interfacial entre la superficie de PTO y la NCG especialmente en sus bordes. Esto se origina principalmente por la interacción entre la nube electrónica de los átomos de Ti y O de la superficie y los electrones π de la NCG. Cuando el PTO no está polarizado, se observan dos características: los electrones de los átomos de Ti son transferidos hacia los átomos de C de la NCG quedándose principalmente en la interfase, como se aprecia en la región de carga acumulada de color azul. En cambio, los átomos de O reciben electrones de la NCG, dejando alrededor de los átomos de C una deficiencia de carga, como se observa en la zona de pérdida de carga de color amarillo. El gráfico de la izquierda de la figura 5.8 emplea un valor de isosuperficie de $0.005 e/\text{\AA}^3$ para una observación directa de estos efectos. Sin embargo, como esta redistribución es pequeña en comparación con los dos casos polares, en el gráfico de la derecha se utiliza el valor de $0.01 e/\text{\AA}^3$ para una comparación directa con los estados polarizados. De esta forma, vemos que la NCG se encuentra apenas afectada por la interacción con el sistema no polar.

Para los estados polarizados, una de las dos características observadas en el caso no polar están acentuadas, y al existir mayor redistribución de carga se emplean las isosuperficies de $0.01 e/\text{\AA}^3$ para mayor claridad en los gráficos. Específicamente, para la superficie P^+ [Fig. 5.9(a)] la transferencia de electrones desde el Ti a los átomos de C se intensifica principalmente en la interfase y además varía notablemente dependiendo de la posición del C en la NCG. $\Delta n(\vec{r})$ aumenta por debajo y por encima de los átomos de C del borde, mientras que en los dos átomos de C del centro de la NCG que interactúan con los átomos de Ti superficiales el incremento sólo se produce entre medio de ellos. En cuanto a los átomos de O en la superficie, su carga se desplaza fuera de la superficie como una respuesta al campo eléctrico generado por la superficie de P^+ .

Para la superficie de P^- [Fig. 5.9(b)] se intensifica notablemente la transferencia de carga de los átomos de C de la NCG hacia los O como se observó en el caso no polar. Sin embargo no se observa acumulación de carga en la interfase.

Es conveniente notar que si bien los dos estados polarizados de PTO como el no polar presentan similares distorsiones atómicas en la superficie, observamos como la distribución electrónica es diferente. Estos cambios nos permitirían entender los corrimientos de los niveles de energía de la nanocinta sobre el FE polarizado como es demostrado más adelante.

Una manera condensada de visualizar la redistribución de carga y el desplazamiento de los electrones hacia o desde la NCG es promediar $\Delta n(\vec{r})$ por plano xy paralelo a la superficie, lo que resulta en un cambio de carga electrónica por unidad de longitud

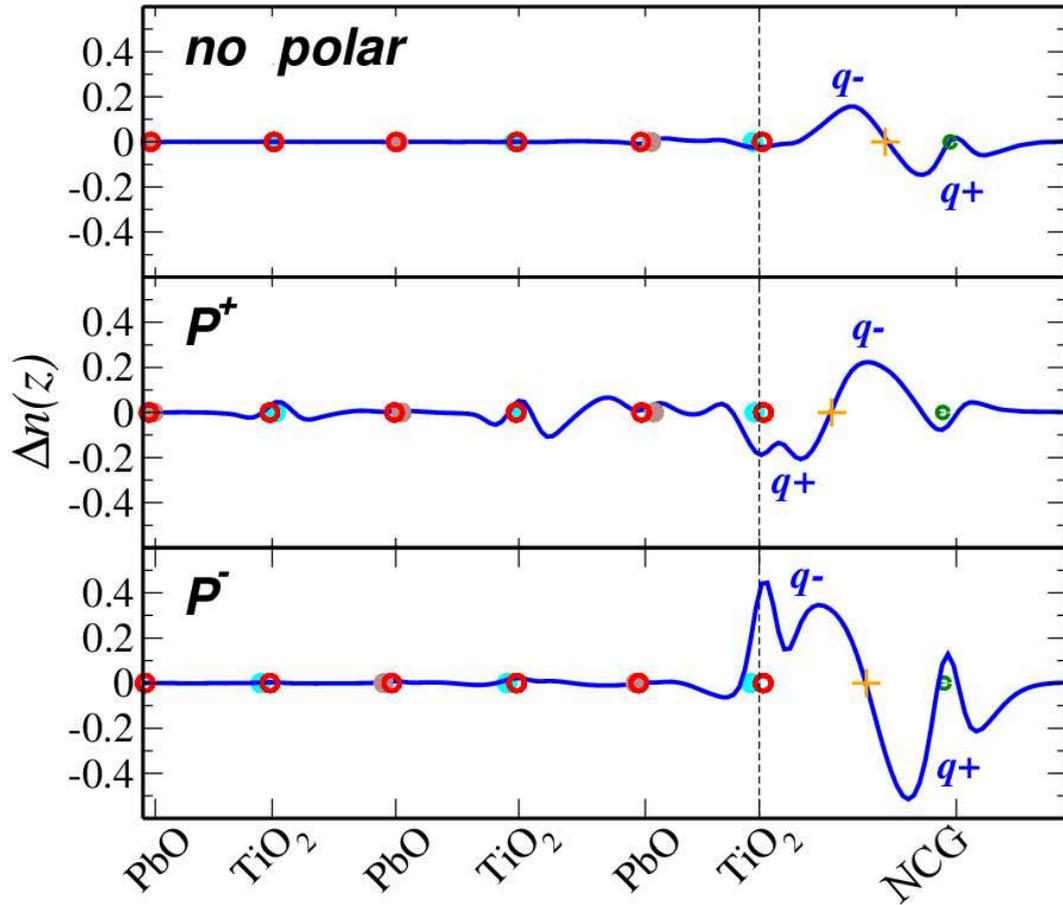


FIGURA 5.10: Diferencia de carga electrónica por unidad de longitud a lo largo de z para la NCG absorbida sobre PTO no polar y polarizado P^+ y P^- . El nodo z_0 se encuentra marcado con una cruz e indica donde la diferencia de carga se anula entre la superficie de PTO y la NCG. q^+ y q^- denotan pérdida o ganancia de electrones, respectivamente.

$\Delta n(z)$ en la dirección normal a la superficie, como se muestra en la figura 5.10 para los tres casos.

Para la adsorción en la superficie no polar, observamos la formación de un dipolo de carga en la interfase con una distribución casi simétrica, con acumulación de electrones próxima a la superficie FE y disminución en la zona cercana a la NCG. Este efecto es conocido como efecto *pushback* [38, 40], ya que es como si la adsorción empujará carga hacia el material FE cuyo efecto genera una deficiencia de carga en las cercanías de la nanocinta, lo que distorsionará la distribución de densidad de carga.

Cuando el PTO se encuentra polarizado un cambio aparece en la superficie FE donde se manifiesta claramente la transferencia de carga desde (hacia) la superficie P^+ (P^-) hacia (desde) la NCG. Esta carga transferida distorsiona el dipolo interfacial modificando su perfil, como se observa en la figura.

Además a partir del $\Delta n(z)$ puede cuantificarse la carga q ganada o perdida por átomo de NCG integrando arbitrariamente [39] desde el nodo z_0 situado entre la interfase NCG/PTO hasta el infinito, según

$$q = -e \int_{z_0}^{\infty} dz \Delta n(z)/N_{NCG} \quad (5.3)$$

donde N_{NCG} es el número total de átomos de C e H en la celda de simulación y $-e$ es la carga del electrón. Los valores obtenidos para q son $0.004e$ en el caso no polar, y $-0.007e$ y $0.016e$ para el sistema polarizado P^+ y P^- , respectivamente, cuyos signos están en acuerdo con la ganancia y pérdida de carga por átomo. Esto indica que la mayor transferencia se produce desde la NCG a los O superficiales en el caso P^- y explica además que los valores de energía de adsorción sean apenas superiores para la NCG sobre P^- .

5.2.3. Dopaje de la NCG y efectos sobre la estructura de bandas

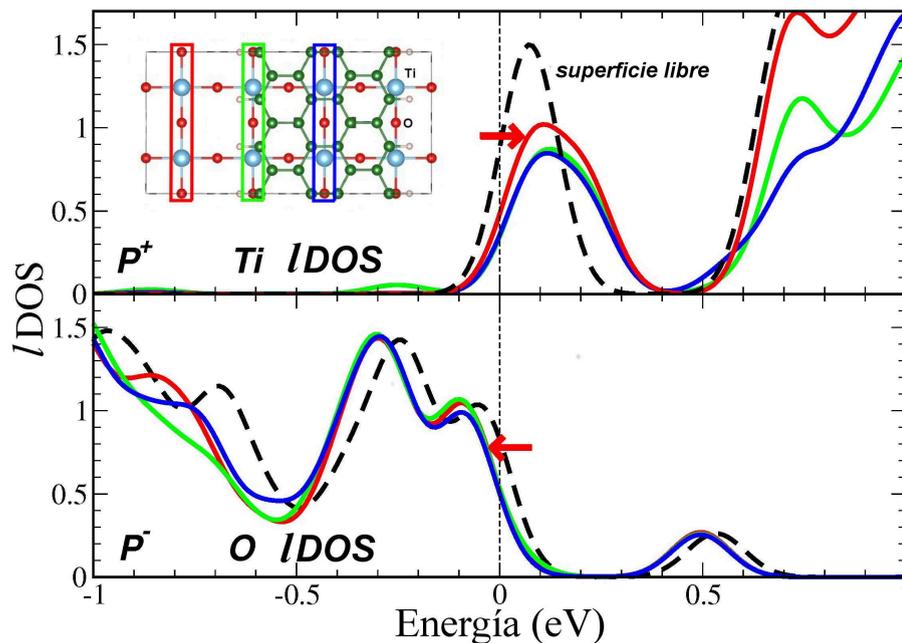


FIGURA 5.11: Densidad de estados locales $IDOS$ proyectadas sobre átomos de Ti en la superficie polarizada P^+ (panel superior) y sobre los de O en la P^- (panel inferior). En línea punteada se muestran las $IDOS$ para los átomos de la superficie limpia y en colores se refieren a aquellos en las posiciones encerradas por los rectángulos.

Con el fin de analizar el efecto de la NCG sobre el PTO, queremos conocer el efecto en las $IDOS$ proyectadas sobre los átomos de la superficie. Para ello previamente se estudiaron las contribuciones a la $IDOS$ de los átomos de Ti y O para los tres estados de polarización como se muestra en el Apéndice C.3. Se presenta en la figura 5.11 las

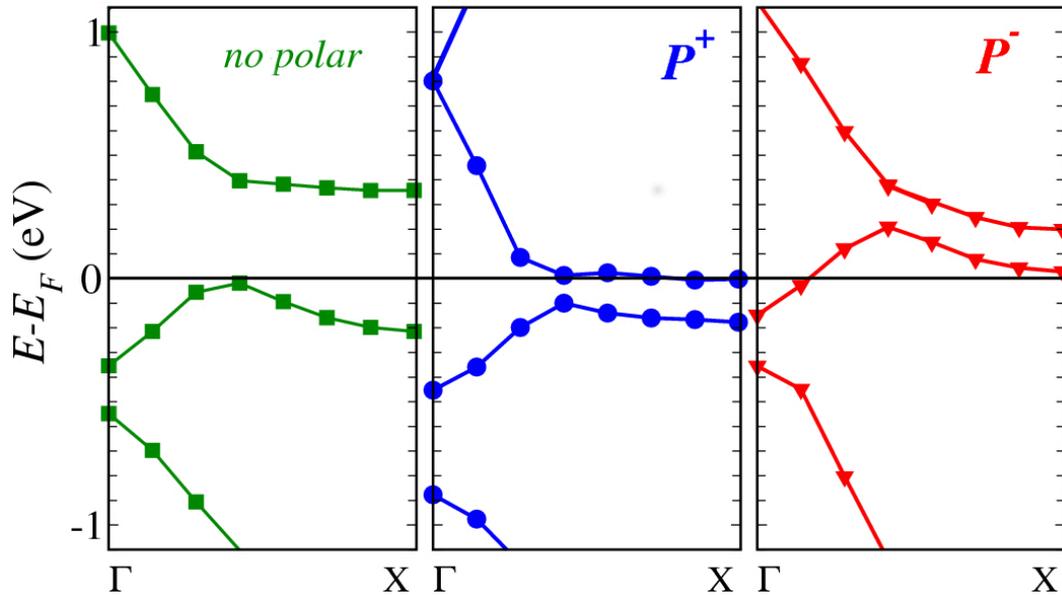


FIGURA 5.12: Estructura electrónica de bandas para la NCG cuando se encuentra adsorbida sobre la superficie terminada TiO_2 no polarizada, y polarizada hacia arriba (P^+) y hacia abajo (P^-). Nuevamente, los estados de espines magnéticos α y β son degenerados en todas las bandas de energía.

I DOS de los átomos en la superficie limpia P^+ . Los estados $3d$ de los átomos de Ti que contribuyen al fondo de la banda de conducción están implicados en la reconstrucción electrónica y cruzan el nivel de Fermi hacia energías más bajas (representado en líneas de trazo en el panel superior). Estos átomos proveen la carga para apantallar el campo de depolarización de la P impuesta. Cuando la NCG es adsorbida, la transferencia de carga desde los átomos de Ti a los átomos de C se refleja en el corrimiento de los estados $3d$ de Ti hacia energías mayores, como se señala en la figura. Notar que la I DOS de todos los átomos de Ti (aquellos debajo y fuera de la NCG, encerrados con rectángulos de diferente color) se corren. En una supercelda más ancha, se esperaría que los Ti más alejados de la cinta se comportarán de igual manera que aquellos sobre la superficie limpia.

En la superficie P^- , los átomos de O son los responsables tanto de apantallar la fuerza de polarización en la superficie limpia como de aceptar carga desde los átomos de C cuando la nanocinta es adsorbida, siendo los estados $2p$ del O los que determinan la parte superior de la banda de valencia que se desplaza a menores energías.

Ahora, para conocer como se ve afectada la estructura de la NCG libre, en la gráfica 5.12 se representan las bandas de energía del sistema completo proyectadas sobre la NCG

TABLA 5.2: Valores de Δ_z^0 y Δ_z^1 para la NCG bajo diferentes condiciones de adsorción.

| NCG | Δ_z^0 (eV) | Δ_z^1 (eV) |
|--------------------|-------------------|-------------------|
| Libre | 0.505 | 0.649 |
| Sobre PTO No polar | 0.414 | 0.584 |
| Sobre PTO P^+ | 0.121 | 0.185 |
| Sobre PTO P^- | 0.176 | 0.196 |

para los tres estados de P en un rango de energía alrededor del nivel de Fermi. En los tres casos, las bandas de energía para los espines tipo α y β permanecen degenerados.

Como información adicional para el análisis, la tabla 5.2 lista los valores del *gap* electrónico de energía calculados para la NCG según varía la P impuesta, de manera de poder compararlos. La nanocinta absorbida sobre la superficie no polar de PTO interactúa débilmente, preservando la estructura de bandas características de la NCG con poca variación respecto a la NCG libre y sus respectivos *gaps* electrónicos difieren en menos de 0.1 eV.

Cuando la superficie del FE está polarizada, diferentes comportamientos se encuentran. Para la adsorción sobre la superficie P^+ , toda la estructura de bandas se corre a energías menores. En particular, el fondo de la BC y el tope de la BV caen aproximadamente 0.4 eV y 0.1 eV comparadas con el caso no polar, y el Δ_z^0 disminuye a 0.121 eV. Sin embargo, el fondo de la BC no alcanza a cruzar el nivel de Fermi así que la NCG se mantiene intrínseca aunque cercana a un dopaje tipo n . Cuando la superficie está polarizada P^- , un efecto diferente en la estructura proyectada de la NCG es observado. La parte superior de la BV y el fondo de la BC se cruzan. La BV se corre por encima de la energía de Fermi en ~ 0.2 eV y los estados electrónicos de la NCG que se encontraban llenos se vacían induciendo conducción de huecos o dopado tipo p . Entonces, los dos estados polarizados presentan una disminución del *gap* electrónico de aproximadamente 3 veces con respecto al sistema no polar.

Finalmente, podemos especular que debido a nuestras restricciones de no permitir la relajación estructural de la NCG ni de la superficie de PTO al combinar ambos sistemas, esto puede ser la razón de que en la superficie con polarización P^+ los Ti superficiales (que se hallan por debajo de los O debido al *rumpling*) no alcancen a dopar la NCG tipo n . Mientras que con polarización P^- , los oxígenos más expuestos se encuentran fácilmente disponibles para el dopado tipo p de la NCG. Además, la terminación superficial TiO_2 donde los O duplican en número a los Ti es en parte responsable del mayor efecto de dopado que se observa cuando la polarización es P^- .

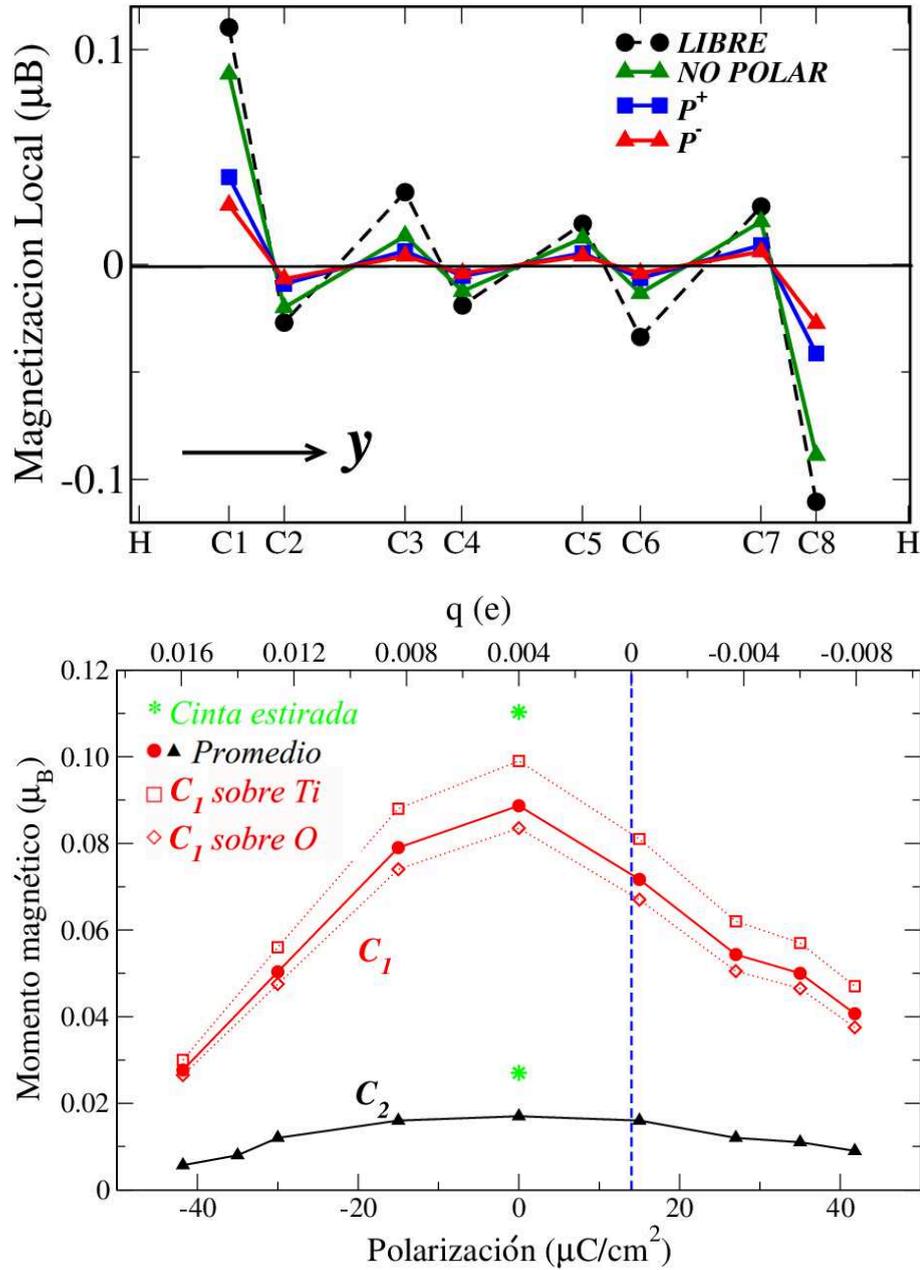


FIGURA 5.13: Momento magnético local promedio para: (arriba) cada uno de los átomos de C de la nanocinta entre un borde y otro, y (abajo) C_1 y C_2 en función de la polarización impuesta. En este último gráfico, el eje superior los valores de q transferidos por átomo de la NCG debido a la relación lineal con la \mathbf{p} . En línea punteada se marca el valor de \mathbf{p} donde la transferencia promedio entre la NCG y PTO es nula. Resultados para el sistema en el estado AFM.

5.2.4. Propiedades magnéticas de la nanocinta de grafeno interactuando con $PbTiO_3$

Analizamos a continuación como se ve afectada la estabilidad de las propiedades magnéticas locales de la NCG al encontrarse sobre la superficie FE, particularmente

TABLA 5.3: Diferencias de energía total del sistema total cuya única diferencia se encuentra en el estado magnético de la NCG (ferromagnético y no magnético), con respecto a la energía total del sistema con la NCG en el estado AFM.

| NCG | E_{FM-AFM} (meV) | E_{NM-AFM} (meV) |
|------------------------|--------------------|--------------------|
| NCG sobre PTO no polar | 16.1 | 104.1 |
| NCG sobre PTO P^+ | 1.0 | 13.9 |
| NCG sobre PTO P^- | 0.2 | 2.5 |

en sus bordes. Como se ha expresado anteriormente, frente a la adsorción los estados de espín magnéticos α y β permanecen degenerados en energía, tal como se observa en la estructura de bandas de la figura 5.12.

Analizamos los estados FM, AFM y no magnético de la NCG para los tres casos de \mathbf{p} . Las diferencias de energía del sistema total donde la NCG presenta un estado FM y no magnético, respecto a la energía del sistema total donde la NCG se encuentra AFM (simbolizados como E_{FM-AFM} y E_{NM-AFM} , respectivamente) cuyos resultados resumidos se presentan en la tabla 5.3.

Comprobamos que en todos los casos estudiados, el estado AFM de la NCG es el fundamental al ser valores positivos. Respecto al sistema no polar, al polarizar el FE en cualquiera de sus dos direcciones, la NCG disminuye en un orden de magnitud los valores de E_{NM-AFM} y E_{FM-AFM} debido a la transferencia de carga que existe en estos casos. Al comparar el sistema con PTO P^+ y P^- , dicho efecto es apenas mayor para el sistema polarizado negativamente. Esta disminución tiene una relación directa con la magnetización de los C, principalmente en aquellos localizados en el borde.

Para comprobar esto, realizamos el cálculo del momento magnético local (MML) por átomo de C desde un borde al otro de la NCG mostrados en la gráfica superior de la figura 5.13. Estos valores son un promedio de los átomos de C de cada fila paralela al borde. Se aprecia claramente en el gráfico una leve disminución de la magnetización al encontrarse en contacto con la superficie no polar respecto a la NCG libre.

El efecto en la magnetización de los sistemas polarizados produce una reducción a más de la mitad de los MML en todos los átomos del borde (C_1), al igual que ocurre con la disminución del *gap* electrónico. En los átomos de C internos, la disminución de los MML también es notable siendo aproximadamente nula. Además, a igual magnitud de \mathbf{p} fijada en ambos casos parece que dicho efecto es independiente de la dirección que presente en el monodominio de PTO.

Es interesante entonces conocer cómo cambia el MML de los carbonos de los extremos C_1 y C_2 con la variación de \mathbf{p} impuesta, como se muestra en la parte inferior de la

Figura 5.13. Los valores de los MML de los C_1 y C_2 se presentan con puntos rojos y negros, respectivamente, y en verde aquellos correspondientes a la NCG libre. Si nos posicionamos en $\mathbf{p} = 0$ y aumentamos su magnitud positiva o negativamente, observamos que los valores de MML disminuyen casi linealmente. Esta pérdida de magnetización del borde es más pronunciada para los $\mathbf{p} < 0$ respecto a aquellos donde $\mathbf{p} > 0$, lo que se encuentra en acuerdo con los resultados anteriores.

El eje superior tiene como fin presentar los valores de q obtenidos por el procedimiento detallado en la sección 5.2.2, de manera de evidenciar la relación directa existente entre la carga total transferida hacia la NCG y la \mathbf{p} . De ella podemos concluir que es posible encontrar un sistema intrínseco donde la transferencia de carga promedio entre la NCG y el *slab* sea cero a un valor de $\sim 14 \mu C/cm^2$.

Finalmente, encontramos también que los MML en los C_1 presentan una pequeña diferencia dependiendo del sitio de adsorción sobre el FE. La figura 5.13 muestra en línea punteada los valores para aquellos átomos de C sobre los O superficiales (representados empleando como símbolo el rombo), que tienen un valor apenas superior a aquellos átomos de C del borde cercanos a Ti de la superficie de PTO (simbolizado con cuadrados vacíos).

5.3. Conclusiones

En este capítulo, mediante cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad investigamos el efecto sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de una nanocinta de grafeno de tamaño nanométrico producido por la polarización ferroeléctrica perpendicular a la superficie de una película de PTO. En particular estudiamos la superficie (001) terminada en TiO_2 con \mathbf{P} normal a la superficie y una nanocinta de grafeno con bordes *zigzag* saturados con hidrógenos. El estudio se desarrolla para una nanocinta estirada en la dirección periódica y contraída en la dirección perpendicular. Además, la nanocinta es mantenida plana y en la película de PTO se fijan las posiciones atómicas de una superficie prístina no reconstruida donde solo fue permitido el *rumpling* estructural.

Para describir correctamente la interacción nanocinta de grafeno/ferroeléctrico encontramos necesario realizar cálculos teniendo en cuenta la polarización de espín, así como también la interacción de van der Waals, la cual afecta la distancia y la energía de adsorción de la nanocinta sobre el FE.

Nuestros resultados muestran que cuando la NCG es adsorbida sobre la superficie de PTO, una redistribución de carga ocurre preferentemente en los bordes de la NCG. Para

la superficie polarizada P^- , la estructura de bandas completa de la nanocinta se desplaza hacia mayores energías cruzando el nivel de Fermi y generando un dopado tipo p , mientras que cuando se encuentra polarizada P^+ el corrimiento es hacia menores energías pero sin cruzar el nivel de Fermi, en acuerdo con la distribución de carga observada en la interfase. Encontramos también que para ambas direcciones de polarización en PTO, el *gap* electrónico de la NCG adsorbida disminuye en aproximadamente 0.15 eV comparado con los 0.40 eV que presenta al encontrarse sobre una superficie no polar. Esta disminución del *gap* electrónico puede atribuirse a la disminución de la magnetización de los bordes, generada en la transferencia de portadores entre la nanocinta y el sustrato, que está directamente relacionada con la polarización impuesta al FE.

Finalmente, una conclusión importante de nuestro trabajo es mostrar que la inversión en la dirección de polarización ferroeléctrica cambia el tipo de portador de carga en la nanocinta, similar a lo ocurrido para una película de grafeno, y además es capaz de modificar el *gap* electrónico de la NCG. Justamente, en este caso son los bordes los que juegan un papel importante en el dopado de la nanocinta.

Publicaciones resultantes

Belletti, G. D., S. D. Dalosto, and Silvia Tinte.

Ferroelectric surface induced electron doping in zigzag graphene nanoribbon.

Journal of Physics: Condensed Matter (2016). En revisión.

Bibliografía

- [1] D. Bischoff, A. Varlet, P. Simonet, M. Eich, H. C. Overweg, T. Ihn y K. Ensslin. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 031301 (2015).
- [2] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada y K. Kusakabe. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996).
- [3] Y.-W. Son, M.L. Cohen y S.G. Louie. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
- [4] Y.-W. Son, M.L. Cohen y S.G. Louie. *Nature* **444**, 347 (2006).
- [5] S.D. Dalosto y Z.H. Levine. *J. Phys. Chem. C* **112**, 8196 (2008).
- [6] Y.-L. Lee, S. Kim, C. Park. J. Ihm y Y.-W. Son, *ACS nano* **4**, 1345 (2010).
- [7] C. Baeumer, S. Rogers, R. Xu, L. Martin y M. Shim. *Nano Lett.* **13**, 1693 (2013).
- [8] M.H. Yusuf, B. Nielsen, M. Dawber y X. Du. *Nano Lett.* **14**, 5437 (2014).
- [9] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai. *Science* **319**, 1229 (2008).
- [10] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo y H. Dai. *Science* **324**, 768 (2009).
- [11] C. Baeumer, D. Saldana-Greco, J.M.P. Martinez, A.M. Rappe, M. Shim y L.W. Martin. *Nat. Commun.* **6**, 6136 (2015).
- [12] J. Ding, L.-W. Wen, H.-D. Li, X.-B. Kang y J.-M. Zhang. *EPL (Europhysics Lett.)* **104**, 17009 (2013).
- [13] Vienna ab initio simulation package (VASP), P. Hohenberg y W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964); W. Kohn y L.J.Sham. *ibid.* **140**, A1133 (1965); G. Kresse y J. Hafner. *Phys.Rev.B* **47**, 558 (1993); G. Kresse y J. Furthmuller. *ibid.* **54**, 11169 (1996).
- [14] P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou y K. Burke. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008)

- [15] S. Ikegami, I. Ueda y T. Nagata. *J. Acoust. Soc. Am.* **50**, 1060 (1971).
- [16] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov y A. K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [17] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich y H. Krieg. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [18] P. Pyykkö. *Phys. Rev. B* **85**, 024115 (2012).
- [19] S. Piskunov, E. A. Kotomin, E. Heifets, J. Maier, R.I. Eglitis y G. Borstel. *Surf. Sci.* **575**, 75 (2005).
- [20] M. Stengel, D. Vanderbilt y N. A. Spaldin. *Nat. Mater.* **8**, 392 (2009).
- [21] W. A. Al-Saidi y A.M. Rappe. *Phys. Rev. B* **82**, 155304 (2010).
- [22] K. Garrity, A. Kakekhani, A. Kolpak y S. Ismail-Beigi. *Phys. Rev. B* **88**, 045401 (2013).
- [23] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P.C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink y P.J. Kelly. *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009).
- [24] A.L. Hsu, R.J. Koch, M.T. Ong, W. Fang, M. Hofmann, K.K. Kim, T. Seyller, M.S. Dresselhaus, E.J. Reed, J. Kong y T. Palacios. *ACS Nano* **8**, 7704-7713 (2014).
- [25] C. Gong, G. Lee, B. Shan, E.M. Vogel, R.M. Wallace y K. Cho. *J. Appl. Phys.* **108**, 1 (2010).
- [26] G. Mogilevsky, O. Hartman, E.D. Emmons, A. Balboa, J.B. Decoste, B.J. Schindler, I. Iordanov y C.J. Karwacki. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 10638 (2014).
- [27] H. Gao, X. Li, J. Lv y G. Liu. *J. Phys. Chem. C* **117**, 16022 (2013).
- [28] L. Bengtsson. *Phys. Rev. B* **59**, 12301 (1999).
- [29] C. Lichtensteiger, P. Zubko, M. Stengel, P. Aguado-Puente, J. M. Triscone, Ph. Ghosez y J. Junquera. *Ferroelectricity in ultrathin film capacitor*. G. Pacchioni y S. Valeri (Ed) *Oxide ultrathin films: science and technology*. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, United Kingdom (2011).
- [30] J. He, G.B. Stephenson y S.M. Nakhmanson. *J. Appl. Phys.* **112**, 054112 (2012).
- [31] B. Meyer y D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **63**, 205426 (2001).
- [32] L. Yang, C. Park, Y. Son, M. Cohen y S. Louie. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 186801 (2007).
- [33] D. Jiang, B.G. Sumpter y S. Dai. *J. Chem. Phys.* **126**, 134701 (2007).

- [34] K. Nakada y A. Ishii. *DFT calculation for adatom adsorption on graphene*. INTECH Open Access Publisher, (2011).
- [35] H. Sevinçli, M. Topsakal, E. Durgun y S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **77**, 195434 (2008).
- [36] H. Gao, X. Li, J. Lv y G. Liu. *J. Phys. Chem. C* **117**, 16022 (2013).
- [37] W. L. Scopel, A. Fazzio, R. H. Miwa y T. M. Schmidt. *Phys. Rev. B* **87**, 165307 (2013).
- [38] M. Bokdam, P. Khomyakov, G. Brocks y P. Kelly. *Phys. Rev. B* **87**, 075414 (2013).
- [39] P.A. Khomyakov, G. Giovannetti, P.C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink y P.J. Kelly. *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009).
- [40] P.S. Bagus, V. Staemmler y C. Wöll. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 096104 (2002).

Capítulo 6

Interacción de nanocintas de grafeno con una película de PbTiO_3 con dominios ferroeléctricos

Una vez conocido el comportamiento de la nanocinta de grafeno sobre un monodominio polarizado de PTO, la continuación natural del trabajo es analizar su interacción con películas ferroeléctricas que presenten estructuras de dominios como las estudiadas en la primera parte de la tesis. Nuestra hipótesis es que al posicionarla estratégicamente sobre regiones polarizadas con un sentido u otro en la dirección z , o aún más interesante sobre paredes de dominios con forma de vórtices donde la P en la superficie es casi paralela a ella, se podría sintonizar localmente “a la carta” el dopaje electrónico de la NCG.

A continuación presentamos resultados preliminares sobre este tema, donde nos enfocamos principalmente en analizar el efecto sobre las propiedades electrónicas de una NCG con bordes *zigzag* al colocarla sobre una película ultradelgada libre de PTO que presenta vórtices de P similares a las estudiadas en el capítulo 3, pero de apenas 3.5 celdas unidad de espesor, restringida por nuestra capacidad computacional para realizar el cálculo *ab-initio*.

6.1. Metodología y detalles del cálculo

El método y las condiciones de cálculo empleados son las mismas descritas en el capítulo anterior. Se modela una NCG de igual tamaño y en las mismas condiciones de

deformación. Continuamos empleando películas de PTO con superficies terminadas en TiO_2 , donde utilizamos la estructura reportada por Shimada *et al.* [1] quienes realizaron un estudio detallado mediante primeros principios y describieron la estructura de flujo cerrado de \mathbf{p} . Generamos una película FE de igual dimensión $1 \times 10 \times 3.5$ celdas unidad de PTO con estructura de dominios con forma de vórtices y 20 \AA de vacío entre imágenes periódicas. Luego de relajar la estructura comprobamos que presenta desplazamientos atómicos y polarizaciones similares a las reportadas en la referencia [1]. Como paso siguiente duplicamos la supercelda en la dirección x para obtener una película de $2 \times 10 \times 3.5$ celdas unidad de PTO que emplearemos en los cálculos del presente capítulo. Al igual que en los casos anteriores, no se permite vacancias, inclinación ni rotaciones de los octaedros de oxígeno en las películas de PTO.

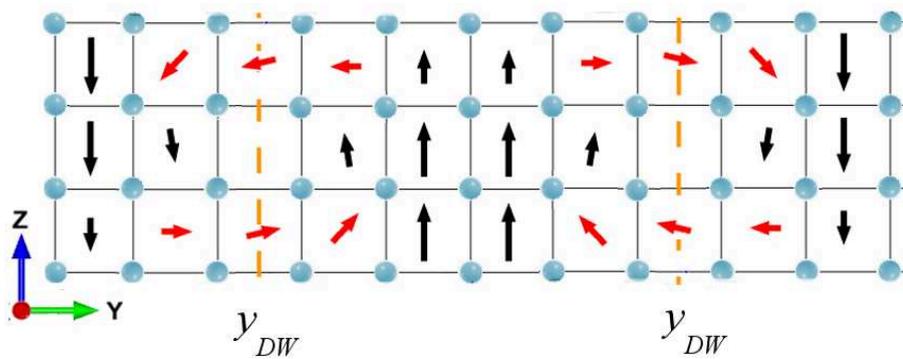


FIGURA 6.1: Representación de las polarizaciones \mathbf{p} por celda unidad en la película libre de $PbTiO_3$, proyectadas sobre un plano (100).

La película FE presenta dos dominios (P^+ y P^-) y dos vórtices de \mathbf{p} centrados en átomos de Pb, ubicados en la posición que llamaremos y_{DW} como se muestra en la figura 6.1 donde se representan las \mathbf{p} por celda unidad. Debido a la asimetría observada en las \mathbf{p} dentro de cada dominio, comprobamos que la disposición espacial de los átomos de ambas superficies del FE no son simétricas, tal como fue analizado para películas de espesores menores a $20c$ en el capítulo 3 usando un modelo atomístico.

Ahora construimos el sistema híbrido. A la película de PTO se le agregan dos NCGs en cada superficie generando así un *slab* con geometría vacío/NCG/FE/NCG/vacío como se muestra en la figura 6.2. El sistema híbrido tiene 420 átomos en total, donde sólo 60 corresponden a ambas NCGs. Dicho sistema requiere mayor capacidad computacional y tiempo de cálculo que el anterior, lo que limita el desarrollo de esta parte del trabajo.

El cálculo de las propiedades del sistema se realiza bajo las mismas restricciones estructurales ya empleadas. Esto es, se fijan las posiciones atómicas de la película de PTO, y la NCG se mantiene plana y rígida. Como primera aproximación, para todos los cálculos siguientes las NCGs se ubican a una distancia de 3.05 \AA , equivalente a la

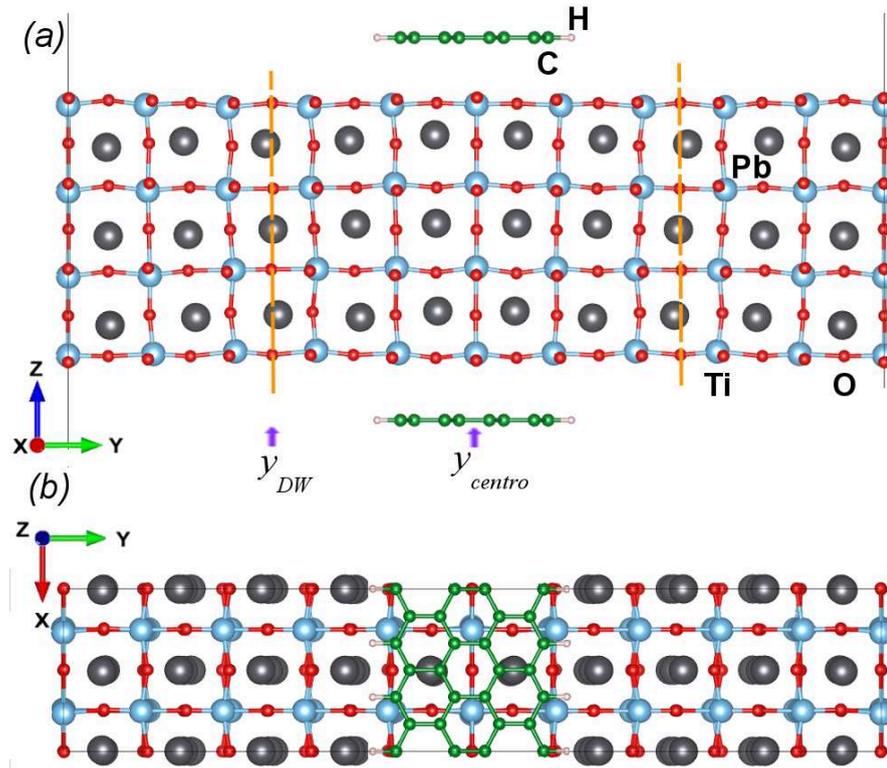


FIGURA 6.2: Representación esquemática de la supercelda de simulación para la película libre con dos nanocintas de grafeno en sus superficies. (a) Vista lateral del sistema completo. (b) Vista superior desde una de las superficies de PTO terminada en TiO_2 y la nanocinta que se encuentra sobre ella.

distancia de mínima energía obtenida para el caso de un monodominio no polar. Para el cálculo inicial se hace coincidir el centro de la NCG en y (que llamaremos y_{centro}) con el centro del dominio P^+ . De esta forma, puede considerarse que una NCG se encuentra sobre un dominio de polarización P^+ y la otra sobre uno P^- , como será denominado de aquí en adelante.

Al continuación, se presenta el análisis de las mismas propiedades electrónicas de las NCGs en el sistema híbrido estudiadas en el capítulo anterior, pero cuando son adsorbidas sobre diferentes sectores de la película con dominios tipo vórtices de $PbTiO_3$.

6.2. Resultados para el sistema híbrido

6.2.1. Posición de las nanocintas de grafeno sobre una película ultradelgada de 3.5c

Para conocer el cambio producido en las NCGs al encontrarse en diferentes posiciones sobre las superficies FE, se realizaron seis cálculos variando la posición del y_{centro} de las NCGs, mostrados en la figura 6.3. Cabe destacar que las dos NCGs sobre cada superficie son desplazadas en el plano [001] en igual magnitud y sentido, de manera de tener siempre una supercelda simétrica.

Los casos numerados del **1** al **3** presentan a la NCG con los átomos de C de sus bordes ubicados sobre átomos de Ti y O de la superficie de PTO, en cambio los del **1*** al **3*** ubican la NCG con sus bordes sobre únicamente átomos de O superficiales. El caso denominado **1*** es aquél donde el y_{centro} coincide con el centro del vórtice y_{DW} . El caso **1** muestra las NCGs apenas desplazadas, y así sucesivamente hasta arribar al caso **3** donde las NCGs se encuentran sobre el centro de un dominio como se mostró en la figura 6.2.

Evaluamos el cambio de la energía de adsorción E_{int} al ubicar las NCGs en diferentes posiciones sobre la película de PTO. E_{int} se define como

$$\begin{aligned} E_{int} &= \frac{1}{2}(E_{NCG/PTO/NCG} - E_{PTO} - E_{2NCG}) \\ &= \frac{1}{2}(E_{NCG/P+} + E_{NCG/P-}) \end{aligned} \quad (6.1)$$

donde $E_{NCG/PTO/NCG}$ es la energía total del sistema completo, mientras que E_{2NCG} y E_{PTO} son las energías de las dos NCG y del PTO respectivamente. De esta forma se obtiene la energía de adsorción aproximada de cada NCG siendo un promedio entre las dos. Estos resultados por unidad de área de las NCGs nos permiten compararlos con los de la tabla 5.1.

La figura 6.3(b) presenta la variación de E_{int} promedio de las dos NCG para distintas posiciones en la dirección y . La curva roja une los resultados **1*** a **3*** mientras que la celeste los casos **1** a **3**. Al comparar ambas curvas comprobamos que la mayor interacción se obtiene en estos últimos casos donde los átomos de C de los bordes se ubican sobre átomos de Ti y de O, correspondientes justamente a las configuraciones más estables en el caso de un monodominio FE descrito en el capítulo anterior.

El caso **1** sin embargo es el que presenta mayor E_{int} de $-25.20 \text{ meV}/\text{\AA}^2$. En esta posición las NCGs se encuentran con uno de sus bordes encima de un vórtice de la película de PTO y más alejadas del centro de un dominio polarizado. Adicionalmente encontramos

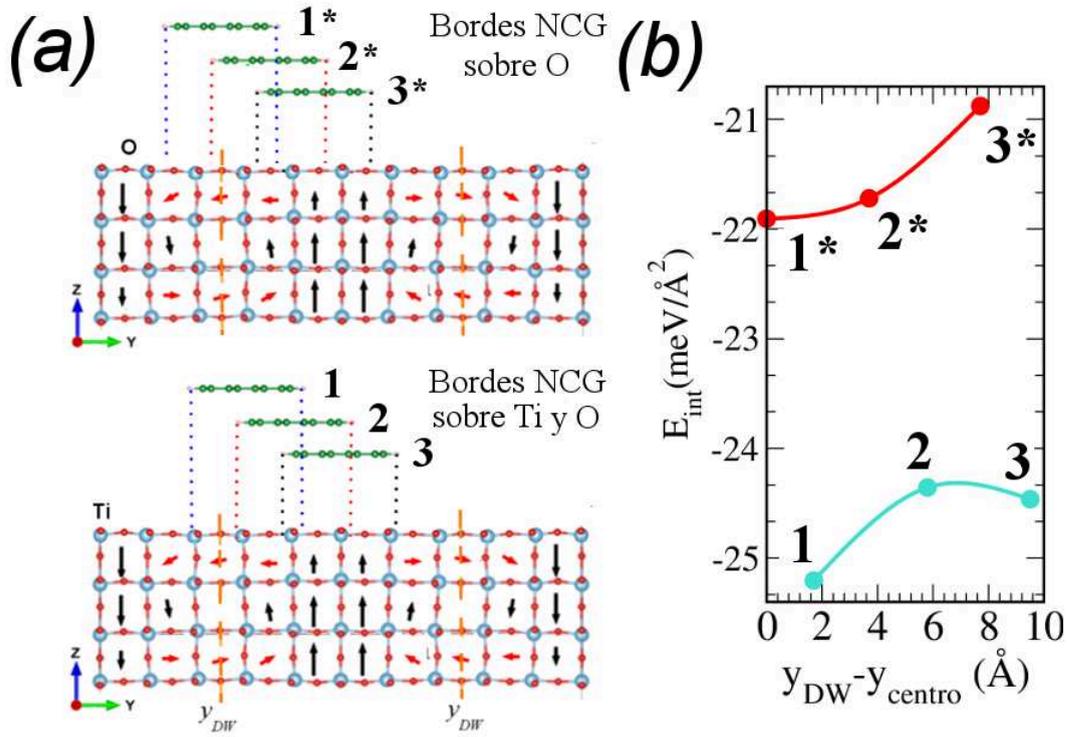


FIGURA 6.3: (a) Representación de las posiciones en y de una nanocinta de grafeno y la denominación dada a cada caso, donde se marca con líneas punteadas el sector de la superficie sobre la película. Notar que en todos los casos las NCGs se ubican a la misma distancia en z sobre la superficie, solo que en la figura se muestran desplazadas en z para mejorar su visualización. (b) Variación de la energía de interacción de una nanocinta de grafeno adsorbida sobre la superficie FE en función de la distancia en y al centro del vórtice y_{DW} .

que los valores obtenidos son similares a los de la tabla 5.1, siendo mayores a los de la NCG sobre un monodominio no polar de $-22.63 \text{ meV}/\text{Å}^2$, pero menores a los casos polarizados que poseían una $E_{int} < \text{de } -29 \text{ meV}/\text{Å}^2$.

6.2.2. Redistribución de carga del sistema NCG/PTO/NCG

A continuación analizamos la interacción de las NCGs con el PTO visualizando el cambio en la distribución de carga electrónica con respecto a los componentes aislados como en el capítulo anterior. En esta oportunidad, $\Delta n(\vec{r})$ se obtiene de la siguiente manera:

$$\Delta n(\vec{r}) = n(\vec{r})_{NCG/PTO/NCG} - n(\vec{r})_{PTO} - n(\vec{r})_{2NCG} \quad (6.2)$$

donde $n(\vec{r})_i$ es la densidad de carga de los siguientes i sistemas: el sistema completo $NCG/PTO/NCG$, ambas NCGs libres y el sistema ferroeléctrico PTO .

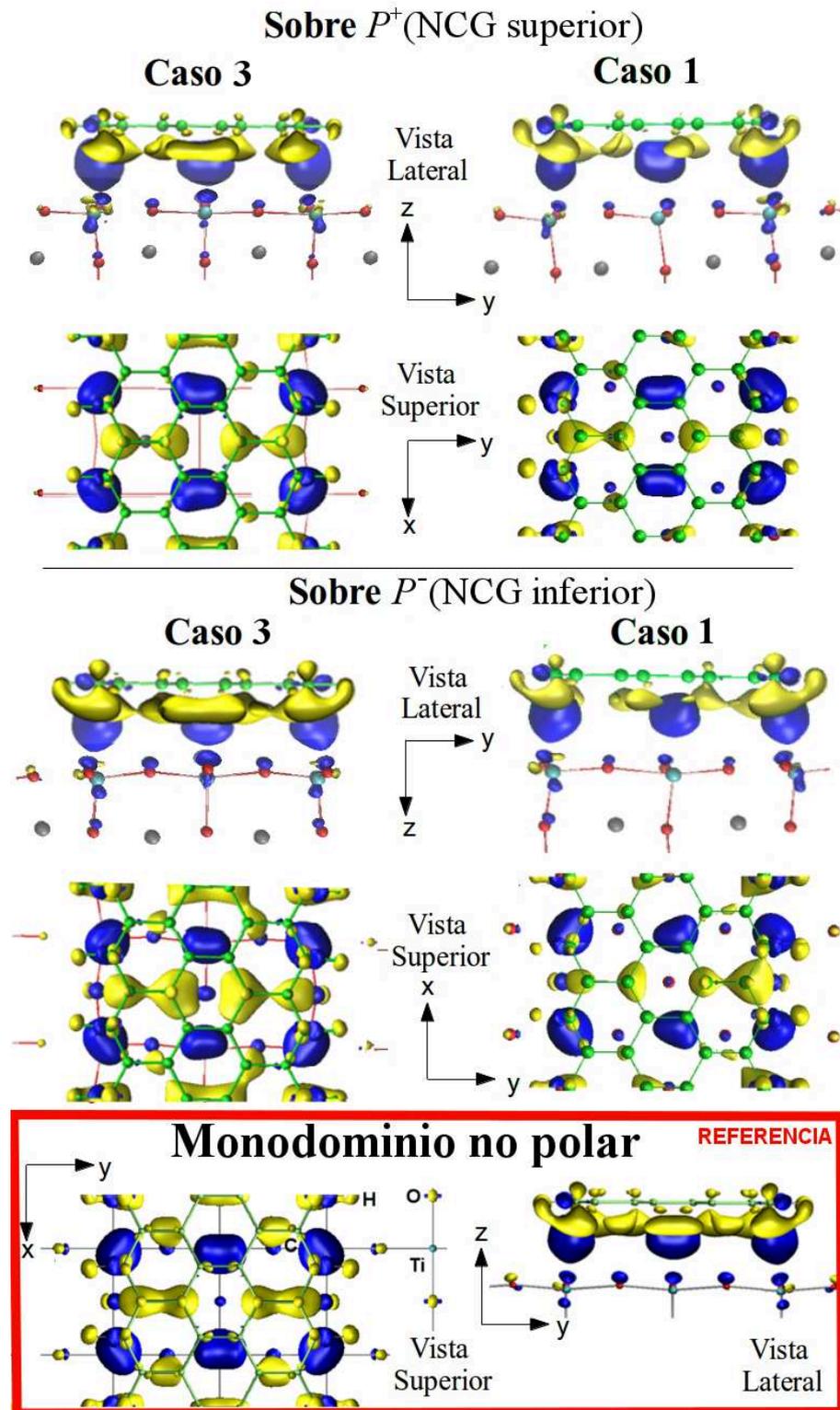


FIGURA 6.4: Vista superior y lateral de la diferencia de distribución de carga electrónica $\Delta n(\vec{r})$ en la interfase de NCG sobre PTO libre. Las regiones de incremento (pérdida) de carga se muestran en azul (amarillo). Se empleó un valor de isosuperficie de $0.005 e/\text{\AA}^3$ para su representación. Se muestra la región reducida alrededor de la NCG sobre un dominio P^+ y sobre el P^- . Las NCG correspondientes al caso **3** se presentan a la izquierda del gráfico y para el **1** a su derecha. Los resultados del monodominio no polar se repiten como referencia en el recuadro rojo inferior.

La figura 6.4 muestra una vista lateral y otra superior de $\Delta n(\vec{r})$ alrededor de cada NCG para los casos **1** y **3**, junto con el de la NCG sobre un monodominio no polarizado para facilitar la comparación tal como se presentó en la figura 5.8. El **3** es directamente comparable con los sistemas de monodominios FE al encontrarse la NCG en el centro del dominio, y el **1** corresponde al caso de mínima energía antes descrito. Al valor de isosuperficie de $0.005 e/\text{\AA}^3$ empleado para las gráficas se observa una $\Delta n(\vec{r})$ similar en magnitud y distribución al monodominio no polarizado del capítulo anterior. Con respecto a los monodominios P^+ y P^- , la redistribución de carga en este caso es menor debido a que ahora el mecanismo de apantallamiento del campo de depolarización se realiza con la conformación de dominios y no hay carga extra proveniente del electrodo que estabilizaba el monodominio polarizado.

Para el caso **3** observamos que la distribución para la NCG sobre el dominio P^+ apenas difiere del no polar de referencia, por lo que se observa similar redistribución de carga con transferencia de electrones de los átomos de Ti a los de C de la NCG en color azul, mientras que algunos átomos de O superficiales reciben carga de la NCG. Existe un pequeño aumento de tamaño de las regiones azules de acumulación de carga con respecto al caso no polar, por lo que se favorece en pequeña proporción la transferencia de átomos de Ti a C. En cuanto a la NCG sobre el dominio P^- , las regiones de pérdida de carga son las que se intensifican, sugiriendo que la transferencia de átomos de C a O de la superficie se ve favorecida. Notar que en este caso el $\Delta n(\vec{r})$ presenta una distribución casi simétrica con respecto al centro de la NCG.

Para el caso **1** al romperse la simetría del sistema, la NCG siente la presencia de una distribución diferente de átomos debajo debido a la presencia de un vórtice en uno de sus bordes. Esta característica se refleja en los perfiles de diferencia de distribución de carga, observándose mayor tamaño en los lóbulos más alejados del vórtice (o más cercanos a la región con P perpendicular a la superficie) que muestran una transferencia de carga no homogénea en cada NCG, lo que tendrá un efecto directo en la estructura de bandas de energía del sistema y el dopaje generado a la NCG, explorado a continuación.

6.2.3. Dopaje de la NCG y efecto en la estructura de bandas

Para analizar el dopaje electrónico de la NCG, para los diferentes casos se calculó la estructura de bandas del sistema completo y se proyectaron las contribuciones de los átomos de cada NCG. El caso **3** se muestra en la figura 6.5(a) la estructura de bandas del sistema completo alrededor de la E_F , donde claramente podemos diferenciar los estados de cada NCG. Las contribuciones a las bandas de la nanocinta sobre un dominio P^+ se marcan en azul y en rojo a la NCG sobre un dominio P^- . Al analizar las bandas para la

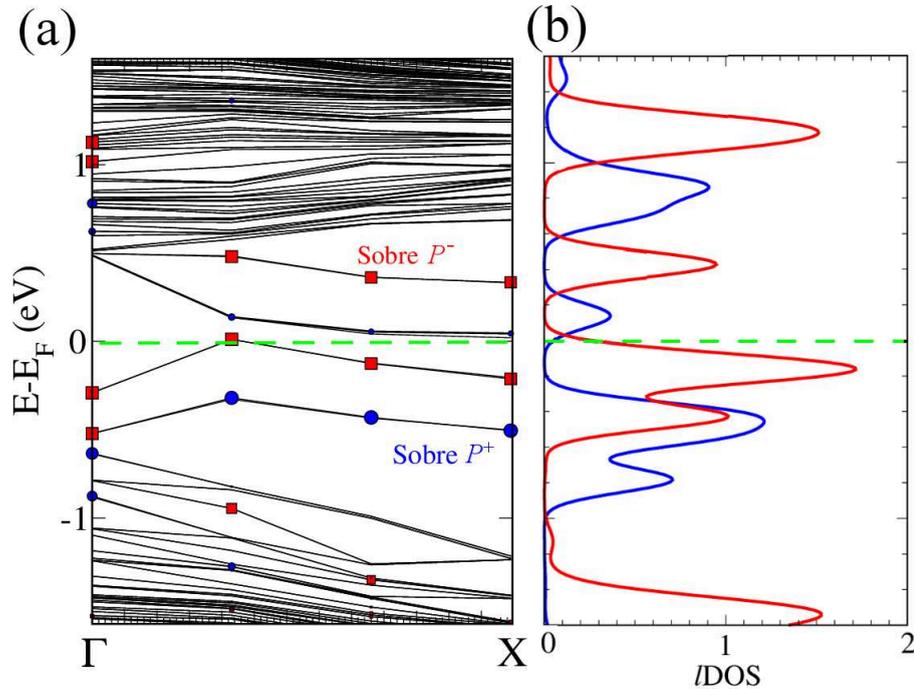


FIGURA 6.5: (a) Estructura electrónica de bandas del sistema completo, donde se marca en azul las proyecciones sobre átomos de la nanocinta de grafeno sobre el dominio P^+ y en rojo aquella sobre el P^- . (b) Densidad de estados locales $LDOS$ proyectadas sobre los átomos de la NCG sobre el dominio P^+ (en azul) y sobre el P^- (en rojo). El cero corresponde en ambos gráficos al valor de la Energía de Fermi.

nanocinta sobre P^+ , observamos que el perfil es similar la nanocinta libre con la banda superior próxima a la E_F es desplazada a energías menores, lo que supone un dopaje intrínseco cercano a tipo n de la NCG. Mientras sobre un dominio P^- de las bandas de mayor E toca el nivel de Fermi indicándonos un dopaje muy próximo al tipo p como en monodominios polarizados. Notablemente, para las bandas de cada nanocinta no se presenta disminución del gap electrónico como en monodominios polarizados, debido a la ausencia de la carga superficial extra antes descrita.

La variación del dopado de las NCGs puede observarse directamente en las $LDOS$ [figura 6.5(b)], donde se refleja el corrimiento de los estados cercanos al nivel de Fermi para las NCGs sobre un dominio P^+ y P^- .

De estos cálculos obtenemos una importante conclusión: ambas NCGs sobre un dominio polarizado presentan un comportamiento similar al predicho con monodominios polarizados mostrados en la figura 5.12.

Ahora comparamos las $LDOS$ de **3** con los casos **1** y **2**, para analizar los cambios según la posición de la NCG. La figura 6.6 presenta estos resultados donde se discriminan las $LDOS$ de una NCG sobre la superficie P^+ y P^- .

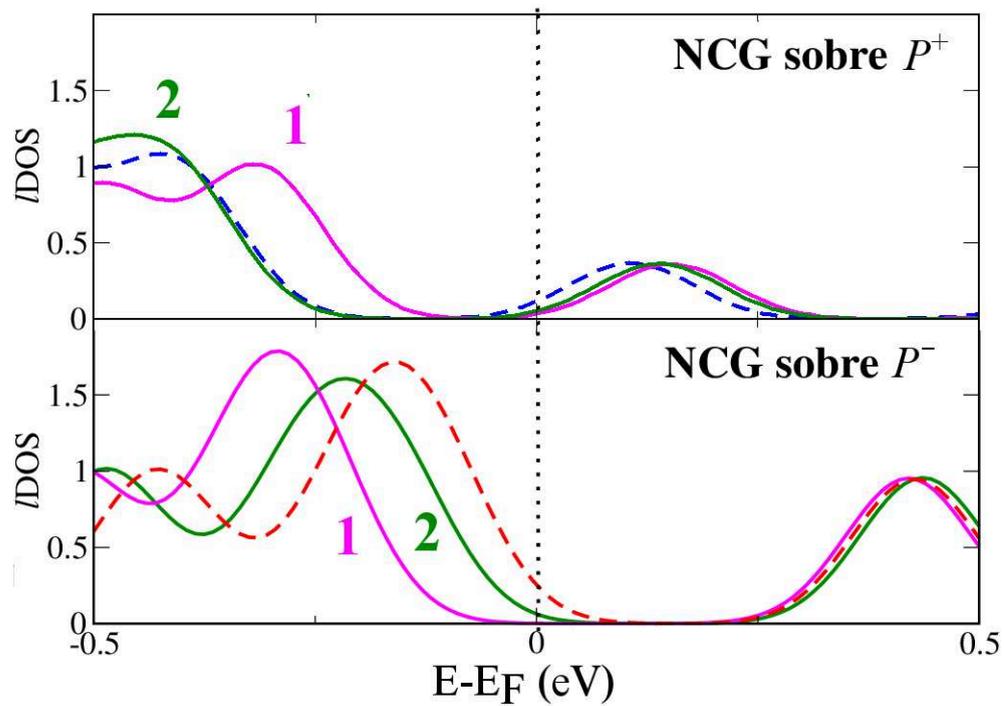


FIGURA 6.6: Densidades de estado parciales $IDOS$ de los átomos pertenecientes a la nanocinta de grafeno que se encuentra en la superficie superior (arriba) e inferior (abajo) analizado para tres casos particulares. En líneas punteadas se presentan los resultados para el caso **3**.

Para la NCG sobre el dominio P^+ , vemos que los casos **1** y **2** no presentan dopado pero son cercanos a uno del tipo n . Sin embargo en el caso **3** cuando uno de sus bordes se posiciona exactamente en el centro del dominio polarizado, se observa un pequeño corrimiento de la $IDOS$ que cruza el nivel de Fermi, sugiriendo que se encuentra dopado. Sin embargo observamos en las bandas de la figura 6.5 que no está dopado sino más cercano a un tipo n .

La gráfica inferior evidencia un aumento de la proximidad a un dopaje del tipo p que se produce al acercar una NCG progresivamente más cerca del centro del dominio P^- , donde el caso **1** de menor energía no evidencia dopado. Esto puede ser explicado a través de las P de las celdas superficiales, ya que al desplazarnos hacia el centro del P^- obtenemos valores de \mathbf{p} con componentes en z más grandes, favoreciendo la transferencia de carga desde la NCG.

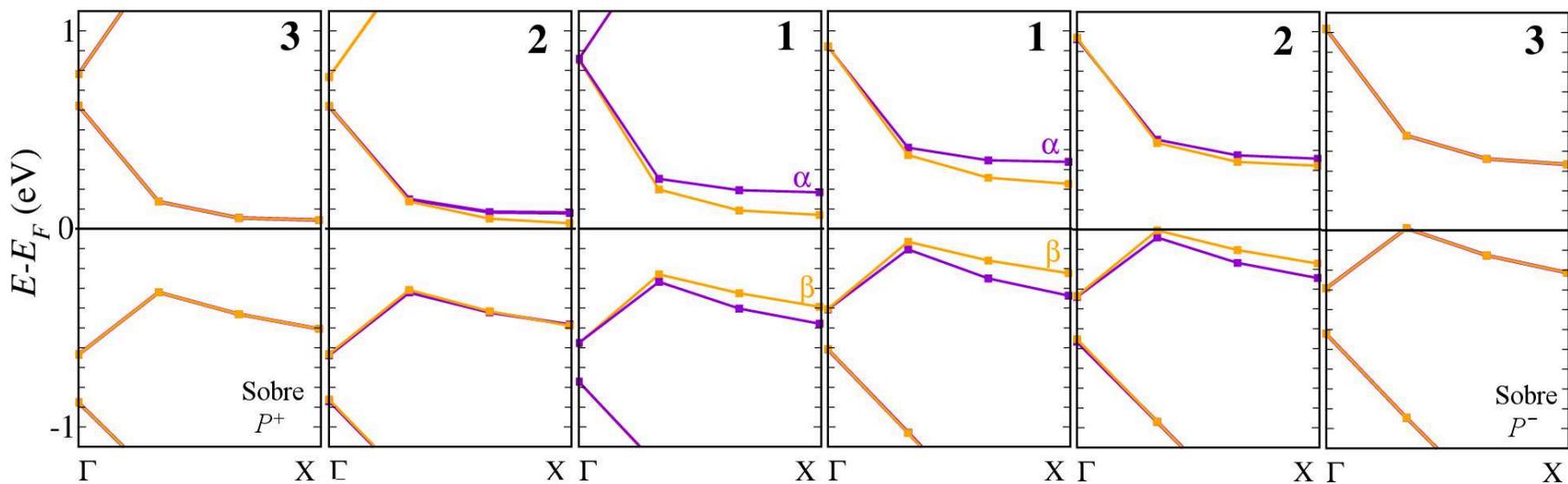


FIGURA 6.7: Estructura de bandas correspondientes a los casos **1**, **2** y **3** graficadas para las dos NCG y ordenadas para ilustrar como sería el desplazamiento de una NCG desde el centro de un dominio P^+ hacia el centro de un dominio P^- pasando por una región de vórtices. Se observa el cambio de dopaje en la NCG y la ruptura de la degeneración de las bandas próximas al nivel de Fermi en las regiones más cercanas a los vórtices. Los casos considerados siempre presentan los C de borde sobre átomos de Ti y O.

A continuación analizamos las bandas de energías para todos los casos, iniciando con la NCG cuyo centro coincide con el centro del dominio P^+ , y a su derecha los estados intermedios hasta llegar a coincidir su centro con el dominio P^- como se representa la figura 6.7. De este cálculo observamos efectivamente que la posición de la nanocinta permite “sintonizar” el dopado de la película lo que corrobora nuestra hipótesis inicial. Sin embargo, el resultado más destacado es que al acercarnos al vórtice las NCGs sufren una ruptura de la degeneración de espín, haciendo que las bandas del espín α se separen mientras que las de espín β se junten. Podemos suponer que este efecto se produce debido al entorno asimétrico que siente la NCG, que ya genera un efecto en la redistribución y transferencia de carga como se vio anteriormente. Esto sería similar al efecto generado al adsorber sobre la NCG una molécula [2–4] o más [5], o modificar sus bordes con diferentes especies [6]. Estos también está relacionado con los resultados obtenidos al aplicar un campo que atraviesa la NCG [7], por lo que se podría intuir que es posible que las NCGs cercanas al vórtice experimenten un campo similar generado por la estructura de dominio de la película, sin embargo esta comprobación escapa de los alcances de la presente tesis. Cabe destacar las NCGs continúan siendo semiconductoras ya que en ninguno de los tres casos la ruptura de degeneración genera un estado semi-metálico.

6.2.4. Conclusiones

En este capítulo analizamos los efectos sobre las propiedades electrónicas producidas en una NCG con bordes *zigzag* al ser colocada sobre una película libre ultradelgada de PbTiO₃ que presenta dominios FE con flujos cerrados de P . Estas películas además de presentar componentes de \mathbf{p} perpendiculares a la superficie, tienen componentes en el plano paralelo a ella. De esta forma expandimos los conocimientos obtenidos en el capítulo anterior realizando el estudio de sistemas de mayor complejidad como los explorados en el capítulo 3 y 4 empleando métodos atomísticos.

En el presente capítulo se estudia una película de $3.5c$ de espesor donde se posiciona la NCG en diferentes regiones de la superficie. Cuando la NCG es adsorbida, las estructuras con mayor interacción son aquellas donde sus bordes se posicionan encima de una línea de Ti y O en la superficie como ocurría en monodominios FE. Entre estas configuraciones encontramos que la NCG busca preferencialmente ubicarse más cerca de un vórtice de \mathbf{p} , donde las \mathbf{p} de la superficie poseen componentes paralelas a ella.

Encontramos que el dopado de la nanocinta puede ser controlado según su ubicación con respecto a los centros de los vórtices de polarización. Cuando la nanocinta es adsorbida sobre el centro de un dominio P^- , las bandas de energía de la NCG muestran el máximo corrimiento hacia energías mayores aproximándose a un dopado tipo p , que disminuye

al alejarla de ese centro. Mientras que al ser adsorbida sobre el centro de un dominio P^+ , sus bandas de energía alcanzan el máximo desplazamiento hacia menores energías mostrando proximidad a un dopado tipo n . Al alejarla de ese centro, el dopado disminuye y las bandas de energía se desplazan a mayores valores.

En todos los casos, observamos que la transferencia de carga es menor que en los monodominios polarizados del capítulo anterior, debido a que las cargas superficiales ahora están compensadas por la estructura de dominios y no por cargas extras como en el capítulo anterior. Por este mismo motivo encontramos que el *gap* electrónico no se cierra considerablemente como ocurría antes. Las características de transferencia de carga cuando la NCG está sobre P^+ o P^- son similares a las descritas en el capítulo anterior, principalmente en los bordes. Justamente esta región es la que presenta los mayores cambios al aproximar la NCG a la zona de vórtices.

Resumiendo, hemos mostrado que si uno desplazara una NCG sobre una superficie FE con dominios P^+ y P^- , separados con paredes de dominios con forma de vórtices, sería posible: (i) sintonizar el dopado electrónico de la NCG entre un dopado próximo a tipo n hasta otro próximo a un tipo p , (ii) mantener o romper la degeneración de los estados electrónicos α y β según se conserve o pierda la equivalencia entre los bordes opuestos de la NCG.

Los resultados del presente capítulo están limitados por el alto costo computacional y tiempo requeridos debido al tamaño del sistema modelado. Esta restricción podría superarse empleando en vez de DFT para el sistema híbrido completo, métodos QM/MM donde una parte del sistema, la de mayor interés, se trata mediante cálculos de DFT y el resto mediante métodos clásicos. La continuación de este trabajo sería analizar el impacto sobre las propiedades del material ferroeléctrico, y luego permitir la relajación estructural completa de todo el sistema. Asimismo se propone incluir moléculas polares en la interfase que pudieran alterar la interacción nanocinta-ferroeléctrico con el objetivo de acentuar el dopado electrónico en la nanocinta.

Bibliografía

- [1] T. Shimada, S. Tomoda, y T. Kitamura. *Phys. Rev. B* **81**, 144116 (2010).
- [2] H. Park, J. Lee y S. Shin. *J. Phys. Chem. C* **116**, 20054 (2012).
- [3] S.D. Dalosto y Z.H. Levine. *J. Phys. Chem. C* **112**, 8196 (2008).
- [4] Y.L. Lee, S. Kim, C. Park, J. Ihm y Y.W. Son. *ACS Nano* **4**, 1345 (2010).
- [5] W. Chen, Y. Sun, J. Guan, Q. Wang, X. Huang y G. Yu. *RSC Adv.* **5**, 53003 (2015).
- [6] E.-J. Kan, Z. Li, J. Yang y J.G. Hou. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4224 (2008).
- [7] Y.-W. Son, M.L. Cohen y S.G. Louie. *Nature* **444**, 347 (2006).

Capítulo 7

Conclusiones generales

Este trabajo se ha focalizado en el estudio teórico a nivel atómico de las propiedades estructurales y electrónicas de películas de PbTiO_3 de espesores nanométricos, teniendo como objetivo contribuir al entendimiento de dos aplicaciones particulares con atractivo y actual interés en nanotecnología. Primero, la escritura mecánica de datos en películas ferroeléctricas basada en la posibilidad de invertir su polarización eléctrica al aplicar un gradiente de deformación compresivo y local en su superficie, recientemente demostrado usando la punta de un microscopio de fuerza atómica. Segundo, la interacción de películas ferroeléctricas con grafeno y nanoestructuras de grafeno integrados en la fabricación de transistores de efecto de campo usados como dispositivos de memoria no volátil.

En primer lugar se estudió como son las estructuras de dominio ferroeléctricas en películas ultradelgadas de PbTiO_3 y el efecto producido por un gradiente de deformación compresivo local aplicado sobre una de sus superficies, empleando un modelo atomístico de capa-carozo en simulaciones de Dinámica Molecular clásica. El empleo de esta herramienta nos ha permitido obtener información a nivel atómico e investigar el efecto de tamaño de las películas ferroeléctricas. Para ello, se calcularon la variación celda por celda de los parámetros estructurales de la red, los campos locales de deformación, la polarización eléctrica y las distorsiones antiferrodistortivas. En forma sistemática hemos caracterizado las estructuras de dominios analizando los efectos superficiales en películas de hasta 9.2 nm de espesor. Encontramos que películas con espesores menores de 8.0 nm muestran flujos cerrados de \mathbf{P} con forma de vórtices caracterizados por un centro, y en los que fue posible identificar paredes de dominios con polarización a 90° . Estos resultados están de acuerdo con trabajos en la literatura que emplean métodos de primeros principios en películas de igual o menor espesor. Reportamos además nuevos resultados desde un punto de vista atomístico mostrando que películas de espesor mayor de 8.0 nm desarrollan estructuras de dominios conocidos de tipo Landau-Lifshitz, con

polarizaciones perpendiculares a la superficie y alternadas a 180° cuyos flujos también se cierran y completan con dominios de forma triangular y polarización casi paralela a la superficie.

Asimismo encontramos que las estructuras de dominios distorsionan localmente la película. Por ejemplo, en el centro de un dominio con polarización perpendicular a la superficie el parámetro de red local c fuera del plano está expandido (contraído) en la superficie inferior (superior) respecto a la orientación de la \mathbf{P} , diferente al comportamiento simétrico que muestra el perfil del parámetro de red promedio. Es importante destacar que nuestros cálculos muestran que los efectos superficiales afectan las propiedades de la película penetrando hasta 10 capas atómicas en su interior y que las distorsiones antiferrodistortivas se hacen apreciables en las proximidades de las paredes de dominios de PbTiO_3 .

Partiendo de lo aprendido en películas ultradelgadas en condición libre, procedimos a estudiar como sus propiedades locales se ven afectadas cuando se aplica al sistema un gradiente de deformación. En primer lugar, validamos el modelo de capa-carozo probando su capacidad para predecir la respuesta flexoeléctrica del material. Para ello, evaluamos el coeficiente flexoeléctrico longitudinal f_{zzzz} obteniendo un valor del orden de los nC/m consistente con las primeras estimaciones teóricas para dieléctricos, aunque algo mayor que resultados recientes obtenidos con métodos *ab-initio*. Seguidamente realizamos un análisis sistemático del efecto de un gradiente de deformación compresivo lineal aplicado localmente, simulando el efecto mecánico producido por una punta de un microscopio de fuerza atómica. En nuestro modelo, el gradiente de deformación de la red fue aplicado localmente en el centro de uno de los dominios con \mathbf{P} casi perpendicular a la superficie, actuando desde la superficie hasta el centro de la película. Encontramos que para invertir el sentido de la polarización local es necesario aplicar deformaciones superficiales grandes, por lo menos de aproximadamente -4% y -7% en películas de 10 y de 23 parámetros de red de espesor, respectivamente. Debemos destacar que pudimos predecir en que tipo de dominios un gradiente compresivo inducirá inversión de la polarización local basándonos en el conocimiento de la distribución de la deformación celda por celda ocasionada por la estructura de dominios en las películas libres.

Los resultados de esta primera etapa nos permitieron obtener información a nivel atómico de estructuras de películas ultradelgadas contribuyendo a entender fenómenos a nivel nanoscópico en sistemas actualmente sintetizados y propuestos como dispositivos alternativos para escritura de datos. El trabajo aquí realizado también demuestra que el empleo de modelos atomísticos ajustados a partir de métodos de primeros principios es sumamente útil para acceder a modelar sistemas con formas y dimensiones inalcanzables aun por estos últimos.

Una vez caracterizadas las películas libres de PbTiO_3 , en la segunda parte se estudiaron nanocintas de grafeno adsorbidas sobre la superficie de estas películas para conocer el efecto producido por la polarización ferroeléctrica. Para ello se emplearon métodos de primeros principios dentro del formalismo de la teoría del funcional de la densidad. Inicialmente modelamos una nanocinta de grafeno adsorbida sobre una superficie de PbTiO_3 terminada en TiO_2 con polarización eléctrica perpendicular a la superficie y en configuración de monodominio, incluyendo explícitamente un electrodo metálico de platino. Nuestros resultados indican que las características superficiales del material ferroeléctrico tales como la relajación atómica y la distribución electrónica, desempeñan un rol determinante en el tipo de dopado electrónico inducido en la nanocinta de grafeno. Cuando la polarización del monodominio apunta hacia abajo, induce un dopado tipo p en la nanocinta mientras que si apunta hacia arriba, la nanocinta se mantiene *intrínseca* aunque se aproxima a un dopado tipo n . Esto muestra que la inversión del sentido de la polarización perpendicular a la superficie ferroeléctrica es capaz de cambiar el tipo de portador de carga en la nanocinta modificando además su *gap* electrónico pero sin romper la degeneración para los dos tipos de espines y preservando el estado fundamental antiferromagnético. Esto fue entendido en base al debilitamiento de los momentos magnéticos locales de los átomos de carbono de los bordes de la nanocinta de grafeno al aumentar la magnitud de la polarización perpendicular del ferroeléctrico.

Cabe notar que mientras realizábamos nuestra investigación, otro grupo publicó a principios de 2015 un estudio detallado de la interacción de láminas de grafeno con la superficie ferroeléctrica de LiNbO_3 empleando métodos de primeros principios que complementaban resultados experimentales. Este es solo un ejemplo del incipiente interés teórico de estudiar el sistema híbrido que ha quedado en desventaja con respecto al imponente esfuerzo en el campo experimental dedicado al desarrollo de FETs basados en grafeno-ferroeléctricos.

Luego estudiamos la interacción de una nanocinta de grafeno con películas ferroeléctricas que presenten estructuras de dominios con forma de vórtices de \mathbf{p} como las estudiadas en la primera parte de la tesis, pero usando métodos *ab-initio*. Nuestros resultados muestran que al colocar estratégicamente la nanocinta de grafeno sobre regiones polarizadas en un sentido, desplazarla sobre la superficie hasta la región con sentido inverso, y pasando sobre un vórtice de \mathbf{p} , se puede obtener una sintonización local *a la carta* del dopaje electrónico de la nanocinta desde un dopado cercano a tipo n a uno tipo p , mientras en la zona del vórtice además se rompe la degeneración de los estados α y β . Debemos resaltar también que ha sido posible construir un sistema suficientemente grande como para modelar una película de PbTiO_3 libre mediante cálculos *ab-initio* incluyendo explícitamente vórtices de \mathbf{p} a diferencia de los resultados de dinámica molecular empleados en la primera parte. Los resultados de esta segunda

etapa contribuyen al entendimiento de la interacción de nanoestructuras de grafeno con películas ferroeléctricas, escasamente explorada en la actualidad desde el punto de vista teórico.

Con los conocimientos aprendidos hasta el momento, proponemos continuar con el estudio de los efectos electrónicos sobre las películas libres como fue detallado en el capítulo 6, y explorar también los efectos de nanoestructuras de grafeno de diferente morfología y tamaño, tales como nanopuntos. Asimismo investigar el efecto de moléculas polares en la interfase entre los dos sistemas las cuales podrían intensificar el dopaje electrónico de la nanocinta de grafeno.

Apéndice A

Condiciones periódicas de contorno

Las simulaciones se realizan generalmente para un número reducido de partículas, $1 \leq N \leq 10000$, estando el tamaño del sistema limitado por la capacidad y velocidad de cálculo. El mayor obstáculo para estudiar propiedades en volumen es el alto número de partículas que se desplazan cerca de la superficie de la muestra durante la simulación. Estas experimentan fuerzas bastante diferentes que las partículas que se encuentran más alejadas de la superficie. El tratamiento de las condiciones de contorno impuestas por la superficie de la muestra se facilita enormemente considerando condiciones periódicas de borde, también denominadas de Born y von Karman [1]. Además, estas minimizan ciertos aspectos no deseados de la superficie, como la ruptura de la simetría de traslación en un sólido o la limitación de la difusión de partículas en un líquido. Consideremos una celda cuyos lados están definidos por los vectores primitivos \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , y que contienen N partículas. Si replicamos la celda a través de todo el espacio, mediante una traslación rígida en la dirección de sus vectores primitivos, formamos una red infinita. Cualquier partícula que se encuentre en una posición \mathbf{r} posee un número infinito de imágenes situadas en

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c} \quad (\text{A.1})$$

donde l , m y n son enteros arbitrarios mediante los cuales se componen los vectores primitivos de la celda. Cuando una partícula se mueve en la celda original, cada una de las imágenes periódicas en las restantes celdas se mueve exactamente de la misma manera. Por lo tanto, cuando un átomo abandona la celda central, una de sus imágenes pasa un átomo igual a través de la cara opuesta. No hay entonces ni paredes ni partículas

en la superficie. Dicha celda forma simplemente una región conveniente del espacio para medir las coordenadas de los N átomos. Una versión bidimensional de tal sistema se muestra en la figura A.1. Las réplicas de las celdas se indican de manera arbitraria con letras A,B,C, etc. Cuando, por ejemplo, la partícula 1 atraviesa el contorno de la celda, sus imágenes $1_A, 1_B$, etc se mueven a través de sus correspondientes contornos, conservándose el número de partículas en la celda central (y en todo el sistema).

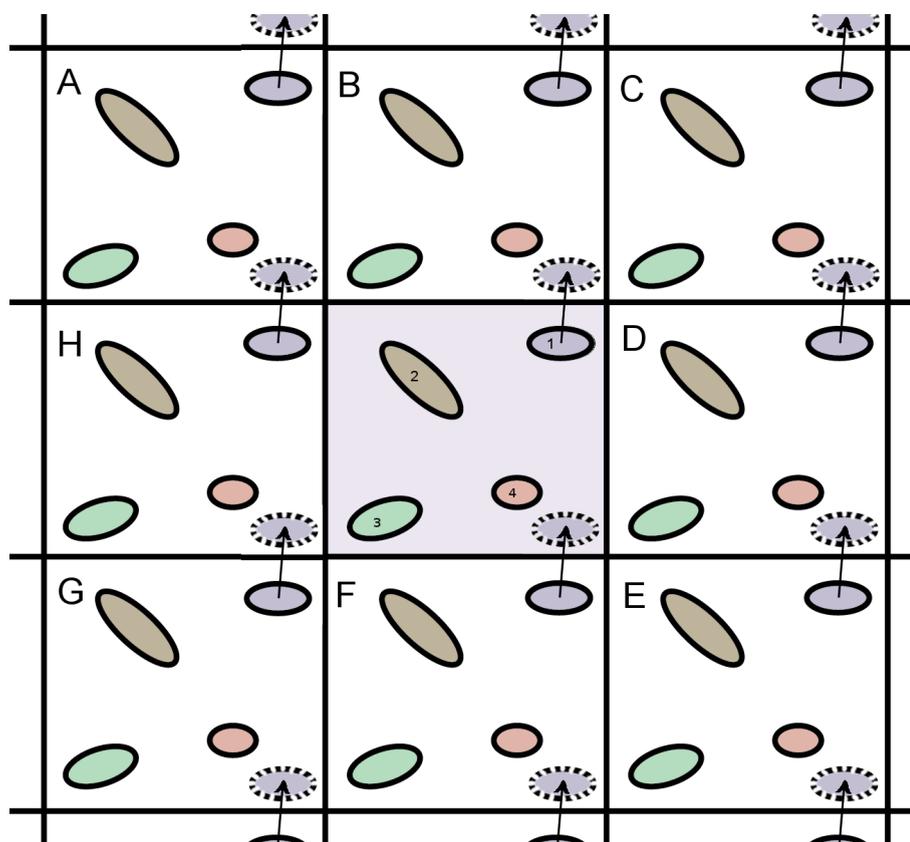


FIGURA A.1: Sistema periódico bidimensional

Si bien estas condiciones permiten el cálculo en sistemas en volumen, estructuras más complejas pueden simularse eficientemente dentro de las condiciones periódicas de contorno haciendo uso de una *supercelda* de simulación [2]. Esta técnica consiste en construir una celda de simulación que contenga más átomos que la celda unidad primitiva de un dado material, que es repetida periódicamente en el espacio. Esta técnica es regularmente aplicada para la simulación de:

- Estructuras complejas dentro de cristales en *bulk*, como dominios (de polarización, magnéticos, etc). En este caso muchas celdas unidad del material son incluidas en la celda de simulación con diferentes arreglos en los parámetros de orden son permitidos.

-
- Superredes pueden simularse con superceldas. Estas se construyen haciendo un apilamiento periódico a través de una dimensión y alternando capas de diferentes materiales.
 - Sistemas de dimensionalidad cero, como moléculas o nanopartículas pueden ser simulados, embebiendo el objeto en vacío dentro de una gran celda de simulación.
 - Para simulación de películas y superficies, como es nuestro caso, una región de vacío es incluida en la celda de simulación para evitar interacciones espúreas entre imágenes periódicas.

Bibliografía

- [1] M. Born y T. von Karman. *Physik Z* **13**, 297 (1912).
- [2] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, y J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).

Apéndice B

Cálculo de la densidad de estados local

B.1. Metodología de cálculo de la densidad de estados local

Una vez concluido con la descripción de las metodologías de cálculo en DFT, nos interesa en la presente tesis destacar como es el procedimiento de obtención de una de las propiedades empleadas en el presente trabajo.

Para analizar la distribución de estados electrónicos en el espacio, usualmente se define la densidad de estados locales (LDOS) resuelta en el espacio, según

$$\rho_{(i,E)} = \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} |\langle \mathbf{r} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(E - E_{n\mathbf{k}}) \quad (\text{B.1})$$

donde $|r\rangle$ es un autoestado del vector de posición, la integral se realiza sobre la primera zona de Brillouin (BZ) de la supercelda y la suma es sobre todas las bandas n , $E_{n\mathbf{k}}$ refiere al autovalor de la función de onda $\psi_{n\mathbf{k}}$.

La ecuación anterior se reemplaza por una operativa, donde se cambia la función de Dirac $\delta(x)$ por un suavizado gaussiano ($g(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} e^{-x^2/\sigma^2}$) y la integral en la BZ por una suma sobre un conjunto especial discreto de puntos \mathbf{k} con correspondientes pesos $w_{\mathbf{k}}$, quedando:

$$\tilde{\rho}_{(i,E)} = \sum_{n\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}|^2 g(E - E_{n\mathbf{k}}) \quad (\text{B.2})$$

Empleando dicha ecuación se calcula la densidad de estados dentro de regiones asignadas a átomos o conjunto de átomos del sistema. En este caso, dichas regiones corresponden a los volúmenes dentro de las esferas con radio de Wigner-Seitz para cada átomo.

Apéndice C

Película ultradelgada ferroeléctrica de PbTiO_3 con una superficie limpia de TiO_2

C.1. Diferentes modos para obtener la relajación estructural

Para la construcción del monodominio de PbTiO_3 con una superficie libre de TiO_2 y unida a un electrodo de Pt en la otra superficie, inicialmente se comprueban los efectos de la relajación en un sistema de $1 \times 1 \times 4.5$ celdas unidad de PTO presentando 9 planos atómicos de espesor. Esto fue realizado para tres casos representados en la figura C.1(a), donde se permite diferentes grados de relajación de las coordenadas z de los átomos mientras las x e y se mantienen fijas:

(i) sin relajar

(ii) fijando las posiciones centrosimétricas de las capas atómicas 7 y 8 próximas al electrodo, manteniendo en ellas los valores de volumen y permitiendo relajar todos los otros átomos en $[001]$, tal como fue empleado en el capítulo 5.

(iii) relajando en z completamente la película FE .

La Fig. C.1(b) muestra la variación del *rumpling* en función de las capas atómicas para estos tres casos de PTO no polar. El perfil que presenta ν_i fue descrito previamente en el capítulo 5 junto con los casos polarizados. Al comparar los gráficos para los casos no polares se observa igual relajación superficial en aquellos donde se permite [casos (ii) y

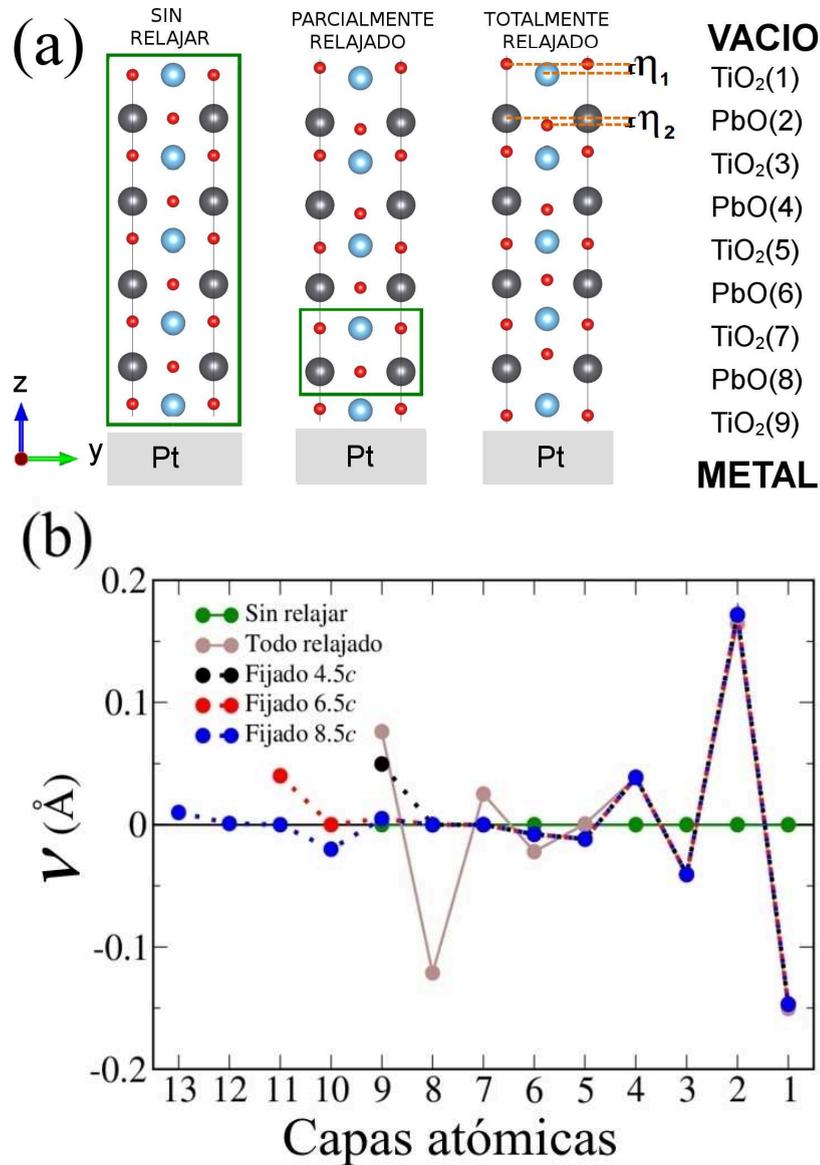


FIGURA C.1: (a) Representación de los desplazamientos atómicos resultantes de la distorsión y relajación superficial en monodomínios no polares de PTO, para los casos sin relajar, relajados con la restricción impuesta y aquellos completamente relajados. Se muestra dentro de un recuadro verde aquellos átomos que son fijados en cada uno de los casos. (b) *Rumpling* de los tres sistemas anteriores y comparación con sistemas relajados parcialmente que poseen espesores mayores de película.

(iii)], lo que valida nuestra elección de usar la aproximación (ii) empleada de aquí en adelante y en el capítulo 5 de la tesis.

La elección del espesor de $4.5c$ para PTO se obtuvo de un estudio de convergencia de relajación atómica superficial para diferentes espesores: 4.5 , 6.5 y $8.5c$. El *rumpling* por capa se presenta en la figura C.1(b), donde se observa que los valores superficiales son similares en magnitud y signo a aquellos obtenidos usando películas de espesores mayores a $4.5c$, por lo que dicho espesor puede considerarse para describir el efecto superficial,

en acuerdo con lo reportado previamente por otros autores [1, 2].

C.2. Estructura electrónica y determinación del valor de polarización

En esta sección investigamos las diferencias que presentan las $LDOS$ de los sistemas no polares no relajado y parcialmente relajado enfocándonos en las capas de la superficie superior (que llamaremos *superficial* y que luego estará en contacto con la NCG) e inferior (denominada *interfacial* que estará en contacto con el metal).

La figura C.2 muestra las $LDOS$ proyectadas en los átomos de distintas capas de TiO_2 de la película de PTO para la capa superior (1), central (5) e inferior interfacial (9). Éstas revelan que la distribución electrónica producida en la capa superior para el sistema no relajado hace que el estado ocupado más alto (banda de valencia, BV) se ubique en el nivel de Fermi (marcando como energía cero). Las capas centrales presentan en cambio un comportamiento similar al PTO no polar en volumen, debido a que no hay estados que crucen la energía de Fermi. Esto refleja cierta inestabilidad en la capa superficial debido a que sus posiciones atómicas son fijadas a los valores de volumen. Al permitir la relajación estructural, observamos que las BV se desplazan a energías menores principalmente en la capa superficial, que ahora también se comporta como las centrales. Esto refleja la importancia del efecto de la relajación superficial en el sistema y la necesidad de permitirla, al menos parcialmente. La $LDOS$ también muestra que la capa *interfacial* en ambos casos se ve afectada por la presencia del metal, posicionando la BV con estados sobre el nivel de Fermi.

La función de incluir explícitamente el electrodo metálico en la superficie inferior es para que actúe como reservorio de electrones, como se describe más adelante y en detalle en la referencia [1]. Así, se considera Pt como una fuente de cargas para compensar las cargas superficiales generadas por la \mathbf{P} de la película FE de PTO. La \mathbf{P} con sentido perpendicular a la superficie desarrolla un campo de depolarización en la dirección opuesta, como vimos en el capítulo 1. Este campo de depolarización puede ser compensado por las cargas libres del electrodo metálico en la superficie inferior. En la superficie superior libre en cambio se produce una reconstrucción electrónica. Cuando el cálculo se limita a una superficie estequiométrica como es nuestro caso, éste es el único mecanismo de compensación de carga posible en estas condiciones, junto a las posibles relajaciones atómicas y electrónicas como se describen más adelante. La figura C.3 presenta un ejemplo de este mecanismo con el diagrama esquemático de bandas representado para el caso de un FE polarizado P^- sobre un sustrato no metálico, tal

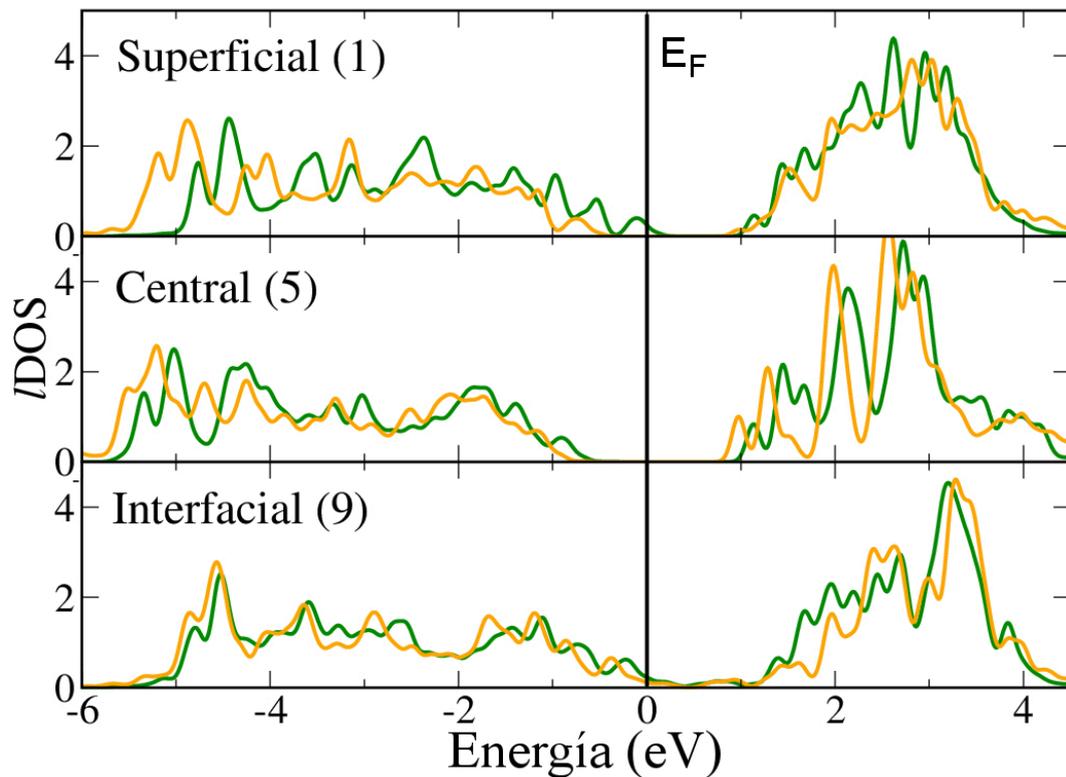


FIGURA C.2: Densidades de estado parciales para la capa de TiO_2 superior, central e inferior para el *slab* de $PbTiO_3$ no polarizado sin relajar (en verde) y relajado con las capas 7 y 8 fijas (en naranja). La capa superior se encuentra en la superficie libre y la inferior cercana al electrodo de Pt. El nivel de Fermi correspondiente al cero de energía se marca con una línea.

como se muestra en [3]. Aquí podemos ver la carga en la interfase y superficie luego que se produce la transferencia, donde la BV del FE cruza la E_F en la región cercana a la superficie en contacto con el vacío. En el gráfico inferior se presenta el caso de una película delgada de material FE. Si el sustrato es metálico, las bandas de valencia y de conducción del metal se encuentran superpuestas y esto hace que los electrones se muevan con libertad de una a otra, sin embargo la superficie en contacto con el vacío se comportaría de igual manera.

C.3. Determinación de valores de polarización a emplear en el cálculo: Análisis de alineamiento de bandas

Hay un factor de mucha importancia a tener en cuenta para asegurar la veracidad de nuestros resultados. Debido a la presencia del sustrato metálico, en cálculos teóricos por DFT para el sistema de estudio y dependiendo del valor de polarización del FE, las cargas libres de la interfase PTO/Pt pueden penetrar completamente dentro del material aislante volviéndolo conductor. En particular, debido a la subestimación del

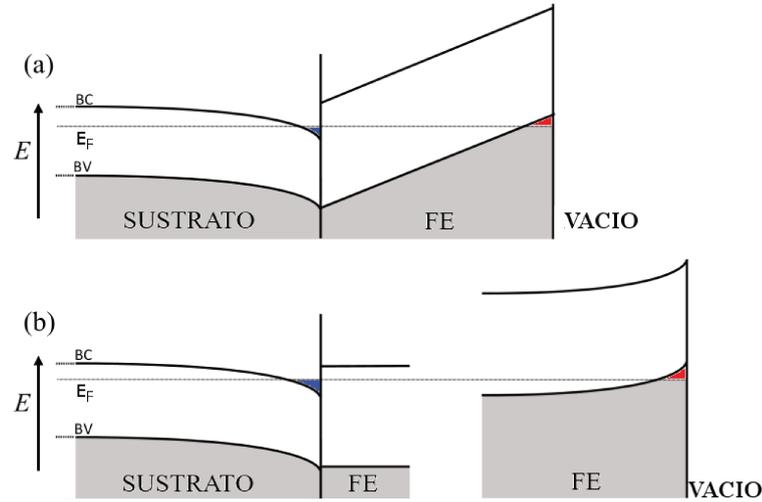


FIGURA C.3: Diagrama esquemático de bandas de energía alrededor del E_F en una película ferroeléctrica polar y un sustrato no polar, donde se observa la interfase entre ellas y la superficie del FE en contacto con el vacío, permitiéndose la reconstrucción electrónica (a) en una película ultradelgada o (b) delgada de mayor espesor.

gap electrónico por DFT, las cargas libres del metal puede ficticiamente llenar estados electrónicos del sistema combinado creado un artefacto conocido como *alineamiento patológico de bandas*, que puede afectar la densidad de carga y otras propiedades del estado fundamental.

A modo de ejemplo para comprender dicho fenómeno, la figura C.4 muestra esquemáticamente los escenarios de alineamiento de bandas comunes que pueden encontrarse en capacitores ferroeléctricos, donde ambas superficies de la película FE presentan contactos metálicos. Los paneles de la izquierda refieren a dispositivos no polarizados y los de la derecha a dos posibles estados polarizados de monodominio, observándose una pendiente lineal en las bandas debido a la polarización de la película. Los gráficos (a) y (b) representan sistemas hipotéticos donde no existe patología en cualquier estado de polarización. En el caso (c) tampoco existe patología, pero cuando se polariza el sistema en (d) podemos encontrarnos ante un caso donde dicho alineamiento se convierte en patológico dado que la banda de conducción está localmente poblada (área sombreada en color rojo) y la película se convierte en parcialmente metálica. Por último, la figura (e) muestra un caso donde existe patología aún en el caso no polar.

Este tema ha sido profundamente analizado en un trabajo reciente para sistemas FE/metal con diferentes condiciones eléctricas de contorno [4]. Los mismos autores aseguran que el sistema PTO/Pt para el caso centrosimétrico no presenta dicho efecto [5]. Sin embargo, para los estados polarizados no está claro y por eso procedemos a su comprobación.

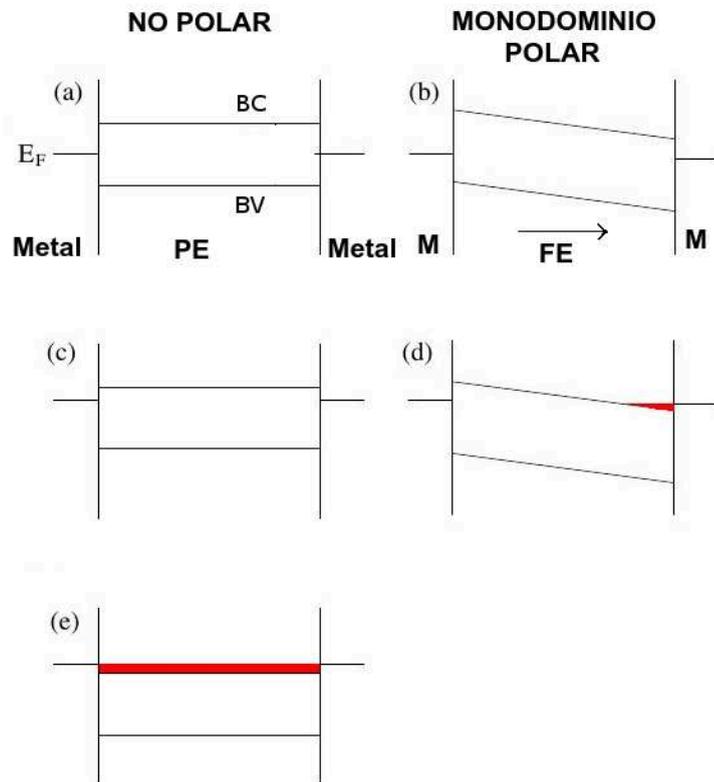


FIGURA C.4: Representación esquemática de los escenarios comunes de alineamiento de bandas que pueden encontrarse en capacitores ferroeléctricos en condiciones eléctricas de circuito cerrado. E_F refiere a la energías del nivel de Fermi del metal. BV y BC son el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción del aislante, respectivamente. Los paneles de la izquierda refieren a dispositivos no polarizados y los de la derecha muestran estados monodominio polarizados. Basado en la referencia [4].

En primer lugar se realiza el cálculo del sistema completo comenzando con las posiciones de los átomos correspondientes a la P igual al valor en volumen $P_0 = 79 \mu C/cm^2$. Se construye el *slab* donde las nuevas posiciones se fijan en las capas atómicas 7 y 8 empleadas en el caso no polarizado y dependiendo del sentido, se obtienen las dos estructuras de monodominio con polarización hacia arriba (P_0^+) o hacia abajo (P_0^-). La figura C.5 muestra en línea punteada negra la distribución de *IDOS* capa por capa de TiO_2 para estos casos y un par con valores menores de \mathbf{P} en línea roja que se describirán más adelante. En este gráfico podemos observar un comportamiento diferente al caso no polarizado, donde las capas atómicas presentan bandas de energía que cruzan la E_F mostrando la presencia de carga que denominaremos *libre* en las capas superficiales de la película, y que pasan a tener un comportamiento metálico. Esto es debido a que el campo eléctrico producido por la polarización impuesta corre rígidamente los bordes de banda en las capas que se encuentran cercanas a la superficie de PTO. Para el caso P_0^+ , la E_F corta la BC de cada capa, mientras que para P_0^- corta la BV. Sin embargo, para P_0^+ la carga penetra en las capas internas del FE afectando casi completamente a

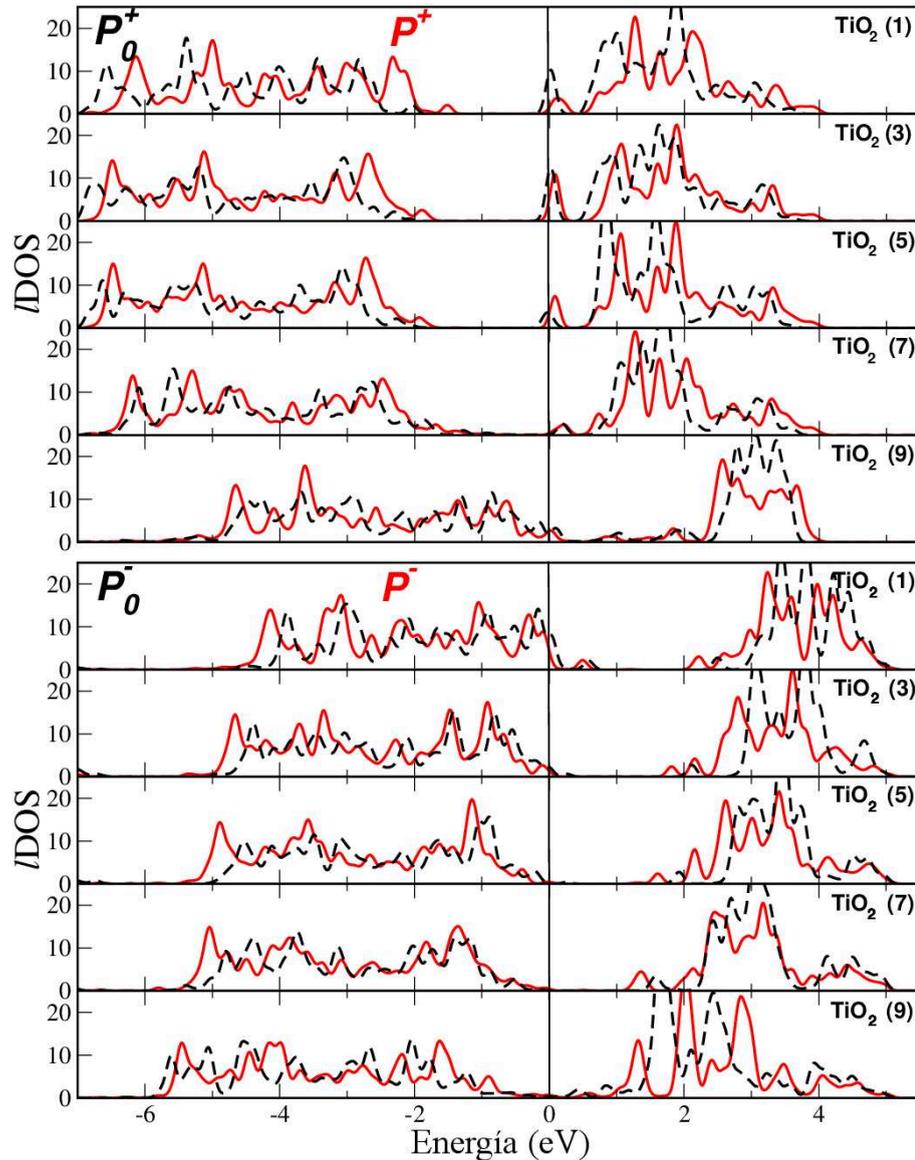


FIGURA C.5: Densidades de estado locales ($IDOS$) capa por capa de TiO_2 para el *slab* de $PbTiO_3$ polarizado (a) hacia arriba y (b) hacia abajo. Se emplean líneas sólidas o punteadas, para describir aquellos casos donde la P impuesta es menor o igual que el valor de volumen, respectivamente. La capa superior (etiquetada como $TiO_2(1)$) se encuentra en la superficie libre y aquella denominada $TiO_2(9)$ cercana al electrodo de Pt. El nivel de Fermi se encuentra localizado en el cero de energía.

toda la película, por lo que podemos encontrarnos frente a un comportamiento del tipo patológico.

Es por ello que se inspeccionaron valores de $P < P_0$. Para poder fijar el valor de P se emplearon los desplazamientos relacionados a los autovectores del *modo blando* FE de polarización presentados en el sección 1.1.1.1, y se escalearon las posiciones para tener una $P = 0.53 P_0 = 42 \mu C/cm^2$. Luego se realizó el análisis de densidad de estados por capa asegurándose que se encuentra en una situación no patológica donde no existe penetración de la carga libre dentro del PTO, como se observa en los perfiles $IDOS$ en

rojo de la figura C.5 para P positiva (P^+) y P negativa (P^-), como son nombrados de aquí en adelante y en el capítulo 5. Ambos casos presentan corrimiento en las bandas cercanas a la E_F respecto a P_0^+ y P_0^- . Para P^+ vemos un leve corrimiento de la BC a energías mayores y en el caso de P^- comprobamos que si bien existen aún estados que cruzan en las celdas cercanas a la superficie e interfase, ésta rápidamente decae a cero dejando al menos un par de capas que permanecen aislantes.

Sin embargo, un análisis más específico para corroborar la ausencia de patología de estos sistemas es por medio del cálculo de la carga parcial a través de la película de PTO, evaluando así la distribución espacial de la carga *libre* en cada capa paralela a la superficie. Dicha carga libre parcial promedio se calcula como

$$\rho_{libre}(z) = \int_{E_0}^{E_F} \bar{\rho}_{(z,E)} dE \quad (C.1)$$

donde $\bar{\rho}_{(z,E)}$ es la densidad de carga electrónica promediada en el plano xy paralelo a la superficie ubicado a un valor de z determinado, para un dado valor de energía E . Los de $\rho_{libre}(z)$ del cálculo para diferentes E_0 en el caso polarizado P^+ y P^- se muestran en la figura C.6.

Al analizar P^+ podemos observar que, si bien la IDOS parece presentar estados cuyos bordes de banda cruzan al estar muy cercanos a la E_F , el gráfico de carga parcial nos muestra que existe en el FE únicamente carga libre en la capa superficial en contacto con el vacío para todo valor de E_0 y en aquellas cercanas a la interfase del metal. En el caso de P^- también, comprobamos la presencia de carga en la superficie al igual que lo visto en la figura C.3 y en la interfase, sin carga en el interior del FE al observar la carga libre a valores de E_0 muy pequeños. En los sistemas polarizados P_0^+ y P_0^- en cambio (no mostrados aquí) hemos comprobado que a valores pequeños de E_0 se presenta carga libre en todo el interior del FE confirmando patología. De esta forma se justifican emplear los sistemas cuyo $|P|$ es fijado al valor $42 \mu C/cm^2$ o menor de aquí en adelante.

Una vez determinados los valores de P a emplear, analizamos cual es la contribución por átomo en la redistribución electrónica sobre la superficie de TiO_2 . La figura C.7 descompone las IDOS de la capa superficial en la contribución de los átomos de Pb, Ti y O. El recuadro superior izquierdo muestra el caso del PTO en volumen o *bulk* donde podemos observar que la banda de valencia presenta una principal contribución de los estados pertenecientes a O superficiales, más precisamente provenientes de orbitales p_z . Existe un *overlap* de las IDOS del O p , Pb $s - p$ y Ti d en el rango entre $\sim -5.5 - 0$ eV, indicando la hibridación que presenta el sistema para conformar el PTO, tal como fueron reportados por Cohen *et. al.* [6] y Piskunov *et. al.* [7]. Al observar la superficie no polarizada, las mismas contribuciones están presentes pero existen algunas diferencias

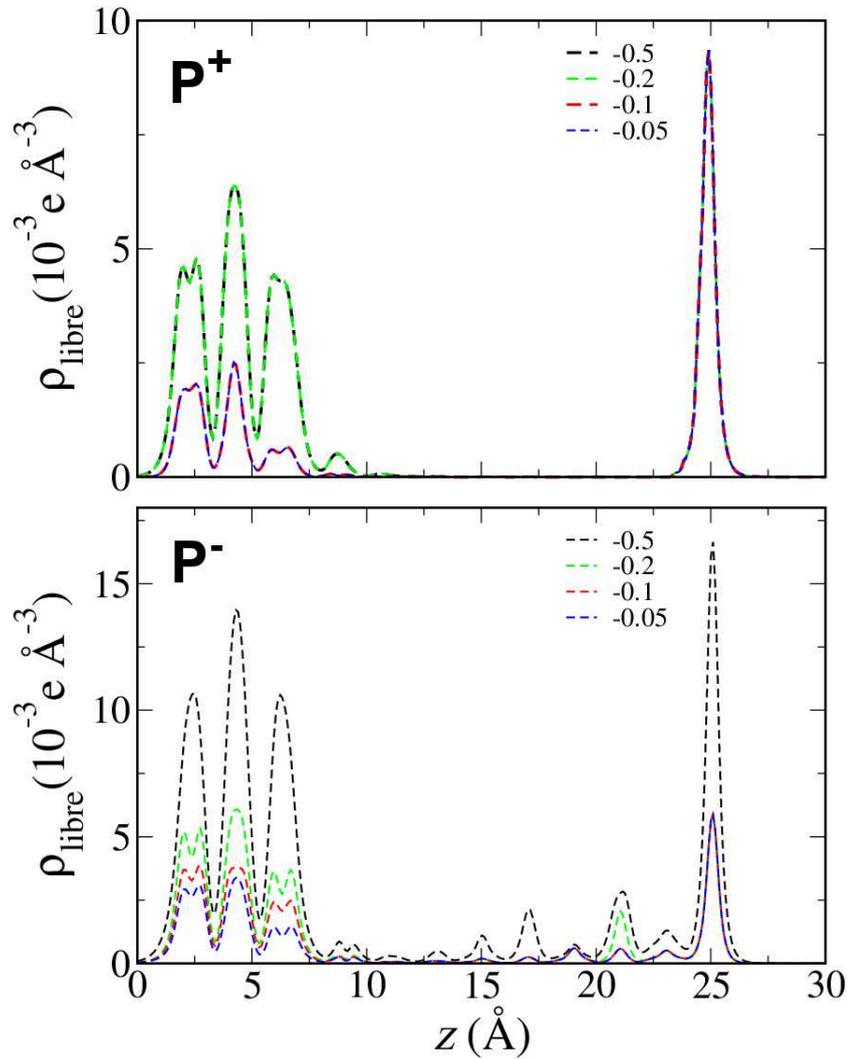


FIGURA C.6: Densidad de carga *libre* promediada según la ecuación C.1 para el caso polarizados P^+ y P^- . Los colores indican los valores diferentes de E_0 (en eV) empleados para la integración.

debido a la relajación superficial y a la existencia de enlaces sueltos (*dangling bonds*) pertenecientes a los O y Ti de la superficie. Sin embargo, la energía de Fermi se ubica aún en el medio del *gap* electrónico de ~ 1.5 eV, valor similar al obtenido en cálculos previos [8].

Sin embargo, para los casos polarizados, se produce un desplazamiento de bandas debido a la relajación estructural y la reconstrucción electrónica producida. Para el caso P^+ la reconstrucción electrónica hace que los Ti superficiales muestren un exceso de carga libre. Esta transferencia de carga del metal a los Ti apantalla la carga positiva superficial de la película para eliminar el campo de depolarización a través del FE. En cambio en el sistema polarizado P^- , la superficie se reconstruye eléctricamente generando huecos en los O superficiales. Esto es un punto importante a tener en cuenta a analizar en el cálculo ya que tendrá un importante efecto en la interacción con la NCG.

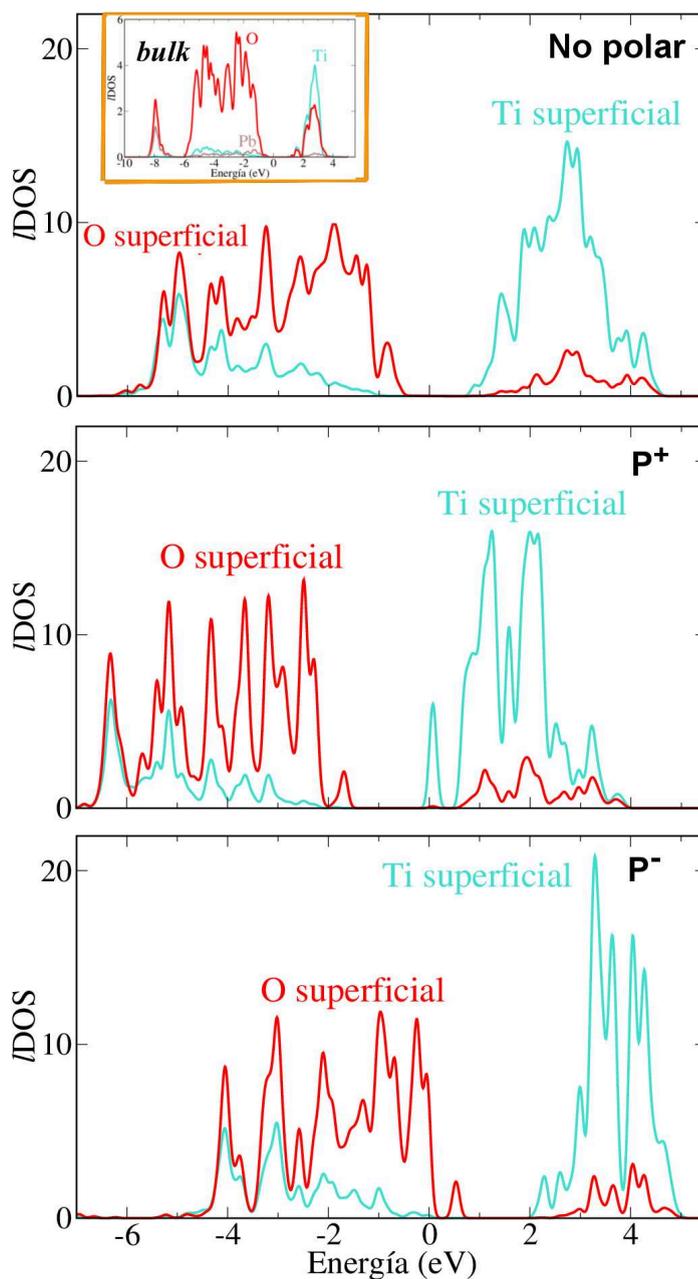


FIGURA C.7: Cálculo de densidad de estado local para los átomos de Ti y O proyectados para la capa superficial TiO_2 en el PTO no polar, P^+ y P^- . En el caso no polar se presenta internamente la densidad de estados local parcial en el caso de *bulk*.

Bibliografía

- [1] K. Garrity, A. Kakekhani, A. Kolpak y S. Ismail-Beigi. *Phys. Rev. B* **88**, 045401 (2013).
- [2] J. He, G.B. Stephenson y S.M. Nakhmanson. *J. Appl. Phys.* **112**, 054112 (2012).
- [3] N.C. Bristowe, P. Ghosez, P.B. Littlewood y E. Artacho. *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 143201 (2014).
- [4] C. Lichtensteiger, P. Zubko, M. Stengel, P. Aguado-Puente, J. M. Triscone, Ph. Ghosez y J. Junquera. *Ferroelectricity in ultrathin film capacitor*. G. Pacchioni y S. Valeri (Ed) *Oxide ultrathin films: science and technology*. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, United Kingdom (2011).
- [5] Pablo Aguado-Puente y Javier Junquera. *Phys. Rev. B* **85**, 184105 (2012).
- [6] R.E. Cohen. *Nature* **358**, 136 (1992).
- [7] S. Piskunov, E. Heifets, R. Eglitis y G. Borstel. *Comput. Mater. Sci.* **29**, 165 (2004).
- [8] S. Piskunov, E. A. Kotomin, E. Heifets, J. Maier, R.I. Eglitis y G. Borstel. *Surf. Sci.* **575**, 75 (2005).