

---

# Excitaciones topológicas en nanopartículas ferroeléctricas

---

Tesis presentada por  
**Franco Nicolas Di Rino**  
para optar al grado de Doctor en Física

*Directores:*  
Dr. Marcelo Sepiarsky  
Dr. Igor Luk'yanchuk



Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura  
Instituto de Física Rosario  
Universidad Nacional de Rosario  
Université de Picardie Jules Verne  
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée

**Rosario - Santa Fe - Argentina**  
MMXXIV



*A mi familia...*



## AGRADECIMIENTOS

Siempre es oportuno aclarar que el camino hasta este presente, y como efecto, esta tesis no es más que una colección de enseñanzas e influencias a lo largo de mi vida. Todas, desde la más pequeña a la más grande, me trajeron y acompañaron en este camino. Por lo tanto, este trabajo le corresponde también a cada una de esas personas que han compartido conmigo amor y conocimiento, tanto como a mí.

El motivo más grande de la realización de este trabajo es mi familia que siempre apoyó y alimentó mis intereses. Mis abuelos, Jorge, Miguelina, Teresa y “Duvico”, con su amor puro e incondicional y mis padres, Norma y Guillermo, con el agregado de la constante compañía, apoyo y estímulo en todas las actividades que me gustaron practicar en mi vida. Soy un afortunado de haber crecido junto a ellos y de poder desenvolverme y trabajar en lo que me apasiona. Gracias también a mi hermana Clara y a mi tía Teresa por estar siempre presentes.

Otro de los factores más importantes es la posibilidad de poder aprender y desarrollarme en la Universidad Pública Nacional gratuita no-arancelada laica argentina. El agradecimiento es a todas las personas involucradas en la lucha por este derecho que nos permite a todas las personas de acceder a la educación sin formas de exclusión o desigualdad. Al Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la financiación durante este trabajo y alentar, desde el Estado, a la formación científica de las personas.

Quiero agradecer y expresar mi admiración a mis directores Marcelo Sepliarsky e Igor Luk'yanchuk por darme el espacio y la oportunidad de trabajar junto a ellos. Por su enseñanza, acompañamiento y confianza durante estos años. Por darme la oportunidad de viajar, aprender y disfrutar de nuevas experiencias a la par de la ciencia. También a Marcelo Stachiotti por sus consejos y colaboración constante. Además, a todas las personas con las cuales trabajo de forma colaborativa.

Gracias al Instituto de Física de Rosario (IFIR) y a todas las personas que lo conforman por hacer que nuestro lugar de trabajo sea distendido y divertido. Por ayudarme no solo en mi formación académica sino también personal. A mis amigos y colegas del doctorado por su ayuda, paciencia en muchas ocasiones y compañerismo. Un agradecimiento especial a mis camaradas de la 226: A Mónica Graf, Rodrigo Menchón y Federico Torresi. Por su paciencia extra, por la diversión y alegría en la oficina, y por las partidas grupales de Ingame y triviador. Al “flaco” Claudio Gazza por su compañía, charlas y contribuir a

perder más rápidamente en los juegos.

A Nathalie y Olga, por hacer que mis estadias en Francia sean más amenas. Por su ayuda, calidez y buena onda.

Finalmente, quiero agradecer a toda persona que, sea por amor, deber o curiosidad esté leyendo esta tesis y pueda ver detrás del trabajo también un poco de mí.

## RESUMEN

Los materiales ferroeléctricos a escala nanométrica despiertan un gran interés tanto en el ámbito científico como en el industrial debido a sus propiedades singulares, derivadas de su capacidad para cambiar su polarización espontánea. Estas propiedades, combinadas con sus características dieléctricas, ferroelásticas y piezoeléctricas distintivas, abren la puerta a una amplia variedad de nuevas funcionalidades y aplicaciones tecnológicas.

Recientes investigaciones en sistemas ferroeléctricos nanométricos muestran la presencia de novedosas excitaciones topológicas que contradicen la idea de que el campo de polarización uniforme es el estado de mínima energía. Estos resultados han generado nuevos interrogantes sobre la naturaleza de dichas estructuras y su potencial utilidad en aplicaciones prácticas, las cuales podrían materializarse mediante la manipulación de diferentes estados topológicos.

Comprender el comportamiento intrínseco de estos materiales es crucial para el desarrollo de tecnologías más eficientes. El tamaño y la dimensionalidad, por ejemplo, juegan un papel crítico en la determinación de las características ferroeléctricas de un material nanométrico ya que influyen en la forma en que los dipolos se alinean en los cristales ferroeléctricos. Sin embargo, no es trivial distinguir los verdaderos efectos de tamaño de otros factores que también pueden alterar su comportamiento debido a que existen otras causas que pueden afectar las propiedades de los sistemas nanoestructurados.

El objetivo de esta tesis es contribuir al conocimiento de las estructuras polares emergentes en nanoestructuras ferroeléctricas y piezoeléctricas y a los mecanismos involucrados en la estabilización de las diferentes excitaciones topológicas. Empleando nanopartículas de titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ ) como sistema prototipo, se estudiaron efectos superficiales, de forma y de tamaño finito sobre su comportamiento. Durante el desarrollo de la tesis se realizaron principalmente simulaciones numéricas mediante el método de dinámica molecular con un modelo atomístico de capas. Además, los cálculos a nivel atómico se combinaron con cálculos analíticos y simulaciones “phase field”. La sinergia de combinar tres enfoques diferentes permitió aprovechar las fortalezas de cada una de las descripciones para obtener una descripción multiescala del problema, logrando resultados novedosos y con un alto grado de confiabilidad.

El trabajo de tesis se divide en siete capítulos organizados de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 se introduce el concepto de ferroelectricidad, y se pone en contexto el actual trabajo a través de un resumen histórico de las investigaciones en estos materiales

tanto en volumen como en bajas dimensiones.

En el Capítulo 2 se desarrollan brevemente las modelizaciones mayormente utilizadas en el estudio teórico de compuestos ferroeléctricos.

En el Capítulo 3 se desarrolla el método de dinámica molecular empleado para la realización de las simulaciones atomísticas de esta tesis.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos de investigar la topología del campo de polarización en nanopartículas aisladas de  $\text{PbTiO}_3$  con formas cilíndricas, esféricas y elipsoidales a través de simulaciones con un modelo atomístico. Se muestra la rica variedad de configuraciones topológicas encontradas y se describe, para cada geometría, la serie de transformaciones que sufre el campo de polarización con la variación de la relación de aspecto. Los resultados permiten concluir que la estabilización de los estados depende fuertemente de la relación de aspecto y no de la geometría de las partículas. Además, se lograron definir valores locales de energía, volumen y tensión que brindaron importante información sobre el comportamiento de los nanodiscos con igual diámetro que altura.

En el Capítulo 5 se presentan los resultados del estudio de nanocables unidimensionales de  $\text{PbTiO}_3$  bajo deformación. El trabajo, que se realizó combinando simulaciones de “phase field” empleando el funcional Ginzburg-Landau-Devonshire y simulaciones atomísticas mediante un modelo de capas, permitió obtener un diagrama de fases deformación-temperatura que reveló nuevas fases relacionadas con los efectos de depolarización considerados: la fase de vórtice, que tiene la polarización perpendicular al eje del alambre, y la fase quiral de hélice, que media entre la fase de vórtice y la fase uniforme  $c$ , paralela al eje del cable, previamente conocida.

En el Capítulo 6 se presentan los resultados del estudio del impacto de la tensión superficial sobre las propiedades de los materiales ferroeléctricos nanométricos. A partir de simulaciones con un modelo atomístico se logró estimar los coeficientes de tensión superficial para el dieléctrico  $\text{BaZrO}_3$  y el ferroeléctrico  $\text{PbTiO}_3$ , los cuales son requeridos para el análisis de los efectos de la tensión superficial sobre las propiedades de las nanopartículas. Luego, a través de la combinación de cálculos analíticos, simulaciones de “phase field” empleando el funcional GLD y simulaciones atomísticas, se consiguió mostrar la aparición de estados topológicos de polarización producidos por este efecto en nanobarras ferroeléctricas unidimensionales y, a partir de aquí, construir un diagrama de fase de radio-temperatura correspondiente para el  $\text{PbTiO}_3$ .

En el Capítulo 7 se presentan las conclusiones y perspectivas de este trabajo.

Se espera que esta tesis contribuya a un mejor entendimiento de los mecanismos que gobiernan el comportamiento de los materiales ferroeléctricos a nanoescala, abriendo nuevas oportunidades para el desarrollo de tecnologías innovadoras en áreas como la electrónica, la sensorica y la actuación.

## Índice general

<b>1.. Ferroelectricidad</b> . . . . .	13
1.1. Materiales Ferroeléctricos . . . . .	14
1.2. Antecedentes históricos . . . . .	16
1.3. Descripción microscópica de las transiciones de fase ferroeléctricas . . . . .	18
1.3.1. Mecanismo displasivo . . . . .	19
1.3.2. Mecanismo orden-desorden . . . . .	20
1.4. Perovskitas ferroeléctricas . . . . .	21
1.5. $\text{PbTiO}_3$ . . . . .	22
1.6. Ferroelectricidad en bajas dimensiones . . . . .	23
<b>2.. Métodos</b> . . . . .	26
2.1. Introducción . . . . .	27
2.2. Primeros principios. Teoría del funcional densidad . . . . .	27
2.3. Modelos a nivel atómico . . . . .	29
2.3.1. Hamiltoniano efectivo . . . . .	29
2.3.2. Modelo de capas . . . . .	31
2.4. Modelo fenomenológico de Guinzburg-Landau-Devonshire . . . . .	34
<b>3.. Dinámica Molecular</b> . . . . .	36
3.1. Introducción . . . . .	37
3.2. Método de dinámica Molecular . . . . .	37
3.2.1. Ecuaciones de movimiento . . . . .	38
3.2.2. Condiciones Periódicas de contorno . . . . .	40
3.2.3. Convención de imagen mínima . . . . .	41
3.3. Potenciales de interacción . . . . .	43
3.3.1. Potenciales de corto rango . . . . .	43
3.3.2. Potenciales de largo alcance . . . . .	45

---

3.4.	Integradores temporales . . . . .	47
3.5.	Sistemas no aislados . . . . .	49
3.5.1.	Termostatos . . . . .	50
3.5.2.	Barostatos . . . . .	51
4.	<b>Topología del campo de polarización en nanopartículas de <math>\text{PbTiO}_3</math> de diferentes formas a través de simulaciones a nivel atómico . . . . .</b>	<b>53</b>
4.1.	Introducción . . . . .	54
4.2.	Modelo de capas y detalles computacionales . . . . .	56
4.3.	Nanopartículas cilíndricas con diámetro igual a la altura . . . . .	60
4.4.	Nanopartículas cilíndricas con diámetro diferente a su altura . . . . .	67
4.5.	Nanopartículas esféricas y elipsoidales . . . . .	68
4.6.	Conclusiones . . . . .	71
5.	<b>Diagrama de fase de un nanocable bajo tensión . . . . .</b>	<b>72</b>
5.1.	Introducción . . . . .	73
5.2.	Métodos y detalles computacionales . . . . .	74
5.2.1.	Modelo atomístico . . . . .	74
5.2.2.	Funcional GLD . . . . .	75
5.2.3.	Simulaciones de elemento finito . . . . .	77
5.3.	Resultados . . . . .	78
5.4.	Discusión . . . . .	82
5.5.	Conclusiones . . . . .	87
6.	<b>Estados topológicos en nanocables ferroeléctricos ajustables a través de tensión superficial . . . . .</b>	<b>89</b>
6.1.	Introducción . . . . .	90
6.2.	Tensión superficial en las nanobarras. . . . .	91
6.3.	Métodos y detalles computacionales . . . . .	93
6.3.1.	Descripción a nivel atómico. . . . .	93
6.3.2.	Funcional de energía libre de un sistema ferroeléctrico acoplado por deformación. Cálculos analíticos. . . . .	94
6.3.3.	Simulaciones “phase field”. . . . .	95
6.4.	Resultados . . . . .	96

---

6.4.1. Estados de polarización inducidos por anisotropía en nanobarras ferroeléctricas. . . . .	96
6.4.2. Cálculo de coeficientes de tensión superficial. . . . .	97
6.4.3. Ajuste de los estados polares topológicos en nanocilindros ferroeléctricos mediante la tensión superficial. . . . .	100
<b>7.. Perspectivas y conclusiones . . . . .</b>	<b>103</b>
<i>Bibliografía . . . . .</i>	<i>105</i>

# 1. FERROELECTRICIDAD

## Índice

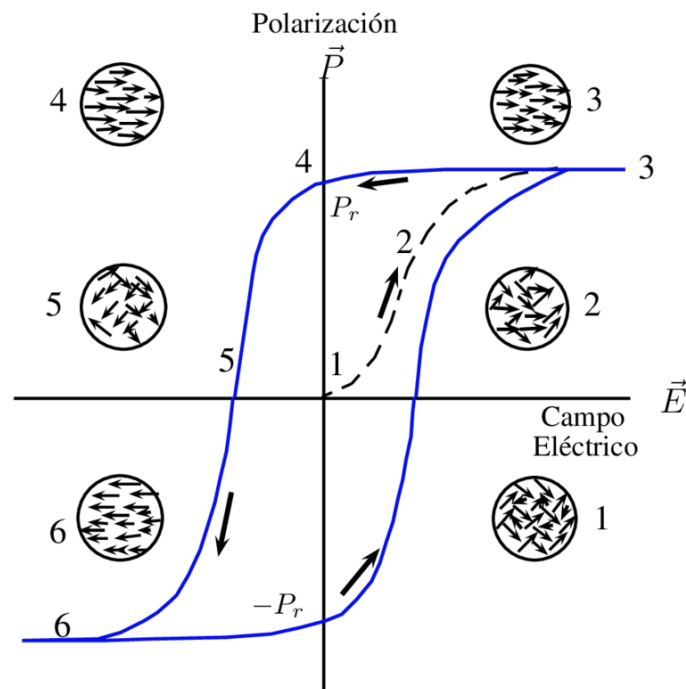
---

1.1. Materiales Ferroeléctricos . . . . .	14
1.2. Antecedentes históricos . . . . .	16
1.3. Descripción microscópica de las transiciones de fase ferro- eléctricas . . . . .	18
1.3.1. Mecanismo displasivo . . . . .	19
1.3.2. Mecanismo orden-desorden . . . . .	20
1.4. Perovskitas ferroeléctricas . . . . .	21
1.5. $\text{PbTiO}_3$ . . . . .	22
1.6. Ferroelectricidad en bajas dimensiones . . . . .	23

---

### 1.1. Materiales Ferroeléctricos

Un ferroeléctrico es un material aislante que posee dos o más estados discretos estables o metaestables de polarización eléctrica no nula en ausencia de campo eléctrico externo. Esta polarización “espontánea” se debe a la presencia de dipolos eléctricos permanentes en la estructura atómica o molecular del material. Para que un sistema sea considerado ferroeléctrico debe ser posible, además, conmutar la polarización entre estos estados mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. En consecuencia, un ferroeléctrico sometido a un campo eléctrico suficientemente intenso muestra un ciclo de histéresis similar al observado en los materiales ferromagnéticos bajo la acción de campos magnéticos. Por esta razón, los ferroeléctricos llevan el prefijo “ferro” aunque la mayoría de los compuestos carecen de hierro (Fe) en su composición química y que los mecanismos que dan lugar a ambas propiedades sean completamente diferentes.



**Figura 1.1:** Representación esquemática de un ciclo de histéresis en un material ferroeléctrico y de la orientación de los dominios que lo componen.

Microscópicamente, la presencia local de un dipolo en los ferroeléctricos condiciona el sentido de los dipolos adyacentes, dando lugar a regiones en que los mismos se encuentran alineados en el mismo sentido. Las regiones, denominadas dominios ferroeléctricos, pueden variar su extensión a través de la aplicación de un campo eléctrico. La Figura 1.1 describe el comportamiento general de la polarización  $P$  en función del campo eléctrico aplicado

---

$E$  en un material ferroeléctrico. Si inicialmente partimos desde el punto 1, en ausencia de campo, los dominios se encuentran azarosamente distribuidos de manera tal que sus polarizaciones se compensan entre sí dando un valor macroscópico nulo. Al aumentar el campo  $E$  en cierta dirección, algunos de los dominios comienzan a alinearse con él, como en el punto 2, y la polarización total crece gradualmente. Este efecto se acentúa con el incremento del campo hasta que  $E$  es lo suficientemente grande como para que la totalidad de dominios apunten en la misma dirección (punto 3). Esto da lugar a que el sistema alcance la denominada polarización de saturación  $P_s$ . Si a partir de este punto reducimos el valor del campo hasta eliminarlo completamente, la polarización tendrá un valor no nulo llamado polarización remanente  $P_r$ , como en el punto 4. Éste será menor al de saturación debido a que algunos de los dominios se desalinean. Al aumentar el campo en dirección opuesta a la de los dominios produce la disminución de la  $P$  total y un cambio abrupto del estado polar. Al campo para el cual  $P$  total se anula completamente, como en el punto 5, se lo denomina campo coercitivo  $E_c$ . Aquí los dominios se orientan nuevamente de manera que la contribución individual cancela el momento total. Si seguimos aumentando el campo (punto 6), alcanzaremos una situación análoga a la del punto 3. La dirección del vector de polarización de saturación será el opuesto al del caso anterior,  $-P_s$ . Si nuevamente volvemos creciente el campo en dirección inicial concluiríamos el ciclo de histéresis pasando por los puntos  $-P_r$  y  $E_c$ .

Los materiales ferroeléctricos poseen propiedades que son ampliamente aprovechadas en un gran número de aplicaciones tecnológicas. Una de sus aplicaciones más destacables proviene de la propiedad de conmutar la polarización ya que puede aplicarse para almacenar información. Dicha característica se emplea para la fabricación de memorias ferroeléctricas no volátiles de acceso aleatorio (NFRAM por sus siglas en inglés) utilizadas en computadoras y tarjetas inteligentes [1, 2]. La característica de no volátil refiere a que dichos dispositivos logran almacenar información incluso cuando es removida su fuente de alimentación y el de acceso aleatorio que pueden ser leídos y cargados sin importar en el orden en que se realiza. Su alta constante dieléctrica los convierte también en materiales atractivos para la fabricación de ultracapacitores y sistemas de almacenamiento de energía [3].

Los ferroeléctricos son intrínsecamente piroeléctricos y piezoeléctricos (aunque no todos los piezoeléctricos y piroeléctricos son ferroeléctricos). En los piroeléctricos la polarización varía fuertemente con la temperatura, propiedad que resulta de gran utilidad en aplicaciones de generación y detección de imágenes o detectores infrarrojos de

---

alta sensibilidad a temperatura ambiente. Los piezoeléctricos, por otro lado, permiten convertir información mecánica en eléctrica y viceversa debido al acoplamiento entre la polarización y la deformación. Tal propiedad se utiliza ampliamente en dispositivos electromecánicos como actuadores y sensores. Debido a la actividad electro-óptica que poseen los ferroeléctricos (dependencia del índice de refracción con la aplicación de un potencial eléctrico) son utilizados en aparatos como filtros de color, displays de computadoras, sistemas de almacenamiento de imágenes, llaves ópticas [1] y láseres [4].

En los últimos años, el descubrimiento de estructuras polares de dominio topológico en ferroeléctricos ha generado un fuerte interés debido a su potencial para el desarrollo de una nueva generación de aplicaciones, tal como el uso en dispositivos de memoria no volátiles de alta densidad. Las estructuras se han observado en películas delgadas, superredes y nanoestructuras. Son de carácter nanométrico y muy estables ante pequeños estímulos externos debido a protección topológica que poseen. Además de dicho potencial tecnológico, ellas también poseen otras propiedades físicas valiosas para su aprovechamiento, como las vinculadas a la capacitancia negativa o al efecto electrocalórico entre otras. Todos estos motivos han dado lugar a intensas investigaciones sobre dichas estructuras topológicas [5].

## 1.2. *Antecedentes históricos*

El descubrimiento de la ferroelectricidad se dió a partir del estudio de otros fenómenos estrechamente vinculados como las propiedades dieléctricas, piroeléctricas, piezoeléctricas o electroópticas. La sal de Rochell fue el primer compuesto reportado como ferroeléctrico en año 1921.

La sal de Rochelle o tartrato mixto de potasio y sodio se usó durante más de 200 años por sus propiedades medicinales [6]. A fines del siglo XIX, sus propiedades físicas comenzaron a suscitar interés. En 1824 Brewster [7] descubrió comportamiento piroeléctrico en varios cristales, entre los que se encontraba la sal de Rochelle, aunque tal vez los primeros estudios sistemáticos fueran los de los hermanos Pierre y Paul Jacques Curie [8] en 1880. Este trabajo clásico estableció inequívocamente la existencia del efecto piezoeléctrico e identificó correctamente a la sal de Rochelle y a otra serie de otros cristales como piezoeléctricos. Uno de los primeros estudios para identificar la respuesta dieléctrica anómala de la sal de Rochelle fue realizado por Pockels [9]. Tales estudios se convertirían más tarde en una de las principales técnicas de diagnóstico para encontrar

nuevos ferroeléctricos.

A fines de la primera guerra mundial Joseph Valasek comenzó un estudio sistemático de la analogía entre las propiedades magnéticas de los materiales ferromagnéticos y las propiedades dieléctricas de la Sal de Rochelle [10, 11, 12, 13]. Estos estudios llevaron más tarde al establecimiento del término ferroelectricidad para describir este conjunto de fenómenos. Sus estudios con un galvanómetro balístico sobre la carga y descarga de cristales de Sal de Rochelle cortados en forma de X, demostraron por primera vez la naturaleza de la histéresis de la polarización y su marcada dependencia con la temperatura. Las mediciones de la constante dieléctrica para campos a lo largo del eje X establecieron la forma de Curie-Weiss para la permitividad y la presencia de dos temperaturas de Curie.

El universo de los ferroeléctricos experimentó un importante avance en los años 1935 y 1938 con los informes de Busch y Scherer [14, 15], quienes descubrieron la presencia de ferroelectricidad en arseniatos y fosfatos como el dihidrógeno fosfato de potasio (KDP) y el dihidrógeno arseniato isoestructural (ADP). Este descubrimiento fue significativo ya que demostró la existencia de la ferroelectricidad en una serie de cristales y no solo en un ejemplo aislado. Todos los cristales isomorfos al KDP exhibían un comportamiento ferroeléctrico o algo relacionado con él, como por ejemplo, la divergencia en la respuesta dieléctrica frente a campos eléctricos estáticos uniformes. Además, se observó un cambio en su temperatura crítica cuando eran deuterados, lo que llevó a asociar durante mucho tiempo la inestabilidad polar con las ligaduras de hidrógeno. Al igual que la sal de Rochelle, tanto el KDP como el ADP presentan propiedades piezoeléctricas. Particularmente, el ADP, exhibe una eficiencia del 30 % en el coeficiente de acoplamiento electromecánico a temperatura ambiente, lo que lo convirtió en el principal transductor utilizado en ese período. Además de su importancia técnica, la estructura cristalina más simple de estos materiales en comparación con la sal de Rochelle facilitó su entendimiento teórico.

Tras el descubrimiento del KDP, transcurrió aproximadamente una década sin grandes progresos en el campo de los ferroeléctricos. Sin embargo, nuevos compuestos aparecieron a principios de la década de 1940 a partir de la búsqueda de materiales con altas permitividades dieléctricas para reemplazar a la mica. El avance se basó en el estudio de las modificaciones de la titanía, un cerámico ya conocido por su alta permitividad. En 1945, se encontró que el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) poseía una constante dieléctrica relativa de 1000 a 3000 y que además se incrementaba con la temperatura. Su ferroelectricidad fue también reportada poco tiempo después [16, 17]. Como consecuencia, se abandonó la hipótesis del hidrógeno como causante de la ferroelectricidad. Su estructura cristalina

tipo perovskita, con alta simetría y solo 5 átomos por celda unidad (ver sección 1.4) lo convirtió rápidamente en uno de los materiales ferroeléctricos más estudiado desde entonces. No mucho tiempo después también se reportó actividad ferroeléctrica en diferentes compuestos de perovskita como  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  [18],  $\text{LiNbBO}_3$ ,  $\text{LiTaBO}_3$  [19] y el  $\text{PbTiO}_3$  [20].

En años posteriores, se efectuaron numerosas investigaciones en búsqueda de mejorar las propiedades de los materiales de perovskita. La adición de nuevos cationes a la composición permitió el descubrimiento de la familia del *PZT* ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) [21], del *PMN* ( $\text{PbMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) [22] y otros compuestos de la forma  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$  y luego del tipo,  $(\text{A}_{1-x-y}\text{A}'_x\text{A}''_y)(\text{B}_{1-x}\text{B}'_x)\text{O}_3$ , que da lugar a la mezcla de casi cualquier ion en los sitios A y B. [23, 24].

Tiempo después y gracias al hecho de considerar que las perovskitas podían ser descritas no solo por compartir una red de octaedros del tipo  $\text{BO}_6$  sino mediante capas  $\text{AO}_3$  que dan lugar a estructuras cerradas [25], se logró extender más aún a ésta familia. Dentro de las estructuras más destacables de este tipo se encuentra la descubierta por Bengt Aurivilius. [26].

A partir de su descubrimiento en los años '90, los compuestos denominados multiferroicos [27, 28] son intensamente estudiados. Estos se caracterizan por poseer fases donde coexisten de forma simultánea dos o más ordenes ferroicos como ferroeléctrico, ferromagnético y ferroelástico entre otros, aunque el generalmente se denominan como multiferroicos a los compuestos donde coexisten propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas. En estos compuestos los órdenes están acoplados y es posible modular la propiedades eléctricas por aplicación de campos magnéticos y viceversa (efecto magnetoeléctrico). Finalmente los materiales ferroeléctricos orgánicos y compuestos metalo-orgánicos representan otra familia de compuestos de interés en la actualidad. La familia está constituida por polímeros y sólidos formados a partir de moléculas no covalentes de dos o más componentes. En este caso, la ferroelectricidad surge ya sea por desplazamientos moleculares o por la transferencia colectiva de electrones o protones [29].

### 1.3. Descripción microscópica de las transiciones de fase ferroeléctricas

La polarización espontánea en los cristales ferroeléctricos se produce por la disposición espacial de los iones en la estructura cristalina. Una polarización espontánea distinta de cero, entonces, sólo puede estar presente en un cristal con un grupo espacial polar. Sin

embargo, para que un compuesto sea ferroeléctrico también debe ser posible cambiar entre las diferentes variantes mediante un campo eléctrico aplicado, lo que implica que muchos cristales polares no son ferroeléctricos. Una condición que asegura la presencia de estados discretos de diferente polarización y mejora la posibilidad de cambiar entre ellos es que la estructura cristalina se puede obtener a partir de “pequeñas” distorsiones respecto a un estado de referencia de mayor simetría. Esto implica la descripción de fase ferroeléctrica a partir del desplazamientos polares de los átomos en la celda unitaria. De hecho, la mayoría de los ferroeléctricos experimenta una transición con el aumento de la temperatura a una fase paraleléctrica que coincide con la estructura de referencia de alta simetría.

Las transiciones ferroeléctricas pueden clasificarse a través de dos mecanismos básicos bien diferenciados que surgieron históricamente: el *displasivo* y el *orden-desorden*. En el primero, las interacciones de largo rango dan lugar a que sólo distorsiones de largo alcance (estrictamente infinito) sean inestables mientras que en el caso orden-desorden las distorsiones relativamente locales son las que provocan la inestabilidad. En la práctica, ambos mecanismos están siempre involucrados aunque generalmente se puede decir que uno de los dos es el que predomina de acuerdo al caso.

### 1.3.1. Mecanismo displasivo

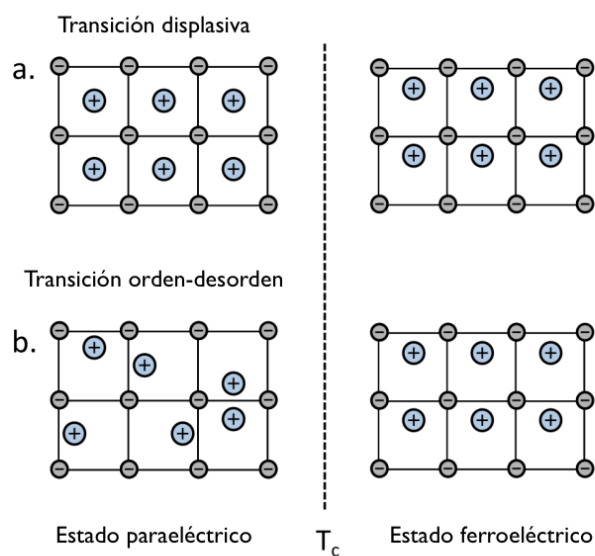
La simplicidad estructural de los compuestos de perovskita permitió un gran progreso teórico a nivel microscópico. En la década del '50 Slater [30] postuló la base de uno de los mecanismos de transición de fase que dan a origen a la ferroelectricidad, el *displasivo*. Él asumió que el comportamiento ferroeléctrico del  $\text{BaTiO}_3$  estaba dado por las fuerzas dipolares de largo alcance las cuales, mediante el campo efectivo local de Lorentz, tendían a desestabilizar las configuraciones de alta simetría favorecidas por las fuerzas locales. Más tarde, en 1960, Anderson [31] y Cochran [32] refinaron la teoría vinculando la dinámica de la red con la ferroelectricidad. Según el modelo, la transición se describe mediante el comportamiento de un modo de vibración transversal óptico cuya frecuencia disminuye a medida que la temperatura decrece (*modo blando*) y se vuelve inestable en la transición. A esta temperatura, los átomos se desplazan a sus nuevas posiciones de equilibrio según el patrón de autodesplazamientos del modo (Figura 1.2 (a)). EL comportamiento de dicho modo fue observado experimentalmente por primera vez en  $\text{SrTiO}_3$  por Cowley [33] siguiendo el comportamiento del modo con la temperatura por medio de dispersión inelástica de neutrones.

### 1.3.2. Mecanismo orden-desorden

El mecanismo *orden-desorden* en los materiales ferroeléctricos se basa en la suposición de que las partículas que componen el material están sometidas a un potencial doble o multipozo que interactúan induciendo un comportamiento colectivo. En la fase de alta simetría, todas las posiciones tienen igual probabilidad de ocupación, mientras que por debajo de una temperatura crítica ( $T_c$ ), una de estas posiciones adquiere una mayor probabilidad de ocupación que las demás (Figura 1.2 (b)). La ocupación relativa de las posiciones determina la fase del cristal y las propiedades asociadas, como el movimiento inter e intrasitio y la respuesta espectral. El movimiento está influenciado por la altura de las barreras de potencial que separan las diferentes posiciones o pozos.

Uno de los modelos ampliamente utilizados para describir la transición de fase en los materiales ferroeléctricos es el modelo de Ising. En este modelo simplificado pero útil, se considera que los dipolos eléctricos se comportan como espines con dos posibles estados, representados como “arriba” y “abajo”, correspondiendo a las dos posibles orientaciones de los dipolos. Se asume que los dipolos interactúan entre sí a través de interacciones con sus vecinos más cercanos.

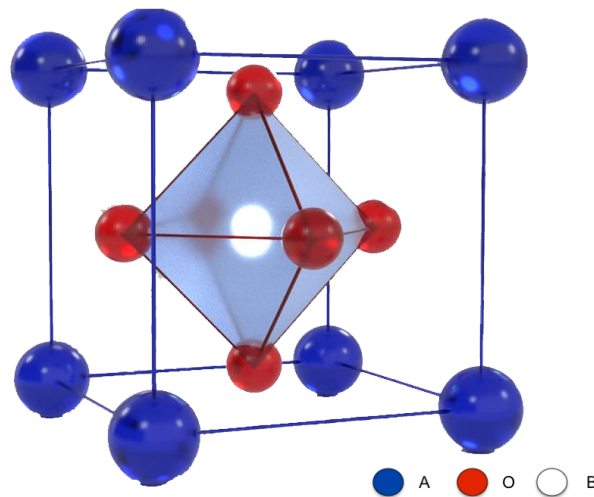
Es importante mencionar que existen otros modelos más complejos, como el modelo de Potts o el modelo de Heisenberg, que tienen en cuenta interacciones más allá de primeros vecinos y consideran un número mayor de orientaciones posibles de los dipolos.



**Figura 1.2:** Ordenamiento de la polarización local en los mecanismos displasivos y orden desorden para temperaturas menores y mayores a  $T_c$

### 1.4. Perovskitas ferroeléctricas

El comportamiento ferroeléctrico se manifiesta en una amplia variedad de materiales. Entre todos estos, las perovskitas oxídicas forman la clase más frecuente y ampliamente estudiada de materiales ferroeléctricos. Las perovskitas presentan una forma general  $ABO_3$  en donde A es un metal del grupo 1 o 2 y B un catión metálico del grupo 4 o 5. Su estructura prototipo ideal es cúbica (Figura 1.3) donde los átomos del tipo A se sitúan en los vértices del cubo mientras que el átomo del tipo B se encuentra en el centro del mismo. Los oxígenos se ubican en los centros de cada cara, formando así un octaedro en cuyo centro yace el ion B.



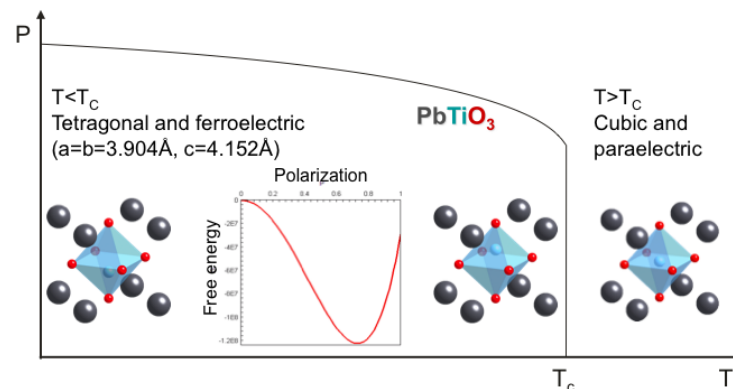
**Figura 1.3:** Estructura cristalina de la perovskita  $ABO_3$ , donde los iones A y B son los puntos azules y blancos respectivamente, y los oxígenos son los puntos rojos.

Debido a la gran simplicidad de su estructura y a la amplia variedad de transiciones de fase estructurales que presentan han atraído el interés de numerosas investigaciones. Su estructura ideal presenta una amplia gama de inestabilidades estructurales que involucran rotaciones y distorsiones de los octaedros de O así como también desplazamientos de los cationes de sus posiciones ideales. Algunas de estas inestabilidades llevan a un rico comportamiento ferroeléctrico y antiferroeléctrico, dependiendo dicho comportamiento de la naturaleza de sus iones A y B tanto en las muestras puras como en los compuestos mixtos. Entre las perovskitas se encuentran cristales ferroeléctricos tales como el  $BaTiO_3$  y el  $KNbO_3$ , que muestra tres transiciones de fase ferroeléctricas, y el  $PbTiO_3$  (con sólo una transición), antiferroeléctricos como el  $PbZrO_3$  y materiales tales como el  $SrTiO_3$  que presentan otras inestabilidades no polares. Otro ejemplo de la diversidad de inestabilidades

que pueden presentar las perovskitas es el  $\text{NaNbO}_3$  que exhibe distintas transiciones de fase, alguna ferroeléctricas, otras antiferroeléctricas y otras solo estructurales.

### 1.5. $\text{PbTiO}_3$

El estudio del titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ ) ha mantenido un interés constante desde su descubrimiento en 1951 por Shirane y Hoshino [20]. Este material, posee alta temperatura de Curie, un alto coeficiente piroeléctrico, baja constante dieléctrica y una polarización espontánea entre las más grandes en la familia de las perovskitas ferroeléctricas [34]. El  $\text{PbTiO}_3$  también forma parte de soluciones sólidas como  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) y  $\text{PbZr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PZN-PT), que tienen coeficientes piezoeléctricos un orden de magnitud mayor al de compuestos ferroeléctricos convencionales[35]. También es un miembro final del  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZT), el compuesto piezoeléctrico más empleado en la tecnología moderna.

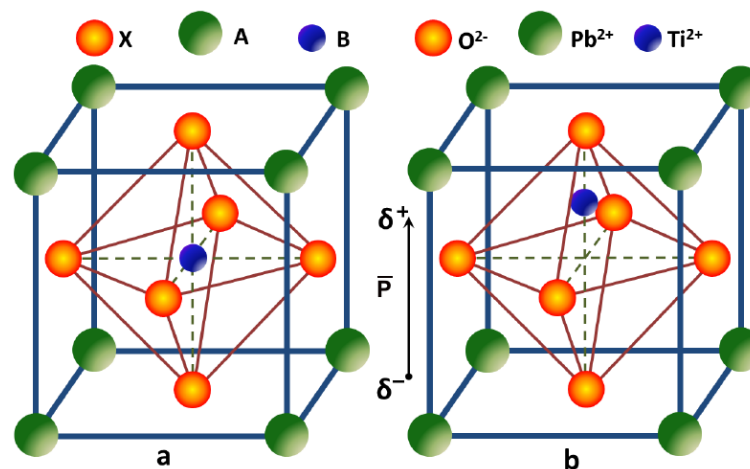


**Figura 1.4:** Diagrama de fase del  $\text{PbTiO}_3$ .

El compuesto presenta una única transición de fase a la temperatura de Curie  $T_C = 766\text{K}$ . Al disminuir la temperatura a través del punto de Curie, tiene lugar una transición de fase de segundo orden y de tipo displasiva desde la fase cúbica paraeléctrica de simetría  $Pm\bar{3}m$  a la fase tetragonal ferroeléctrica de simetría  $P4mm$  (Figura 1.5 (b)). Por debajo de  $T_C$  la distorsión tetragonal aumenta mientras disminuye la temperatura, tomando valores de  $c/a = 1.064$  a temperatura ambiente y  $c/a = 1.071$  cerca a los  $0\text{K}$  [36].

Al igual que en otras perovskitas, la ferroelectricidad en  $\text{PbTiO}_3$  está asociada con la condensación de un fonón del centro de la zona de Brillouin o punto  $\Gamma$ , caracterizado por el desplazamiento de los cationes respecto al octaedro de oxígenos, que se ablanda (disminuye la frecuencia) cuando la temperatura decrece y se hace cero cerca de  $T_C$ . Este

comportamiento se refleja en los cálculos de primeros principios a partir de la presencia de un modo polar de frecuencia imaginaria en la fase cúbica de referencia de alta simetría. Es decir, los cálculos muestran que la estructura cúbica es inestable frente a desplazamientos de los átomos según en patrón del modo. Más aún, la energía en función de la amplitud de distorsión presenta una estructura de doble pozo. Si bien los enlaces atómicos en los óxidos de perovskitas tienen un carácter iónico dominante, el origen de la ferroelectricidad está relacionado con efectos de covalencia. Cuando el Ti se desplaza con respecto al octaedro de oxígeno, sus orbitales  $3d$  vacíos se hibridan con los orbitales ocupados  $2p$  del O, disminuyendo la energía y redistribuyendo la densidad electrónica. Este mecanismo favorece el desplazamiento uniforme de los Ti a lo largo de una cadena Ti-O-Ti, tendiendo a favorecer un estado fundamental ferroeléctrico. El Pb, por su parte, también participa en la distorsión polar debido a que el “par solitario”  $6s$  del Pb se hibrida con los estados  $2p$  del oxígeno[37]. El par solitario del Pb también es un factor importante en la estabilidad del estado fundamental tetragonal en lugar de romboédrico como en el caso del  $\text{BaTiO}_3$ , dado que favorece acoplamiento entre la polarización y la deformación.



**Figura 1.5:** Transición de fase del  $\text{PbTiO}_3$ .

### 1.6. Ferroelectricidad en bajas dimensiones

En las últimas dos décadas, el campo de la ferroelectricidad en sistemas de bajas dimensiones ha experimentado una notable evolución. La actual relevancia del estudio de las nanoestructuras ferroeléctricas se debe a su amplio potencial de aplicaciones en microelectrónica

Inicialmente, se creía que la ferroelectricidad en óxidos de perovskita desaparecía

cuando el tamaño de las estructuras se reducía por debajo de un tamaño crítico de entre  $9.1 \text{ nm}$  y  $10.7 \text{ nm}$ . Esta suposición se basaba en diversos estudios experimentales en  $\text{PbTiO}_3$  que sugerían la existencia de dicho tamaño a partir de la tendencia del corrimiento de las líneas de fonones más baja de simetría  $E(T01)$  y del comportamiento del calor específico y tetragonalidad [38, 39, 40]. Sin embargo, posteriores investigaciones teóricas y experimentales generaron un nuevo punto de vista sobre éste efecto. Se propuso que la desaparición de la ferroelectricidad a esta escala era producto de efectos extrínsecos, como las condiciones mecánicas y eléctricas de contorno, y no por efectos intrínsecos ligados a la naturaleza de la inestabilidad ferroeléctrica [41]. La observación de la aparición de una estructura de dominios polares en láminas delgadas de PZT de varios  $\text{nm}$  de espesor [42] fue un resultado clave para la adopción de este nuevo paradigma y congruente con predicciones teóricas que predecían que el  $\text{PbTiO}_3$  podía mantener una polarización espontánea normal a la superficie en un espesor por debajo de las tres celdas unidad, hasta que el campo de depolarización fuera completamente compensado [43].

Para comprender mejor el comportamiento de la ferroelectricidad en nanosistemas, el rol que tiene el campo de depolarización en ellos y responder si dichas nanoestructuras son buenas candidatas para la creación de nuevas aplicaciones tecnológicas se utilizaron, a lo largo del tiempo, diferentes enfoques teóricos como el Hamiltoniano efectivo, el modelo de capas, modelos del continuo basados el funcional de Ginzburg-Landau-Devonshire (GLD), etc. (ver sección 2)

La existencia de vórtices de polarización en cuboides ferroeléctricos fue revelada primeramente para  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  (PZT 50/50) por Fu et al [44] que utilizando un Hamiltoniano efectivo basado en cálculos de primeros principios mostraron que a bajas temperaturas existe un patrón de polarización dieléctrica con estructura de vórtice en partículas de un tamaño aproximado de  $5 \text{ nm}$ . A medida que el tamaño del cubo aumenta, los dominios ferroeléctricos comienzan a nuclearse imitando dominios de  $90^\circ$ . Esto fue el inicio una extensa exploración de las estructuras polares de dominios topológicas no triviales en los ferroléctricos en donde flujos cerrados [45], burbujas [46], hopfions [47], merones [48], torones [49] y ondas de polarización [50], entre otras, fueron predichas con diversos métodos teóricos. A lo largo del tiempo se estudiaron un amplio abánico de nanoestructuras como nanopuntos, nanocables, tubos, anillos, esferas, nanofilms, etc, bajo diferentes condiciones de contorno mecánicas y eléctricas para lograr tener un mejor entendimiento de la topología de la polarización.

El  $\text{PbTiO}_3$  es uno de los compuestos más intensamente investigados en torno a

sistemas de bajas dimensiones, con amplios estudios realizados en sistemas 2D (láminas delgadas, superredes, etc)[51]. El  $\text{PbTiO}_3$  también es un sistema modelo para comprender el comportamiento en dimensiones menores y son numerosos los estudios que se realizan sobre él. El modelo de capas, por ejemplo, ha contribuido significativamente a una mejor comprensión del comportamiento de la polarización en sus nanopartículas. Se ha demostrado que la ferroelectricidad puede mantenerse en partículas con tamaños de red considerablemente reducidos, gracias a un patrón de ordenamiento toroidal. Este patrón implica la alineación de vórtices de polarización para formar una estructura similar a una rosquilla, que concentra la región ferroeléctrica (burbuja) en su centro. Además, se han identificado diversas configuraciones polares influenciadas por la relación de aspecto espesor/ancho de la nanoestructura. En nanoestructuras lo suficientemente planas, un estado de múltiples burbujas actúa como un puente entre los puntos nanoestructurales y las configuraciones de dominio previamente observadas en películas ultrafinas [46] .

## 2. MÉTODOS

### Índice

---

2.1. Introducción . . . . .	27
2.2. Primeros principios. Teoría del funcional densidad . . . . .	27
2.3. Modelos a nivel atómico . . . . .	29
2.3.1. Hamiltoniano efectivo . . . . .	29
2.3.2. Modelo de capas . . . . .	31
2.4. Modelo fenomenológico de Guinzburg-Landau-Devonshire . .	34

---

## 2.1. Introducción

El estudio teórico de materiales ferroeléctricos requiere la utilización de diversas aproximaciones que conducen a distintos tipos de enfoques y métodos. La elección de la descripción empleada influye en la escala de tiempo y tamaño de los sistemas bajo estudio como así también en las limitaciones de los recursos disponibles para su realización. Dentro de los estudios computacionales, los cálculos de primeros principios son los que ofrecen mayor precisión debido a su enfoque mecánico-cuántico. Sin embargo, solo permiten la exploración de configuraciones que van desde unos pocos hasta cientos de átomos. En el caso que se requiera de sistemas de mayores dimensiones (hasta un millón de átomos), o analizar el comportamiento con la temperatura y/o tiempo, modelos clásicos a nivel atómico son utilizados. Para estudiar fenómenos a escalas aún mayores, se recurre a una modelización termodinámica del continuo, como la teoría fenomenológica de Landau-Ginzburg-Devonshire. En este capítulo se describen las características básicas de los métodos empleados para estudiar a los ferroeléctricos y que están relacionados con el desarrollo de la tesis.

## 2.2. Primeros principios. Teoría del funcional densidad

Los cálculos de primeros principios para la determinación de la estructura y propiedades de los materiales demostraron a lo largo del tiempo proporcionar información valiosa sobre el origen de su comportamiento a nivel atómico en una amplia variedad de sistemas. En la actualidad, es posible describir con gran precisión las propiedades de los materiales utilizando métodos basados directamente en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica y la electrostática. Aunque el estudio de sistemas complejos requiere algunas aproximaciones prácticas, estos métodos carecen de parámetros ajustables de manera empírica. Por esta razón, se les denomina técnicas “de primeros principios” o *ab initio*.

Desde 1990, los óxidos ferroeléctricos han sido objeto de un estudio intensivo mediante métodos de primeros principios, y se han logrado avances significativos en la comprensión microscópica de sus propiedades. El creciente poder computacional y el mayor control experimental en la síntesis y caracterización a escala atómica han llevado a una convergencia entre la teoría y la experimentación, abriendo un valioso diálogo que permite el análisis e interpretación de resultados experimentales y la predicción de nuevos

materiales.

La descripción de sólidos macroscópicos con este método se fundamenta en la determinación del estado fundamental asociado a sus electrones y núcleos constituyentes. Esto implica calcular la energía total mecánica-cuántico del sistema y posteriormente minimizar esa energía con respecto a las coordenadas electrónicas y nucleares (principio variacional). Esto define un complejo problema de muchos cuerpos de partículas interactuantes. En la práctica, resulta costoso y requiere ciertas aproximaciones. Una primera simplificación natural surge de la gran diferencia de masa entre electrones y núcleos, lo que permite tratar sus dinámicas por separado mediante la llamada aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación reduce el problema de muchos cuerpos al estudio de electrones interactuantes en una configuración congelada de los núcleos cuyas posiciones  $R_k$  se consideran como parámetros. A pesar de esta primera simplificación, el problema sigue siendo complejo debido a la interacción electrón-electrón. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), propuesta en la década de 1960 por Hohenberg y Kohn [52] y Kohn y Sham [53] proporcionaron un método sencillo para describir los efectos de las interacciones electrón-electrón. Hohenberg y Kohn [52] demostraron en primer lugar que la energía total de un gas de electrones es una función única de la densidad electrónica. Esto significa que, en lugar de buscar directamente la función de onda compleja de muchos cuerpos del sistema, se puede adoptar un punto de vista intrínsecamente diferente y considerar a la densidad electrónica  $n(r)$ , una simple función escalar de la posición, como la cantidad fundamental del problema. El valor mínimo de la densidad de energía total funcional es la energía del estado fundamental del sistema y la densidad que produce este valor mínimo es la densidad exacta del estado fundamental.

La energía como funcional de la densidad se define como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ei}[\rho] + E_{ii} + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

donde  $T_s[\rho]$  es la energía cinética de las partículas,  $E_{ei}[\rho]$  la energía asociada a la atracción coulombiana entre los electrones y el núcleo,  $E_{ii}$  es energía debida a la interacción entre núcleos,  $E_H[\rho]$  es la llamada componente de Hartree proveniente de la energía electrón-electrón y  $E_{XC}[\rho]$  es la denominada energía de intercambio y correlación que es un funcional desconocido que no puede ser resuelto analíticamente por ser un problema de muchos cuerpos. La aplicación de aproximaciones permite sortear este problema. La

aproximación del funcional densidad (LDA) es una de las más conocidas, y  $E_{XC}[\rho]$  resulta:

$$E_{XC}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.2)$$

donde  $\epsilon_{XC}(\rho)$  es una función local de la densidad por partícula análoga al que poseería un gas de electrones con una densidad uniforme en el espacio. El funcional LDA también es la base para la construcción de otros funcionales de intercambio y correlación más sofisticados como las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) o funcionales híbridos.

## 2.3. Modelos a nivel atómico

### 2.3.1. Hamiltoniano efectivo

Parte de la fascinación por la familia de los óxidos ferroeléctricos de perovskita está relacionada con su comportamiento con la temperatura, ya sea por capacidad para experimentar diferentes secuencias de transiciones de fase estructurales o por la fuerte dependencia que presentan varias de sus propiedades funcionales. La predicción del comportamiento térmico de estos compuestos a partir de cálculos de primeros principios es un desafío a causa del límite de los recursos computacionales. Para ayudaron a salvar este inconveniente se han propuesto modelos simples y con mayores aproximaciones. Este enfoque no significó necesariamente una desventaja ya que dichos modelos permiten describir la física del problema de una manera clara, ayudando a comprender mejor los mecanismos microscópicos responsables de las propiedades observadas. A nivel microscópico, Rabe y Joannopoulos propusieron en la década de 1980 un modelo de Hamiltoniano efectivo basado en resultados obtenidos de cálculos de primeros principios para estudiar la transición de fase del *GeTe* [54, 55, 56]. Su enfoque consistió en identificar los grados de libertad relevantes para describir la transición a través de la aproximación de modo local de Lines [57], y en realizar una expansión de bajo orden de la energía en función de estos grados de libertad, con coeficientes determinados directamente a partir de cálculos de DFT de energía total. En la década de 1990, este modelo se generalizó con éxito para óxidos ferroeléctricos con estructura de perovskitas.

De forma simplificada la energía de un sólido puede describirse como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_i + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{i-e} \quad (2.3)$$

donde  $\mathcal{H}_i$  es el término de energía asociado a la interacción entre los iones que depende de la posición de sus centros,  $\mathcal{H}_e$  describe el movimiento de los electrones de valencia y  $\mathcal{H}_{i-e}$  representa la interacción entre los centros iónicos y los electrones. A través de la aproximación adiabática (suponiendo que la relajación de los electrones es instantánea respecto al movimiento de los iones) se puede separar el movimiento electrónico del iónico y expresar el término  $\mathcal{H}_{i-e}$  como una contribución de energía potencial  $E(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \dots)$  de la forma:

$$\mathcal{H}_{eff} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \dots) + E(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \dots) \quad (2.4)$$

donde el primer término corresponden a la energía cinética y el segundo al potencial de la red.

Asumiendo que  $E(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \dots)$  es independiente de la configuración electrónica y de la temperatura de acuerdo a cálculos estadísticos, se pueden combinar los términos  $U$  y  $E$  para obtener un potencial efectivo de la forma  $V(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \dots)$  y se logra:

$$\mathcal{H}_{eff} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \dots) \quad (2.5)$$

A pesar de solo depender de las posiciones iónicas, este hamiltoniano efectivo, no describe el movimiento de los iones rígidos sino además tiene en cuenta el movimiento relativo de los núcleos respecto a los electrones de valencia.

En los cristales, las transiciones de fase pueden describirse involucrando algún tipo particular de coordenadas. Un ejemplo claro en perovskitas es la rotación de los octaedros de oxígeno o el movimiento relativo del átomo central respecto a la red, mientras que en ferroeléctricos con puente de hidrógeno puede ser el movimiento acoplado de los protones con la red. La construcción de un hamiltoniano considerando el movimiento de estas coordenadas significa una gran simplificación del problema. Generalmente un *modo local* de simetría apropiada es suficiente para alcanzar una descripción adecuada y, acorde a eso, se puede definir el momento canónico conjugado y una coordenada de desplazamiento para cada celda unidad. A partir de transformaciones y descomponiendo el potencial  $V$  en un término propio de cada celda y otro proveniente de una interacción entre celdas se obtiene:

$$\mathcal{H} = \sum_l \left\{ \frac{1}{2} \pi_l^2 + V(\xi_l) \right\} - \frac{1}{2} \sum_l \sum_{l'} \nu_{ll'} \xi_l \xi_{l'} \quad (2.6)$$

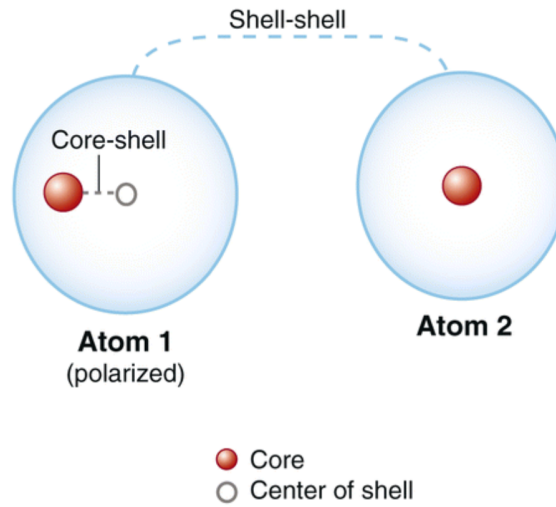
El potencial  $V(\xi_l)$  en esta modelización puede tomar cualquier forma, desde un potencial armónico hasta un doble pozo, y la interacción  $\nu_{ll'}$  puede ser de corto rango y/o de largo alcance. Por su flexibilidad, este modelo puede ser utilizado para describir todo tipo de transiciones.

El hamiltoniano efectivo se utiliza ampliamente para investigar el comportamiento de los ferroeléctricos con la temperatura a través del método Montecarlo[58] y de dinámica molecular [59]. El  $H_{eff}$  también se ha utilizado con Montecarlo cuántico para estudiar el rol de las fluctuaciones cuánticas a bajas temperaturas sobre el comportamiento de ferroeléctricos incipientes[60, 61].

### 2.3.2. Modelo de capas

La simplificación mas elemental para reproducir las propiedades dinámicas y termodinámicas de los cristales iónicos es a través del modelo de ión rígido. Este considera la red constituida por iones que no son deformables ni tienen la capacidad de polarizarse [62]. La cohesión es el resultado de las interacciones coulombianas de largo alcance entre todos los iones y las fuerzas de corto rango que simulan la repulsión de las nubes electrónicas y solo actúan a primeros vecinos. De esta forma, la polarización resultante se debe al desplazamiento de los iones respecto de sus posiciones de equilibrio y no existe ninguna contribución debido a los electrones. Este simple modelo reproduce de manera cualitativamente correcta los resultados experimentales de la dispersión de fonones obtenidos mediante diferentes técnicas como dispersión inelástica de neutrones, reflexión infrarroja y scattering Raman. Sin embargo, existen importantes diferencias respecto a las frecuencias longitudinales ópticas. La razón, se debe a que la modelización no considera la estructura interna de los iones ni sus polarizabilidades. La contribución de la polarizabilidad electrónica fue incorporada por Dicks y Overhauser [63] en 1958 a través del modelo de capas (*core-shell model*) en el estudio de cristales halogenuros alcalinos. La modelización consiste en descomponer a cada ión en dos partículas, un núcleo o carozo acoplado a una capa o cáscara electrónica rígida. De esta manera, las capas pueden moverse respecto del núcleo (ver Figura 2.1).

A lo largo del tiempo fueron apareciendo versiones más sofisticadas del modelo que permitieron obtener de forma más precisa propiedades de bordes de grano, defectos, dislocaciones, etc [64, 65, 66]. En el caso de perovskitas ferroeléctricas, la descripción más “fiel” de sus modos vibracionales es aquella que incluye términos no lineales para



**Figura 2.1:** Esquema del modelo de capas.

la polarizabilidad del ión  $O^{2-}$ , el cual juega un rol importante en la ferroelectricidad por su fuerte dependencia con el campo cristalino. Esto es una particularidad ya que no todos iones se ven afectados por él. Cochran [32] y Cowley [33] fueron los primeros en desarrollar el modelo de capas para perovskitas ferroeléctricas. La descripción incluía fuerzas de corto rango axialmente simétricas que acoplaban la capa de cada  $O^{2-}$  con sus vecinos A y B y otros oxígenos. En esta modelización los iones poseen la capacidad polarizarse isotópicamente debido al desplazamiento relativo entre el carozo y la capa del ion  $i$ . Capa y carozo poseen un acople armónico de constante  $k_i$ . Sin embargo, esta descripción no alcanzó para reproducir de forma correcta el scattering Raman obtenido experimentalmente.

La polarización electrónica no lineal y anisotrópica en el  $O^{2-}$  fue incorporada finalmente en 1976 por Migoni, Bilz y Bäuerle [67] a un modelo de capas con interacciones de armónicas de corto rango análogas al modelo anterior. De esta forma, la constante de fuerza capa-carozo  $k_O$  se sustituyó por dos nuevas constante  $k_{OA}$  y  $k_{OB}$  según la dirección relativa de los iones A y B respectivamente. Además, se incorporó un término anarmónico de cuarto orden, el de menor orden permitido a causa de que el oxígeno se posiciona en un centro de inversión en la fase paraeléctrica. A pesar de la existencia de 4 términos de este orden para el acople capa-carozo del O, el espectro Raman y la dependencia térmica del modo blando ferroeléctrico demostraron que el único término realmente contribuyente es aquel que involucra el desplazamiento de la capa del O en dirección del átomo B, de denominación  $K_{OB-B}$ , correspondiendo a una polarizabilidad no lineal del ión  $O^{2-}$

en dirección del ion metal de transición. Posteriormente cálculos de primeros principios mostraron el rol importante que juega el enlace B-O (debido a la hibridización del orbital  $p$  del  $O^{2-}$  y el  $d$  del metal de transición) en la inestabilidad ferroeléctrica, reafirmando la fiabilidad del modelo para capturar el comportamiento físico relevante[68, 69].

En los cálculos realizados en la presente tesis se utiliza un modelo de capas donde los iones son representados por una capa o carozo de carga  $z_i$  y una capa o cáscara electrónica de masa despreciable y carga  $y_i$ . Las interacciones capa-carozo consideradas son isotrópicas y anarmónicas de la forma:

$$V_{cs} = \frac{1}{2}k_2\omega^2 + \frac{1}{24}k_4\omega^4 \quad (2.7)$$

donde  $\omega$  es la distancia relativa entre la capa y el carozo, y  $k_2$  y  $k_4$  las constantes armónicas y anarmónicas de la interacción respectivamente. A raíz de este desplazamiento relativo capa-carozo se genera un momento dipolar en el ion que incorpora frenológicamente la contribución de la polarizabilidad electrónica a la descripción. Las demás interacciones presentes son la coulombiana de largo alcance entre todas las partículas, capas y carozos, con excepción a las que corresponden a un mismo ion y la de corto rango entre capas.

Teóricamente las interacciones de corto rango representan tanto a las fuerzas de atracción del tipo Van der Waals como la repulsión electrónica producto del principio de exclusión de Pauli. Sin embargo, en la práctica, ellas involucran todas las interacciones que no son descritas por la parte electrostática sin importar el origen físico. Es por eso que dentro de la bibliografía existen una amplia variedad de formas funcionales para representarlas. Entre ellas, los potenciales más destacables son los de Born-Mayer, Rydberg, Buckingham y Morse. Otra característica del modelo es la flexibilidad para utilizar cargas no formales para los iones. Este hecho, junto a la polarizabilidad iónica, ayuda a captura efectos de la covalencia en los sistemas. Por esta razón, es normal que la carga total de cada ión sea menor a la formal del átomo asociado.

Al igual que el Hamiltoniano efectivo, este modelo clásico y simplificado conserva la esencia física del problema y permite el estudio de sistemas con un gran número de átomos y a diferentes temperaturas, superando de esta manera las limitaciones computacionales de los cálculos de primeros principios. Estos últimos proporcionan una amplia base de datos con la información relevante necesaria para el ajuste de los parámetros del modelo de capas y así evitar la dependencia de resultados experimentales.

## 2.4. Modelo fenomenológico de Guinzburg-Landau-Devonshire

Los modelos fenomenológicos del tipo Guinzburg-Landau-Devonshire (GLD) han sido largamente utilizados en el estudio de transiciones de fase ferroeléctricas y en la formación de dominios [70]. Basada únicamente en consideraciones de simetría, la teoría GLD proporciona una descripción confiable del comportamiento de un sistema cerca de una transición de fase. Este enfoque fenomenológico relaciona distintas magnitudes medibles entre sí utilizando un conjunto mínimo de parámetros de entrada que pueden determinarse experimentalmente. Debido a que supone un promedio espacial de todas las fluctuaciones locales, la descripción es particularmente adecuada para sistemas con interacciones de largo alcance como los ferroeléctricos. El trabajo original de Landau[71] se desarrolló con el propósito de describir una transición de fase de segundo orden. La clave del desarrollo fue caracterizar el sistema mediante un *parámetro de orden* cuyo valor sea distinto de cero para la fase de baja temperatura y cero para la fase de alta temperatura. En 1949, Devonshire derivó independientemente una teoría fenomenológica de la misma naturaleza que la de Landau y que fue utilizada para describir exitosamente la transición de fase ferroeléctrica y la dependencia de la temperatura de las propiedades dieléctricas del BaTiO<sub>3</sub> [72]. En su trabajo, la expansión de la energía utilizada podía extenderse a sistemas que tengan transiciones de primer orden. El tratamiento teórico fue validado experimentalmente y se comprobó su validez en amplios rangos de temperatura, aún lejos de la transición de fase [73].

En general, el estado termodinámico de cualquier sistema en equilibrio puede determinarse completamente mediante los valores de variables específicas; para los ferroeléctricos en volumen, estos incluyen la temperatura (T), la polarización (P), el campo eléctrico (E), la deformación ( $\eta$ ) y la tensión ( $\sigma$ ). Dado que los campos eléctricos E y las tensiones elásticas  $\sigma$  se aplican externamente, la energía libre se puede considerar como función de la polarización y la deformación  $\eta$ . Entonces, la energía libre F de un ferroeléctrico puede expresarse generalmente en función de diez variables (tres componentes de polarización, seis componentes del tensor de deformación y finalmente uno de temperatura). En sistemas donde haya que considerar también estructuras inhomogéneas como interfaces y paredes de dominio, es necesario incluir términos de gradiente. Estos fueron introducidos por primera vez por Landau y Guinzburg para la descripción de sistemas superconductores [74].

Suponiendo que el cristal homogéneo se encuentra en las proximidades de una

transición de fase, la energía libre se puede expandir en potencias de las variables y los coeficientes pueden ajustarse a los experimentos. En muchos los casos, es posible truncar esta serie a solo unos pocos términos. Si se considera el simple ejemplo de expresar la energía libre en términos de la polarización e ignorar el campo de deformación, resulta:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_L = & \alpha_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2)^2 + \alpha_{12}(P_1^2P_2^2 + P_2^2P_3^2 + P_1^2P_3^2) + \\ & \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \alpha_{112}(P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)) + \\ & \alpha_{123}(P_1^2P_2^2P_3^2) \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde  $P_i$  representa la componente  $i$  de la polarización. En general, la ecuación (2.8) se extiende hasta el cuarto orden en  $\mathbf{P}$  para el caso de una transición de segundo orden y al orden 6 para una de primer orden. Si bien todos los coeficientes  $\alpha_i$  tienen una dependencia con la temperatura, por simplicidad, sólo se considera que  $\alpha_1$  depende linealmente de ella de la forma:

$$\alpha_1 = \frac{1}{2\epsilon_0 C} (T - T_0) \quad (2.9)$$

donde  $C$  es la constante de Curie,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío, y  $T_0$  la temperatura de Curie-Weiss. El resto de los coeficientes son considerados constantes.

## 3. DINÁMICA MOLECULAR

### Índice

---

<b>3.1. Introducción</b>	<b>37</b>
<b>3.2. Método de dinámica Molecular</b>	<b>37</b>
3.2.1. Ecuaciones de movimiento	38
3.2.2. Condiciones Periódicas de contorno	40
3.2.3. Convención de imagen mínima	41
<b>3.3. Potenciales de interacción</b>	<b>43</b>
3.3.1. Potenciales de corto rango	43
3.3.2. Potenciales de largo alcance	45
Suma de Ewald	45
Método de Wolf	47
<b>3.4. Integradores temporales</b>	<b>47</b>
<b>3.5. Sistemas no aislados</b>	<b>49</b>
3.5.1. Termostatos	50
3.5.2. Barostatos	51

---

### 3.1. Introducción

Las simulaciones computacionales desempeñan un papel fundamental al ayudar a comprender las propiedades de los sistemas en función de su estructura y de sus interacciones microscópicas. Estas actúan como un puente entre la teoría y el experimento, permitiéndonos poner a prueba y corroborar teorías a través de modelos computacionales.

En ocasiones, las simulaciones pueden proporcionar resultados que son complementarios a los obtenidos mediante experimentos convencionales, e incluso pueden ser la única forma de obtener datos en situaciones en las que los experimentos son impracticables. Dentro de las técnicas de simulación, existen dos grandes familias: la dinámica molecular (DM) y el método de Monte Carlo (MC). El método de MC es un método general y estocástico aplicado a problemas atómicos y moleculares mientras que la DM es el término utilizado para describir la solución de las ecuaciones clásicas de movimiento para un conjunto de partículas. En este capítulo 3 describiremos detalladamente este último método utilizado para el desarrollo de esta tesis, sus herramientas y algoritmos involucrados.

### 3.2. Método de dinámica Molecular

La mecánica estadística es esencial para comprender las propiedades macroscópicas de los sistemas a partir de los detalles microscópicos. Esto significa que las características y el movimiento de los componentes microscópicos son la base de las propiedades de los materiales. Sin embargo, muchos problemas carecen de soluciones exactas, lo que nos lleva a utilizar métodos numéricos para abordar estas situaciones. Cualquier propiedad de interés puede expresarse como una función dependiente de un punto en el espacio de fases, denotado como  $\Gamma\{r^N, p^N\}$ . Sin embargo, en la práctica, las mediciones experimentales no capturan valores instantáneos, sino que representan promedios temporales sobre un intervalo de tiempo específico. Durante este intervalo, el sistema describe una trayectoria en el espacio de fases ( $\Gamma$ ), lo que significa que el valor observado es un promedio temporal de la propiedad en cuestión a lo largo de ese intervalo de tiempo:

$$\Lambda_m = \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} \Lambda(\Gamma(t)) dt \quad (3.1)$$

Si el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico podemos decir que el promedio temporal en un intervalo de tiempo coincide con el promedio en tiempo infinito, lo que implica:

$$\langle \Lambda \rangle = \Lambda_m \quad (3.2)$$

donde:

$$\langle \Lambda \rangle = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} \Lambda(\Gamma(t)) dt \quad (3.3)$$

Salvo en el caso en que  $\Lambda$  sea una constante de movimiento, su valor variará durante la simulación debido al movimiento de los átomos y sus interacciones. Para que la ecuación 3.2 sea válida, es necesario cumplir con ciertas condiciones. En primer lugar, la simulación de DM debe tener una duración mayor que el tiempo de relajación de la propiedad  $\Lambda$  para garantizar un promedio preciso. Lamentablemente, las diversas propiedades no tienen necesariamente el mismo tiempo de relajación. Además, el muestreo del espacio de fases debe representar el estado de equilibrio del sistema. Esto es, el resultado no debe depender de las condiciones iniciales. También se debe tener precaución de las regiones que  $\Lambda_m$  puede alcanzar sean diferentes al promedio en tiempo infinito  $\langle \Lambda \rangle$ , ya que el sistema puede encontrarse en regiones metaestables. Entonces, es crucial identificar adecuadamente el estado de equilibrio del sistema. Que el sistema esté aislado y la conservación de la energía sea un indicador importante, no garantiza automáticamente que el sistema esté en equilibrio. Por lo tanto, es necesario aplicar criterios adicionales para monitorear la simulación y así asegurar que se cumpla esta condición.

La dinámica molecular no solo permite el cálculo de propiedades de configuración del sistema, como presión, calor específico o coeficientes de compresibilidad, sino que también proporciona información sobre propiedades dinámicas del mismo, como coeficientes de transporte y funciones de correlación temporal.

### 3.2.1. Ecuaciones de movimiento

Es posible determinar el estado microscópico de un sistema especificando la posición y momento de las partículas que lo componen. La dinámica molecular consiste en la resolución numérica, paso a paso, de las ecuaciones de movimiento clásicas para un sistema de  $N$  partículas [75]. Dichas ecuaciones pueden ser escritas de varias maneras, siendo la derivada del lagrangiano una de las fundamentales [76]:

$$\frac{d}{dt}(\partial \mathcal{L} / \partial \dot{\mathbf{q}}_{\mathbf{k}}) - (\partial \mathcal{L} / \partial \mathbf{q}_{\mathbf{k}}) = \mathbf{0} \quad (3.4)$$

donde el lagrangiano  $\mathcal{L}$  se escribe usualmente en términos de cualquier tipo de coordenadas generalizadas  $q_k$  y  $\dot{q}_k$ :

$$(q_1, q_2, \dots, q_N, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N, t) \longrightarrow \mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) \in \mathbb{R} \quad (3.5)$$

y se define como la diferencia entre la energía cinética y la potencial del sistema de partículas:

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} - \mathcal{V} \quad (3.6)$$

y el momento generalizado, conjugado de  $q_k$ , es igual a:

$$p_k = \partial \mathcal{L} / \partial \dot{q}_k \quad (3.7)$$

Utilizando coordenadas cartesianas la energía cinética  $\mathcal{K}$  resulta:

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \mathbf{p}_{i\alpha}^2 \quad (3.8)$$

donde  $p_{i\alpha}$  es la componente  $\alpha$  de la cantidad de movimiento de la partícula  $i$ . Por su parte, la energía potencial  $\mathcal{V}$  puede expresarse como:

$$\mathcal{V} = \sum_{\mathbf{i}} \nu_1(\mathbf{r}_{\mathbf{i}}) + \sum_{\mathbf{i}} \sum_{\mathbf{j} > \mathbf{i}} \nu_2(\mathbf{r}_{\mathbf{i}}, \mathbf{r}_{\mathbf{j}}) + \sum_{\mathbf{i}} \sum_{\mathbf{j} > \mathbf{i}} \sum_{\mathbf{k} > \mathbf{j}} \nu_3(\mathbf{r}_{\mathbf{i}}, \mathbf{r}_{\mathbf{j}}, \mathbf{r}_{\mathbf{k}}) + \dots \quad (3.9)$$

donde el primer término, representa el efecto de algún campo externo sobre el sistema y los restantes, las interacciones entre partículas. En particular, el segundo término corresponde al potencial de a pares y es el más relevante. Él mismo depende de las distancias entre las partículas  $\mathbf{r}_{\mathbf{ij}} = |\mathbf{r}_{\mathbf{i}} - \mathbf{r}_{\mathbf{j}}|$ . Finalmente, se obtiene:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_{\mathbf{i}} = \mathbf{f}_{\mathbf{i}} \quad \text{y} \quad \mathbf{f}_{\mathbf{i}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_{\mathbf{i}}} = -\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_{\mathbf{i}}} \quad (3.10)$$

donde  $m_i$  es la masa del átomo  $i$  y  $\mathbf{f}_{\mathbf{i}}$  la fuerza resultante que él siente.

La formulación Hamiltoniana, por otro lado, se expresa como:

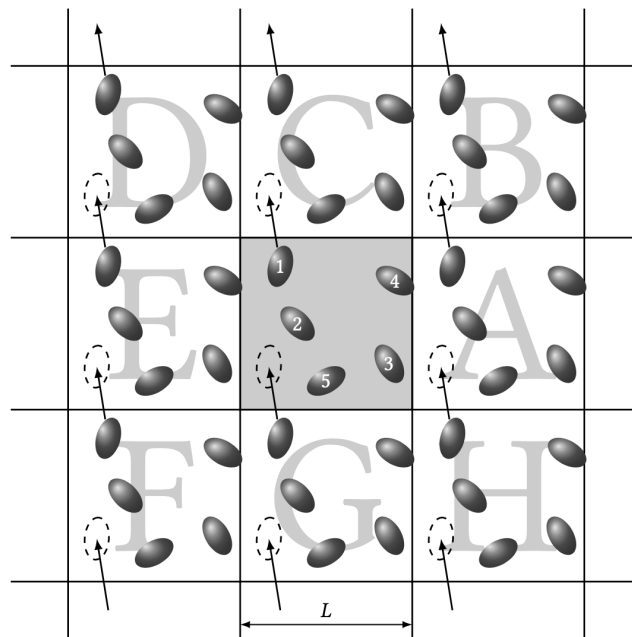
$$\mathcal{V} = \sum_{\mathbf{k}} \dot{q}_{\mathbf{k}} \mathbf{q}_{\mathbf{k}} - \mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) \quad (3.11)$$

en el caso particular donde el potencial  $\mathcal{V}$  es independiente de las velocidades y el tiempo,  $\mathcal{H}$  corresponde a la energía total del sistema.

Por lo tanto, para un sistema de  $N$  partículas quedan determinadas  $6N$  ecuaciones diferenciales de primer orden equivalentes a las  $3N$  ecuaciones de Newton de segundo orden. Para una simulación de dinámica molecular  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{V}$  son las entradas básicas de los programas. Es por esto que la elección del potencial  $\mathcal{V}$  es esencial en la simulación numérica.

### 3.2.2. Condiciones Periódicas de contorno

La dinámica molecular es comúnmente aplicada a sistemas que contienen hasta unos pocos millones de átomos debido a las limitaciones computacionales de cálculo. Sistemas de un tamaño tan pequeño como estos son afectados por efectos superficiales que imposibilitaría obtener información confiable sobre el comportamiento en volumen (bulk) de líquidos y sólidos. Sin embargo, en estudios en donde los efectos superficiales no son de interés, el inconveniente se puede salvar imponiendo condiciones periódicas de contorno[77].



**Figura 3.1:** Representación de un sistema bidimensional al cual se le aplican condiciones periódicas de contorno. Los átomos y moléculas pueden salir y entrar por cualquiera de los cuatro lados del cuadrado. En un sistema tridimensional, las moléculas, análogamente, lo podrán hacer por cualquiera de las 6 caras del cubo.

Si se tiene una celda cuyos lados están determinados por los vectores primitivos  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  y que contiene  $N$  partículas en su interior puede obtenerse una red infinita trasladando rígidamente la celda en la dirección de sus vectores primitivos, a lo largo de todo el espacio.

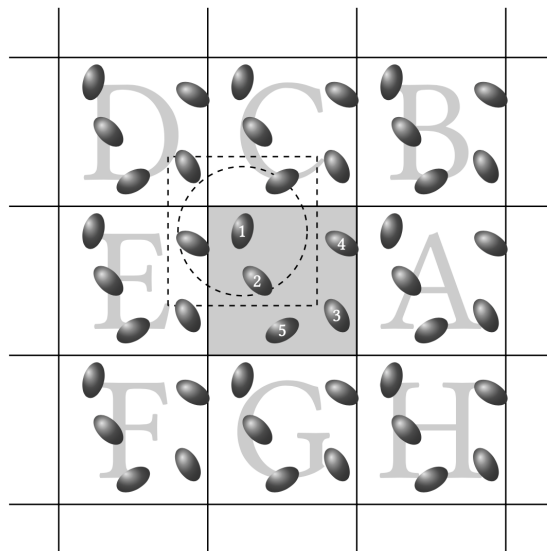
Es decir que cualquier partícula situada en una posición  $\mathbf{r}$  tendrá un número infinito de imágenes en la posición.

$$r' = r + ia + jb + kc \quad (3.12)$$

donde  $i, j, k$  son enteros arbitrarios a través de los cuales se obtiene la red. Si una partícula se mueve en la celda original, sus imágenes se mueven exactamente de la misma manera. Del mismo modo, si la partícula abandona la caja, una de sus imágenes entrará por el lado opuesto de la misma. En la Figura 3.1 se muestra un esquema en dos dimensiones de una celda y sus imágenes.

### 3.2.3. Convención de imagen mínima

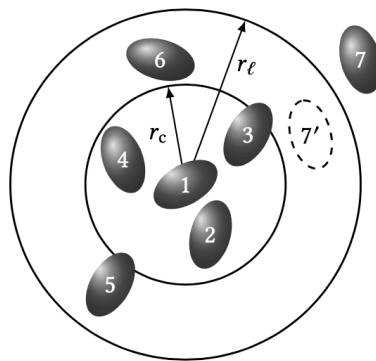
La determinación de las fuerzas y energía en una simulación de DM implicaría, en un principio, el cálculo de un número infinito de interacciones entre pares debido a que cada partícula podría interactuar con cualquier otra dentro de la celda de simulación y con todas sus imágenes. Sin embargo, es posible restringir la interacciones considerando solo aquellas que están a una distancia menor a mitad del vector primitivo de menor tamaño, llamada radio de corte( $r_c$ ).



**Figura 3.2:** Representación de la imagen mínima en un sistema bidimensional. La caja principal contiene 5 moléculas. La caja de líneas discontinuas construida a partir de la molécula 1 también contiene 5 moléculas. El círculo representa el radio de corte.

Si consideramos la partícula 1 de la Figura 3.2, esta interactuará con las partículas dentro de la región que tiene el mismo tamaño que la celda de simulación pero está

centrada en ella. De esta manera cada partícula interactuará con las imágenes periódicas más cercanas de las otras partículas. La evaluación de las partículas que se encuentran a distancias dentro del radio de corte es computacionalmente costosa y algunos algoritmos mejoran su eficiencia teniendo en cuenta un “*skin*” que cubre la esfera de radio igual al de corte, generando una esfera de mayor tamaño (ver Figura 3.3). En el primer paso de la simulación, se genera la lista de vecinos. Esta lista se actualiza paso a paso para los átomos dentro del radio de corte mientras que la lista de vecinos dentro del “*skin*” se actualiza luego de un periodo de varios pasos. El valor de las interacciones dentro de esta última región es obtenida a través una interpolación luego de cada actualización. La elección del espesor de “*skin*” y la cantidad de pasos para actualizar los vecinos debe realizarse cuidadosamente.



**Figura 3.3:** La esfera de corte, de radio  $r_c$ , y su “*skin*”, de radio  $r_l$ , alrededor de la partícula 1. Las partículas 2, 3, 4, 5 y 6 están en la lista de la partícula 1 mientras que la partícula 7 no lo está. Sólo las partículas 2, 3 y 4 están dentro del rango del potencial en el momento en que se construye la lista.

Un interrogante que se plantea es si el sistema simulado, pequeño e infinitamente periódico, exhibirá las mismas propiedades que el sistema macroscópico. La respuesta, por lo general, depende del sistema en cuestión y de las interacciones predominantes en él. Las condiciones periódicas de contorno no suelen afectar de manera sustancial las propiedades termodinámicas y estructurales, especialmente lejos de las transiciones de fase y en presencia de potenciales de corto alcance. No obstante, cuando el potencial es de largo alcance, como en el caso de  $v(r) \sim r^{-\zeta}$  donde  $\zeta$  es menor que la dimensionalidad del sistema, la interacción entre una partícula y sus imágenes es importante. Esto conlleva a la imposición de una simetría sobre la celda que impide las fluctuaciones de largo alcance. En consecuencia, sistemas conocidos por tener una transición de primer orden pueden

mostrar características de transiciones de orden superior [78]. Una estrategia común para abordar este tipo de problemas es realizar simulaciones para diferentes tamaños de celdas y analizar cómo esto afecta las propiedades del sistema simulado.

### 3.3. Potenciales de interacción

#### 3.3.1. Potenciales de corto rango

La resolución de las ecuaciones de movimiento implica el cálculo de fuerzas a partir del potencial 3.10. La elección del potencial es una de las componentes básicas y más sensibles de la simulación numérica. Además de las consideraciones físicas, el tiempo de cálculo de la energía potencial y las fuerzas son factores cruciales que influyen en la velocidad de ejecución de la simulación y, por ende, en el tamaño del sistema que se puede simular.

Durante el proceso de determinación de los potenciales, en primer lugar, se busca a través del modelo poder reproducir las características físicas cualitativas del sistema en estudio. Los parámetros del mismo serán determinados a través de resultados experimentales o de cálculos de primeros principios. Luego, partiendo de los resultados de las simulaciones realizadas se puede realizar un reajuste sistemático para refinar el potencial. Este proceso puede repetirse hasta obtener resultados que representen el sistema de la manera deseada.

La primer simulación de DM fue realizada por Alder y Wainwright [79] en el estudio de transiciones de fases en un sistema de esferas rígidas. Allí el potencial se describe de manera sencilla de la forma:

$$V^{HS} = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \rho \\ 0 & \text{si } r \geq \rho \end{cases} \quad (3.13)$$

donde  $\rho$  es el radio de las esferas que se mueven a velocidad constante y solo interactúan entre ellas a través de colisiones.

De manera general, los potenciales tienen ciertos rasgos comunes. Son atractivos y tienden a cero a largas distancias, debido a la correlación entre las nubes electrónicas que rodean los átomos, y mantienen la cohesión del sistema junto a las fuerzas coulombianas. Además son repulsivos a cortas distancias debido a que representan el solapamiento de las nubes electrónicas y evitan el colapso del sistema. El potencial de Lennard Jones, que fue utilizado por primera vez en DM por Rahman [80] en el estudio de Ar líquido en 1964,

es uno de los más simples y utilizados para representar las interacciones intermoleculares que cumple con estos criterios:

$$V^{LJ} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (3.14)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes positivas y  $r$  es la distancia entre partículas. Otros potenciales de corto rango con estas características son, por ejemplo, el de Born-Mayer, Buckingham y Rydberg.

Como se vio anteriormente, el cálculo de las interacciones se extienden hasta una distancia máxima denominada radio de corte ( $r_{cut}$ ). Un factor a tener en cuenta, es que el truncamiento de los potenciales interatómicos en el  $r_{cut}$  introduce algunas dificultades al definir fuerzas y potenciales consistentes para el uso en la DM. Dado que los potenciales  $V(r_{ij})$  utilizados en la simulación contienen una discontinuidad en  $r_{ij} = r_{cut}$ , la energía total del sistema deja de conservarse en el momento en que un par de átomos cruce este límite. Una forma de evitar el problema es a través de la corrección o “shift” del potencial con un pequeño término constante  $V_C$  que no afecte a las fuerzas, y por ende, a las ecuaciones de movimiento del sistema. Este término deben ser incluido para asegurar la conservación de la energía:

$$V_s = \begin{cases} V(r_{ij}) - V_c & \text{si } r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r_{ij} \geq r_{cut} \end{cases} \quad (3.15)$$

Sin embargo, aún existe otro problema. La fuerza entre pares de partículas es aún discontinua en  $r_{ij} = r_{cut}$ , hecho que puede generar inestabilidad en la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales de movimiento. Para salvar esta dificultad se agrega un pequeño término de primer orden que asegura que la derivada del potencial en  $r_{ij} = r_{cut}$  sea igual a 0.

$$V_s = \begin{cases} V(r_{ij}) - V_c - \left( \frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} \right)_{r_{ij}=r_{cut}} (r_{ij} - r_{cut}) & \text{si } r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & \text{si } r_{ij} \geq r_{cut} \end{cases} \quad (3.16)$$

De esta manera, la discontinuidad aparece en el gradiente de la fuerza y no en la fuerza misma. Con estos potenciales modificados, tanto la energía como la fuerza tienden suavemente a cero en  $r_{ij} = r_{cut}$ , eliminando cualquier inestabilidad numérica en las ecuaciones de movimiento.

### 3.3.2. Potenciales de largo alcance

Una fuerza de largo alcance es generalmente definida como aquella que decae con una potencia menor o igual a la dimensionalidad del sistema. Las fuerzas electrostáticas o coulombianas y las dipolo-dipolo son ejemplos de este tipo de interacciones. El computo de estas fuerzas son un problema no menor en las simulaciones computacionales ya que su alcance es mayor que la mitad de la longitud de la caja en simulaciones con miles de partículas. Para sortear este inconveniente, la solución natural sería aumentar el tamaño de la caja ( $L$ ) a cientos de nanómetros para que el apantallamiento producido por las partículas vecinas disminuya el rango efectivo del potencial. Sin embargo esta no es una solución práctica ya que el tiempo que se requiere para efectuar tal simulación es proporcional a  $N^2$ , o lo que es lo mismo,  $L^6$  en sistemas 3D [75].

Para lidiar esta situación, existen dos abordajes principales. El primero considera un número mayor de iones y no solo las imágenes mínimas y vecinos más cercanos de las partículas cargadas en el cálculo de la energía. La *suma de Ewald*, que tiene en cuenta la interacción de un ión con todas sus imágenes, es uno de los métodos mas utilizados basados en este enfoque. El otro abordaje consiste en truncar la suma coulombiana y mejorar la convergencia mediante cargas adicionales de forma de lograr neutralidad del sistema instante a instante en una esfera de corte de radio  $r_{cut}$ . En el *método de Wolf*, se busca de manera estratégica asegurar la compensación de carga en  $r = r_{cut}$ .

#### Suma de Ewald

La energía potencial producida por la interacción electrostática de los iones de la caja con el resto de los iones y sus infinitas imágenes periódicas se puede escribir como:

$$V^E = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|^{-1} \right) \quad (3.17)$$

donde  $q_i, q_j$  son las cargas correspondientes a los iones  $i$  y  $j$  y el factor  $4\pi\epsilon_0$  está omitido por simplicidad. La suma  $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$  se extiende sobre todos los tripletes de números enteros  $\mathbb{Z}^3$  y el primado de la primer suma indica que se omite  $i = j$  cuando  $\mathbf{m} = \mathbf{0}$ . Para poder lidiar con esta suma, el método de Ewald realiza dos modificaciones. En primer lugar, cada ion se neutraliza eficazmente (a larga distancia) mediante la superposición de una nube gaussiana esférica de carga opuesta centrada en el ion. El conjunto combinado de iones puntuales y cargas gaussianas se convierte en interacciones de corto rango y se

pueden sumar en el espacio real directamente.

La segunda modificación consiste en superponer un segundo conjunto de cargas gaussianas, esta vez con las mismas cargas que los iones puntuales originales y nuevamente centradas en los iones puntuales (anulando así el efecto del primer conjunto de gaussianas). El potencial debido a estas gaussianas se obtiene de la ecuación de Poisson y se resuelve como una serie de Fourier en el espacio recíproco. La suma de Ewald completa requiere una corrección adicional, conocida como corrección de energía propia y es constante. El método de Ewald por lo tanto reemplaza una suma potencialmente infinita en el espacio real por dos sumas finitas: una en el espacio real y otra en el espacio recíproco; y la autocorrección energética. La expresión final resulta:

$$V^E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left( \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}} \frac{\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|} + (1/\pi L^3) \sum_{k \neq 0} (4\pi^2/k^2) e^{(-k^2/4\kappa^2)} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \right) - \left( \kappa/\sqrt{\pi} \sum_{i=1}^N q_i^2 \right) \quad (3.18)$$

En este caso, la función error  $\text{erfc}(x)$  es la función error complementaria  $\text{erfc}(x) = \left(2/\sqrt{\pi} \int_x^\infty e^{-t^2} dt\right)$  que cae a cero cuando  $x$  aumenta,  $\kappa$  es un real arbitrario que indica el ancho de la distribución gaussiana de carga, y  $\mathbf{k}$  representa a los vectores de la red recíproca  $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$  con  $\mathbf{n}=(nx, ny, nz)$ , una terna de números enteros. El tercer término de 3.18 se añade para eliminar la interacción de cada gaussiana consigo misma realizada en la suma en el espacio real.

La ventaja de la expresión 3.18 es que las dos series pueden truncarse. En particular, para el segundo sumando puede aplicarse la convención de mínima imagen si  $\kappa > 2$ . Por otro lado, la primera serie puede truncarse para valores de  $|k| > \kappa/L$ . Hay un valor óptimo de  $\kappa$  para el cual el efecto del truncamiento en ambas series se minimiza. Se puede demostrar que el coste computacional por evaluar las interacciones electrostáticas con el método de Ewald escala como  $N^{3/2}$  [81].

A pesar de ser muy eficiente, la suma de Ewald es computacionalmente muy costosa para lidiar con las interacciones de largo alcance y en muchos problemas es conveniente recurrir a otros métodos, especialmente para grandes sistemas.

### Método de Wolf

El otro procedimiento para abordar las interacciones electrostáticas de a pares eficientemente y sin tener en cuenta la periodicidad del sistema, como en el caso de la suma de Ewald, es a través del método desarrollado primeramente por *Wolf* y colaboradores[82].

Al garantizar la neutralidad de carga en una esfera de radio  $r_{cut}$  alrededor de cada ion, las contribuciones coulombianas de pares se vuelven de corto alcance y se pueden sumar directamente. Con este procedimiento se obtienen resultados similares a los de la suma de Ewald. Dado que el exceso de carga tiende a localizarse cerca de la superficie de la esfera, la estrategia implica compensar dicho exceso con otra carga de igual magnitud y signo opuesto en la superficie a  $r_{cut}$ , o en otras palabras, se crea una carga imagen de igual magnitud pero con signo opuesto sobre la superficie de la esfera para cada carga contenida. Para facilitar la convergencia, se multiplica por una función de amortiguamiento que depende de la distancia. La energía se expresa como:

$$V^W = \frac{1}{2} q_i q_j \sum_{i \neq j}^N \left[ \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\text{erfc}(\alpha r_{cut})}{r_{cut}} + \left( \frac{\text{erfc}(\alpha r_{cut})}{r_{cut}^2} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{\text{erfc}(-\alpha^2 r_{ij}^2)}{r_{cut}^2} \right) (r_{ij} - r_{cut}) \right] \quad (3.19)$$

siendo  $\alpha$  una constante de amortiguamiento. El potencial y la fuerza derivado de él son continuos y decaen suavemente a cero en  $r = r_{cut}$ .

El método de Wolf ofrece una ventaja en términos de escalabilidad computacional, ya que la evaluación de las interacciones escala como  $\mathcal{O}(N)$  donde  $N$  es el número de partículas en el sistema.

### 3.4. Integradores temporales

Como se discutió anteriormente, la dinámica molecular se basa en resolver las ecuaciones clásicas 3.10 y 3.7. Particularmente, si se utilizan coordenadas cartesianas, resulta:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i/m_i \quad \text{y} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V = \mathbf{f}_i \quad (3.20)$$

Para resolver el sistema de  $6N$  ecuaciones diferenciales de primer orden existen diversos métodos. Todos se basan en diferencias finitas y permiten obtener la información dinámica

en un tiempo  $t + \delta t$  conociendo el estado del sistema en un tiempo  $t$  con diferentes grados de aproximación. El proceso se repite iterativamente durante el tiempo deseado. Es importante remarcar la importancia de la elección del  $\delta t$ , el cual depende del método adoptado y debe ser menor al periodo de oscilación característico del sistema.

El primer algoritmo simple, preciso, capaz de conservar la energía y el momento y reversible temporalmente fue desarrollado por Loup Verlet [83]. A partir de las expansiones:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}\delta t^2 + \frac{1}{6}\dddot{\mathbf{r}}\delta t^3 + \mathcal{O}\delta t^4 \\ \mathbf{r}(t - \delta t) &= \mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}\delta t^2 - \frac{1}{6}\dddot{\mathbf{r}}\delta t^3 + \mathcal{O}\delta t^4\end{aligned}\tag{3.21}$$

y sumando ambas se obtiene la expresión para obtener las nuevas posiciones con un error de cuarto orden:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \frac{\mathbf{f}}{m}\delta t^2 + \mathcal{O}\delta t^4\tag{3.22}$$

Las velocidades, que no se encuentran explícitamente en 3.22 se obtienen restando las ecuaciones de 3.21:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}\delta t^3\tag{3.23}$$

Debido a que para inicializar el algoritmo de Verlet precisamos conocer  $r(t - \delta t)$ , otro algoritmo se debe utilizar para obtener los primeros términos. Un problema adicional es que la nueva velocidad 3.23 resulta de la diferencia entre dos cantidades del mismo orden de magnitud. Dicha operación es sensible a la precisión numérica de los cálculos y puede dar lugar a un errores de redondeo sustanciales. Una versión matemáticamente equivalente del algoritmo de Verlet [84] original viene dada por:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2m}\mathbf{f}\delta t^2 + \mathcal{O}\delta t^4 \\ \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{f}(t + \delta t) + \mathbf{f}(t)}{2m}\delta t + \mathcal{O}\delta t^3\end{aligned}\tag{3.24}$$

que es llamado velocity-verlet. El algoritmo se inicia automáticamente y sortea el problema de los errores en la velocidad.

En el algoritmo conocido como *leap-frog* [85] las expresiones para las posiciones y las velocidades resultan:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) &= \mathbf{v}(t - \frac{\delta t}{2}) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m} \cdot \frac{\delta t}{2} \\ \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) \cdot \delta t \\ \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) + \frac{\mathbf{f}(t + \delta t)}{m} \cdot \frac{\delta t}{2} \end{aligned} \tag{3.25}$$

donde la velocidad es determinada explícitamente a través del valor de la aceleración en la mitad del paso temporal.

Otro método de integración utilizado en las simulaciones de esta tesis es el *algoritmo de propagación del sistema de referencia reversible* (r-RESPA) por sus siglas en inglés [86]. El mismo esta basado en la factorización de Trotter del operador de Liouville y consiste en una serie de integradores tipo velocity-verlet anidados que otorgan una mejor estabilidad y precisión en la resolución.

### 3.5. Sistemas no aislados

Hasta el momento, consideramos los sistemas aislados y con un volumen constante. Esta condición hace que la energía se conserve al igual que el número de partículas. En este caso decimos estar trabajando en un *ensemble microcanónico* (N,V,E). Lo atractivo de la modelización basada en potenciales interatómicos y la dinámica molecular es que permite simular otros *ensembles* en los cuales las funciones termodinámicas que se conservan son diferentes. En particular, el control de la temperatura implica una fluctuación de la energía total del sistema mientras que en el *ensemble canónico* (N,V,T) las magnitudes fijas son el número de partículas, el volumen y la temperatura. De igual forma, si además se controla la presión se trabaja con un *ensemble isotérmico-isobárico* (N,P,T) donde el volumen deja de conservarse, y la magnitud constante es la presión. Cuando el número de partículas puede variar, se tiene un *ensemble gran canónico* ( $\mu$ ,V,T) donde se preservan el potencial químico  $\mu$ , la temperatura y el volumen.

El estudio de sistemas condicionados de forma externa nos permiten analizar los resultados más fácilmente y compararlos directamente con los experimentales. Estos procesos están asociados a variables macroscópicas que se pueden controlar y medir en los

laboratorios como la presión y la temperatura. Todos los métodos implican modificar las ecuaciones de movimiento antes descritas, ya sea introduciendo términos estocásticos o agregando efectos deterministas a través de restricciones o variables dinámicas adicionales.

### 3.5.1. Termostatos

La representación física de un *ensemble canónico* involucra interacciones de las partículas del sistema con un baño térmico que posee una determinada temperatura [87]. En el método restrictivo (constrain) la energía cinética total se mantiene a un valor constante mediante un reescalado adecuado de las velocidades, de modo que la temperatura se mantenga constante. En el método de tipo estocástico, el baño térmico puede concebirse como una fuente de fuerzas aleatorias generadas por colisiones estocásticas hipotéticas entre las partículas del baño y las del sistema, de manera que se regula la energía transferida para mantener la temperatura en el valor deseado.

En las simulaciones de esta tesis, el termostato utilizado es el basado en el método extendido donde uno o más grados de libertad son incluidos en las ecuaciones de movimiento para representar el reservorio térmico (sistema extendido). Su implementación fue primeramente propuesta por Nosé [88] y luego reformulada por Hoover [89]. El termostato de *Nosé-Hoover* es uno de los más simples y permite de forma refinada incluir correctamente las fluctuaciones térmicas del sistema. Para ello, se permite que la energía fluya dinámicamente desde el reservorio hacia el sistema y viceversa. Este último, tiene cierta “*inercia térmica*”  $Q$  asociada con él. La técnica se asemeja a controlar el volumen de una muestra utilizando un pistón.

Con el baño térmico a una temperatura  $T_{ext}$  las ecuaciones de movimiento de acuerdo a este termostato son:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= \mathbf{f}_i - \zeta \mathbf{p}_i \\ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \end{aligned} \quad (3.26)$$

donde el segundo término de la primer ecuación de 3.26 es análogo al de una fuerza de fricción. El coeficiente  $\zeta$  es una nueva variable con una evolución temporal dada por:

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{\tau_T^2} \left( \frac{T(t)}{T_{ext}} - 1 \right) \quad (3.27)$$

siendo  $\tau_T$  el tiempo de relajación del termostato que gobierna la velocidad de respuesta

del baño térmico y  $T(t)$  es la temperatura instantánea que se expresa como:

$$T(t) = \sum_i \frac{p_i^2/m_i}{gk_B} \quad (3.28)$$

donde  $g$  representa a los grados de libertad del sistema.

El cambio en el coeficiente  $\zeta$  se debe a las diferencias entre la energía cinética instantánea y su valor promedio. Cuando la temperatura del sistema, representada por  $T(t)$ , es mayor que la temperatura deseada ( $T_{ext}$ ), la derivada de  $\zeta$  es positiva. El aumento de  $\zeta$  produce la disminución de la velocidad de las partículas y, por lo tanto, de la temperatura. Por otro lado, si  $T(t) < T_{ext}$ , este mecanismo actuará en sentido contrario. De esta manera, la temperatura del sistema oscilará alrededor del valor estipulado, y la energía cinética se regulará a través de  $\tau_T$ .

### 3.5.2. Barostatos

Las transiciones de fase estructurales implican cambios en la disposición de los átomos de un cristal y siempre van acompañados con una modificación de forma del mismo. Para abordar este comportamiento, se han desarrollado diversas técnicas de DM. La variación de las dimensiones de la celda cristalina bajo condiciones de presión hidrostática o tensión constante nos permiten alcanzar una comprensión más completa de los mecanismos que desencadenan dichas transiciones y de los detalles relacionados con su dinámica.

Andersen [90] propuso originalmente un método que incluía al volumen  $V$  como una variable dinámica, asociada con una inercia o “masa del pistón”  $W$  y un término adicional de energía potencial  $PV$ . Como resultado, mediante el uso de variables reducidas, se derivan ecuaciones de movimiento a partir de un Lagrangiano que se traduce en un Hamiltoniano extendido que se conserva y representa un ensemble NPH (isobárico-isotérmico). La combinación con uno de los termostatos de la sección anterior generaría el conjunto NPT isotérmico-isobárico.

Estas ecuaciones fueron reformuladas en variables del espacio real por Hoover [91, 92], Melchionna et al. [93] y Martyna et al. [94], entre otros. Sin embargo, solo la última formulación genera el ensemble correcto en todos los casos (aunque las demás generan una distribución estrechamente relacionada si se establece el momento total en cero) [95, 75]. Las ecuaciones NPT de Martyna et al. [94], en  $d$  dimensiones, son:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{p}/m + \left(\frac{\mathcal{P}_\mathcal{E}}{\mathcal{W}}\right) \mathbf{r} \\
\dot{\mathbf{p}} &= \mathbf{f} - \alpha \left(\frac{\mathcal{P}_\mathcal{E}}{\mathcal{W}}\right) \mathbf{p} - \left(\frac{\mathcal{P}_{\eta 1}}{\mathcal{Q}_1}\right) \mathbf{p} \\
\dot{V} &= d \left(\frac{\mathcal{P}_\mathcal{E}}{\mathcal{W}}\right) V \\
\mathcal{P}_\mathcal{E} &= dv(\mathcal{P}' - P) - \left(\frac{\mathcal{P}_{\eta 1}}{\mathcal{Q}'_1}\right) \mathbf{p}
\end{aligned} \tag{3.29}$$

en sistema sin restricciones, donde  $d$  es la dimensión ( $g=dN$ ) tenemos:

$$\alpha = 1 + \frac{d}{g} = 1 + \frac{1}{N} \tag{3.30}$$

Podemos ver que las posiciones  $\mathbf{y}$ , consistentemente, el volumen están alterados por un factor de escala dinámico que depende de  $\mathcal{P}_\mathcal{E}$ . Esto corresponde directamente con la “tasa de tensión”:

$$\zeta_\epsilon = \frac{\mathcal{P}_\mathcal{E}}{\mathcal{W}} = \dot{\epsilon} = \frac{d}{dt} \ln(V^{1/d}) = \frac{d}{dt} \ln L \tag{3.31}$$

donde la tensión es:

$$\epsilon(t) = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{V(t)}{V(0)} \right) = \ln \left( \frac{L(t)}{L(0)} \right) \tag{3.32}$$

en el caso de una caja cúbica  $V = L^d$ . La “masa del pistón” asociada  $W$  tiene unidades de energía por tiempo al cuadrado. La fuerza de arrastre  $\mathcal{P}_\mathcal{E}$  resulta de la diferencia de la presión  $P$  deseada con la instantánea. Del algoritmo resulta:

$$\mathcal{P}' = \mathcal{P} + (d/g)\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}/m \tag{3.33}$$

# 4. TOPOLOGÍA DEL CAMPO DE POLARIZACIÓN EN NANOPARTÍCULAS DE PBTIO<sub>3</sub> DE DIFERENTES FORMAS A TRAVÉS DE SIMULACIONES A NIVEL ATÓMICO

## Índice

---

4.1. Introducción . . . . .	54
4.2. Modelo de capas y detalles computacionales . . . . .	56
4.3. Nanopartículas cilíndricas con diámetro igual a la altura . .	60
4.4. Nanopartículas cilíndricas con diámetro diferente a su altura	67
4.5. Nanopartículas esféricas y elipsoidales . . . . .	68
4.6. Conclusiones . . . . .	71

---

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la topología del campo de polarización en nanopartículas de  $\text{PbTiO}_3$  de geometría cilíndrica, esférica y elipsoidas a través de simulaciones de dinámica molecular con un modelo atomístico.

Previamente a los resultados, en la sección 4.1, se introduce la motivación del estudio de este tipo de sistemas y los resultados previos obtenidos en nanocuboides de  $\text{PbTiO}_3$ . En la sección 4.2, se describe el modelo utilizado y las condiciones en las que se desarrollaron las simulaciones. Además, se presentan los parámetros de orden utilizados para el estudio de los patrones de polarización. En las secciones 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran los resultados obtenidos para cilindros con igual diámetro que altura, cilindros alargados y achatados, y esferas y esferoides oblatos y prolatos respectivamente. Los resultados presentes en este capítulo fueron publicados en un artículo de la revista *Journal of Applied Physics* [96].

#### 4.1. Introducción

Al reducir el tamaño de un ferroeléctrico a la escala nanométrica, el estado de polarización uniforme se vuelve inestable y da lugar a la formación de una variedad de estructuras polares tales como dominios alternados, vórtices, burbujas ferroeléctricas, estados multi-vórtice y skyrmiones [97, 46, 47, 48, 49, 50]. El progreso en las técnicas experimentales ha posibilitado la síntesis de nanocristales de perovskita con dimensiones y configuraciones claramente definidas. Esto abre la puerta a la fabricación de nanopartículas con estados polares específicos, ampliando sus posibilidades de aplicación en diversos campos [98]. Entender el proceso de formación y la estabilidad de diversas configuraciones polares resulta fundamental para ejercer un control preciso sobre sus propiedades funcionales.

Los estados de vórtices han atraído mucha atención desde su predicción en sistemas ferroeléctricos 0D [45]. En estos estados, los dipolos cercanos a una superficie tienden a alinearse paralelos a ella para reducir la energía del campo de depolarización, generando así una configuración de circulación cerrada donde los dipolos rotan de manera continua de alrededor de un núcleo. Si bien varios enfoques teóricos apoyan la existencia de un único estado de vórtice en nanopartículas ferroeléctricas de unos pocos nanómetros de tamaño, una observación experimental directa de tal estructura aún no se ha realizado. En cambio se han observado dominios en cuadrantes, caracterizados por cambios abruptos de  $90^\circ$  de la dirección del momento dipolar local, dando lugar a una configuración de flujo cerrado en nanodots [99, 100, 101, 102]. Arreglos de vórtices ya se han observado en

---

superredes de  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  [103], pero las condiciones necesarias para su detección en nanopartículas aún no se han alcanzado [104]. En consecuencia, resulta necesario llevar a cabo investigaciones adicionales para de cerrar la brecha entre la teoría y la experimentación.

Se reconoce que además de las interacciones dipolo-dipolo y los efectos de depolarización, factores como la composición, el tamaño, la forma, la deformación y las condiciones de contorno desempeñan papeles importantes en la estabilidad de las estructuras topológicas [105, 106]. Sin embargo, incluso para los casos mas simples, la evolución de los patrones de polarización considerando todos estos factores no está completamente comprendida. Por ejemplo, hay consenso en que una configuración de un solo vórtice correspondiente a dipolos que giran perpendicularmente al eje de una varilla, se estabiliza en ferroeléctricos tetragonales con una geometría similar a la de una vara. Sin embargo, estudios teóricos predicen una variedad de configuraciones polares diferentes a medida que aumenta el tamaño de la nanobarra [45, 107, 104, 108]. La distribución de dipolos en las estructuras de flujo cerrado también requieren una mayor comprensión ya que existe la controversia de si las polarizaciones locales desaparecen o se reorientan en el centro de la configuración. Más aún, las observaciones experimentales muestran que los dominios se acomodan alrededor de un bucle que tiene una pared de dominio de  $180^\circ$  en su centro [109, 110]. Esta configuración se considera a menudo como precursora de la formación de un verdadero estado de vórtice, aunque todavía no hay una descripción a nivel atómico de cómo el vórtice se transforma en una estructura de dominios. Estos son sólo algunos ejemplos que indican que todavía se necesita más trabajos de investigación para comprender completamente las texturas dipolares en las estructuras ferroeléctricas de tamaño nanométrico.

La relación de aspecto de una nanoestructura ferroeléctrica, es decir, la proporción entre el ancho y la altura, es un parámetro clave para la estabilización de diferentes patrones de polarización. Simulaciones a nivel atómico han demostrado que la topología del campo de polarización en nanopartículas de  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) depende de la relación de aspecto de la nanoestructura [46]. En el estudio de nanocuboides, se ha demostrado que las transformaciones topológicas inducidas por el tamaño conducen a la estabilización de una burbuja ferroeléctrica en estructuras de unas pocas constantes de red de tamaño. Este fenómeno se logra mediante la alineación de los núcleos de vórtices a lo largo de un circuito cerrado. La estructura de vórtice toma la forma de un toro anular, dando lugar a una burbuja ferroeléctrica con una polarización fuerte y concentrada en

el centro del anillo, con dirección perpendicular a él. Se ha revelado, además, que en nanoestructuras suficientemente planas un estado de multiburbuja actúa como un puente entre las predicciones teóricas para nanodots 0D y la configuración de dominios tipo “stripes” observada experimentalmente en películas ultradelgadas 2D[46].

El trabajo realizado con nanoestructuras cúbicas ha mostrado resultados innovadores, y en esta parte del trabajo se busca extender la investigación a nanoestructuras con formas cilíndricas, esféricas y elipsoidales utilizando el mismo modelo para el desarrollo de las simulaciones. Esto proporciona previsibilidad y confiabilidad a los resultados. Se explora la evolución del patrón de polarización con el tamaño y la relación de aspecto de las nanopartículas, desde nanorods alargados hasta esferoides planos.

#### 4.2. Modelo de capas y detalles computacionales

El potencial del modelo de capas utilizado en el presente trabajo fue desarrollado originalmente para estudiar propiedades de bulk de PTO y posteriormente se utilizó para describir el comportamiento de superficies, interfaces y nanopartículas [111, 112]. En esta descripción, como ya se detalló anteriormente en la sección 2.3.2, cada átomo es descompuesto en dos iones acoplados: un núcleo y una capa que representa a los electrones de valencia. Esto permite representar fenomenológicamente efectos de la polarizabilidad electrónica del sistema, que juegan un papel importante en la aparición de la ferroelectricidad, y no pueden ser considerados en un modelo de ión rígido. La energía potencial del sistema puede expresarse de la forma:

$$V = V_{CS} + V_{LR} + V_{SR} \quad (4.1)$$

donde  $V_{CS}$  representa la interacción anarmónica capa-carozo,  $V_{LR}$  la interacción electrostática de largo rango entre las capas y carozos de distintos átomos y  $V_{SR}$  la interacción de corto alcance entre las distintas capas. El último término, en el presente caso, viene determinado por la suma de dos tipos diferentes de potenciales. El potencial de Rydberg:

$$V_{Ryd}(r) = (A + Br)e^{-r/\rho} \quad (4.2)$$

es utilizado para las interacciones Pb-Ti, Pb-O y Ti-O mientras que el potencial de

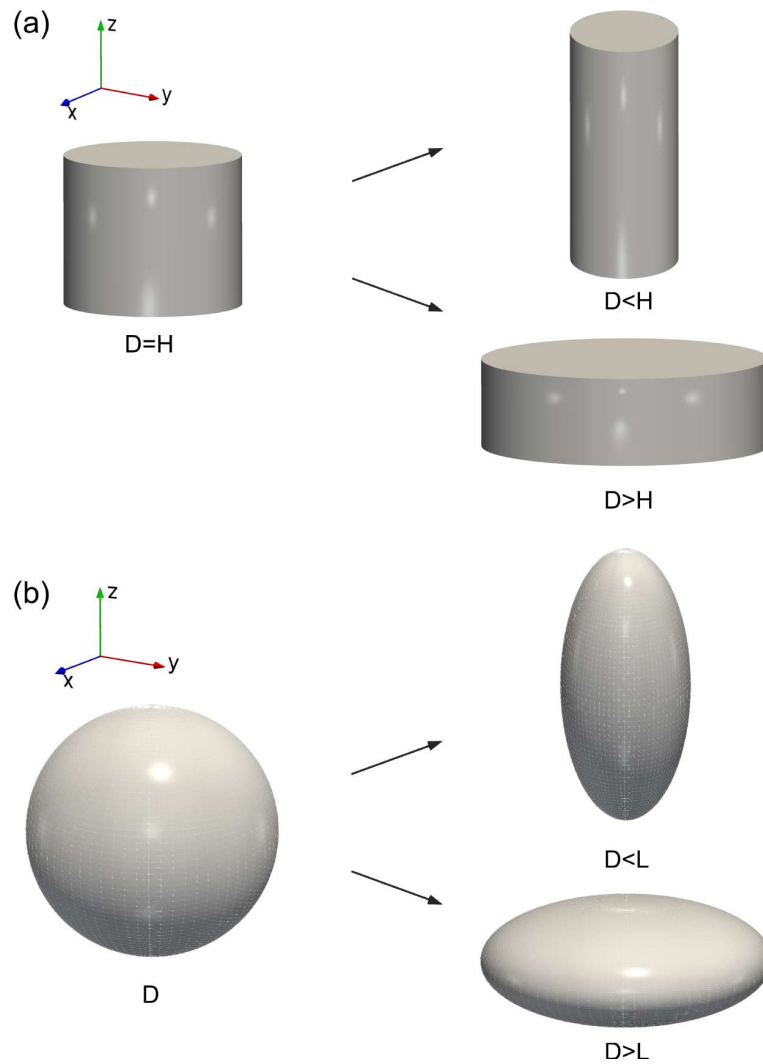
Buckingham:

$$V_{Buck}(r) = Ae^{-r/\rho} + \frac{B}{r^6} \quad (4.3)$$

se utiliza para la interacción O-O. El modelo consta de 23 parámetros para describir todas las interacciones, incluidos cargas de capas y carozos, sus constantes de acoplamiento y los coeficientes de las interacciones de corto rango. Todos ellos fueron obtenidos a través de ajustes con regresión lineal a resultados obtenidos en cálculos de primeros principios [111]. La base de datos incluye frecuencia de fonones con los respectivos autovectores a lo largo de las direcciones de simetría y los valores de energía y fuerza para diferentes configuraciones relevantes del bulk.

Con el fin de determinar los patrones de polarización en nanoestructuras aisladas de PTO libre de tensiones se realizaron simulaciones de dinámica molecular bajo condiciones de contorno de circuito abierto. Las nanopartículas se encuentran en un entorno de vacío, y no se aplican condiciones periódicas de contorno. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando el paquete DL-POLY [113] con un algoritmo a temperatura constante. Para la evaluación de la energía electrostática de largo alcance y las fuerzas se empleó el método de suma directa de Wolf. El paso de tiempo utilizado fue de 0.4 fs para garantizar precisión en la integración de las coordenadas de las capas. El tiempo total de cada simulación, después de 5 ps de termalización, fue de al menos 40 ps. Con el fin de evitar estados metastables de alta energía, se realizaron sucesivos calentamientos y enfriamientos del sistema. Los resultados que se presentan corresponden a configuraciones equilibradas a una temperatura de 50K. Las nanoestructuras estudiadas incluyen formas cilíndricas, esféricas y elipsoidales, como muestra la Figura 4.1.

Las diferentes partículas se construyeron a partir de celdas unitarias de perovskita centradas en átomos de Ti con ejes a lo largo de direcciones pseudocúbicas (los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$  están a lo largo de las direcciones [100], [010] y [001], respectivamente). Además, se consideró que todas las caras de la superficie consistan en planos de Pb-O. Como consecuencia, los bordes (curvas) de los objetos construidos no son suaves. Los cilindros se caracterizan por el diámetro  $D$  y la altura  $H$ , y el eje del cilindro se elige a lo largo de la dirección  $z$ . El tamaño de cada esfera se describe por su diámetro, y los elipsoides se representan por el diámetro en el plano  $(x, y)$  y la longitud  $L$  a lo largo de la dirección  $z$ . Las dimensiones de las partículas se expresan en términos del número de constantes de red de celda unitaria.



**Figura 4.1:** Geometría de las estructuras en estudio. **(a)** cilindros con diferentes relación de aspecto diámetro/altura ( $D/H$ ), y **(b)** esferas y esferoides con  $D \ll L$  (prolatos) y  $D \gg L$  (oblatos)

Dado que la polarización neta en sistemas 0D bajo condiciones de borde de circuito abierto es nula, adoptamos la polarización local, es decir, la polarización de una celda unitaria de perovskita, para representar la distribución de la polarización y el momento toroidal por unidad de volumen  $\mathbf{g}$  para cuantificar las configuraciones con un único vórtice. La polarización local tiene en cuenta las contribuciones de todos los átomos presentes en una celda convencional de perovskita y sus posiciones se toman respecto al átomo central de Ti [46]:

$$\mathbf{p} = \frac{1}{\nu} \sum_{k=1}^{29} \frac{1}{\omega_k} z_k (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{Ti}) \quad (4.4)$$

donde  $\nu$  es el volumen de la celda,  $z_k$  y  $\mathbf{r}_k$  son la carga y posición de la partícula  $k$  respectivamente, y  $\omega_k$  es un factor de peso igual al número de celdas al que pertenece dicha partícula. La suma incluye capas y carozos de los 8 Pb situados en las esquinas del cubo, los 6 O en los centros de las caras y la capa del Ti central.

El momento toroidal por unidad de volumen se define como [45]:

$$\mathbf{g} = \frac{1}{2N\nu} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i \quad (4.5)$$

donde  $\mathbf{p}_i$  representa el momento dipolar de la celda  $i$  que se encuentra en la posición  $\mathbf{r}_i$  y  $N$  es el número total de celdas que forman el sistema.

Para mejorar la caracterización de los nanocilindros, se amplió el análisis microscópico con otras cantidades relevantes, como la energía, el volumen y la tensión. Se define a la energía local como la energía de una celda unitaria de perovskita evaluada a partir de las contribuciones de los átomos asociados a esa celda:

$$e = \sum_1^n E_k / \omega_k \quad (4.6)$$

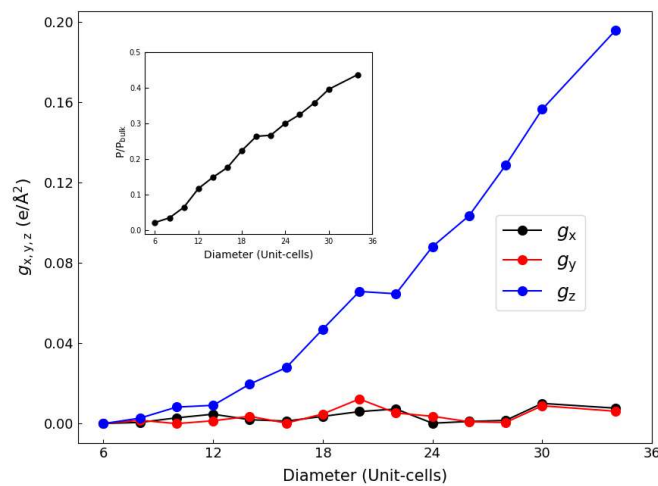
donde la energía del átomo  $k$ ,  $E_k$ , viene de la suma de las partes cinética y potencial. Esta última contribución corresponde a la mitad de la suma de las interacciones del átomo con el resto de los iones. Los valores locales de las componentes del tensor de tensión,  $S^{\alpha\beta}$ , se obtienen siguiendo un procedimiento similar:

$$S^{\alpha\beta} = \sum_1^n S_k^{\alpha\beta} / \omega_k \quad (4.7)$$

donde  $S_k^{\alpha\beta}$  representa las componentes del tensor de tensiones del átomo  $k$ .  $S_k^{\alpha\beta}$  tiene una contribución cinética y otra virial debido a las interacciones atómicas. En el caso del volumen, se consideró una celda de Wigner–Seitz ubicada en la posición de su centro de masas. Todas estas magnitudes fueron computadas mediante el empleo del software LAMMPS [114].

### 4.3. Nanopartículas cilíndricas con diámetro igual a la altura

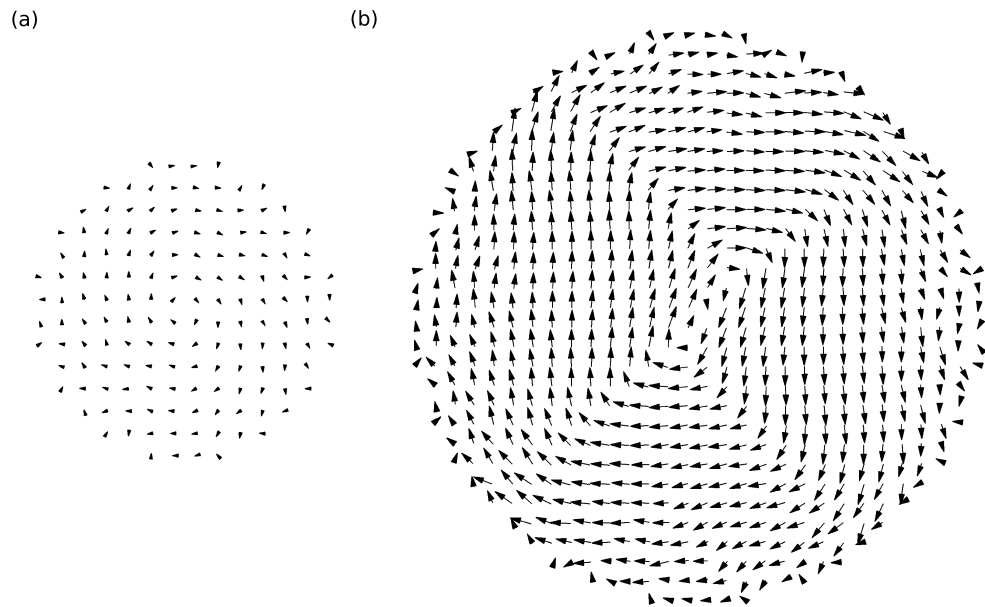
Primeramente se investigó la evolución de los patrones de polarización de cilindros con diámetro igual a su altura,  $D = H$ . Los resultados obtenidos para la variación del momento toroidal en función del tamaño para configuraciones con  $D$  variando de 6 a 34, se muestran la Figura 4.2.



**Figura 4.2:** Momento toroidal y promedio de la polarización local (recuadro) en función del diámetro en cilindros con  $D = H$

En sistemas más pequeños ( $D < 6$ ), los desplazamientos atómicos están predominantemente influenciados por las relaciones superficiales, y la falta de orden se deduce a partir de los valores insignificantes de polarización. El primer indicio de orden del momento de toroidal se observa a  $D = 8$  donde una de las componentes,  $\mathbf{g}_z$ , comienza a aumentar. El valor no nulo de  $g$  se debe al incremento de las distorsiones polares (recuadro Figura 4.2) junto a la correlación entre los dipolos. La estructura de polarización corresponde a la de un único vórtice con su núcleo a lo largo del eje del cilindro. La Figura 4.3(a) muestra como los dipolos rotan celda a celda en un plano  $xy$  de una nanopartículas con  $D = 10$ . La estructura del vórtice se mantiene homogénea a lo largo de toda la altura del cilindro mientras que la polarización en el eje  $z$  es prácticamente cero. Esta estructura de único vórtice es congruente con predicciones teóricas realizadas con el Hamiltoniano efectivo [45] y con un modelo fenomenológico [107]. Por otro lado, la dirección del eje del vórtice en los nanocilindros es la  $\langle 001 \rangle$  en contraste con la dirección  $\langle 111 \rangle$  obtenida con el mismo

modelo en nanocubos [46]. Este resultado indica que la configuración del estado de vórtice depende de la geometría específica de la nanopartícula.

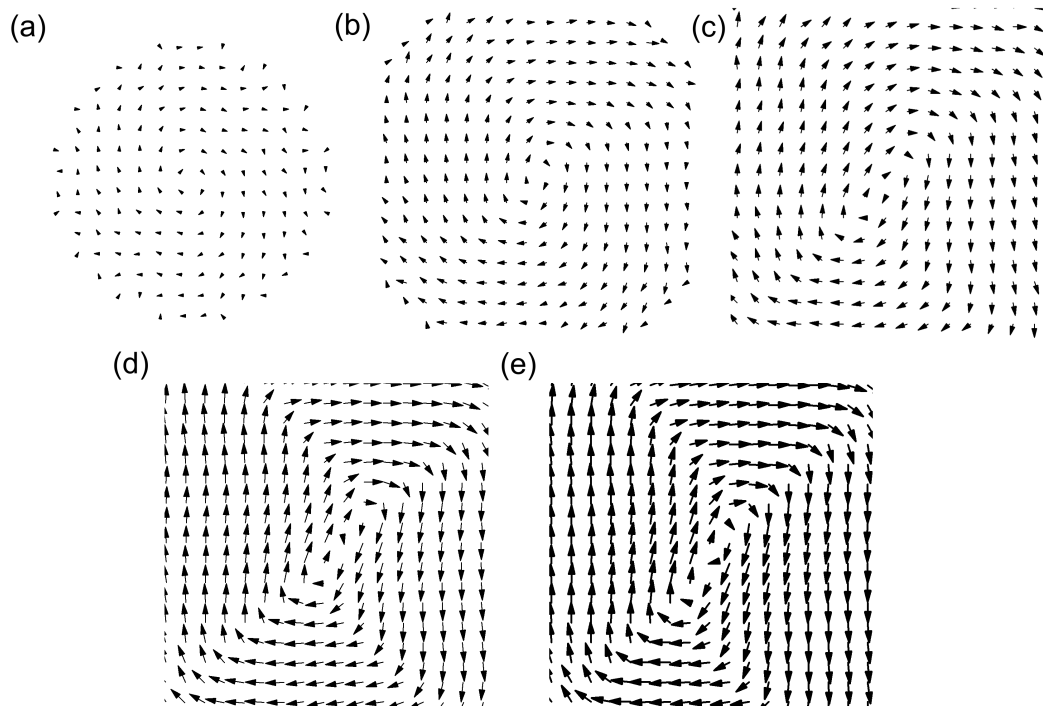


**Figura 4.3:** Patrón de polarización local en un plano  $xy$  en cilindros con  $D = H$ . **(a)** estructura de vórtice en  $D = 10$ . **(b)** configuración cerrada de dominios a  $D = 30$ . Los valores presentados corresponden a una temperatura de  $50K$ .

La magnitud de los dipolos locales y  $\mathbf{g}_z$  aumenta con el tamaño de los nanocilindros, excepto en el rango de  $D = 20$  a  $D = 22$ . Esta anomalía refleja una transformación a una configuración diferente. La disposición polar resultante mantiene la estructura de flujo cerrado, pero  $\mathbf{g}_z$  disminuye ligeramente debido a que las polarizaciones locales no están necesariamente orientadas perpendicularmente al vector radial que va desde el núcleo hasta el dipolo. Como resultado, la rotación casi continua de los dipolos evoluciona hacia cuatro regiones con una orientación polar uniforme, como se muestra en la Figura 4.3**(b)**, para un cilindro de  $D = 34$ . En cada región o dominio, los dipolos locales adoptan una de las cuatro direcciones cristalográficas equivalentes  $\langle 100 \rangle$ , y rotan  $90^\circ$  de un dominio a otro, formando una estructura cerrada. La configuración, sin embargo, no corresponde a una configuración cerrada clásica donde todos los dominios convergen a un punto central. En su lugar, se observa que la región central está distorsionada y contiene dos uniones o juntas de paredes de dominio conectadas entre sí por una pared de dominio adicional. La estructura de dominio resultante se compone entonces por la unión de dos mitades formadas por dos cuadrantes cada una, y es similar a los patrones de dominio observados en  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal [99, 115, 116],  $\text{PbZr}_{0.42}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_3$ [100],

[Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>]<sub>0.88</sub>-[PbTiO<sub>3</sub>]<sub>0.12</sub>[117], y en películas de PTO [102].

Las configuraciones de dominios cerrados son usualmente consideradas como precursoras de la formación de vórtices dado que la coalescencia de las 2 junturas (donde convergen 3 paredes en cada una) daría como resultado la formación de un único vórtice [116, 118, 119]. En otras palabras, el estado de vórtice se transforma en una configuración de dominio cerrado cuando el tamaño de la partícula aumenta, como se obtiene en las simulaciones. Para observar mejor la transformación que tiene lugar en el núcleo del vórtice cuando aumenta el tamaño del cilindro, la Figura 4.4 muestra la evolución de los patrones de polarización para configuraciones intermedias a través del gráfico de la región central de todas las nanoestructuras usando la misma escala espacial y de polarización. Es decir, cada patrón polar corresponde a una región de  $16 \times 16$  celdas unidad mientras que las flechas son proporcionales a la magnitud de la polarización.



**Figura 4.4:** Secuencia de evolución inducida por el tamaño que lleva a la estructura de tipo vórtice a la configuración de dominio de cerrado en cilindros con  $D = H$  para (a)  $D = 14$ , (b)  $D = 20$ , (c)  $D = 24$ , (d)  $D = 30$ , y (e)  $D = 34$ . Cada patrón polar corresponde a una región central del plano  $xy$  de  $16 \times 16$  celdas unitarias. Las flechas son proporcionales a la magnitud de la polarización.

A  $D = 14$ , el núcleo del vórtice está formado por 4 celdas donde cada polarización local apunta en una las direcciones equivalente [110], de manera similar a la configuración con  $D = 10$  mostrado en la Figura 4.3. Este centro va experimentando distorsiones a medida

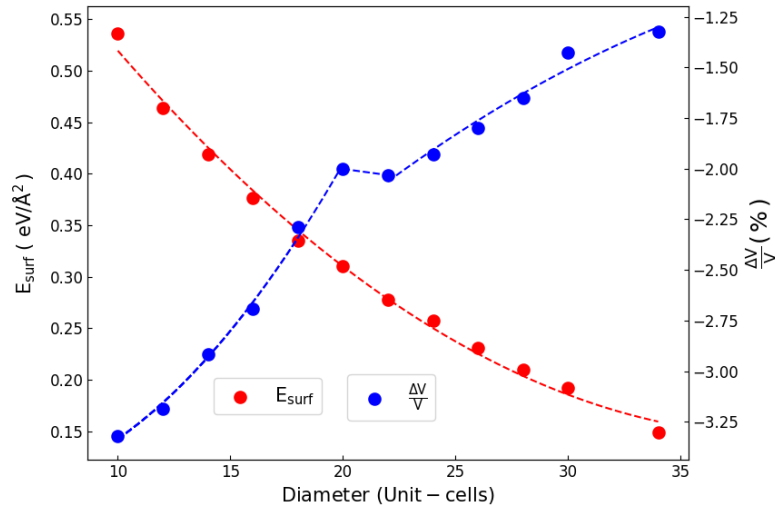
que el tamaño de los cilindros se incrementa. Se estira inicialmente en la dirección [010] para  $D = 20$  (Figura 4.4**(b)**) y luego en la dirección  $\sim [110]$  para  $D = 24$ , generando paredes de dominio de  $90^\circ$  (Figura 4.4**(c)**). La distorsión del núcleo es aún mayor a partir de este tamaño y aparece la pared de dominio de  $180^\circ$  entre las dos juntas (Figuras 4.4**(d)**-4.4**(e)**). Como puede observarse en las Figuras, los ángulos entre las paredes y las uniones resultantes son distintas a las propuestas de  $135^\circ$  y  $90^\circ$  entre  $180^\circ/90^\circ$  y paredes de dominio de  $90^\circ/90^\circ$ , respectivamente [118]. Esto se debe a que la pared de dominio de  $180^\circ$  en la presente simulación no es paralela a la polarización del dominio. Además, vale remarcar que el número topológico de giro ("winding number")  $+1$  característico de las estructuras de vórtice [120], se rompe en 2 defectos, cada uno con un número de giro de  $+1/2$  a lo largo de las transformaciones. Por lo tanto, el número de giro neto se conserva para un camino que encierre a las dos juntas de dominio.

La transformación en la estructura de polarización presentada solo describe parcialmente la evolución de los estados de los cilindros con el tamaño. Para comprender mejor el efecto del tamaño, se calculó la energía superficial  $E_{sup}$  y el cambio de volumen de las nanopartículas. La  $E_{sup}$  puede definirse como la diferencia de energía entre la nanopartícula y una región con la misma cantidad de átomos en el seno de un sólido [121]. Debido a que las nanopartículas no son estequiométricas, la expresión considerada fue la siguiente:

$$E_{sup} = \frac{E_{Tot} - \sum_{i=1}^3 n_i E_i^{bulk}}{A} \quad (4.8)$$

donde  $E_{Tot}$  y  $A$  representan la energía total y el área de la superficie de la nanopartícula,  $n_i$  es el número de átomos del tipo  $i$  de la partícula mientras que  $E_i^{bulk}$  corresponde a su energía en bulk del estado fundamental. El área de la superficie se calculó a partir de los polígonos formados por los iones de Pb de la capa externa de la partícula.

La dependencia de la  $E_{sup}$  en función del tamaño del nanocilindro se muestra en la Figura 4.5. Puede observarse que la energía superficial decrece monótonamente de  $0.536 \text{ eV}/\text{Å}^2$  a  $D = 10$ , hasta  $0.150 \text{ eV}/\text{Å}^2$  a  $D = 34$  y que su valor no alcanza a estabilizarse. Entonces se deduce que los efectos de superficie son relevantes en todas las nanopartículas simuladas. Dado que no se encontraron reportes previos de la  $E_{sup}$  en nanopartículas ferroeléctricas, se comparó su valor con la obtenida para una superficie de  $\text{PbTiO}_3$  (001) con terminación Pb-O. El valor reportado de  $0.068 \text{ eV}/\text{Å}^2$  [122] es cercano a la mitad de la obtenida en los cilindros de  $D = 34$  y puede considerarse como el límite inferior para la

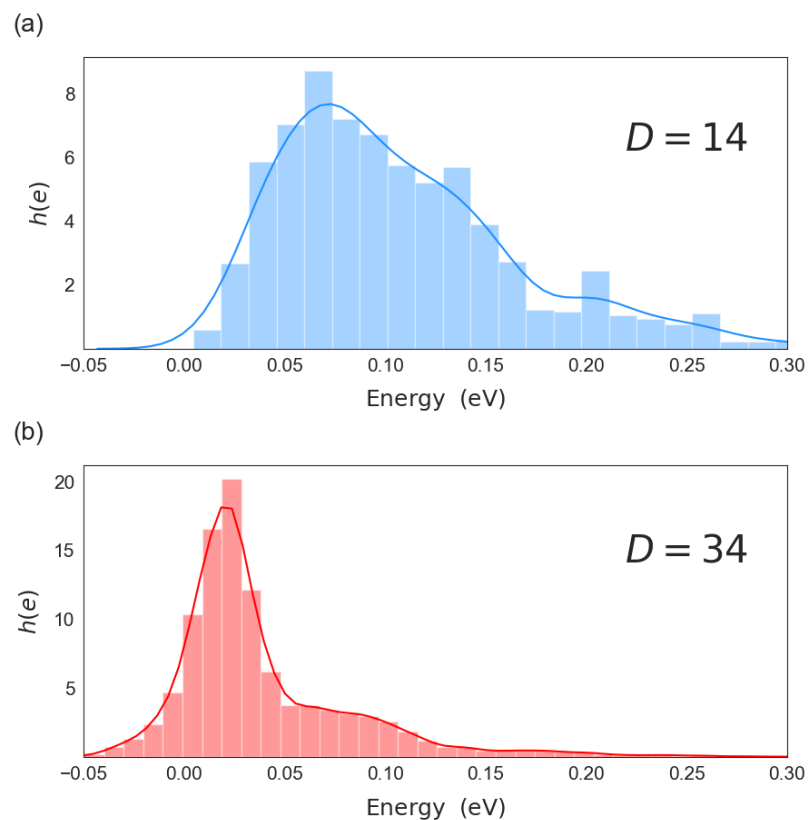


**Figura 4.5:** Energía superficial y volumen relativo en función del tamaño para cilindros con  $D = H$ .

convergencia. Cabe destacar que la  $E_{sup}$  se reduciría en el caso de considerar la extensión de las nubes electrónicas en la determinación del área superficial de las nanopartículas [123]. Sin embargo, esta corrección (de  $\sim 5\%$  para las configuraciones más pequeñas y de  $\sim 1\%$  para las más grandes) no modifica el comportamiento cualitativo descrito. La Figura 4.5 muestra, además, el comportamiento del volumen en los nanocilindros, el cual sufre una marcada variación respecto los valores de referencia del bulk. La reducción del volumen es del 4 % para la configuración  $D = 10$  y del 1.5% para  $D = 34$ . A diferencia de la  $E_{sup}$ , la curva del volumen presenta un salto similar al observado para  $\mathbf{g}_z$  en la Figura 4.5 donde los dominios comienzan a desarrollarse. Esta anomalía es causada por un reordenamiento elástico de las celdas cuando los dominios se forman y pone de manifiesto la relevancia del acoplamiento entre la polarización y la deformación elástica en la estabilidad de las partículas.

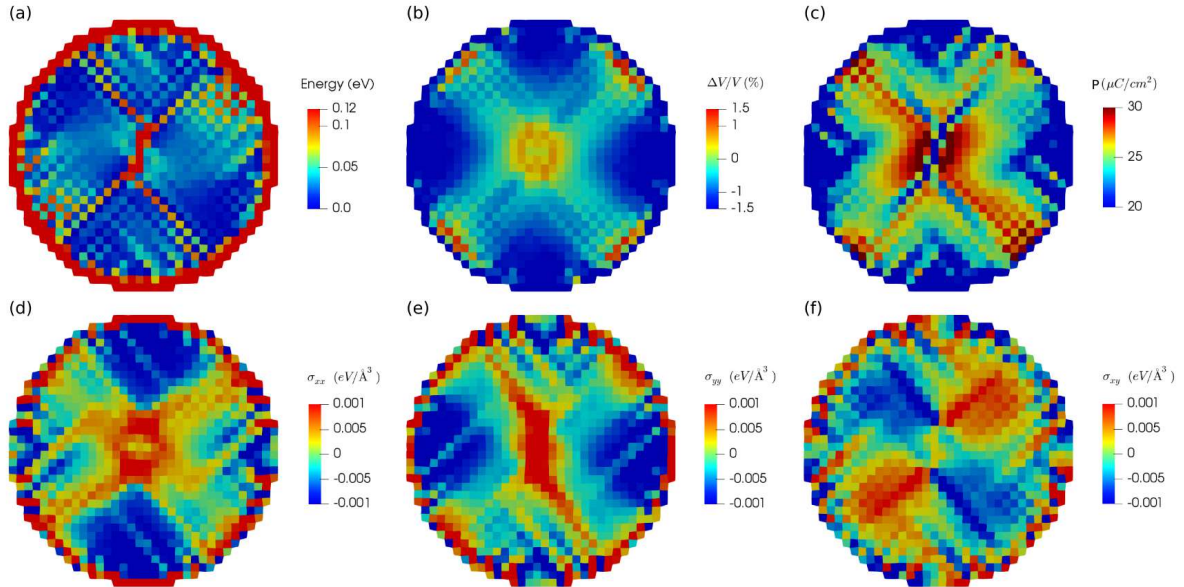
La Figura 4.6 permite comparar las distribuciones locales de energía entre una configuración del tipo vórtice y una cerrada de dominios. Los valores de energía se toman respecto al valor del bulk de referencia. De acuerdo al histograma 4.6(a), la energía local en el estado de vórtice presenta una distribución ancha correspondiente a un cambio continuo de la polarización celda a celda. Para la partícula de mayor tamaño y con

estructura de dominios (Figura 4.6**(b)**), la distribución está más localizada y las energías se desplazan hacia valores más bajos debido a que una proporción mayor de celdas poseen una polarización más cercana a la del bulk, esto es, en la dirección del eje tetragonal. El pico corresponde a celdas polarizadas en la dirección (001) y su posición pasa de 0.055 eV para  $D = 14$  a 0.025 eV para  $D = 34$ .



**Figura 4.6:** Histograma del intervalo de energía local [ $h(e)$ ] correspondiente a cilindros con  $D=H$  con **(a)**  $D=14$  y **(b)**  $D=34$

La energía, la polarización, el volumen y las tensión son inhomogeneas a través de la sección de cada nanopartícula, como se muestra para el caso particular de  $D = 34$  la Figura 4.7. El mapa de energía que se muestra en la Figura 4.7**(a)** es consistente con la estructura de dominios observada en el perfil de polarización de la Figura 4.7**(b)**. Las celdas de energía mas baja se encuentran dentro del dominio, mientras que las de mas alta energía corresponden a aquellas localizadas en la pared de dominio y cerca de la superficie donde su polarización deja estar alineada al eje (001). Cabe destacar que la energía local de la pared disminuye con la distancia a la unión de los dominios. Las simulaciones evidencian que la amplitud de la polarización local es proporcional al volumen de la celda,



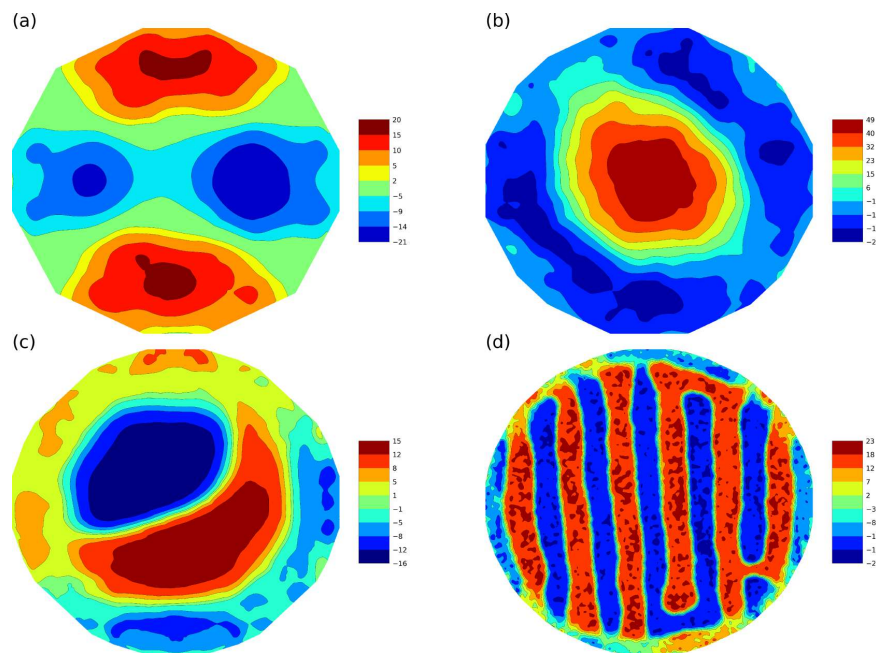
**Figura 4.7:** Distribución espacial de los valores locales en el plano central  $xy$  en un cilindro con  $D=H$  para  $D=34$ . **(a)** Energía, **(b)** volumen relativo, **(c)** polarización, y **(d)** y **(e)** componentes de tensión  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  y  $\sigma_{xy}$ .

independientemente de su energía. Contrariamente a lo esperado [124, 125], las celdas con altos valores de volumen relativo y polarización se encuentran cerca de las paredes de dominio, incluyendo la región central, mientras que los valores más chicos corresponden a las que se hayan lejos de ellas como se ve en las Figuras 4.7**(b)** y 4.7**(c)**. Además la Figura 4.7 ayuda a comprender cómo los dominios se acomodan ante las condiciones de contorno impuestas. De acuerdo a la Figura 4.7**(b)** y 4.7**(c)**, el volumen y la polarización de la celda dentro el dominio disminuyen hacia el borde de la nanopartícula mientras que las componentes del tensor de tensiones indican que la compresión se produce principalmente en la dirección del eje polar. Este último efecto puede dilucidarse en la Figura 4.7**(d)**, en la componente  $\sigma_{xx}$  (4.7**(d)**) para los dominios orientados en  $x$ , en la parte superior e inferior, y para la componente  $\sigma_{yy}$  (4.7**(d)**), en la parte izquierda y derecha, donde los dominios se orientan en  $y$ . La modulación hace posible que se mantengan las paredes de  $90^\circ$  en los planos (011) y es una manera efectiva de minimizar la energía asociada a la tensión de disclinación de los dominios tetragonales a partir de su disposición en cuadrantes [99].

Finalmente, las celdas localizadas en la región de la pared de dominios de  $90^\circ$  poseen una distorsión de corte (4.7(f)) compatible con su dirección polar.

#### 4.4. Nanopartículas cilíndricas con diámetro diferente a su altura

El comportamiento de la polarización descrito en 4.3 también se observa para cilindros alargados. Dichas estructuras fueron simuladas variando  $D$  entre 15 y 30, y  $H$  entre 15 y 70. En todos los casos, el momento toroidal está en la dirección del eje del cilindro y la estructura de vórtice depende únicamente del diámetro  $D$ . Sin embargo, la situación cambia cuando la altura  $H$  se reduce respecto a  $D$ . En este caso, se encontró una secuencia de transformaciones topológicas análoga a la que observada en nanocuboides [46] y que, además, ocurren en nanopartículas con similares relaciones de aspecto. Los resultados obtenidos en cilindros de  $H = 10$  son ilustrados en la Figura 4.8.



**Figura 4.8:** Transformaciones inducidas por el tamaño en un nanodisco seleccionado de 10 celdas de altura a  $T = 50K$ . Mapa de colores de  $P_z$  ( $\mu C/cm^2$ ) correspondiente a (a) estado de cuatro vórtices para  $D = 17$ , (b) burbuja ferroeléctrica para  $D = 23$ , (c) estado de dos burbujas para  $D = 31$ , y (d) 5 burbujas con forma de *stripe* y polarización alternada para  $D = 100$

Cuando se aumenta la relación de aspecto diámetro/altura ( $D/H$ ) se favorece la aparición de componentes de la polarización en dirección  $z$ . El vórtice paralelo al eje del cilindro se vuelve inestable y emerge una configuración de vórtices con núcleos paralelos a la superficie plana. Debido su complejidad, el momento toroidal no resulta apropiado

para describir estas estructuras y otros parámetros de orden deben utilizarse [126, 127].

La primera transformación a un estado de cuatro vórtices se observa a  $D = 17$ , donde emergen cuatro dominios polarizados en dirección  $z$ , dos apuntando hacia arriba, y otros dos hacia abajo (Figura 4.8 **(a)**). Cuando el nanodisco excede el diámetro crítico de  $D = 23$ , los núcleos de los vórtices se alinean a través de un camino cerrado generando un toro anular. Esto produce una región con una fuerte polarización en la dirección  $z$  en el centro del anillo denominada burbuja ferroeléctrica (Figura 4.8 **(b)**). Un incremento aún mayor del diámetro del cilindro da lugar a la formación de estados de múltiples burbujas. La burbuja ferroeléctrica inicial se divide en dos con polarizaciones opuestas cuando aumenta el diámetro (Figura 4.8 **(c)**). Las burbujas se estiran, adaptándose a la geometría del sistema, y adquieren una forma alargada a medida que su número aumenta (Figura 4.8 **(d)**). De esta manera, el perfil de polarización de un nanocilindro de diámetro grande ( $D/H \gg 1$ ) se asemeja a la configuración tipo *stripes* observada en películas ultradelgadas de PTO [97, 46]. Más, aún, el ancho de los dominios converge rápidamente al valor correspondiente al de la película delgada de similar espesor. El “ancho” de una única burbuja es de aproximadamente 12-13 celdas unitarias y se estabiliza en cerca de 8 celdas en las partículas con 3 o más burbujas. Esta medida concuerda con el valor reportado en *films* de PTO de 10 celdas de espesor [97].

El comportamiento obtenido para discos de diferentes alturas es similar al descrito anteriormente, siendo este resultado equivalente a lo reportado en nanocuboides. Las simulaciones revelan, además, que los dominios en nanodiscos con una relación de aspecto por debajo del valor crítico no se comportan como lo hacen en las películas, resultado que está de acuerdo con la periodicidad anómala de dominios observada en nanodots de PTO con un pequeño número de dominios [128]. Los cálculos también indican que los efectos originados en la superficie lateral de las nanopartículas están confinados en la región cercana al borde mientras que las características en el interior se asemejan a las de la película delgada. Como consecuencia, nuestros resultados sugieren que los dominios en nanopartículas con  $D/H$  mayor que  $\sim 4$  se comportarán de acuerdo con la ley de Kittel [129] independientemente de su espesor.

#### 4.5. Nanopartículas esféricas y elipsoidales

Para comprender mejor la dependencia de las secuencias de transformaciones topológicas con la forma de las nanopartículas, se investigó el patrón de polarización en

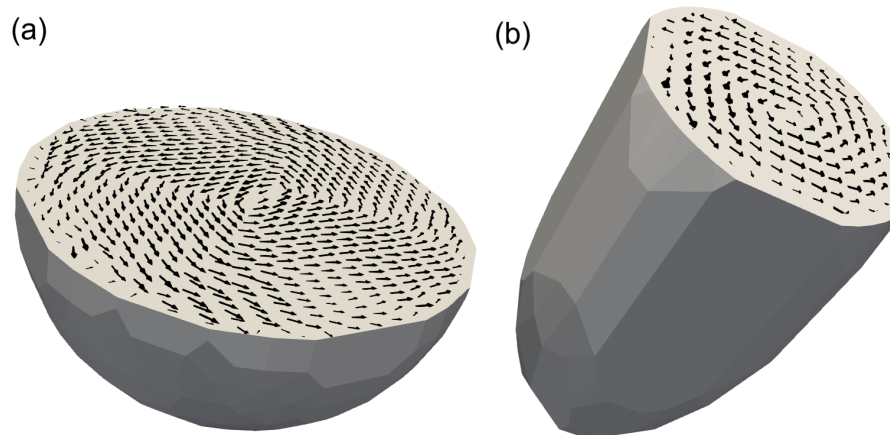
esferas y esferoides. Cabe destacar que estas geometrías carecen de superficies planas, lo que agrega un grado adicional de complejidad a la estabilidad de las posibles estructuras.

Las esferas simuladas, con diámetro entre 15 y 41, muestran todas una configuración de único vórtice, con su núcleo a lo largo de alguna de las direcciones equivalentes  $\langle 001 \rangle$ . La textura de polarización en los planos perpendiculares al eje del vórtice dependen de la distancia al plano ecuatorial. Por ejemplo, el patrón de la Figura 4.9(a), corresponde al plano ecuatorial de una esfera con  $D = 41$  y es similar a la estructura de dominio cerrado observada en cilindros con  $D = H = 41$ . Cuando la distancia al ecuador aumenta, el diámetro de la sección circular disminuye y la distribución de la polarización en cada corte se asemeja a la correspondiente al cilindros con  $D = H$  para ese mismo diámetro. Además, la distorsión del núcleo presenta el mismo comportamiento mostrado en la Figura 4.4 para los distintos diámetros. La configuración tipo vórtice de las esferas coincide con la aquellas obtenidas en simulaciones basadas en el funcional de Ginzburg-Landau-Devonshire de esferas de PTO inmersas en un medio dieléctrico de baja permitividad[124]. Sin embargo, los resultados se diferencian en la zona central. Mientras que la polarización desaparece según las simulaciones de elemento finito, el sistema prefiere mantener la polarización distorsionando el núcleo central de acuerdo a las simulaciones atomísticas.

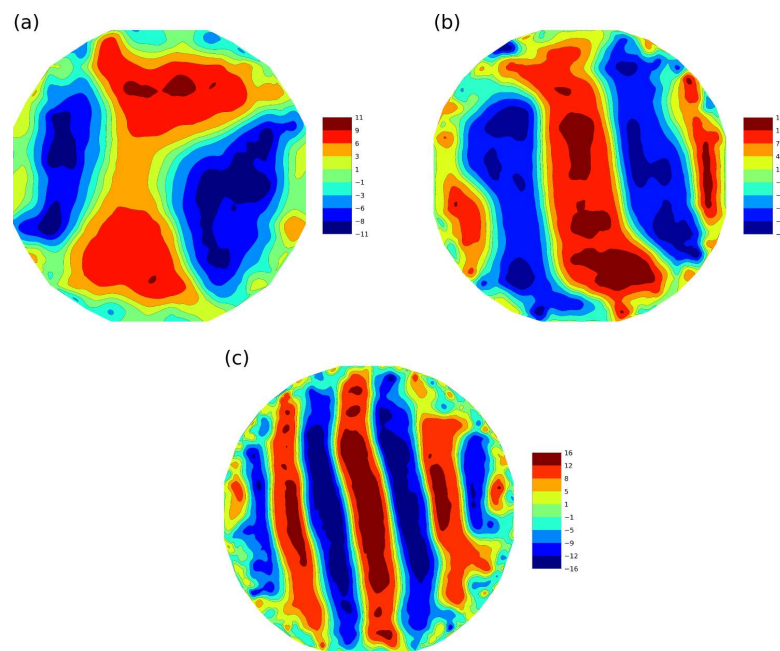
Los esferoides pueden obtenerse deformando las esferas a lo largo del eje  $z$  y, para deformaciones significativas los esferoides adquirirán una forma similar a los cilindros. Por lo tanto, es razonable anticipar que en estos límites se observarán patrones de polarización similares en ambas geometrías. Es decir, esferoides estirados mostrarán el estado de único vórtice y los achatados tendrán dominios tipo *stripes*. En el caso de los esferoides prolatos (estirados desde la punta) los resultados son de acuerdo a lo predicho. En la Figura 4.9(b) se puede visualizar el vórtice obtenido en un esferoide con  $D = 14$  y  $L = 39$ , con la polarización rotando en torno al eje  $\langle 001 \rangle$ .

En el caso de los esferoides oblatos (achatados desde la punta), la evolución de la polarización es diferente. El incremento de la relación de aspecto produce una transformación del estado de único vórtice al de 4 vórtices similar a los obtenidos en los casos de nanocuboides y cilindros. Sin embargo, este estado permanece estable para valores de la relación de aspecto mayores a los obtenidos en cilindros. Para  $L = 11$ , por ejemplo, el estado de 4 vórtices sobrevive hasta  $D = 25$  (Figura 4.10(a)), mientras que un cilindro de las mismas dimensiones ya posee el estado de burbuja.

La estabilidad del estado de cuatro vórtices para diámetros mayores puede ser atribuida a una relación de aspecto efectiva menor debido a que la altura de la partícula disminuye



**Figura 4.9:** Configuración de polarización local en un plano [001] para ((a) esfera con  $D = 41$  y (b) esferoide prolato con  $D = 15, H = 39$ .



**Figura 4.10:** Transformaciones inducidas por el tamaño en nanoesferoides oblatos de 11 celdas de espesor. Mapa de colores de la componente  $P_z$  de la polarización ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) donde se muestra: (a) estado de 4 vórtices con  $D = 25$ , (b) configuración de tres burbujas con  $D = 29$ , y (c) estado multiburbuja con  $D = 51$

hacia a los bordes. Contrariamente a lo esperado, la burbuja ferroeléctrica no se estabiliza ni aún para valores de relación de aspecto mayores. En cambio, se observa la transformación directa del estado de cuatro vórtices a una configuración de tres burbujas (Figura 4.10(b)). En ningún caso se detectó la estabilización de configuraciones de una o dos burbujas en los esferoides oblatos. En estos casos, la región cerca de los bordes no alcanza el espesor suficientemente como para permitir el desarrollo de un toro robusto de forma anular, condición necesaria para la consolidación de la región con polarización

concentrada en el centro de la nanopartícula. El estado de cuatro vórtices, entonces, se transforma en otro análogo. En la nueva configuración, los momentos toroidales de cada vórtice están paralelos a la dirección  $\langle 100 \rangle$  y tienen sus quiralidades alternadas, dando lugar a las tres burbujas. Un aumento aún mayor del diámetro permite un incremento en el número de burbujas (Figura 4.10(c)) y a partir de aquí, los esferoides recuperan el comportamiento que los discos achatados.

#### 4.6. Conclusiones

Aplicando un enfoque atomístico se logró investigar la topología del campo de polarización en nanopartículas aisladas de PTO con formas cilíndricas, esféricas y elipsoidales. En cilindros con  $D = H$  se manifiesta el estado de único vórtice. El incremento de la polarización que se da con el aumento de tamaño de los cilindros produce la distorsión del núcleo central y la formación de una estructuras de dominios en una configuración de flujo de cerrado. Como resultado, la configuración de vórtice se transforma en una estructura de dominios de cierre para diámetros mayores a 20 celdas unidad. Esta transición fue observada a través de la presencia de anomalías en el comportamiento del momento toroidal y el volumen relativo. Mientras que los cilindros elongados, las esferas y los esferoides prolatos muestran estructuras similares de un único vórtice, los patrones de polarización en nanopartículas chatas es más complejo y depende fuertemente de la relación de aspecto. En nanodiscos, se observó una rica variedad de configuraciones polares a medida que aumenta la relación de aspecto. La secuencia de transformaciones topológicas involucra la formación de cuatro vórtices, una burbuja ferroeléctrica y estados multiburbuja. El camino de la transformación es similar al observado previamente en nanocuboides del mismo material [46]. Sin embargo, la evolución en los esferoides oblatos es diferente. Los estados de una y dos burbujas no se estabilizan y se produce una transformación directa desde el estado de cuatro vórtices a una configuración de tres burbujas. A pesar de esta última diferencia, los resultados indican que el factor más importante para la determinación del patrón de polarización de una nanoestructura es la relación de aspecto y no la forma de la nanopartícula. Finalmente, se pudieron definir valores locales de energía, volumen y tensión que brindaron importante información sobre el comportamiento de los nanodiscos con  $D = H$ . Esta información constituye un importante avance para poder conectar los enfoques de primeros principios, clásicos-atomísticos, y fenomenológicos de GLD en una descripción multiescala.

## 5. DIAGRAMA DE FASE DE UN NANOCABLE BAJO TENSIÓN

### Índice

---

<b>5.1. Introducción</b>	<b>73</b>
<b>5.2. Métodos y detalles computacionales</b>	<b>74</b>
5.2.1. Modelo atomístico	74
5.2.2. Funcional GLD	75
5.2.3. Simulaciones de elemento finito	77
<b>5.3. Resultados</b>	<b>78</b>
<b>5.4. Discusión</b>	<b>82</b>
<b>5.5. Conclusiones</b>	<b>87</b>

---

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de las fases o estados topológicos emergentes en nanocables infinitos del compuesto ferroeléctrico  $\text{PbTiO}_3$  bajo deformación. Se mostrará la aparición de novedosas estructuras polares y las estrategias para manipular y cambiar tales estados mediante la aplicación de tensión en los extremos del cable. Los resultados expuestos en este capítulo fueron publicados en un artículo de la revista *Crystals* [130].

### 5.1. Introducción

Una característica destacada de los ferroeléctricos es que la reducción de sus dimensiones no solo permite la fabricación de circuitos más densamente integrados sino que también surgen nuevas funcionalidades relacionadas con la aparición de estados topológicos de polarización y fenómenos electrodinámicos específicos inducidos por su superficie [131, 132, 133]. Los sistemas ferroeléctricos bidimensionales o cuasi-bidimensionales, como las películas delgadas ferroeléctricas o las superredes, tienen la capacidad de albergar diversas excitaciones topológicas tales como dominios suaves [134], vórtices [103], skyrmiones [135] y merones [48]. Dichas estructuras son ahora comprendidas razonablemente bien. Sin embargo, el conocimiento sobre estas excitaciones en sistemas de menores dimensiones relativas, una y cero, es mucho menor. Como se mencionó anteriormente, ya se han predicho en dichos sistemas excitaciones similares a las observadas en sistemas bidimensionales. Por ejemplo, distintos trabajos teóricos han propuesto la aparición de vórtices [136, 46, 124], skyrmiones [137, 138], hopfiones [47] y otras estructuras como las descritas en el capítulo 4. Mientras que los métodos de fabricación de nanocables, nanotubos y nanovarillas unidimensionales han logrado un progreso significativo en los últimos años [139, 140, 141, 142, 143, 144], la dinámica de la topología en estas nanoestructuras unidimensionales sigue siendo una incógnita.

Los estudios realizados previamente sobre los materiales ferroeléctricos unidimensionales se centraron principalmente en la comprensión de las propiedades termodinámicas de estados con polarización uniforme [145, 146, 147, 148]. Solo muy pocos trabajos consideraron de manera sistemática la aparición de estados topológicos de vórtice no convencionales [107, 149, 150] a pesar de reconocer la gran importancia de la "nueva física" asociada con su aparición [45]. Concretamente, los aspectos prácticos sobre cómo realizar operaciones sobre los diferentes estados topológicos sigue siendo un terreno inexplorado.

En este capítulo se aborda el estudio de las fases y estados topológicos emergentes en

nanocables ferroeléctricos infinitos a través de diversos enfoques: simulaciones atomísticas con el modelo de capas, cálculos analíticos y simulaciones de elemento finito basados en el funcional de Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD). El uso simultáneo de estas técnicas permitió obtener una fuerte confiabilidad en los resultados obtenidos, los cuales evidencian la formación de nuevos estados topológicos en nanocables bajo deformación.

Los cilindros infinitos se consideraron hechos del material ferroeléctrico modelo PTO y se construyó el diagrama de fases deformación-temperatura del sistema. Se reveló la existencia de tres fases polares cualitativamente diferentes. La primera fase corresponde al estado de vórtice (fase  $v$ ) con polarización girando alrededor del eje del nanocable. La segunda configuración es un estado helicoidal (fase  $h$ ) donde la polarización forma un ángulo fijo con dicho eje y la tercera fase es un estado de polarización uniforme extendida en la dirección del eje del cilindro (fase  $c$ ). Cada uno de los estado tiene propiedades físicas únicas para su utilización en aplicaciones tecnológicas. Particularmente, la fase  $h$  es quiral y fácilmente modificable mediante deformación o temperatura. Esta propiedad es de suma importancia para aplicaciones en optoelectrónica y tecnologías de comunicación cuántica.

## 5.2. Métodos y detalles computacionales

### 5.2.1. Modelo atomístico

El modelo de PTO empleado aquí para realizar las simulaciones es el mismo que el utilizado en el capítulo anterior. Los nanocables de PTO fueron construidos a partir de celdas unitarias de perovskita centradas en átomos de Ti con ejes a lo largo de las direcciones pseudocúbicas cuyos ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$  están en las las direcciones  $[100]$ ,  $[010]$  y  $[001]$  respectivamente. De forma similar a cálculos anteriores, se considera que todas las caras superficiales estén formadas por planos de Pb-O. Las simulaciones de dinámica molecular se realizaron con paquete DL-POLY [113] en una caja con condiciones periódicas de contorno. Los cilindros infinitos se extienden a lo largo del eje  $z$  y están rodeados lateralmente por un espacio vacío suficiente como para evitar cualquier interacción posible con sus réplicas periódicas. Las simulaciones se realizaron utilizando un algoritmo de volumen y temperatura constantes (NVT). Para el cómputo de la energía y las fuerzas coulombianas de largo alcance se utilizó el método de suma directa de Wolf. El paso de tiempo utilizado fue de 0.2 fs dado que proporciona suficiente precisión para la integración de las coordenadas de las capas. Las corridas se realizaron en intervalos de temperatura

de 50 °C y cada una constan de al menos 100.000 pasos de tiempo para la recopilación de datos después de 50.000 pasos de tiempo de termalización. La polarización local se define como el momento dipolar por unidad de volumen de una celda de perovskita centrada en el átomo de Ti con la ecuación 4.4.

### 5.2.2. Funcional GLD

El funcional de Ginzburg–Landau–Devonshire (GLD) permite describir de forma general los materiales ferroeléctricos como:

$$\mathcal{F} = \int F dV \quad (5.1)$$

que para el caso de un sistema aislado  $\mathcal{F}$  corresponde al potencial termodinámico de Gibbs. La densidad de energía correspondiente,  $F(P_i, \sigma_{ij}, \partial_i \phi)$  se expresa en términos de componentes ferroeléctricas, elásticas y electrostáticas. Cada una se escribe respectivamente en términos del vector polarización  $P_i$ , el tensor de tensiones  $\sigma_{ij}$ , y el campo eléctrico  $E_i = -\partial_i \phi$ , donde  $\phi$  es el potencial electrostático. Para un cristal de perovskita pseudocúbico, la densidad de energía libre toma la forma [151]:

$$F = [a_i(T)P_i^2 + a_{ij}^\sigma P_i^2 P_j^2 + a_{ijk} P_i^2 P_j^2 P_k^2]_{i \geq j \geq k} + \frac{1}{2} G_{ijkl} (\partial_i P_j) (\partial_k P_l) - Q_{ijkl} \sigma_{ij} P_k P_l - \frac{1}{2} s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} + (\partial_i \phi) P_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_b (\nabla \phi)^2 \quad (5.2)$$

donde el primer corchete corresponde a la energía de polarización uniforme, escrito de forma análoga a la expresada en la referencia [152], el segundo término de energía es el relacionado con el gradiente de polarización [153], el siguiente término corresponde al acople tensión-polarización [151], el cuarto término corresponde a la contribución elástica donde  $s_{ijkl} = c_{ijkl}^{-1}$  es la inversa del tensor elástico, y, finalmente, los últimos dos términos representan el acople de la polarización con el campo eléctrico y la energía electrostática [154]. Los índices  $i, j, k, l$  toman los valores 1,2,3 (o  $x, y, z$ ), y se considera que la suma se extiende sobre cada uno de los índices. Para el PTO con simetría pseudocúbica, los coeficientes de la densidad de energía libre de la ecuación 5.2 toman los valores presentados en la tabla 5.1 [155]. El único término dependiente de la temperatura es  $a_1$ , de la forma  $a_1 = A(T - T_0)$ . La constante  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $\epsilon_b \simeq 10$  [156] es la constante

dieléctrica de fondo debido a los iones no polares.

Tabla coeficientes	
Coeficiente	Valor
$A$	$3.8 \times 10^5 C^{-2}m^2NK^{-1}$
$T_0$	$479^\circ C$
$a_{11}^\sigma$	$-0.73 \times 10^8 C^{-4}m^6N$
$a_{12}^\sigma$	$7.5 \times 10^8 C^{-4}m^6N$
$a_{111}$	$2.6 \times 10^8 C^{-6}m^10N$
$a_{112}$	$6.1 \times 10^8 C^{-6}m^10N$
$a_{123}$	$-37 \times 10^8 C^{-6}m^10N$
$Q_{1111}$	$0.089 C^{-2}m^4N$
$Q_{1122}$	$-0.026 C^{-2}m^4$
$Q_{1212}$	$0.03375 C^{-2}m^4$
$s_{1111}$	$8 \times 10^{-12} m^{-2}N^{-1}$
$s_{1122}$	$-2.5 \times 10^{-12} m^{-2}N^{-1}$
$s_{1212}$	$9 \times 10^{-12} m^{-2}N^{-1}$
$G_{1111}$	$2.77 \times 10^{-10} C^{-2}m^4N$
$G_{1122}$	$0$
$G_{1212}$	$1.38 \times 10^{-10} C^{-2}m^4N$

**Tabla 5.1:** Tabla de valores de los coeficientes del funcional GLD

La densidad de energía libre definida por la ecuación 5.2, expresada en términos de tensiones elásticas, se utiliza comúnmente para la descripción de sistemas infinitos libres de tensiones. Cuando se estudian nanosistemas confinados en ciertas direcciones, resulta más adecuado utilizar como parámetros de control los desplazamientos correspondientes a los grados de libertad confinados en lugar de las variables de tensión. Por esta razón, se utilizan las deformaciones, como variables conjugadas de las tensiones:

$$u_{ij} = -\frac{\partial F(P_i, \sigma_{ij}, \partial_i \phi)}{\partial \sigma_{ij}} \quad (5.3)$$

Luego, a través de la transformación de Legendre, se reemplaza parte de los términos de tensiones por las deformaciones correspondientes. Como resultado, se obtiene una descripción mixta en términos de variables tanto de la tensión como de la deformación. La elección depende de la geometría específica del sistema y la propiedad que se desea describir.

### 5.2.3. Simulaciones de elemento finito

Las simulaciones de elemento finito fueron realizadas a través del software FEniCS [157]. La evolución del vector polarización  $P_i$  hasta su estado de equilibrio esta gobernada por la ecuación de relajación:

$$-\gamma \frac{\partial P_i}{\partial t} = \frac{\delta}{\partial P_i} \int F(P_i, u_{ij}, \partial_i \phi) dV \quad (5.4)$$

donde la densidad de energía se toma como función del potencial eléctrico  $\phi$  y el tensor de deformación  $u_{ij}$ , cuyas componentes se obtienen de la dependencia de la energía con la tensión (Ecuación 5.2) a través de la transformación de Legendre [158]. La Ecuación 5.4 es complementada por la ecuación de Poisson, la cuál tiene en cuenta los efectos electrostáticos:

$$\epsilon_0 \epsilon_i \nabla^2 \phi = \partial_i P_i \quad (5.5)$$

y además por la ecuación de elasticidad lineal:

$$s_{ijkl}^{-1} \partial_j (u_{kl} - Q_{ijkl} P_k P_l) = 0 \quad (5.6)$$

El valor del parámetro  $\gamma$  se toma igual a 1 ya que no es crucial para el caso estático. La aproximación de la derivada temporal del lado izquierdo de la ecuación 5.4 es resuelta a través del método BDF2 de paso de tiempo variable [159]. El sistema de ecuaciones de derivadas parciales no lineales dada por la ecuación 5.4 se resuelve por el método de Newton. Las ecuaciones lineales 5.5 y 5.6 son resueltas utilizando el método de mínimo residual generalizado e iterativo (GMRES) [160, 161]. El espacio computacional es representado por un volumen cilíndrico, particionado en tetraedros por el generador de mallado tridimensional gmsh [162]. Las variables  $P_i$ ,  $\phi$  y  $u_{ij}$  están periódicamente restringidas en la dirección  $z$  y, además, se asume una cuasi-periodicidad del desplazamiento a lo largo del eje del cilindro, es decir:

$$u_z|_{z=0} = u_z|_{z=l} + hu_0 \quad (5.7)$$

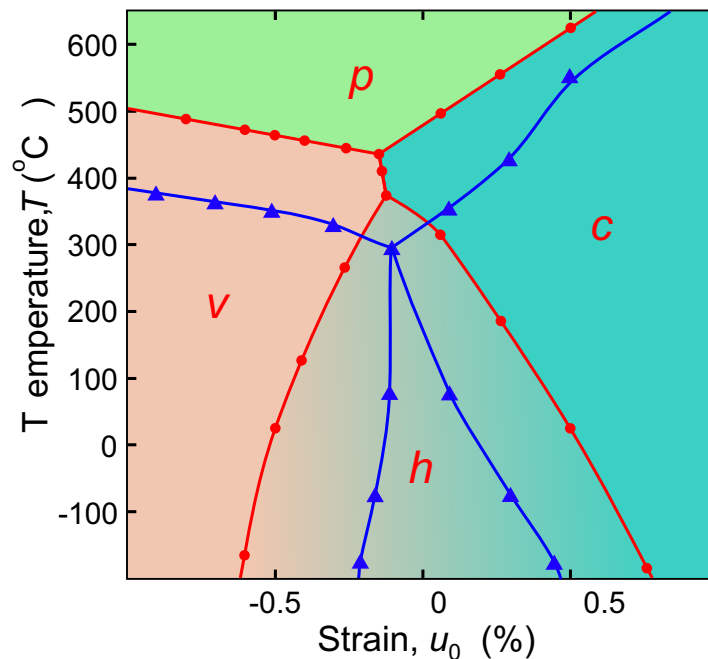
donde  $h$  es la altura del cilindro y  $u_0$  es la tensión aplicada.

Para efectuar el cálculo del diagrama de fases se considera que cada punto  $(T, u_0)$  del sistema está inicialmente en la fase paraeléctrica con una distribución aleatoria de  $P_i$  con componentes  $|P_i| = 10^{-6}C/m^2$ . Para evitar posible mínimos locales también se consideraron otros estados iniciales como los correspondientes a la fase  $c$  con polarización uniformemente orientada a lo largo del eje del cilindro y la fase  $v$  de vórtice en la cual la polarización rota circularmente alrededor del eje del cilindro. Luego, se permite al sistema evolucionar con el tiempo y se selecciona, para cada punto, el estado de mínima energía definida por la ecuación 5.2.

### 5.3. Resultados

Para comenzar a analizar el comportamiento de los nanocables bajo tensión se tomó como modelo representativo al sistema de radio  $R = 4.8nm$ , donde los cálculos permitieron observar una variedad texturas topológicas de polarización para diferentes valores de deformación y temperatura. La Figura 5.1 resume los resultados obtenidos. El diagrama de fases  $u_0 - T$  muestra los rangos de existencia de cada una de las fases encontradas. La deformación aplicada,  $u_0 = u_{zz}$ , se calcula a través del cambio (estiramiento o contracción) del parámetro red  $c$  del nanocable con respecto al valor del volumen relajado  $c_0$ , donde  $u_0 = c/c_0 - 1$ . Aquí es necesario recordar que la compresión (tensión) en el eje  $z$  produce una expansión (compresión) en el plano transversal (plano  $xy$ ). Las líneas rojas y azules muestran los bordes de fase encontrados en las simulaciones de elemento finito y atomísticas respectivamente. La fase paraeléctrica de alta temperatura se denota con la letra  $p$  en el diagrama de fase.

Las estructuras polares de las fases observadas son representadas de a pares a través de cortes de una sección del nanocable en la Figura 5.2. Los cilindros de la izquierda de cada par corresponden a las texturas de polarización resultantes de las simulaciones de elemento finito y son representadas con vectores, mientras que los de la derecha, son representadas a través de líneas de campo, corresponden a las simulaciones atomísticas. La fase de vórtice  $v$  aparece para valores altos de compresión. Las líneas de campo de polarización son cerradas y giran alrededor del eje del nanocable permaneciendo perpendicular a éste. En el otro extremo se observa la fase uniforme  $c$ , la cual emerge para valores altos de elongación y posee una polarización homogénea en la dirección del eje del cable. Por último, la fase helicoidal  $h$  se encuentra para bajos valores de deformación y es intermedia

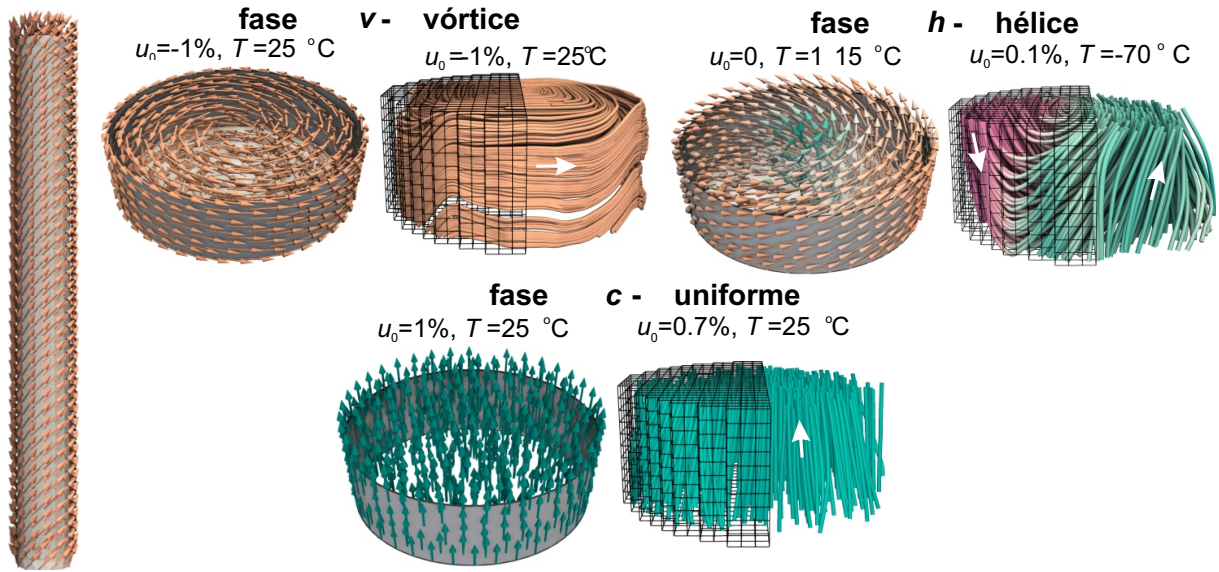


**Figura 5.1:** Fases emergentes en nanocables de  $R = 4.8nm$  bajo deformación. En la Figura se encuentra el diagrama de fase deformación-temperatura que resume los resultados. Las líneas rojas sirven de guía para el ojo y conectan los puntos obtenidos mediante las simulaciones de elemento finito para las transiciones de fase, separando los diferentes estados ferroeléctricos: la fase de vórtice  $v$ , la fase helicoidal  $h$ , la fase uniforme  $c$  y la fase paraeléctrica  $p$ . Las líneas azules muestran las transiciones entre las mismas fases pero con los resultados obtenidos a través de simulaciones atómicas. Notar que la temperatura se expresa en  $^{\circ}C$ .

entre las fase  $a$  y  $c$ . Aquí la polarización rota con una componente no nula a lo largo del eje del cilindro infinito. La inclinación de la polarización respecto al eje va cambiando de acuerdo a la deformación, mediando una transición continua entre las fases  $v$  y  $c$ . En la izquierda de la Figura 5.2 se muestra una vista completa de un nanocable con fase  $h$ .

La fase  $h$  se observa menos regular en las simulaciones atómicas. Este resultado puede estar relacionado a las fluctuación de la polarización local cerca de la superficie que da lugar a diversos estados metastables. En las simulaciones de elemento finito, por otro lado, las líneas de transición de fase de segundo orden  $v - h$  y  $h - c$  se unen a altas temperatura formando una corta línea de transición directa  $v - c$ . La transición es de primer orden y la línea alcanza a la temperatura crítica. Lamentablemente, la precisión de las simulaciones atómicas es insuficiente para comparar las propiedades termodinámicas en la región de contacto  $v$ ,  $h$  y  $c$  cerca de la temperatura de transición.

En la Figura 5.3 se muestra el método práctico empleado para la identificación de fases que consiste en graficar el promedio de la polarización en dirección longitudinal y



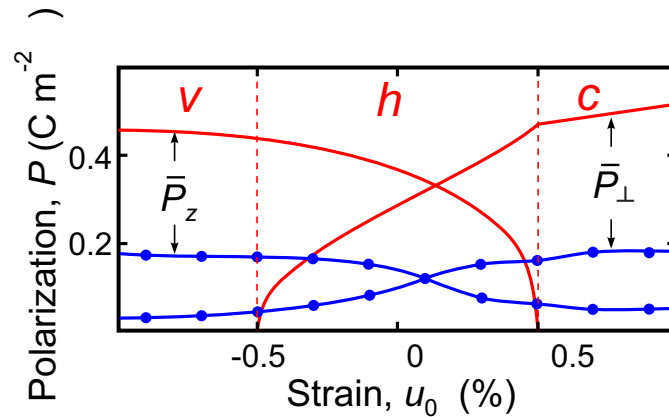
**Figura 5.2:** Estructuras de las fases observadas representadas mediante secciones del nanocable. Los gráficos a la izquierda de cada panel corresponde al campo de polarización obtenido mediante las simulaciones de elemento finito y los esquemas de la derecha corresponden a los resultantes de las simulaciones atomísticas. Las celdas aquí bosquejadas se estiman a partir de las posiciones obtenida en las simulaciones. Los colores verde azulado, fucsia y terracota representan las direcciones del vector polarización hacia arriba, hacia abajo y en el plano  $xy$  respectivamente. Los valores de los parámetros utilizados en las simulaciones son indicados en la parte superior de cada panel. A la izquierda, se muestra una vista completa de un nanocable albergando la fase  $h$ .

transversal al eje del cable:

$$\begin{aligned}\bar{P}_z &= \langle P_z^2 \rangle^{1/2} \\ \bar{P}_\perp &= \langle P_x^2 + P_y^2 \rangle^{1/2}\end{aligned}\tag{5.8}$$

como función de  $u_0$  para una determinada  $T$ . Las regiones donde  $\bar{P}_z = 0$ ,  $\bar{P}_\perp \neq 0$ ;  $\bar{P}_z \neq 0$ ,  $\bar{P}_\perp \neq 0$  y  $\bar{P}_z \neq 0$ ,  $\bar{P}_\perp = 0$  corresponden a la fase  $v$ ,  $h$  y  $c$  respectivamente. Este método posee una precisión satisfactoria en los resultados obtenidos de las simulaciones de elemento finito (líneas rojas) mientras que para las simulaciones atomísticas (líneas azules) los resultados tienen un carácter más cualitativo.

Como se observa en la Figura 5.1, el diagrama de fases obtenido a través de las simulaciones atomísticas está desplazado hacia temperaturas más bajas con respecto al determinado por elemento finito y los correspondientes los valores de polarización son también menores. La discrepancia se debe a que la temperatura de transición y el valor



**Figura 5.3:** Gráfico de las magnitudes características  $\bar{P}_z = \langle Pz^2 \rangle^{1/2}$  y  $\bar{P}_\perp = \langle Px^2 + Py^2 \rangle^{1/2}$  en función de la deformación  $u_0$  que permiten la identificación de las fases. Las líneas rojas muestra, otra vez, los resultados de las simulaciones de elemento finito a  $T = 25^\circ\text{C}$  y las azules, las de las simulaciones atómicas a  $T = -70^\circ\text{C}$ .

de la polarización obtenidos con el modelo atómico son menores que los experimentales (y los cálculos de elemento finito). La subestimación se atribuye al menor volumen de equilibrio del modelo utilizado. Este comportamiento se vincula a la base de datos empleada para determinar los parámetros del modelo, la cual corresponde a resultados de primeros principios empleando LDA para evaluar la energía de intercambio y correlación. Es bien conocido que los cálculos de primeros principios con la aproximación LDA tienden a subestimar el volumen y las propiedades dependientes de él. Esto se refleja en una significativa subestimación de la polarización y la temperatura de transición en las simulaciones. En volumen, por ejemplo, el modelo arroja un estado de mínima energía a  $T = 0\text{K}$  con un parámetro de red  $a = 3.859\text{\AA}$ , una distorsión tetragonal  $c/a = 1.043$  y una polarización espontánea  $P = 0.54 \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$  mientras que los datos experimentales son de  $a = 3.90\text{\AA}$ ,  $c/a = 1.065$  y  $P = 0.75 \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$  respectivamente. Estas subestimaciones en las propiedades estructurales estáticas son trasladadas al comportamiento en temperatura por el modelo. Las simulaciones de dinámica molecular muestran la transición de fase cúbica-tetragonal ocurre a una temperatura  $T_c = 180^\circ\text{C}$  que es aproximadamente  $300^\circ\text{C}$  más baja que el valor experimental. Sin embargo, el comportamiento cualitativo de los parámetros de red y de la polarización son reproducidos correctamente [111].

## 5.4. Discusión

Los resultados obtenidos pueden integrarse al contexto general investigaciones existentes que abordan la aparición de nuevas fases de polarización, homogéneas y no homogéneas, en ferroeléctricos nanoestructurados. Las propiedades de las heteroestructuras ferroeléctricas a nanoescala 2D y cuasi-2D fueron abordadas inicialmente por Pertsev, Zembilgotov y Tagantsev [163], quienes construyeron una teoría termodinámica fenomenológica para películas ferroeléctricas con polarización uniforme. Considerando deformaciones mecánicas aplicadas en el plano de las películas, ellos obtuvieron los diagrama de fases temperatura-deformación para los compuestos prototipo BTO Y PTO. Aunque el enfoque contenía grandes simplificaciones, como ignorar efectos de depolarización y las inestabilidades relacionadas con la aparición de dominios ferroeléctricos y ferroelásticos, el trabajo proporcionó un muy valioso punto de partida para comprender los diversos estados no uniformes descubiertos en estructuras ferroeléctricas 2D. Estos estados no uniformes incluyen redes de dominios complejas con paredes de dominio de  $90^\circ$  y  $180^\circ$  [164], arreglos periódicos de dominios de polarización suave en forma de franjas [154], texturas de vórtices que giran en direcciones opuestas [103], estructuras de dominios cilíndricos con doble periodicidad [165] y skyrmiones en forma de burbujas [131].

Aquí se adaptará a sistemas unidimensionales (1D) el enfoque empleado por Pertsev y colaboradores [163] para obtener inicialmente una comprensión general de la aparición de estados topológicos en nanocables ferroeléctricos. Al igual que en el trabajo de original, se supondrá que la carga aplicada a los extremos del nanocable produce una deformación fija  $u_{zz} = u_0$  a lo largo del nanocable (de manera que  $u_0 > 0$  para estiramiento y  $u_0 < 0$  para compresión). Se asume, además, la ausencia de deformaciones fuera de la diagonal, lo que implica  $u_{xz} = u_{yz} = u_{xy} = 0$  y que el nanocable está libre para expandirse en las direcciones transversales  $x$  e  $y$  porque aún está sujeto a la presión  $p$  aplicada en la superficie. Esta presión externa se puede originar por el contacto sistema con el material en el está inserto o por la presión de Laplace,  $p = \mu/R$ , inducida por la tensión superficial  $\mu$  en el caso de una muestra cilíndrica [145, 146]. Ambos casos resultan en una tensión por compresión uniforme en el plano  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -p$ .

Mediante la aplicación de transformaciones parciales de Legendre a partir de las restricciones descritas en el párrafo anterior, se obtiene la densidad de energía libre efectiva  $\tilde{F}$  presentada en la ecuación 5.9. La expresión es similar al potencial termodinámico obtenido en [163] pero con los coeficientes renormalizados de forma

diferentes, aquí representados con asteriscos:

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & a_1^* (P_1^2 + P_2^2) + a_3^* P_3^2 + a_{11}^* (P_1^4 + P_2^4) + a_{33}^* P_3^4 + a_{13}^* (P_1^2 P_3^2 + P_2^2 P_3^2) + a_{12}^* P_1^2 P_2^2 \\ & + a_{111} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + a_{112} [P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] + a_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Las expresiones analíticas para los coeficientes renormalizados y sus valores numéricos para PTO se dan en la tabla 5.2.

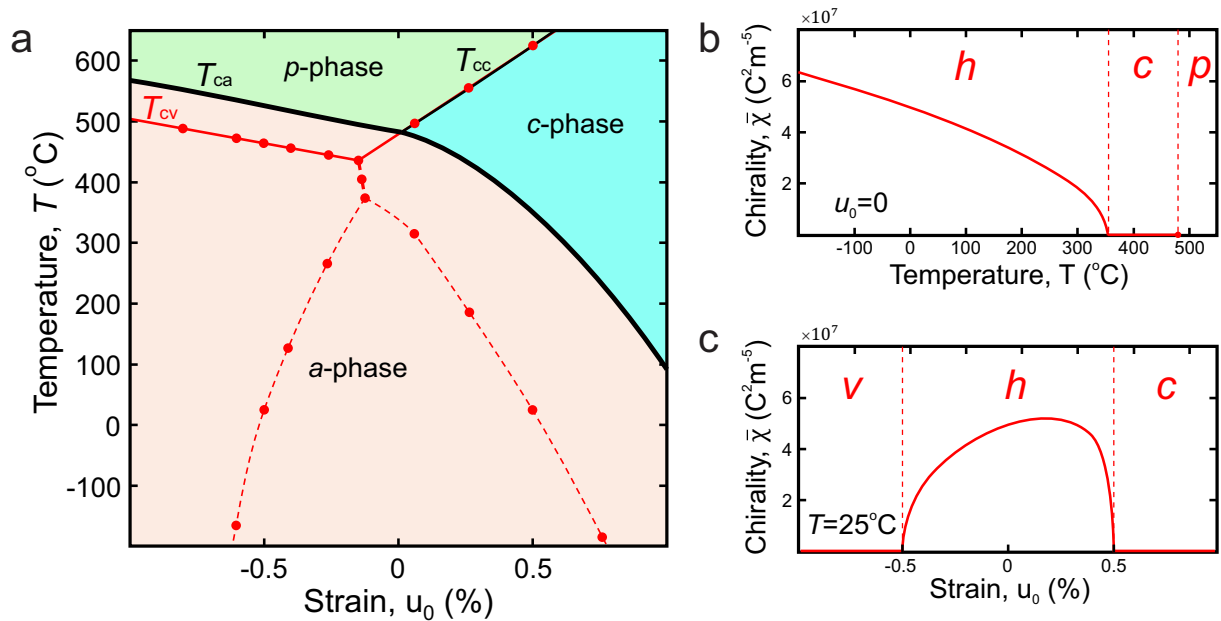
Coefficientes	Analíticos	Numéricos (PTO)	Unidades
$a_1$		$3.8 (T - 479 \text{ } ^\circ\text{C}) \times 10^5$	$\text{C}^{-2} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
$a_1^*, a_2^*$	$a_1 - \frac{Q_{12}}{s_{11}} u_0 + \left( Q_{11} + Q_{12} - \frac{2s_{12}}{s_{11}} Q_{12} \right) p$	$a_1 + 3.25 \times 10^9 u_0 + 0.047 p$	$\text{C}^{-2} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
$a_3^*$	$a_1 - \frac{Q_{11}}{s_{11}} u_0 + \left( 2Q_{12} - \frac{2s_{12}}{s_{11}} Q_{11} \right) p$	$a_1 - 11 \times 10^9 u_0 + 0.004 p$	$\text{C}^{-2} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
$a_{11}^*, a_{22}^*$	$a_{11}^\sigma + \frac{Q_{12}^2}{2s_{11}^2}$	$-0.03 \times 10^9$	$\text{C}^{-4} \text{ m}^6 \text{ N}$
$a_{33}^*$	$a_{11}^\sigma + \frac{Q_{11}^2}{2s_{11}^2}$	$0.42 \times 10^9$	$\text{C}^{-4} \text{ m}^6 \text{ N}$
$a_{13}^*, a_{23}^*$	$a_{12}^\sigma + \frac{Q_{11} Q_{12}}{s_{11}} + \frac{Q_{44}^2}{2s_{44}^2}$	$0.71 \times 10^9$	$\text{C}^{-4} \text{ m}^6 \text{ N}$
$a_{12}^*$	$a_{12}^\sigma + \frac{Q_{12}^2}{s_{11}^2}$	$0.83 \times 10^9$	$\text{C}^{-4} \text{ m}^6 \text{ N}$
$a_{111}, a_{222}, a_{333}$		$0.26 \times 10^9$	$\text{C}^{-6} \text{ m}^{10} \text{ N}$
$a_{112}, a_{113}, a_{223}$		$0.61 \times 10^9$	$\text{C}^{-6} \text{ m}^{10} \text{ N}$
$a_{123}$		$-3.7 \times 10^9$	$\text{C}^{-6} \text{ m}^{10} \text{ N}$

Se utiliza la notación  $Q_{11} = Q_{1111}$ ,  $Q_{12} = Q_{1122}$ , y  $Q_{44} = 4Q_{1212}$  como en [163, 166].

**Tabla 5.2:** Expresiones analíticas y valores numéricos para PTO de los coeficientes en la densidad de energía libre  $\tilde{F}$ .

La Figura 5.4 (a) presenta el diagrama de fase de deformación-temperatura (representado por líneas negras) de los nanocables bajo deformación obtenidos como resultado de la minimización de la densidad de energía libre efectiva 5.9. El diagrama contiene una fase  $a$  con la polarización en dirección transversal al cable,  $\mathbf{P} = (P, 0, 0)$  (o equivalentemente la fase  $b$  con  $\mathbf{P} = (0, P, 0)$ ) y la fase  $c$  con la polarización paralela al eje del cable,  $\mathbf{P} = (0, 0, P)$ . Aquí se asume que no hay presión externa,  $p = 0$ . Naturalmente la deformación negativa (compresión) favorece la fase  $a$ , mientras que la deformación positiva (tracción) favorece la fase  $c$ .

De manera similar a la película bajo deformación [163], el comportamiento con la temperatura de transición del nanoalambre ferroeléctrico,  $T_c(u_0, p)$  se representa mediante la curva que combina las dependencias de  $T_{ca}$  y  $T_{cc}$  con la deformación aplicada,  $T_c(u_0, p) = \max[T_{ca}(u_0, p), T_{cc}(u_0, p)]$ , que tiene un máximo en  $u_0 = 0$  (en  $p = 0$ ), ver la Figura 5.4(a). Aquí,  $T_{ca}$  y  $T_{cc}$  son las temperaturas de Curie de las fases  $a$  y  $c$  respectivamente. Sus



**Figura 5.4:** Fases del nanocable bajo deformación. (a) Diagrama de fases para fases uniformes calculado en nanoalambre. El borde de fase entre la fase paraeléctrica  $p$  y la polarizada uniformemente  $c$  cuando no se tienen en cuenta los efectos de la despolarización en la superficie se muestran en negro. Las líneas gruesas corresponden a transiciones discontinuas de primer orden y la línea fina a una continua de segundo orden. El diagrama de fase obtenido a través de simulaciones de elemento finito que replica el diagrama mostrado en la Figura 5.1 se muestra con líneas rojas. Las líneas de puntos rojas conectan los puntos y sirven de guía para el ojo. Las líneas rojas sólidas corresponden a los resultados analíticos de temperaturas críticas  $T_{ca}$  y  $T_{cc}$  producto del ajuste de los puntos. (b) densidad de quiralidad del nanocable en función de la temperatura para un determinado valor de deformación (c) densidad de quiralidad del nanocable en función de la deformación para una dada temperatura. Los gráficos mostrados en los paneles (b,c) demuestran una distinción entre la fase quiral  $h$  y las restantes, la fase uniforme  $c$  y la de vórtice  $v$ , no quirales.

dependencias con  $u_0$  y  $p$  provienen de las condiciones  $a_1^* = 0$  y  $a_3^* = 0$  como se indica en la Tabla 5.3. La característica específica de la transición de fase ferroeléctrica a la fase  $a$  es su carácter de primer orden débil. Esto se debe a que los coeficientes de cuarto orden  $a_{11}$  y  $a_{22}$  son negativos pero de muy pequeña magnitud. Dado que la pequeña discontinuidad en la transición no es relevante, aquí se despreciará. En la región no lineal, por debajo de  $T_c$ , la fase  $a$  ocupa una región sustancial del diagrama, incluida la región de nanocables sujetos a la condición  $u_0 = 0$ . La fase  $c$  aparece principalmente a grandes deformaciones de tracción y a altas temperaturas mientras que la transición entre las fases  $a$  y  $c$  se produce de forma discontinua.

$T_c$	Analítico	Numérico (PTO)
$T_{ca}$	$T_0 + \frac{1}{A} \frac{Q_{12}}{s_{11}} u_0 - \frac{1}{A} \left( Q_{11} + Q_{12} - \frac{2s_{12}}{s_{11}} Q_{12} \right) p$	$479 - 8.6 \times 10^3 u_0 - 1.2 \times 10^{-7} p$
$T_{cc}$	$T_0 + \frac{1}{A} \frac{Q_{11}}{s_{11}} u_0 - \frac{1}{A} \left( 2Q_{12} - \frac{2s_{12}}{s_{11}} Q_{11} \right) p$	$479 + 2.9 \times 10^4 u_0 - 9.5 \times 10^{-9} p$

Todos los parámetros están expresando en unidades SI

**Tabla 5.3:** Temperaturas críticas ( $^{\circ}C$ ).

La descripción precedente, sin embargo, sólo proporciona una visión general del diagrama de fases dado que no tiene en cuenta la energía electrostática proveniente del campo de depolarización producido por las cargas inducidas (“bond charges”) que se generan sobre la superficie donde termina la polarización. En consecuencia, el diagrama solo contiene a las fases ferroeléctricas uniformes y es válido en ausencia de efectos de depolarización, como en el caso de un nanocable inmerso en un medio conductor donde los portadores libres apantallan las cargas de depolarización. Si se tienen en cuenta los efectos electrostáticos producidos por el no apantallamiento de las cargas inducidas, las fases emergentes se vuelven no uniformes. La ruptura de la uniformidad se debe a la necesidad de reducir el valor de la energía de despolarización, idealmente a cero, y así evitar la aparición de cargas ligadas que inducen los campos de despolarización. Matemáticamente, este requisito implica que el sistema siempre prefiera texturas polares sin divergencia, con líneas de polarización tangentes a la superficie lateral del nanocable. La fase de vórtice  $v$  es una de las posibles que cumple con el requisito. La comparación del diagrama con fases uniforme con los resultados de las simulaciones de “phase-field” (mostradas por líneas rojas sólidas en la Figura 5.1 y también replicado en la Figura 5.4 (a) por las líneas discontinuas rojas) demuestra que la fase no uniforme  $v$  se forma a partir de la fase uniforme  $a$  cuando las polarizaciones transversales al cable se arremolinan en forma de vórtice para evitar la formación de cargas inducidas en la superficie lateral. Por el contrario, el gradiente de energía hace que la fase  $v$  sea menos favorable que la fase uniforme  $a$  cuando se considera el apantallamiento de las cargas inducidas sobre la superficie. Esto reduce la temperatura crítica de la fase  $v$  y desplaza sus límites de estabilidad hacia deformaciones más pequeñas con respecto a la fase  $c$  que evidentemente no se ve afectada por los efectos de depolarización.

Es importante destacar que la temperatura crítica de la fase del vórtice,  $T_{cv}$ , se

puede calcular analíticamente linealizando las ecuaciones de GLD obtenidas a partir de la variación del funcional 5.2. La ecuación linealizada correspondiente expresada en coordenadas cilíndricas  $r, q$  para la distribución de polarización con simétrica axial  $\mathbf{P} = P_\theta(r) \hat{\boldsymbol{\theta}}$  asume la forma:

$$G_{1212} \left( \frac{1}{r} \partial_r (r \partial_r) - \frac{1}{r^2} \right) P_\theta = A(T_{cv} - T_{ca}) P_\theta, \quad (5.10)$$

que, tomando las condiciones de contorno libre  $\partial_r P_\theta(R) = 0$ , define la temperatura crítica  $T_{cv}$  y conduce a la solución de vórtice correspondiente por debajo de  $T_{cv}$  [107] como:

$$T_{cv} = T_{ca} \left( 1 - \lambda_1^2 \frac{\xi_0^2}{R^2} \right) \quad \mathbf{P} = C(T_{ca} - T)^{1/2} J_1 \left( \lambda_1 \frac{r}{R} \right) \hat{\boldsymbol{\theta}}. \quad (5.11)$$

donde  $J_1$  es la función de Bessel de primer orden,  $\lambda_1 = 1.8412$  es el primer cero de la derivada  $\partial_x J_1(x)$ , y  $\bar{\xi}_0 = (G_{1212}/AT_{ca})^{1/2} \simeq 0.7\text{nm}$  es la longitud de coherencia. La amplitud del coeficiente  $C$  se encuentra resolviendo las ecuaciones no lineales. Teniendo en cuenta que en el diagrama  $u_0 - T$  según la ecuación 5.11, la temperatura crítica de la fase  $v$  se desplaza hacia abajo con respecto a la fase apantallada  $a$ . Se obtiene, además, que el máximo de la temperatura crítica total del sistema,  $T_c = \max(T_{cv}, T_{cc})$  en función de la deformación también se desplaza hacia abajo y hacia la izquierda para disminuir las deformaciones con respecto al caso del sistema uniforme (apantallado). Como se muestra en la línea roja sólida en la Figura 5.4 (a), esta dependencia coincide perfectamente con los resultados de las simulaciones de “phase field”.

Otra nueva fase surge en el nanocable ferroeléctrico bajo deformación: la fase helicoidal  $h$ . Aquí la polarización está inclinada con respecto al eje del nanocable y gira alrededor del mismo. Esta fase, donde aparecen pequeñas deformaciones, se extiende profundamente en la región no lineal que se encuentra entre las fases  $c$  y  $v$  y media la transición continua entre ambas mediante la inclinación gradual del vector de polarización. El vector polarización gira desde la dirección paralela al eje del nanocable (fase  $c$ ) hasta la dirección transversal (fase  $v$ ). La fase helicoidal es un estado análogo a otros estados topológicos con helicidad distinta de cero que alberga a skyrmiones [137, 138], vórtices sin núcleo [167], merones [48] y hopfions [47].

La importancia de la fase  $h$  se debe a que es un estado polar que posee una asimetría

quiral. La quiralidad es una propiedad fundamental de la materia que describe a los sistemas distinguibles de sus imágenes especulares. Dicha característica se cuantifica mediante la densidad de quiralidad  $\chi = \mathbf{P} \cdot (\nabla \times \mathbf{P})$  [47]. La dependencia de la quiralidad de la polarización con la deformación y la temperatura se muestra en la Figura 5.4 (b,c) respectivamente, mediante las líneas rojas.  $\chi$  es distinto de cero para la fase  $h$  y cero para las fases  $c$  y  $v$ , lo que indica claramente la región de existencia de la fase helicoidal.

## 5.5. Conclusiones

La investigación teórica realizada sobre nanocables unidimensionales de  $\text{PbTiO}_3$  bajo deformación permitió revelar y modelar estados topológicos emergentes en el ferroeléctrico en función de la deformación y la temperatura. Se realizaron y compararon dos técnicas de simulación complementarias: simulaciones de “phase field” empleando el funcional GLD y simulaciones atomísticas mediante un modelo de capas. Las simulaciones se llevaron a cabo en sistemas bajo deformaciones por compresión y por tracción a lo largo del eje del nanocable. El diagrama de fases deformación-temperatura obtenido se comparó con el diagrama de fases resultante del procedimiento simple de minimización de la energía libre, el cuál se asemeja al diagrama de fases obtenido para el volumen. La combinación de los métodos utilizados permitieron descubrir dos nuevas fases relacionadas con los efectos de depolarización considerados: la fase de vórtice, que tiene la polarización perpendicular al eje del alambre, y la fase  $h$ , que media entre la fase  $v$  y la fase uniforme  $c$  previamente conocida.

Como se demostró en este capítulo, el confinamiento en la nanoescala de un nanocable ferroeléctrico bajo deformación estabiliza novedosos estados topológicos y aporta funcionalidades que no existen en los materiales en volumen. Los nanocables donde se pueden estabilizar fases de vórtices y helicoidales son de especial interés para aplicaciones, ya que estas excitaciones topológicas pueden controlarse y manipularse mediante la aplicación de campos eléctricos. Por ejemplo, este comportamiento podría promover y desencadenar respuestas piezoeléctricas y ferroeléctricas gigantes. Sorprendentemente, las simulaciones permitieron revelar que las excitaciones topológicas ferroeléctricas en nanocables son controlables no solo mediante campos eléctricos, sino que también se pueden manipular mediante temperatura y deformación de la red. La posibilidad de cambiar entre estos estados abre el camino para el uso de nanocables ferroeléctricos como unidades base para dispositivos ferroeléctricos lógicos multinivel [168, 152, 169] y circuitos

informáticos neuromórficos [170].

Finalmente está la quiralidad, una nueva funcionalidad que emerge en los ferroeléctricos confinados y cuyo interés está en pleno crecimiento [138, 47, 171, 172]. La quiralidad de la polarización recién descubierta en los nanocables, incluida su capacidad de sintonización mediante deformación y temperatura, abre un amplio espectro de posibles aplicaciones y que podrían alcanzar diferentes campos tecnológicos como la plasmónica y la fotónica que son relevantes para las comunicaciones optoelectrónicas cuánticas o aplicaciones químicas, farmacéuticas y biomédicas.

# 6. ESTADOS TOPOLÓGICOS EN NANOCABLES FERROELÉCTRICOS AJUSTABLES A TRAVÉS DE TENSIÓN SUPERFICIAL

## Índice

---

<b>6.1. Introducción</b>	<b>90</b>
<b>6.2. Tensión superficial en las nanobarras.</b>	<b>91</b>
<b>6.3. Métodos y detalles computacionales</b>	<b>93</b>
6.3.1. Descripción a nivel atómico.	93
6.3.2. Funcional de energía libre de un sistema ferroeléctrico acoplado por deformación. Cálculos analíticos.	94
6.3.3. Simulaciones “phase field”.	95
<b>6.4. Resultados</b>	<b>96</b>
6.4.1. Estados de polarización inducidos por anisotropía en nanobarras ferroeléctricas.	96
6.4.2. Cálculo de coeficientes de tensión superficial.	97
6.4.3. Ajuste de los estados polares topológicos en nanocilindros ferroeléctricos mediante la tensión superficial.	100

---

---

Los fenómenos de tensión superficial adquieren mayor relevancia en la nanoescala debido a que la influencia de la superficie en las propiedades de los sistemas se vuelve más significativa en relación al volumen a medida que el tamaño se reduce. Sin embargo, sus efectos son comúnmente omitidos en el estudio de los sistemas confinados en bajas dimensiones. Este capítulo tiene como objetivo calcular los coeficientes de tensión superficial en dieléctricos y ferroeléctricos y analizar el impacto de la tensión superficial en las propiedades de dichos materiales. Se mostrará como este fenómeno provoca la aparición de distintos estados topológicos de polarización en nanovarillas ferroeléctricas unidimensionales y se presentará un diagrama de fase de radio-temperatura correspondiente para el  $\text{PbTiO}_3$ .

Los resultados obtenidos en este estudio aún no han sido publicados y actualmente están siendo procesados para su envío a una revista científica.

## 6.1. *Introducción*

Los materiales ferroeléctricos a escala nanométrica poseen un amplio interés fundamental y tienen una gran demanda industrial debido a sus propiedades únicas derivadas de la posibilidad de conmutar su polarización espontánea. En particular, las nanoestructuras ferroeléctricas albergan diversas texturas topológicas de polarización [47, 138], conmutables mediante campos externos o temperatura. Esto los convierte en elementos clave para aplicaciones tecnológicas, desde dispositivos de memoria hasta sensores.

Las investigaciones actuales sobre texturas topológicas en ferroeléctricos se centran principalmente en películas delgadas y superredes [102, 103, 173, 135], en las cuales las restricciones por deformación impuestas en el plano por el sustrato donde se depositan sirven para sintonizar sus propiedades. Sin embargo, el control de la polarización en sistemas ferroeléctricos 0D (nanopuntos y nanopartículas) y 1D (nanobarras y nanocables) exige enfoques novedosos, diferentes a los generados por las deformaciones impuestas por el sustrato. Un ejemplo particular es el caso de un nanocable bajo la acción de una carga mecánica [130], en el cual la aplicación de la tensión a lo largo del cable lleva a la aparición de estados polares en forma de vórtice o hélice. Otra posibilidad es la que se abordará en este capítulo. La misma se basa en utilizar los efectos inducidos por la superficie para crear nanobarras preconfiguradas con una topología polar deseable.

Las superficies desempeñan un rol fundamental en objetos a escala nanométrica,

induciendo tensiones internas y afectando las propiedades del material en comparación con su comportamiento en volumen. Sin embargo, los efectos de la tensión superficial en los sólidos a menudo se pasan por alto. Esta omisión se vuelve especialmente importante dada la influencia que la misma puede tener en el comportamiento de los ferroeléctricos de tamaño nanométrico, afectando el estado topológico polar que emerge.

En este capítulo se demostrará que los efectos de la tensión superficial tienen el potencial de alterar las propiedades de nanobarras y nanocables ferroeléctricos, modelando sus respuestas y funcionalidades. Se propone un camino para incorporar la tensión superficial en el modelo GLD y realizar dos tipos de simulaciones numéricas para observar las características relacionadas con la tensión superficial de ferroeléctricos unidimensionales. El resultado principal de las propiedades inducidas por la superficie es la aparición de estados de vórtice, que surgen únicamente debido a la tensión superficial. Así, sintonizar estados de polarización mediante el control de la tensión superficial puede resultar ventajoso en aplicaciones tecnológicas.

## 6.2. Tensión superficial en las nanobarras.

La tensión superficial surge porque los átomos o moléculas en la superficie se atraen entre sí con más fuerza que los que se encuentran por debajo de la misma. Esto hace que la superficie se comporte como si estuviera cubierta por una membrana elástica estirada, sometiendo a la muestra a una deformación volumétrica. En líquidos, por ejemplo, la tensión superficial hace que las gotas alargadas se contraigan a lo largo del eje de elongación y adquieran una forma más esférica. En varillas sólidas, la tensión superficial también induce deformaciones por compresión interna que, como se muestra a continuación, conducen a una anisotropía de plano fácil. En materiales ferroeléctricos, este efecto estabiliza la fase de vórtice.

El estado deformado por tensión superficial en sólidos es el resultado del equilibrio de la energía elástica,  $E = E_{surf} + E_{bulk}$ , que incluye la contribución de la tensión superficial que provoca la contracción:

$$E_{surf} = \gamma S_0 + \gamma \int_S u_{ij}^s ds, \quad (6.1)$$

y la contribución elástica de volumen:

$$E_{\text{bulk}} = \frac{1}{2} \int_V C_{ijkl} u_{ij} u_{kl} dV, \quad (6.2)$$

que se opone a la misma. Aquí, se asume la suma sobre los índices repetitivos  $i, j, k, l = x, y, z$ . El coeficiente  $\gamma$  es la energía de tensión superficial por unidad de superficie,  $C_{ijkl}$  es el tensor de rigidez,  $u_{ij}$  es el tensor de deformación volumétrica y  $u_{ij}^s = u_{ij} - u_{lk} n_l n_k n_i n_j$  es el tensor de deformación superficial, donde  $n_i$  es el vector unitario normal a la superficie. El valor  $S_0$  es el área superficial de la muestra no deformada y la integral superficial en (6.1) representa al estiramiento superficial con respecto a  $S_0$ . La integral en (6.2) se realiza sobre el volumen  $V$  de la muestra. Por simplicidad, se asume que el coeficiente de tensión superficial es isotrópico en todas las direcciones superficiales y que las deformaciones son uniformes en todo el volumen de la muestra.

En geometría cilíndrica, la tendencia de la superficie a contraerse induce dos tipos de fuerzas en la superficie lateral. La primera corresponde a las fuerzas transversales que generan el estrés radial de compresión  $\sigma_{rr} = -\gamma/R$  (expresado en coordenadas cilíndricas  $(r, \theta, z)$ ), ilustrado en la Figura 6.2(a) mediante las flechas rojas. Este fenómeno también se conoce como presión de Laplace en líquidos. El segundo tipo son las fuerzas longitudinales que actúan a lo largo del eje  $z$  y producen el estrés compresivo orientado en  $z$  como se muestra en la Figura 6.2(a) mediante las flechas verdes. Su valor  $\sigma_{zz} = -2\gamma/R$  se obtiene a partir de la condición de equilibrio  $\sigma_{ii} = 0$ . Aunque ambos tipos de estrés resultan en la compresión del sistema, sus efectos en la anisotropía del cristal son opuestos. El estrés transversal tiende a comprimir el nanocilindro en el plano  $x-y$ , aumentando así la proporción  $c/a$  por encima de la unidad. En cambio, el estrés longitudinal comprime el nanocilindro en la dirección  $z$ , resultando en una proporción  $c/a$  inferior a 1.

La deformación resultante del cilindro se obtiene a partir de la ecuación de elasticidad  $u_{ij} = C_{ijkl}^{-1} \sigma_{kl}$ ,

$$u_{xx} = u_{yy} = -\frac{\gamma}{R} \frac{C_{11} - 2C_{12}}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}, \quad (6.3)$$

$$u_{zz} = -\frac{\gamma}{R} \frac{2C_{11}}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}. \quad (6.4)$$

Aquí se utilizan las notaciones de Voigt para el tensor de rigidez. Para un cristal cúbico se tiene  $C_{11} = C_{iii}$ ,  $C_{12} = C_{iijj}$ . Expresiones similares fueron obtenidas en [174] mediante la minimización de energía para nanocilindros con secciones transversales cuadradas. Las

ecuaciones (6.3) y (6.4) demuestran cómo la anisotropía del cilindro deformado depende de las constantes elásticas. Adquiere una anisotropía de plano fácil (cuando  $u_{xx} > u_{zz}$  o  $a > c$ ) cuando  $C_{11} > -2C_{12}$  y una anisotropía de eje fácil (cuando  $u_{xx} > u_{zz}$  o  $a > c$ ) cuando  $C_{11} < -2C_{12}$ . Es importante destacar que, en líquidos, cuando el módulo de corte  $C_{12} = 0$ , el sistema se contrae de manera uniforme.

### 6.3. Métodos y detalles computacionales

#### 6.3.1. Descripción a nivel atómico.

Los resultados del modelo atómico presentados en este estudio corresponden a un modelo diferente al utilizado en los capítulos precedentes. Es necesario aclarar que, en primera instancia, las simulaciones se realizaron con el modelo usado previamente. Sin embargo, debido a la discrepancia entre algunos resultados de las simulaciones y los resultados teóricos, se optó por utilizar un modelo diferente.

El modelo aquí utilizado fue desarrollado originalmente para estudiar el comportamiento de la solución sólida PMN-PT y posee las características comunes del modelo anteriormente descritas. A diferencia del anterior, en el presente modelo todas las interacciones de corto rango, Pb-O, Ti-O y O-O, se describen mediante potenciales de Rydberg con un radio de corte  $r_{cut} = 10 \text{ \AA}$ . El modelo incorpora, además, un término extra que penaliza el desplazamiento capa-carozo de la forma  $D(\omega - \omega_0)^2$  cuando  $\omega \geq \omega_0$ , donde  $\omega_0 = 0.2 \text{ \AA}$  y  $D = 10000 \text{ eV}$ . El nuevo término contribuye a que la capa no se separe demasiado del carozo y así garantizar la estabilidad potencial. Los datos de entrada para ajustar los parámetros correspondieron a resultados de primeros principios. Los parámetros se determinaron mediante el ajuste simultáneo de mínimos cuadrados de los miembros finales PMN y PTO[175], bajo el supuesto de transferibilidad de los potenciales interatómicos. De esta forma, es posible estudiar la solución sólida en todo el rango de concentraciones sin tener que añadir ningún parámetro extra dependiente de la concentración o del orden atómico.

El modelo muestra para PTO un estado de fundamental tetragonal, de volumen  $61.36 \text{ \AA}^3$ , una distorsión  $c/a = 1.08$  y una polarización  $P = 66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , valores en buen acuerdo con los experimentos ( $V=62.6 \text{ \AA}^3$ ,  $c/a = 1.08$  y  $P = 75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )[176]. En este caso La temperatura de Curie reportada de  $T_C = 850 \text{ K}$  sobreestima ligeramente al valor experimental de  $766 \text{ K}$ . EL valor también es significativamente superior al obtenido con

el modelo anterior de 466 K . Tal discrepancia refleja la sensibilidad de la polarización con el volumen y su acoplamiento con la deformación.

En este capítulo, las simulaciones se llevaron a cabo utilizando el paquete LAMMPS[114] en una caja con condiciones periódicas de contorno en la dirección  $z$  que coincide con la del eje del nanocable. Las simulaciones se realizaron utilizando un algoritmo de presión y temperatura constantes (NPT) permitiendo al sistema relajarse en la dirección  $z$ . Para el cómputo de la energía y las fuerzas coulombianas de largo alcance se utilizó el método de suma directa de Wolf. El paso de tiempo usado fue de 0.1 fs ya que proporciona suficiente precisión para la integración de las coordenadas de las capas. Las corridas constan de al menos 100.000 pasos de tiempo para la recopilación de datos después de 50.000 pasos de tiempo de termalización. La polarización, al igual que en los capítulos anteriores (Ver 4.2, 5.2) fue calculada con la ecuación 4.4.

### 6.3.2. Funcional de energía libre de un sistema ferroeléctrico acoplado por deformación.

#### *Cálculos analíticos.*

El funcional utilizado, construido a partir de la teoría de Landau, es el mismo que se usó en el Capítulo 5 (Ver Ecuación 5.2).

La energía de los estados se determina a través de un procedimiento de dos pasos. En primer lugar, a partir de los estados uniformes para tener una idea de cuáles son los estados estables posibles. El segundo paso es considerar estados no uniformes de polarización, en particular, estados de vórtice. Para el primer paso se adaptó el Funcional 5.2 para la forma cilíndrica y teniendo en cuenta la tensión superficial. Para esto, se utilizaron las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \sigma_2 = -\frac{\mu}{R} \\ \sigma_3 &= -2\frac{\mu}{R} \\ \sigma_4 &= \sigma_5 = \sigma_6 = 0\end{aligned}\tag{6.5}$$

Obteniéndose así el siguiente funcional:

$$\begin{aligned}
\mathbf{G} = & a_1^*(P_1^2 + P_2^2) + a_3^*P_3^2 + a_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + a_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\
& + a_{12}(P_1^2P_2^2 + P_1^2P_3^2 + P_2^2P_3^2) + a_{123}P_1^2P_2^2P_3^2 + a_{112}[P_1^4(P_2^2 + P_3^2) \\
& + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)] - (3s_{11} + 5s_{12}) \left(\frac{\gamma}{R}\right)^2
\end{aligned}$$

donde  $a_1^* = a_0(T - T_c) + (Q_{11} + 3Q_{12})\frac{\gamma}{R}$  y  $a_3^* = a_0(T - T_c) + 2(Q_{11} + Q_{12})\frac{\gamma}{R}$ ,  $\gamma$  es el coeficiente de tensión superficial efectivo y  $R$  el radio de la partícula.

Se analizan tres fases ferroeléctricas: (i) la fase  $c$  donde  $P_3 \neq 0$  y  $P_1 = P_2 = 0$ ; (ii) la fase  $aa$ , donde  $P_1 = P_2 \neq 0$  y  $P_3 = 0$ ; (iii) la fase  $r$  donde  $P_1 = P_2 \neq 0$  y  $P_3 \neq 0$ .

Para el segundo paso, se utilizó un funcional isotrópico con un gradiente de polarización:

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}_{iso}^u = & a_1P^2 + a_{11}^uP_4 + G(P_iP_j)^2 - q_{12}u_{ii}P_jP_j - q_{44}u_{ij}P_iP_j + (1/2)c_{12}(u_{ii})^2 + c_{44}u_{ij}^2 \\
& + (\gamma/R)(u_{rr} + u_{\theta\theta}) + ((2\gamma)/R)u_{zz}
\end{aligned}$$

Esto permite conocer la energía de los estados de vórtice a través de un enfoque variacional.

### 6.3.3. Simulaciones “phase field”.

Las simulaciones de elemento finito se realizaron bajo las mismas condiciones que en el Capítulo 5 (Ver sección 5.2.3). En este caso el funcional para la simetría cilíndrica, teniendo en cuenta los efectos de superficie, resulta de la forma:

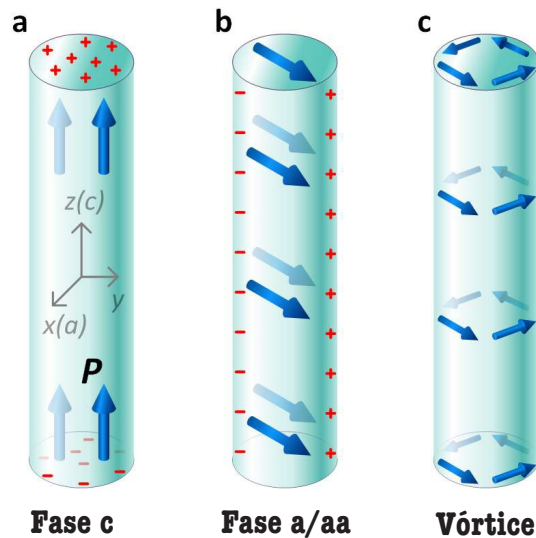
$$\begin{aligned}
F = & [a_i(T)P_i^2 + a_{ij}^uP_i^2P_j^2 + a_{ijk}P_i^2P_j^2P_k^2]_{i \leq j \leq k} + \frac{1}{2}G_{ijkl}(\partial_iP_j)(\partial_kP_l) \\
& - q_{ijkl}u_{ij}P_kP_l + \frac{1}{2}c_{ijkl}u_{ij}u_{kl} + (\partial_i\varphi)P_i - \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_b(\nabla\varphi)^2 + \frac{\gamma}{R}(u_{xx} + u_{yy}) + \frac{2\gamma}{R}u_{zz}. \quad (6.6)
\end{aligned}$$

Las simulaciones para encontrar los estados de mínima energía se llevaron a cabo mediante el mismo procedimiento que en el Capítulo 5.

## 6.4. Resultados

### 6.4.1. Estados de polarización inducidos por anisotropía en nanobarras ferroeléctricas.

Intuitivamente se espera que la polarización espontánea  $\mathbf{P}$  en una nanobarra ferroeléctrica aislada tienda a alinearse con el eje de la nanobarra. Esta distribución de polarización minimiza la energía de depolarización generada a partir las cargas ligadas a la superficie que emergen en los bordes de la barra. Específicamente, en un ferroeléctrico pseudocúbico con su eje cristalino  $c$  orientado a lo largo del eje de la barra, este alineamiento da lugar a una fase  $c$  uniforme,  $\mathbf{P} = (0, 0, P)$ , como se muestra en la Figura 6.1(a). En este caso, el campo de depolarización de las cargas ligadas al borde interrumpe el estado uniforme solo en ambos extremos de la nanobarra, aunque la fase  $c$  lejos de los bordes no se ve afectada significativamente[177]. Naturalmente, los estados en los que  $\mathbf{P}$  es perpendicular al eje de la nanobarra, como la fase  $a$  con  $\mathbf{P} = (P, 0, 0)$  y la fase  $aa$  con  $\mathbf{P} = (P, P, 0)$ , son energéticamente menos favorables. Esto se debe a que cargas ligadas en la superficie lateral de estas configuraciones generan un gran campo de depolarización que extiende sobre todo el volumen de la nanobarra, como se muestra en la Figura 6.1(b).



**Figura 6.1:** Estados de polarización en nanobarras ferroeléctricas. **a)** Fase uniforme  $c$ . La polarización  $\mathbf{P}$  (flechas azules) está orientada a lo largo del eje de la nanobarra y coincide con el eje  $c$  del cristal. Las cargas superficiales bosquejadas con los símbolos rojos “+” y “-” emergen en los bordes de la barra donde  $\mathbf{P}$  termina abruptamente. **b)** Estado  $a/aa$  uniforme donde la polarización está orientada de forma perpendicular al eje del eje de la nanobarra. Las cargas superficiales emergen en la superficie lateral. **c)** Estado de vórtice con carga superficial neutra.

Con el fin de corroborar el comportamiento esperado sobre la distribución de polarización dentro de las nanobarras, se llevaron a cabo simulaciones con el modelo atomístico. Se examinaron cilindros aislados de PTO con radios  $R$  entre 4 nm y 16 nm. Sorprendentemente se observó que, además del estado uniforme de polarización orientada en la dirección  $c$ , la estabilidad de otro estado estacionario en el cual la polarización no solo está orientada perpendicular al eje del nanocilindro, sino que también forma una configuración de vórtice no uniforme que gira alrededor del eje, como se ilustra en la Figura 6.1(c). Esta situación suele ocurrir cuando una compresión contrae al nanocilindro a lo largo del eje  $z$ , produciendo así la anisotropía de “plano fácil” que obliga a  $\mathbf{P}$  a ser perpendicular a  $c$ . En este caso, el estado de vórtice, con polarización tangencial a la superficie lateral y la correspondiente ausencia de cargas ligadas, se estabiliza para reducir la energía de depolarización. En el caso opuesto donde la anisotropía corresponde al “eje fácil”, la deformación por tracción estira el nanocilindro a lo largo del eje  $z$  y se estabiliza la fase uniforme  $c$  como se muestra en el capítulo anterior. Aquí se demostrará que son los efectos de la tensión superficial los que deforman uniaxialmente a los nanocilindros, llevando la anisotropía al “plano fácil” y permitiendo el cambio entre diferentes estados polares.

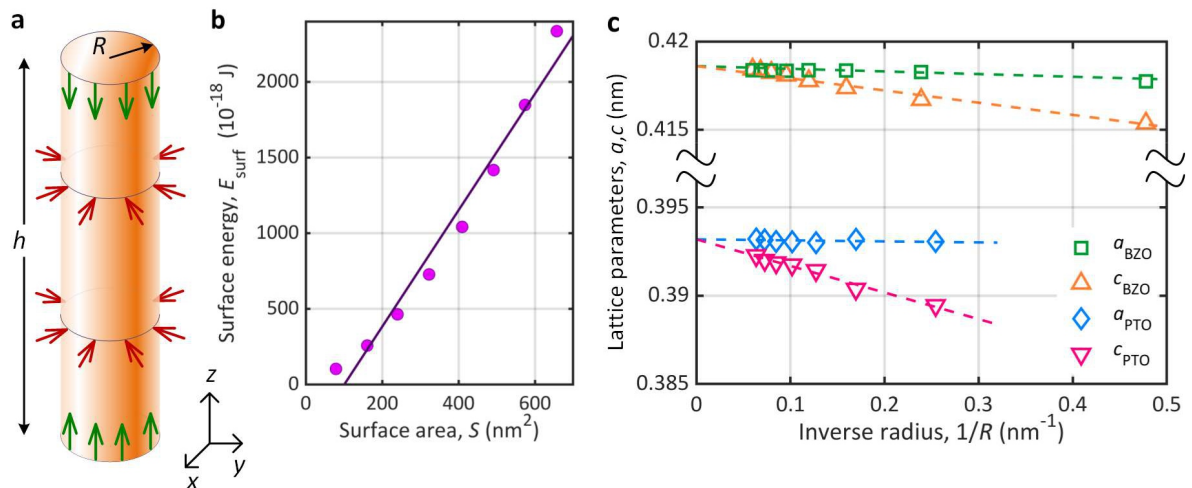
#### 6.4.2. Cálculo de coeficientes de tensión superficial.

Los efectos de la superficie sobre la deformación de los nanocilindros se comenzaron a explorar mediante simulaciones a nivel atómico. Dos métodos diferentes se utilizaron para estimar el coeficiente de tensión superficial  $\gamma$ , el cual permite relacionar cambios en las propiedades del sistema con su superficie. El primer método es de tipo energético. La energía superficial  $E_{\text{surf}}$  suele definirse como una función de la diferencia de energía entre la nanopartícula y una región con el mismo número de átomos en un sólido infinitamente extendido. El valor se puede descomponer en dos contribuciones. Una se relaciona con el hecho de que los átomos cerca de la superficie tienen menos enlaces o vecinos que interactúan que los del volumen (“contribución química”), y otra se debe a la relajación atómica (“contribución mecánica”)[178, 179]. Considerando esta última contribución, la tensión superficial de las nanopartículas,  $\gamma$ , se puede estimar directamente a partir de simulaciones como:

$$\gamma = \frac{E - E_{\text{ideal}}}{2\pi Rh} \quad (6.7)$$

donde  $E$  es la energía total de la nanopartícula relajada,  $E_{ideal}$  es la energía del cilindro no relajado (los iones están ubicados en la posición cúbica ideal del material en volumen), y  $h$  y  $R$  representan la altura y el radio del cilindro, respectivamente. Dado que el contorno de cada objeto aquí construido no es suave, se estima a  $R$  como el radio de un cilindro regular con una sección transversal igual al área delimitada por el polígono formado por los cationes externos. El otro enfoque se conoce como el método de la red deformada y también es adecuado para la validación experimental. Se basa en medir las constantes de red  $a$  y  $c$  en cilindros infinitos de diferentes radios y comparar estas medidas con los valores de volumen correspondientes,  $a_0$  y  $c_0$ . Las deformaciones producidas por la tensión superficial se estiman como:  $u_{xx} = u_{yy} = (a - a_0)/a_0$  y  $u_{zz} = (c - c_0)/c_0$ .

Inicialmente se optó por estudiar la perovskita dieléctrica  $\text{BaZrO}_3$  (BZO). BZO es un compuesto no ferroeléctrico que permanece en la fase cúbica paraeléctrica de alta simetría a toda temperatura y, por lo tanto, es ideal para distinguir las deformaciones inducidas por la tensión superficial de aquellas causadas por la electrostricción en un estado ferroeléctrico. El modelo de capas aquí utilizado fue recientemente desarrollado y empleado para estudiar efectos de correlación entre los octaedros de oxígenos. Los parámetros se encuentran en la referencia[180].



**Figura 6.2:** (a) Tensiones inducidas por tensión superficial lateral (flechas rojas) y axiales (flechas verdes) en una nanobarra cilíndrica de radio  $R$  y altura  $h$ . (b) Estimación de la constante de tensión superficial a partir de datos de energía superficial en nanobarras de BZO. (c) Estimación de la constante de tensión superficial a partir de la dependencia del radio de los parámetros de red  $a$  y  $c$  en nanobarras BZO y PTO. Las líneas discontinuas representan el ajuste a los datos de simulación, indicado por marcadores, usando las Ecuaciones 6.3 y 6.4

Las simulaciones en BZO se realizaron a una temperatura de 10 K. El parámetro de red de referencia y las constantes elásticas de la estructura cúbica corresponden a cálculos realizados en volumen para un sistema de  $12 \times 12 \times 12$  celdas unidad con condiciones periódicas de contorno. Las constantes elásticas se calcularon a través de su relación con las fluctuaciones del tensor de tensiones según el método de la matriz de Born[181]. En este caso, las simulaciones corresponden a un ensamble NVT. Los valores obtenidos de  $a_0 = 4.186 \text{ \AA}$ ,  $C_{11} = 320 \text{ GPa}$ ,  $C_{12} = 99 \text{ GPa}$  y  $C_{44} = 95 \text{ GPa}$  muestran una buena concordancia con los valores experimentales [182].

El parámetro  $\gamma$  obtenido por el método energético estimado mediante el ajuste lineal de los datos de la simulación según la relación  $E_{\text{surf}} = \gamma S$ , como se muestra en la Figura 6.2(b), proporciona  $\gamma \approx 3.95 \text{ Nm}^{-1}$ . En la Figura 6.2(c) se muestra el comportamiento de las deformaciones como una función de la inversa del radio  $1/R$  para los nanocilindros de BZO. En este caso el valor de  $\gamma$  ajustado mediante las Ecuaciones (6.3) y (6.4) está en el rango de  $\approx 2.94\text{--}4.01 \text{ Nm}^{-1}$  y concuerda razonablemente bien con el valor de  $\gamma$  encontrado por el primer método.

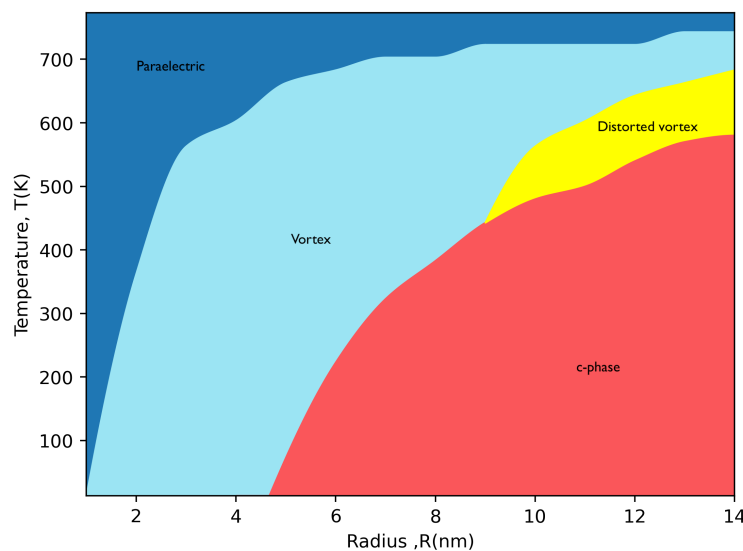
Habiendo validado los efectos de la tensión superficial en la deformación de nanocilindros no ferroeléctricos de BZO, ahora se abordará la deformación inducida por la tensión superficial en los nanocilindros ferroeléctricos de PTO. Aquí los cálculos se realizaron en la fase paraeléctrica cúbica a  $T = 1200 \text{ K}$ , significativamente por encima de la temperatura de Curie experimental  $T_c = 752 \text{ K}$ . A esta temperatura, se puede considerar que las deformaciones son causadas exclusivamente por la tensión superficial, permitiendo distinguir a estas de las inducidas por la polarización espontánea que emerge cuando la temperatura desciende por debajo de  $T_c$ . Para asegurar la consistencia de los resultados, se calcularon las constantes elásticas con el mismo modelo y a la misma temperatura. Los valores estimados de  $C_{11} = 272.1 \text{ GPa}$ ,  $C_{12} = 125.8 \text{ GPa}$  y  $C_{44} = 139.5 \text{ GPa}$  están en buen acuerdo con otros cálculos ab-initio [183] y superan moderadamente los valores experimentales  $C_{11} = 74.6 \text{ GPa}$ ,  $C_{12} = 79.36 \text{ GPa}$  y  $C_{44} = 111.1 \text{ GPa}$ , calculados a partir de [184].

En la Figura 6.2(c) se muestra los resultados correspondientes a las deformaciones de los parámetros de red en función del inverso del radio del nanocilindro. A partir del ajuste de los datos mediante el método de la red deformada se obtuvieron los valores para el coeficiente de tensión superficial  $\gamma \approx 5.39\text{--}5.51 \text{ Nm}^{-1}$ . El método energético en este caso no pudo utilizarse ya que no fue posible determinar apropiadamente los valores de las energías de referencia de los cilindros no relajados  $E_{\text{ideal}}$  a la temperatura de interés.

Los resultados aquí obtenidos muestran que los efectos de la tensión superficial en las perovskitas analizadas resultan en la compresión y contracción de los nanocilindros, conduciendo a la anisotropía de plano fácil. El valor de  $\gamma$  supera a aquellos encontrados en líquidos, incluso superando el coeficiente de tensión superficial más alto en el mercurio de  $\gamma = 0.5 \text{ GPa}$ [185]. Actualmente, no hay resultados consistentes sobre la tensión superficial en sólidos se pueden encontrar estimaciones teóricas varían entre  $1.2 \text{ Nm}^{-1}$ [186] para el oro y  $2.6 \text{ Nm}^{-1}$  para  $\text{TiO}_2$ [187].

#### 6.4.3. Ajuste de los estados polares topológicos en nanocilindros ferroeléctricos mediante la tensión superficial.

Para continuar con la interpretación de los estados polares en nanocilindros ferroeléctricos, las consideraciones analíticas presentadas en la sección 6.2 se complementaron con simulaciones a nivel atómico y “phase field”. Los tres enfoques revelaron la existencia de dos posibles distribuciones de polarización, la fase *c* y la fase de vórtice. El rango de estabilidad de cada una depende del radio del nanocilindro y la temperatura como se resume en el diagrama de fase obtenido mediante cálculos analíticos en la Figura 6.3.

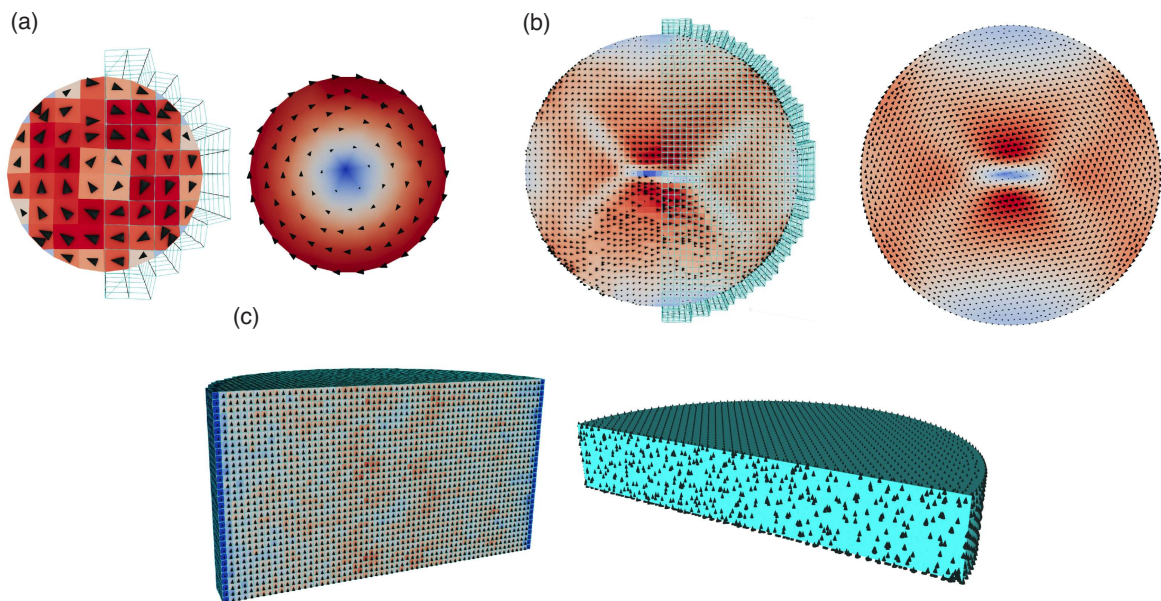


**Figura 6.3:** Diagrama de fase radio-temperatura obtenido a través de cálculos analíticos de cilindros infinitos de  $\text{PbTiO}_3$ . Se evidencian 2 fases ferroeléctricas. La fase de vórtice, representada de color celeste y amarillo, y la fase *c*, representada con el color rojo. La fase paraeléctrica se describe con el color azul. Para configuraciones de radio  $\gtrsim 9$ , los núcleos de los vórtices se encuentran deformados formando una estructura de dominios de flujo cerrado para temperatura por encima de la transición vórtice-fase *c*.

El valor del parámetro  $\gamma$  también desempeña un papel crucial en el control de la

estabilidad de las diferentes fases que se observan la Figura 6.3. En este caso, el diagrama se obtuvo para el valor de  $\gamma$  derivado de los resultados de las simulaciones atomísticas. Para valores  $\gamma$  menores, los efectos de la tensión son menos significativos y la fase  $c$  se manifiesta incluso en cilindros infinitos con radios pequeños. En contraste, la fase de vórtice prevalece cuando  $\gamma$  adquiere valores altos, incluso para radios considerablemente grandes.

A bajas temperaturas, la fase de vórtice es la más estable para los cilindros infinitos con  $R \lesssim 4.5$  nm. Esta fase se vuelve paraeléctrica no polar cuando la temperatura se eleva por encima de un valor crítico, mientras que dicha temperatura crítica crece en función de  $R$ . Para radios  $R > 4.5$  nm, la configuración más estable corresponde a la fase  $c$  con polarización paralela al eje del cilindro. Este estado se vuelve inestable al aumentar la temperatura y los cilindros experimentan una primera transición a una fase de vórtice similar a la observada a radios pequeños. Dicha temperatura de transición también aumenta con el radio de los sistemas. Finalmente tiene lugar la segunda transición a la fase paraeléctrica de alta temperatura.



**Figura 6.4:** Comparación de las estructuras de las fases observadas en cortes de secciones del cilindro infinito a  $T = 100$ K. Los gráficos de la izquierda de cada panel corresponden a los resultados obtenidos mediante las simulaciones atomísticas, los de la derecha, a las simulaciones de elemento finito para **(a)**  $R = 5$ nm ,**(b)**  $R = 20$ nm y **(c)**  $R = 25$ nm

La Figura 6.3 muestra la presencia de una fase adicional intermedia entre las fases  $c$  y  $v$  para cilindros de  $R > 9$  nm. La nueva fase también es de tipo vórtice aunque con

características diferentes. Como se muestra en la Figura 6.4(b) el vórtice se distorsiona dando lugar a una estructura de dominios de flujo cerrado.

La Figura 6.4 también presenta perfiles de polarización a diferentes radios obtenidos mediante las simulaciones con el modelo atómico y las de elemento finito, donde se aprecia la consistencia de los resultados obtenidos por ambos métodos. Más aún, las configuraciones mostradas están de acuerdo al diagrama de la Figura 6.3, aunque todavía no fue posible determinar con claridad los límites de cada fase.

## 7. PERSPECTIVAS Y CONCLUSIONES

El trabajo desarrollado en el transcurso de esta tesis permitió avanzar significativamente en el entendimiento de las estructuras polares emergentes en materiales ferroeléctricos en la nanoescala. Se identificaron novedosos arreglos topológicos del campo de polarización en nanopartículas de diversas geometrías y dimensiones, desentrañando algunos de los mecanismos más relevantes involucrados en su estabilización.

En primera instancia, un enfoque atomístico se empleó para explorar la topología del campo de polarización en nanopartículas aisladas de PTO con formas cilíndricas, esféricas y elipsoidales. Se logró evidenciar una rica variedad de configuraciones topológicas permitiendo, además, dilucidar la serie de transformaciones que sufre el campo de polarización con la variación de la relación de aspecto para cada geometría. Estos resultados indican que la estabilización de los estados está fuertemente vinculada a la relación de aspecto más que a la geometría específica de las partículas. Además, se estimaron valores locales de energía, volumen y tensión que brindaron importante información sobre el comportamiento de los nanodiscos con igual diámetro que altura.

Posteriormente, se investigó el comportamiento de nanocables unidimensionales de  $\text{PbTiO}_3$  bajo deformación. Se combinaron cálculos analíticos y simulaciones “phase field” empleando el funcional Ginzburg-Landau-Devonshire y simulaciones atomísticas con el modelo de capas. El diagrama de fases deformación-temperatura obtenido reveló nuevas fases relacionadas con los efectos de depolarización considerados: la fase de vórtice, que tiene la polarización perpendicular al eje del alambre, y la fase quiral de hélice, que media entre la fase de vórtice y la fase uniforme  $c$ , paralela al eje del cable, previamente conocida.

La etapa final del estudio se centró en los efectos de superficie sobre las propiedades de las nanopartículas. Se calcularon los coeficientes de tensión superficial a partir de los resultados obtenidos de las simulaciones atomísticas que, dado su ausencia en la literatura, servirán como referencia en futuros trabajos. A partir del coeficiente  $\gamma$  se pudo llevar a cabo un análisis exhaustivo sobre el impacto de un efecto relevante que a menudo es pasado por alto en los estudios de la materia condensada. Se mostró que

la influencia de la tensión superficial en los ferroeléctricos en la nanoescala resulta ser fundamental ya que afecta directamente los estados topológicos emergentes. Incorporando la tensión superficial en el modelo GLD y junto con las simulaciones atomísticas y el modelo variacional de “phase field” se logró identificar y explicar la aparición de estados de vórtices en los nanocilindros. Finalmente se determinó un diagrama de fase de radio-temperatura a través de cálculos analíticos correspondiente para el PTO utilizando el valor de  $\gamma$  estimado. Las configuraciones encontradas mediante los diferentes métodos de simulación son consistentes con dicho diagrama.

En los trabajos de la tesis se combinaron tres enfoques diferentes para aprovechar las fortalezas de cada una de las descripciones, obtener una descripción multiescala del problema y lograr resultados novedosos y con un alto grado de confiabilidad. La metodología empleada para el estudio de sistemas ferroeléctricos abre la posibilidad de ser ampliada en diversas direcciones. Una de ellas es investigar otros tipos de materiales nanoscópicos que presenten más de una fase ferroeléctrica en volumen, como es el caso del  $\text{BaTiO}_3$ . Las investigaciones sobre el comportamiento de estos compuestos son escasas hasta el momento y resulta de interés explorar cómo esta complejidad influye en la formación y estabilización de dichos patrones. Las soluciones sólidas ferroeléctricas son otros compuestos atractivos. El estudio del BZT en la nanoescala, por ejemplo, brindaría la oportunidad para comprender mejor cómo variaciones de composición afectan la formación de arreglos de polarización. Se podría explorar la posibilidad de encontrar sistemas con más de dos estados ferroeléctricos estables, especialmente en concentraciones donde el material a nivel volumétrico exhibe comportamientos de tipo relaxor. La estabilización y control de multiestados ferroeléctricos tienen una importancia significativa en la fabricación de nuevas aplicaciones tecnológicas.

Desde una perspectiva metodológica, sería muy interesante desarrollar estrategias que permitan establecer un vínculo directo entre las variables del modelo atomístico con los parámetros de la descripción fenomenológica, logrando así una descripción multiescala integral de los sistemas.

La construcción de nuevos modelos atomísticos que incorporen el acoplamiento magnetoeléctrico surge constantemente como un proyecto ambicioso que posibilitaría el estudio de materiales multiferroicos, como el  $\text{BiFeO}_3$ , a escala nanométrica. La interrelación entre las propiedades magnéticas y eléctricas es un tema de gran relevancia en la actualidad y de gran complejidad, lo que hace necesario abordarlo con modelos atomísticos más sofisticados y completos.

## Bibliografía

- [1] Orlando Auciello; James F. Scott; Ramamoorthy Ramesh. The Physics of Ferroelectric Memories, 1998.
- [2] DL Polla and LF Francis. Ferroelectric thin films in micro-electromechanical systems applications. *MRS bulletin*, 21(7):59–65, 1996.
- [3] Sergey I. Shkuratov and Christopher S. Lynch. A review of ferroelectric materials for high power devices. *Journal of Materiomics*, 8(4):739–752, 2022.
- [4] M.E. Lines and A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. International series of monographs on physics. OUP Oxford, 2001.
- [5] Y.J. Wang, Y.L. Tang, Y.L. Zhu, and X.L. Ma. Entangled polarizations in ferroelectrics: A focused review of polar topologies. *Acta Materialia*, 243:118485, 2023.
- [6] LE Cross and RE Newnham. History of ferroelectrics. *Ceramics and civilization*, 3:289–305, 1987.
- [7] David Brewster. *The Edinburgh Journal of Science*, volume 1. William Blackwood, 1824.
- [8] Pierre Curie and Jacques Curie. Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *Bulletin de Minéralogie*, 3(4):90–102, 1880.
- [9] Pockels Friedrich Carl Alwin. *Ueber den Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Krystalle*, volume 39. Dieterichsche Verlags-Buchhandlung, 1894.

- 
- [10] Joseph Valasek. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Physical Review*, 17:475–481, 1921.
- [11] J. Valasek. Piezo-electric activity of rochelle salt under various conditions. *Phys. Rev.*, 19:478–491, May 1922.
- [12] Joseph Valasek. Properties of rochelle salt related to the piezo-electric effect. *Phys. Rev.*, 20:639–664, Dec 1922.
- [13] Joseph Valasek. Dielectric anomalies in rochelle salt crystals. *Phys. Rev.*, 24:560–568, Nov 1924.
- [14] G. Busch and P. Scherer. A new seignette-electric substance. *Naturwissenschaften*, 23:737–738, 1935.
- [15] G Busch. “new seignette electrics”. *Helv. Phys. Acta*, 11:169, 1938.
- [16] B Wul and JM Goldman. *Cr acad. Sci URSS*, 46:139, 1945.
- [17] A Von Hippel, RG Breckenridge, FG Chesley, and Laszlo Tisza. High dielectric constant ceramics. *Industrial & Engineering Chemistry*, 38(11):1097–1109, 1946.
- [18] B. T. Matthias. New ferroelectric crystals. *Phys. Rev.*, 75:1771–1771, Jun 1949.
- [19] B. T. Matthias and J. P. Remeika. Ferroelectricity in the ilmenite structure. *Phys. Rev.*, 76:1886–1887, Dec 1949.
- [20] Gen Shirane, Sadao Hoshino, and Kazuo Suzuki. X-ray study of the phase transition in lead titanate. *Phys. Rev.*, 80:1105–1106, Dec 1950.
- [21] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. *Journal of Applied Physics*, 25(6):809–810, 05 2004.
- [22] G A Smolenskii and A I Agranovskaya. Dielectric polarization and losses of some complex compounds. *Zhur. Tekh. Fiz.*, 28, 7 1958.
- [23] ML Keith and Rustum Roy. Structural relations among double oxides of trivalent elements. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 39(1-2):1–23, 1954.

- 
- [24] Rustum Roy. Multiple ion substitution in the perovskite lattice. *Journal of the American Ceramic Society*, 37(12):581–588, 1954.
- [25] Lewis Katz and Roland Ward. Structure relations in mixed metal oxides. *Inorganic Chemistry*, 3(2):205–211, 1964.
- [26] B. Aurivillius. Mixed bismuth oxides with layer lattices i. the structure type of  $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ . *Arkiv Kemi*, 1:463–480, 1949.
- [27] N. A. Spaldin and M. Fiebig. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(5733):391–392, jul 2005.
- [28] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442(7104):759–765, aug 2006.
- [29] S. Horiuchi and Y. Tokura. Organic ferroelectrics. *Nature Materials*, 7(5):357–366, may 2008.
- [30] J. C. Slater. The lorentz correction in barium titanate. *Phys. Rev.*, 78:748–761, Jun 1950.
- [31] PW Anderson. Fizika dielektrikov. *Akad. Nauk SSSR, Moscow*, 1960.
- [32] W Cochran. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. *Advances in Physics*, 9(36):387–423, 1960.
- [33] RA Cowley. Temperature dependence of a transverse optic mode in strontium titanate. *Physical Review Letters*, 9(4):159, 1962.
- [34] Humaira Safdar Bhatti, Syed Tajammul Hussain, Feroz Alam Khan, and Shahzad Hussain. Synthesis and induced multiferroicity of perovskite  $\text{PbTiO}_3$ ; a review. *Applied Surface Science*, 367:291–306, 2016.
- [35] Seung-Eek Park and Thomas R. Shrout. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *Journal of Applied Physics*, 82(4):1804–1811, 08 1997.
- [36] R.J. Nelmes and W.F. Kuhs. The crystal structure of tetragonal  $\text{PbTiO}_3$  at room temperature and at 700 k. *Solid State Communications*, 54(8):721–723, 1985.

- 
- [37] Ronald E Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358(6382):136–138, 1992.
- [38] Kenji Ishikawa, Kazutoshi Yoshikawa, and Nagaya Okada. Size effect on the ferroelectric phase transition in  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particles. *Phys. Rev. B*, 37:5852–5855, Apr 1988.
- [39] Kenji Ishikawa, Takashi Nomura, Nagaya Okada Nagaya Okada, and Kazumasa Takada Kazumasa Takada. Size effect on the phase transition in  $\text{PbTiO}_3$  fine particles. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(9S):5196, sep 1996.
- [40] W L Zhong, B Jiang, P L Zhang, J M Ma, H M Cheng, and Z H Yang. Phase transition in  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particles of different sizes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(16):2619, apr 1993.
- [41] K.M. Rabe, C.H. Ahn, and J.M. Triscone. *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Topics in Applied Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [42] Thomas Tybell, C. Ahn, and J.-M Triscone. Ferroelectricity in thin perovskite films. *Applied Physics Letters*, 75:856–858, 08 1999.
- [43] Ph. Ghosez and K. M. Rabe. Microscopic model of ferroelectricity in stress-free  $\text{PbTiO}_3$  ultrathin films. *Applied Physics Letters*, 76(19):2767–2769, 05 2000.
- [44] Huaxiang Fu and L. Bellaiche. Ferroelectricity in barium titanate quantum dots and wires. *Phys. Rev. Lett.*, 91:257601, Dec 2003.
- [45] Ivan I Naumov, L Bellaiche, and Huaxiang Fu. Unusual phase transitions in ferroelectric nanodisks and nanorods. *Nature*, 432(7018):737–740, 2004.
- [46] Marcelo Stachiotti and Marcelo Sepiarsky. Toroidal ferroelectricity in  $\text{PbTiO}_3$  nanoparticles. *Physical review letters*, 106:137601, 04 2011.
- [47] I Luk'Yanchuk, Y Tikhonov, A Razumnaya, and VM Vinokur. Hopfions emerge in ferroelectrics. *Nature Communications*, 11(1):2433, 2020.
- [48] YJ Wang, YP Feng, YL Zhu, YL Tang, LX Yang, MJ Zou, WR Geng, MJ Han, XW Guo, B Wu, et al. Polar meron lattice in strained oxide ferroelectrics. *Nature Materials*, 19(8):881–886, 2020.

- 
- [49] Le Van Lich, Ha Thi Dang, and Van-Hai Dinh. Polar toron structure in ferroelectric core-shell nanoparticles. *Scripta Materialia*, 236:115641, 2023.
- [50] David Sichuga and L. Bellaiche. Epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  ultrathin films under open-circuit electrical boundary conditions. *Phys. Rev. Lett.*, 106:196102, May 2011.
- [51] Linxing Zhang, Jun Chen, Longlong Fan, Oswaldo Diéguez, Jiangli Cao, Zhao Pan, Yilin Wang, Jinguo Wang, Moon Kim, Shiqing Deng, Jiaou Wang, Huanhua Wang, Jinxia Deng, Ranbo Yu, James F. Scott, and Xianran Xing. Giant polarization in super-tetragonal thin films through interphase strain. *Science*, 361(6401):494–497, 2018.
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [53] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [54] K. M. Rabe and J. D. Joannopoulos. Ab initio determination of a structural phase transition temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 59:570–573, Aug 1987.
- [55] KM Rabe and JD Joannopoulos. Theory of the structural phase transition of  $\text{GeTe}$ . *Physical Review B*, 36(12):6631, 1987.
- [56] W. Hanke and I.U.V. Kopaev. *Electronic Phase Transitions*. European Materials Research Society Symposia Proceedings. North-Holland, 1992.
- [57] M. E. Lines. Statistical theory for displacement ferroelectrics. *Phys. Rev.*, 177:797–812, Jan 1969.
- [58] U. V. Waghmare and K. M. Rabe. Ab initio statistical mechanics of the ferroelectric phase transition in  $\text{PbTiO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 55:6161–6173, Mar 1997.
- [59] Henry Krakauer, Rici Yu, Cheng-Zhang Wang, Karin M Rabe, and Umesh V Waghmare. Dynamic local distortions in  $\text{KbO}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(18):3779, may 1999.
- [60] W. Zhong and David Vanderbilt. Effect of quantum fluctuations on structural phase transitions in  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 53:5047–5050, Mar 1996.

- 
- [61] A. R. Akbarzadeh, L. Bellaiche, Kevin Leung, Jorge Íñiguez, and David Vanderbilt. Atomistic simulations of the incipient ferroelectric  $\text{KTaO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 70:054103, Aug 2004.
- [62] Max Born. *Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter)*. Number 4. BG Teubner, 1923.
- [63] B. G. Dick and A. W. Overhauser. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. *Phys. Rev.*, 112:90–103, Oct 1958.
- [64] Diana K. Fidler, Julian D. Gale, and Randall T. Cygan. A shell model for the simulation of rhombohedral carbonate minerals and their point defects. *American Mineralogist*, 85(1):217–224, 01 2000.
- [65] Fabio Landuzzi, Luca Pasquini, Simone Giusepponi, Massimo Celino, Amelia Montone, Pier Luca Palla, and Fabrizio Cleri. Molecular dynamics of ionic self-diffusion at an mgo grain boundary. *Journal of Materials Science*, 50:2502–2509, 2015.
- [66] Chen Pi-Heng Hu Wang-Yu Ao Bing-Yun, Xia Ji-Xing and Wang Xiao-Lin. Molecular dynamics simulations of point defects in plutonium grain boundaries. *Chinese Physics B*, 21(2):026103, feb 2012.
- [67] R. Migoni, H. Bilz, and D. Bäuerle. Origin of raman scattering and ferroelectricity in oxidic perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, 37:1155–1158, Oct 1976.
- [68] A. Bussmann, H. Bilz, R. Roenspiess, and K. Schwarz. Oxygen polarizability in ferroelectric phase transitions. *Ferroelectrics*, 25(1):343–346, 1980.
- [69] R. E. Cohen and H. Krakauer. Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in  $\text{BaTiO}_3$ : Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations. *Phys. Rev. B*, 42:6416–6423, Oct 1990.
- [70] Wenwu Cao. Constructing landau-ginzburg-devonshire type models for ferroelectric systems based on symmetry. *Ferroelectrics*, 375:28–39, 12 2008.
- [71] Lev Davidovich Landau. On the theory of phase transitions. I. *Phys. Z. Sowjet.*, 11:26, 1937.

- 
- [72] A.F. Devonshire. Xcvi. theory of barium titanate. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 40(309):1040–1063, 1949.
- [73] E. K. Salje. *Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals*. Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry. Cambridge University Press, 1991.
- [74] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. On the Theory of superconductivity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20:1064–1082, 1950.
- [75] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, 1989.
- [76] Herbert Goldstein. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, 1980.
- [77] M Born and Th Von Kármán. Vibrations in space gratings (molecular frequencies). *Z Phys*, 13:297–309, 1912.
- [78] OG Mouritsen and AJ Berlinsky. Fluctuation-induced first-order phase transition in an anisotropic planar model of n 2 on graphite. *Physical Review Letters*, 48(3):181, 1982.
- [79] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase Transition for a Hard Sphere System. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1208–1209, 08 2004.
- [80] A. Rahman. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Physical Review*, 136(2A):405–411, October 1964.
- [81] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications. 2nd ed*, volume 50. 01 1996.
- [82] D. Wolf, P. Keblinski, Simon Phillpot, and John Eggebrecht. Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise r-1 summation. *The Journal of Chemical Physics*, 110:8254–8282, 05 1999.
- [83] LOUP VERLET. Computer .experiments.°n classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, 165:201–214, Jan 1968.
- [84] William C. Swope, Hans C. Andersen, Peter H. Berens, and Kent R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649, 01 1982.

- 
- [85] Roger W. Hockney. The potential calculation and some applications. 1970.
- [86] M. , B. J. Berne, and G. J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(3):1990–2001, 08 1992.
- [87] RC Tolman. Xiv. *The Principles of Statistical Mechanics*, page 46, 1938.
- [88] Shūichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [89] William G Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3):1695, 1985.
- [90] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 07 2008.
- [91] William G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, Mar 1985.
- [92] William G. Hoover. Constant-pressure equations of motion. *Phys. Rev. A*, 34:2499–2500, Sep 1986.
- [93] Simone Melchionna, Giovanni Ciccotti, and Brad Holian. Hoover npt dynamics for systems varying in shape and size. *Mol. Phys.*, 78:533–544, 02 1993.
- [94] Glenn J Martyna, Douglas J Tobias, and Michael L Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of chemical physics*, 101(5):4177–4189, 1994.
- [95] Mark E. Tuckerman, Yi Liu, Giovanni Ciccotti, and Glenn J. Martyna. Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems. *The Journal of Chemical Physics*, 115(4):1678–1702, 07 2001.
- [96] F. Di Rino, M. Sepiarsky, and M. G. Stachiotti. Topology of the polarization field in PbTiO<sub>3</sub> nanoparticles of different shapes by atomic-level simulations. *Journal of Applied Physics*, 127(14):144101, 04 2020.
- [97] Dillon D. Fong, G. Brian Stephenson, Stephen K. Streiffer, Jeffrey A. Eastman, Orlando Auciello, Paul H. Fuoss, and Carol Thompson. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films. *Science*, 304(5677):1650–1653, 2004.

- 
- [98] Daniela Caruntu, Taha Rostamzadeh, Tommaso Costanzo, Saman Parizi, and Gabriel Caruntu. Solvothermal synthesis and controlled self-assembly of monodisperse titanium-based perovskite colloidal nanocrystals. *Nanoscale*, 7, 06 2015.
- [99] Alina Schilling, Dolan Byrne, G Catalan, KG Webber, YA Genenko, GS Wu, JF Scott, and JM Gregg. Domains in ferroelectric nanodots. *Nano Letters*, 9(9):3359–3364, 2009.
- [100] LJ McGilly and JM Gregg. Polarization closure in pbzr (0.42) ti (0.58) o<sub>3</sub> nanodots. *Nano letters*, 11(10):4490–4495, 2011.
- [101] Raymond GP McQuaid, Alexei Gruverman, James F Scott, and J Marty Gregg. Exploring vertex interactions in ferroelectric flux-closure domains. *Nano letters*, 14(8):4230–4237, 2014.
- [102] YL Tang, YL Zhu, XL Ma, Albina Yu Borisevich, Anna N Morozovska, Eugene A Eliseev, WY Wang, YJ Wang, YB Xu, ZD Zhang, et al. Observation of a periodic array of flux-closure quadrants in strained ferroelectric pbtio<sub>3</sub> films. *Science*, 348(6234):547–551, 2015.
- [103] AK Yadav, CT Nelson, SL Hsu, Z Hong, JD Clarkson, CM Schlepütz, AR Damodaran, P Shafer, E Arenholz, LR Dedon, et al. Observation of polar vortices in oxide superlattices. *Nature*, 530(7589):198–201, 2016.
- [104] Ananya Renuka Balakrishna and John E Huber. Scale effects and the formation of polarization vortices in tetragonal ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, 106(9), 2015.
- [105] CM Wu, WJ Chen, Yue Zheng, DC Ma, B Wang, JY Liu, and CH Woo. Controllability of vortex domain structure in ferroelectric nanodot: fruitful domain patterns and transformation paths. *Scientific reports*, 4(1):3946, 2014.
- [106] Krishna Chaitanya Pitike, John Mangeri, Hope Whitelock, Tulsi Patel, Pamela Dyer, S Alpay, and Serge Nakhmanson. Metastable vortex-like polarization textures in ferroelectric nanoparticles of different shapes and sizes. *Journal of Applied Physics*, 124(6), 2018.
- [107] I. Luk'yanchuk L. Lahoche and G. Pascoli. Stability of vortex phases in ferroelectric easy-plane nano-cylinders. *Integrated Ferroelectrics*, 99(1):60–66, 2008.

- 
- [108] Julia Slutsker, Andrei Artemev, and Alexander Roytburd. Phase-field modeling of domain structure of confined nanoferroelectrics. *Physical review letters*, 100(8):087602, 2008.
- [109] Christopher T Nelson, Benjamin Winchester, Yi Zhang, Sung-Joo Kim, Alexander Melville, Carolina Adamo, Chad M Folkman, Seung-Hyub Baek, Chang-Beom Eom, Darrell G Schlom, et al. Spontaneous vortex nanodomain arrays at ferroelectric heterointerfaces. *Nano letters*, 11(2):828–834, 2011.
- [110] Chun-Lin Jia, Knut W Urban, Marin Alexe, Dietrich Hesse, and Ionela Vrejoiu. Direct observation of continuous electric dipole rotation in flux-closure domains in ferroelectric pb (zr, ti) o<sub>3</sub>. *Science*, 331(6023):1420–1423, 2011.
- [111] A. ASTHAGIRI M. SEPLIARSKY, Z. WU and R. E. COHEN. Atomistic model potential for pbtio<sub>3</sub> and pmn by fitting first principles results. *Ferroelectrics*, 301(1):55–59, 2004.
- [112] M. Sepliarsky, M. G. Stachiotti, and R. L. Migoni. Interface effects in ferroelectric pbtio<sub>3</sub> ultrathin films on a paraelectric substrate. *Phys. Rev. Lett.*, 96:137603, Apr 2006.
- [113] Ilian T. Todorov, William Smith, Kostya Trachenko, and Martin T. Dove. Dl poly 3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism. *J. Mater. Chem.*, 16:1911–1918, 2006.
- [114] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [115] L. J. McGilly, A. Schilling, and J. M. Gregg. Domain bundle boundaries in single crystal batio<sub>3</sub> lamellae: Searching for naturally forming dipole flux-closure/quadrupole chains. *Nano Letters*, 10(10):4200–4205, 2010. PMID: 20866029.
- [116] RGP McQuaid, LJ McGilly, Pankaj Sharma, Alexei Gruverman, and JM Gregg. Mesoscale flux-closure domain formation in single-crystal batio<sub>3</sub>. *Nature communications*, 2(1):404, 2011.
- [117] L.-W. Chang, V. Nagarajan, J. F. Scott, and J. M. Gregg. Self-similar nested flux closure structures in a tetragonal ferroelectric. *Nano Letters*, 13(6):2553–2557, 2013. PMID: 23679003.

- 
- [118] D. J. Srolovitz and J. F. Scott. Clock-model description of incommensurate ferroelectric films and of nematic-liquid-crystal films. *Phys. Rev. B*, 34:1815–1819, Aug 1986.
- [119] G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh, and J. F. Scott. Domain wall nanoelectronics. *Rev. Mod. Phys.*, 84:119–156, Feb 2012.
- [120] N. D. Mermin. The topological theory of defects in ordered media. *Rev. Mod. Phys.*, 51:591–648, Jul 1979.
- [121] Franz Dieter Fischer Dieter Vollath and David Holec. Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9:2265–2276, 2018.
- [122] B. Meyer, J. Padilla, and David Vanderbilt. Theory of pbtio<sub>3</sub>, batio<sub>3</sub>, and srtio<sub>3</sub> surfaces. *Faraday Discuss.*, 114:395–405, 1999.
- [123] David Holec, Franz Dieter Fischer, and Dieter Vollath. Structure and surface energy of au<sub>55</sub> nanoparticles: An ab initio study. *Computational Materials Science*, 134:137–144, 2017.
- [124] John Mangeri, Yomery Espinal, Andrea Jokisaari, S. Pamir Alpay, Serge Nakhmanson, and Olle Heinonen. Topological phase transformations and intrinsic size effects in ferroelectric nanoparticles. *Nanoscale*, 9:1616–1624, 2017.
- [125] John Mangeri, S. Pamir Alpay, Serge Nakhmanson, and Olle G. Heinonen. Electromechanical control of polarization vortex ordering in an interacting ferroelectric-dielectric composite dimer. *Applied Physics Letters*, 113(9):092901, 08 2018.
- [126] Sergey Prosandeev and L. Bellaiche. Hypertoroidal moment in complex dipolar structures. *Journal of Materials Science*, 44:5235–5248, 10 2009.
- [127] M. G. Stachiotti and M. Sepiarsky. Nanoscale toroidal ferroelectricity in pbtio<sub>3</sub>. *Ferroelectrics*, 427(1):41–51, 2012.
- [128] Jong Yeog Son, Seungwoo Song, Jung-Hoon Lee, and Hyun Myung Jang. Anomalous domain periodicity observed in ferroelectric pbtio<sub>3</sub> nanodots having 180 stripe domains. *Scientific Reports*, 6(1):26644, 2016.

- 
- [129] Charles Kittel. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Phys. Rev.*, 70:965–971, Dec 1946.
- [130] Maksim A. Pavlenko, Franco Di Rino, Leo Boron, Svitlana Kondovych, Anaïs Sené, Yuri A. Tikhonov, Anna G. Razumnaya, Valerii M. Vinokur, Marcelo Sepiarsky, and Igor A. Lukyanchuk. Phase diagram of a strained ferroelectric nanowire. *Crystals*, 12(4), 2022.
- [131] S. Das, Z. Hong, M. McCarter, P. Shafer, Yu-Tsun Shao, D. A. Muller, L. W. Martin, and R. Ramesh. A new era in ferroelectrics. *APL Materials*, 8(12):120902, 12 2020.
- [132] Shanquan Chen, Shuai Yuan, Zhipeng Hou, Yunlong Tang, Jinping Zhang, Tao Wang, Kang Li, Weiwei Zhao, Xingjun Liu, Lang Chen, Lane W. Martin, and Zuhuang Chen. Recent progress on topological structures in ferroic thin films and heterostructures. *Advanced Materials*, 33(6):2000857, 2021.
- [133] G. Tian, W. D. Yang, X. S. Gao, and J.-M. Liu. Emerging phenomena from exotic ferroelectric topological states. *APL Materials*, 9(2):020907, 02 2021.
- [134] V. A. Stephanovich, I. A. Luk'yanchuk, and M. G. Karkut. Domain-enhanced interlayer coupling in ferroelectric/paraelectric superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 94:047601, Feb 2005.
- [135] S Das, YL Tang, Z Hong, MAP Gonçalves, MR McCarter, C Klewe, KX Nguyen, F Gómez-Ortiz, P Shafer, E Arenholz, et al. Observation of room-temperature polar skyrmions. *Nature*, 568(7752):368–372, 2019.
- [136] Ivan Naumov and Alexander M. Bratkovsky. Unusual polarization patterns in flat epitaxial ferroelectric nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 101:107601, Sep 2008.
- [137] Y Nahas, S Prokhorenko, L Louis, Z Gui, Igor Kornev, and Laurent Bellaïche. Discovery of stable skyrmionic state in ferroelectric nanocomposites. *Nature communications*, 6(1):8542, 2015.
- [138] Yu Tikhonov, S Kondovych, J Mangeri, M Pavlenko, L Baudry, A Sené, A Galda, S Nakhmanson, O Heinonen, A Razumnaya, et al. Controllable skyrmion chirality in ferroelectrics. *Scientific reports*, 10(1):8657, 2020.

- 
- [139] M. Alexe, D. Hesse, V. Schmidt, S. Senz, H. J. Fan, M. Zacharias, and U. Gösele. Ferroelectric nanotubes fabricated using nanowires as positive templates. *Applied Physics Letters*, 89(17):172907, 10 2006.
- [140] Per Martin Rørvik, Tor Grande, and Mari-Ann Einarsrud. One-dimensional nanostructures of ferroelectric perovskites. *Advanced Materials*, 23(35):4007–4034, 2011.
- [141] Justin Varghese, Roger W. Whatmore, and Justin D. Holmes. Ferroelectric nanoparticles, wires and tubes: synthesis, characterisation and applications. *J. Mater. Chem. C*, 1:2618–2638, 2013.
- [142] Mark J Polking, A Paul Alivisatos, and Ramamoorthy Ramesh. Synthesis, physics, and applications of ferroelectric nanomaterials. *MRS Communications*, 5(1):27–44, 2015.
- [143] Longyue Liang, Xueliang Kang, Yuanhua Sang, and Hong Liu. One-dimensional ferroelectric nanostructures: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Science*, 3(7):1500358, 2016.
- [144] Weiren Xia, Yao Lu, and Xinhua Zhu. *Preparation Methods of Perovskite-Type Oxide Materials*, pages 61–93. Springer Singapore, Singapore, 2020.
- [145] Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, and Maya D. Glinchuk. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method. *Phys. Rev. B*, 73:214106, Jun 2006.
- [146] Anna N. Morozovska, Maya D. Glinchuk, and Eugene A. Eliseev. Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 76:014102, Jul 2007.
- [147] Wenhui Ma. Surface tension and curie temperature in ferroelectric nanowires and nanodots. *Applied Physics A*, 96:915–920, 2009.
- [148] Jin Wang, Alexander K. Tagantsev, and Nava Setter. Effective-surface-energy approach for size effects in ferroics. *Phys. Rev. B*, 91:125432, Mar 2015.
- [149] Zhen Liu, Bin Yang, Wenwu Cao, Edwin Fohtung, and Turab Lookman. Enhanced energy storage with polar vortices in ferroelectric nanocomposites. *Phys. Rev. Appl.*, 8:034014, Sep 2017.

- 
- [150] Anna N. Morozovska, Riccardo Hertel, Salia Cherifi-Hertel, Victor Yu. Reshetnyak, Eugene A. Eliseev, and Dean R. Evans. Chiral polarization textures induced by the flexoelectric effect in ferroelectric nanocylinders. *Phys. Rev. B*, 104:054118, Aug 2021.
- [151] M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang, H. A. McKinstry, and L. E. Cross. Thermodynamic theory of PbTiO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, 62(8):3331–3338, 10 1987.
- [152] Laurent Baudry, Igor Lukyanchuk, and Valerii M Vinokur. Ferroelectric symmetry-protected multibit memory cell. *Scientific reports*, 7(1):42196, 2017.
- [153] Jie Wang, San-Qiang Shi, Long-Qing Chen, Yulan Li, and Tong-Yi Zhang. Phase-field simulations of ferroelectric/ferroelastic polarization switching. *Acta Materialia*, 52(3):749–764, 2004.
- [154] Igor A. Luk’yanchuk, Laurent Lahoche, and Anaïs Sené. Universal properties of ferroelectric domains. *Phys. Rev. Lett.*, 102:147601, Apr 2009.
- [155] Long-Qing Chen. Appendix a-landau free-energy coefficients. In *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*, pages 363–372. Springer, 2007.
- [156] Pavel Mokřý and Tomáš Sluka. Identification of defect distribution at ferroelectric domain walls from evolution of nonlinear dielectric response during the aging process. *Phys. Rev. B*, 93:064114, Feb 2016.
- [157] Anders Logg, Garth Wells, and Kent-Andre Mardal. *Automated Solution of Differential Equations by the Finite Element Method: The FEniCS Book*, volume 84. 04 2011.
- [158] A.F. Devonshire. Xcvi. theory of barium titanate. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 40(309):1040–1063, 1949.
- [159] Alessandra Jannelli and Riccardo Fazio. Adaptive stiff solvers at low accuracy and complexity. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 191(2):246–258, 2006. The International Conference on Computational Methods in Sciences and Engineering 2004.

- 
- [160] Satish Balay, Shrirang Abhyankar, Mark F. Adams, Steven Benson, Jed Brown, Peter Brune, Kris Buschelman, Emil M. Constantinescu, Lisandro Dalcin, Alp Dener, Victor Eijkhout, Jacob Faibussowitsch, William D. Gropp, Václav Hapla, Tobin Isaac, Pierre Jolivet, Dmitry Karpeev, Dinesh Kaushik, Matthew G. Knepley, Fande Kong, Scott Kruger, Dave A. May, Lois Curfman McInnes, Richard Tran Mills, Lawrence Mitchell, Todd Munson, Jose E. Roman, Karl Rupp, Patrick Sanan, Jason Sarich, Barry F. Smith, Stefano Zampini, Hong Zhang, Hong Zhang, and Junchao Zhang. PETSc Web page. <https://petsc.org/>, 2023.
- [161] Satish Balay, Shrirang Abhyankar, Mark F. Adams, Steven Benson, Jed Brown, Peter Brune, Kris Buschelman, Emil Constantinescu, Lisandro Dalcin, Alp Dener, Victor Eijkhout, Jacob Faibussowitsch, William D. Gropp, Václav Hapla, Tobin Isaac, Pierre Jolivet, Dmitry Karpeev, Dinesh Kaushik, Matthew G. Knepley, Fande Kong, Scott Kruger, Dave A. May, Lois Curfman McInnes, Richard Tran Mills, Lawrence Mitchell, Todd Munson, Jose E. Roman, Karl Rupp, Patrick Sanan, Jason Sarich, Barry F. Smith, Stefano Zampini, Hong Zhang, Hong Zhang, and Junchao Zhang. PETSc/TAO users manual. Technical Report ANL-21/39 - Revision 3.20, Argonne National Laboratory, 2023.
- [162] Christophe Geuzaine and Jean-François Remacle. Gmsh: A 3-d finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 79(11):1309–1331, 2009.
- [163] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev. Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 80:1988–1991, Mar 1998.
- [164] A. Tagantsev, L.E. Cross, and J. Fousek. *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. Springer New York, 2010.
- [165] John A. Hooton and Walter J. Merz. Etch patterns and ferroelectric domains in  $\text{BaTiO}_3$  single crystals. *Phys. Rev.*, 98:409–413, Apr 1955.
- [166] J. and P. Márton. Phenomenological model of a  $90^\circ$  domain wall in  $\text{BaTiO}_3$ -type ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 74:104104, Sep 2006.
- [167] Laurent Baudry, Anaïs Sené, Igor A. Luk'yanchuk, Laurent Lahoche, and James F.

- 
- Scott. Polarization vortex domains induced by switching electric field in ferroelectric films with circular electrodes. *Phys. Rev. B*, 90:024102, Jul 2014.
- [168] T. Mikolajick, U. Schroeder, and S. Slesazeck. The past, the present, and the future of ferroelectric memories. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 67(4):1434–1443, 2020.
- [169] Pierre-William Martelli, Séraphin M. Mefire, and Igor A. Luk’yanchuk. Multidomain switching in the ferroelectric nanodots. *Europhysics Letters*, 111(5):50001, sep 2015.
- [170] S. Oh, H. Hwang, and I. K. Yoo. Ferroelectric materials for neuromorphic computing. *APL Materials*, 7(9):091109, 09 2019.
- [171] Pan Chen, Congbing Tan, Zhexin Jiang, Peng Gao, Yuanwei Sun, Xiaomei Li, Ruixue Zhu, Lei Liao, Xu Hou, Lifen Wang, Ke Qu, Ning Li, Xiaomin Li, Zhi Xu, Kaihui Liu, Wenlong Wang, Jinbin Wang, Xiaoping Ouyang, Xiangli Zhong, Jie Wang, and Xuedong Bai. Manipulation of polar vortex chirality in oxide superlattices, 2021.
- [172] Piush Behera, Molly A. May, Fernando Gómez-Ortiz, Sandhya Susarla, Sujit Das, Christopher T. Nelson, Lucas Caretta, Shang-Lin Hsu, Margaret R. McCarter, Benjamin H. Savitzky, Edward S. Barnard, Archana Raja, Zijian Hong, Pablo García-Fernandez, Stephen W. Lovesey, Gerrit van der Laan, Peter Ercius, Colin Ophus, Lane W. Martin, Javier Junquera, Markus B. Raschke, and Ramamoorthy Ramesh. Electric field control of chirality. *Science Advances*, 8(1):eabj8030, 2022.
- [173] Qi Zhang, Lin Xie, Guangqing Liu, Sergei Prokhorenko, Yousra Nahas, Xiaoqing Pan, Laurent Bellaiche, Alexei Gruverman, and Nagarajan Valanoor. Nanoscale bubble domains and topological transitions in ultrathin ferroelectric films. *Advanced Materials*, 29(46):1702375, 2017.
- [174] Rémi Dingreville, Jianmin Qu, and Mohammed Cherkaoui. Surface free energy and its effect on the elastic behavior of nano-sized particles, wires and films. *J. Mech. Phys. Solids*, 53(8):1827–1854, 2005. GDrive.
- [175] M Sepiarsky and RE Cohen. First-principles based atomistic modeling of phase stability in pmn-xpt. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(43):435902, 2011.

- 
- [176] SA Mabud and AM Glazer. Lattice parameters and birefringence in pbtio3 single crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 12(1):49–53, 1979.
- [177] Svitlana Kondovych, Maksim Pavlenko, Yurii Tikhonov, Anna Razumnaya, and Igor Lukyanchuk. Vortex states in a PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric cylinder. *SciPost Phys.*, 14:056, 2023.
- [178] Eliot Fried and Morton E. Gurtin. A unified treatment of evolving interfaces accounting for small deformations and atomic transport with emphasis on grain-boundaries and epitaxy. volume 40 of *Advances in Applied Mechanics*, pages 1–177. Elsevier, 2004.
- [179] Dieter Vollath, Franz Dieter Fischer, and David Holec. Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9:2265–2276, 2018.
- [180] M Sepliarsky, R Machado, S Tinte, and MG Stachiotti. Effects of the antiferrodistortive instability on the structural behavior of bazo 3 by atomistic simulations. *Physical Review B*, 107(13):134102, 2023.
- [181] John R Ray and Aneesur Rahman. Statistical ensembles and molecular dynamics studies of anisotropic solids. *The Journal of Chemical Physics*, 80(9):4423–4428, 1984.
- [182] Xiong Yang, Ying Wang, Qinggong Song, Yifei Chen, and Yan Hong Xue. Pressure effects on structural, electronic, elastic, and optical properties of cubic and tetragonal phases of BaZrO<sub>3</sub>. *Acta Phys. Pol. A*, 133(5):1138–1143, 2018. GDrive.
- [183] Yong Liu, Gang Xu, Chenlu Song, Zhaohui Ren, Gaorong Han, and Yao Zheng. First-principles study of elastic properties in perovskite pbtio3. *Materials Science and Engineering: A*, 472(1):269–272, 2008.
- [184] RFS Hearmon. The elastic constants. In *Landolt-Boernstein—New Series, Group III*, volume 11, page 9. Springer, 1979.
- [185] Thorfin R Hogness. The surface tensions and densities of liquid mercury, cadmium, zinc, lead, tin and bismuth. *Journal of the American Chemical Society*, 43(7):1621–1628, 1921.

- [186] S Ali, VS Myasnichenko, and EC Neyts. Size-dependent strain and surface energies of gold nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(2):792–800, 2016.
- [187] Pavan K Naicker, Peter T Cummings, Hengzhong Zhang, and Jillian F Banfield. Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(32):15243–15249, 2005.

