

***Facultad
de
Ciencias***

**ESTUDIO DE PAREDES DE DOMINIO
FERROELÉCTRICAS POLARES EN
PRESENCIA DE CARGAS LIBRES**

(Study of polar ferroelectric domain walls in the presence of free charges)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Mateo Callejo González

Director: Pablo Aguado Puente

Junio – 2025

Índice

1. Resumen	3
2. Introducción	4
2.1. Ferroelectricidad	4
2.2. Paredes de dominio	8
2.3. Propiedades funcionales de las paredes de dominio	12
2.4. Objetivos	14
3. Modelo	15
4. Análisis de un modelo aproximado	22
5. Resultados	24
5.1. Bajo dopaje (BaTiO_3)	25
5.2. Alto dopaje (BaTiO_3)	27
5.3. Bajo dopaje (PZT)	28
5.4. Alto dopaje (PZT)	30
6. Discusión	31
6.1. Significado físico	31
6.2. Correcciones al modelo	33
6.3. Comparación con otros experimentos	34
7. Conclusiones	35

1 Resumen

En este trabajo de fin de grado se realiza un estudio teórico de las paredes de dominio cargadas en materiales ferroeléctricos dopados con dopantes donantes. Se deriva y corrige un modelo basado en un artículo previo, añadiendo una descripción más realista de la distribución de portadores y cuál es el nivel de Fermi del sistema. A partir de un sistema metal-ferroeléctrico-metal, se analizan las condiciones de equilibrio desarrollando y derivando el funcional que describe la energía del sistema, llegando a un conjunto de ecuaciones diferenciales que rigen el comportamiento del potencial, la polarización y la densidad de carga. Mediante la introducción de algunas aproximaciones, se obtiene un modelo aproximado que es posible resolver analíticamente. Este modelo se resuelve para distintos grosores y niveles de dopaje para dos materiales distintos (BaTiO_3 y PZT). Los resultados muestran cómo se forman paredes de dominio cargadas en ciertas condiciones y cómo se comporta el ferroeléctrico en las distintas configuraciones. Finalmente, se comparan los resultados con datos experimentales y se discuten las posibles aplicaciones tecnológicas, como dispositivos nanoelectrónicos basados en paredes de dominio cargadas reconfigurables.

Abstract

In this work, a theoretical study of charged domain walls in doped ferroelectric materials with donor-type dopants is carried out. A model based on a previous article is derived and corrected, incorporating a more realistic description of the charge carrier distribution and the position of the system's Fermi level. Starting from a metal-ferroelectric-metal system, the equilibrium conditions are analyzed by developing and deriving the functional that describes the system's energy, leading to a set of differential equations governing the behavior of the potential, polarization, and charge density. By introducing certain approximations, a simplified model is obtained that can be solved analytically. This model is solved for different film thicknesses and doping levels in two materials (BaTiO_3 and PZT). The results show how charged domain walls form under specific conditions and how the ferroelectric behaves in various configurations. Finally, the results are compared with experimental data and the potential technological applications are discussed, such as nanoelectronic devices based on reconfigurable charged domain walls.

2 Introducción

2.1. Ferroelectricidad

Un material ferroeléctrico es un sistema aislante con dos o más estados discretos, estables o metaestables, de diferente polarización eléctrica no nula en ausencia de un campo eléctrico aplicado, a lo que se denomina polarización “espontánea”. Para que un sistema sea considerado ferroeléctrico, debe ser posible conmutar entre estos estados mediante un campo eléctrico aplicado, que cambia la energía relativa de los estados a través del acoplamiento del campo con la polarización $-E \cdot P$.

Esta condición de conmutación se manifiesta experimentalmente como un ciclo de histéresis cuando se mide la polarización del material en función del campo eléctrico aplicado. En el ciclo de histéresis ideal representado esquemáticamente en la Fig 1, los dos valores opuestos de la polarización en ausencia de campo corresponden a la polarización espontánea del material, y el campo coercitivo es el campo eléctrico umbral necesario para invertir la polarización. En un cristal real, la presencia de dominios de polarización y del campo de depolarización puede hacer que la polarización promedio de la muestra en ausencia de campo (polarización remanente) sea menor que la polarización espontánea ideal. Además, en analogía con los materiales ferromagnéticos, todos los ferroeléctricos experimentan una transición de fase a una fase paraeléctrica por encima de la temperatura de Curie T_C .

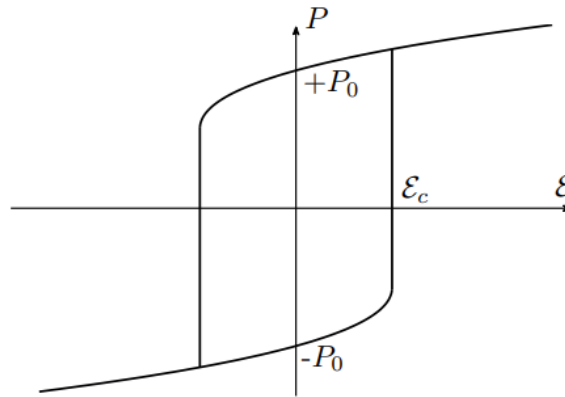


Figura 1: Ciclo de histéresis idealizado que correspondería, por ejemplo, al proceso de conmutación de una sola celda unitaria de un material ferroeléctrico, se muestran los valores de la polarización espontánea P_0 y los campos coercitivos E_c .

Energía de doble pozo y modos blandos

El concepto de energía de doble pozo en materiales ferroeléctricos se refiere a la forma del potencial de energía que está relacionado con la distorsión estructural de la red cristalina y la aparición de la polarización espontánea. Este concepto es clave para entender la transición de fase ferroeléctrica y el fenómeno de la histéresis en estos materiales.

Típicamente, a altas temperaturas, los materiales ferroeléctricos muestran una estructura con simetría alta, que es paraeléctrica, donde los iones se encuentran en posiciones de equilibrio en una configuración simétrica. Sin embargo, al bajar la temperatura por debajo

de la temperatura de Curie T_C , la red se vuelve inestable debido a un modo blando, lo que provoca un desplazamiento espontáneo de los iones, rompiendo la simetría del sistema y generando una polarización neta en la estructura.

En un sólido, los fonones son las excitaciones cuánticas asociadas a las vibraciones de la red cristalina. Básicamente, describen cómo se propagan las oscilaciones de los átomos dentro del material, y son clave para entender muchas propiedades físicas como la conductividad térmica y eléctrica. Se pueden ver como los “cuantos” del sonido o de las vibraciones, al igual que los fotones lo son para la luz.

Entre los diferentes tipos de fonones, hay unos llamados modos blandos. Lo interesante es que, en ciertos materiales, la frecuencia de estos modos disminuye a medida que baja la temperatura. De ahí el nombre de “blandos”: se están “ablandando” en el sentido de que su frecuencia tiende a cero.

Esto ocurre, por ejemplo, en materiales ferroeléctricos como el BaTiO_3 . En su fase paraeléctrica (a altas temperaturas), el modo blando vibra con una frecuencia relativamente alta, y los átomos oscilan de forma estable. Pero cuando el sistema se enfría y se acerca a una transición de fase (como volverse ferroeléctrico), ese modo empieza a perder frecuencia, lo que indica que el sistema está inestable estructuralmente. Es como si el cristal “quisiera” reorganizarse. Las fuerzas de restitución, que hacen que los átomos vuelvan a recolocarse en su posición tras sufrir una vibración, se hacen más débiles.

Finalmente, cuando la frecuencia del modo blando se acerca a cero, se produce el cambio de fase: los átomos se reordenan y aparece una polarización espontánea, lo que caracteriza la fase ferroeléctrica. En el caso del BaTiO_3 , esto se relaciona con un pequeño desplazamiento del átomo de titanio dentro de la celda unitaria.

Este cambio en la estructura se describe a través de un potencial de energía que depende del desplazamiento atómico relacionado con la distorsión ferroeléctrica. La forma típica de este potencial es un doble pozo, lo que significa que presenta dos mínimos de energía que corresponden a dos estados de polarización opuestos. $+P_0$ y $-P_0$. Por el contrario, en el estado paraeléctrico el potencial tiene forma de parábola centrada en 0, por lo que el estado único estable no tiene polarización neta.

Cerca de la transición de fase, el potencial de energía $F(P)$ en el caso más sencillo puede aproximarse mediante una expansión en series de Taylor de la siguiente forma,

$$F(P) = aP^2 + bP^4 \quad (1)$$

donde P es la polarización del material y a , b son coeficientes dependientes de la temperatura. Para temperaturas superiores a T_C (fase paraeléctrica), $a > 0$ y el potencial tiene un único mínimo en $P = 0$ (estado no polar). En cambio, para temperaturas inferiores a T_C (fase ferroeléctrica), $a < 0$ y el potencial adquiere la forma de un **doble pozo** (representado en Fig 2), con dos mínimos simétricos en $P = \pm P_0$, representando los estados ferroeléctricos estables.

El potencial de doble pozo tiene varias implicaciones importantes. La existencia de dos mínimos de energía significa que el sistema puede estar en cualquiera de los dos estados de polarización $+P_0$ o $-P_0$, los cuales son igualmente estables. Un campo eléctrico externo inclina el potencial, favoreciendo uno de los dos estados y permitiendo la conmutación ferroeléctrica. Además, la presencia de estos dos estados explica la histéresis ferroeléctrica, ya que el sistema debe superar una barrera de energía para cambiar de un estado al otro.

El potencial de doble pozo es una representación fundamental del comportamiento ferroeléctrico, mostrando cómo el sistema puede estabilizarse en dos estados de polarización opuestos debido a la ruptura espontánea de simetría. Este concepto no solo explica

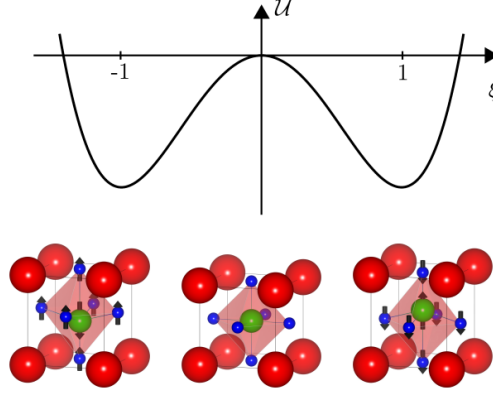


Figura 2: Curva de energía potencial de doble pozo con respecto a la amplitud normalizada de la distorsión ξ , para el BaTiO_3 tetragonal en volumen. La fila inferior muestra esquemáticamente la estructura en los mínimos de energía (izquierda y derecha para una polarización apuntando hacia abajo y hacia arriba, respectivamente) y en la configuración de referencia inestable (central).

la polarización espontánea, sino que también es clave en la dinámica de conmutación y en el diseño de dispositivos ferroeléctricos como las memorias no volátiles (FeRAMs).

Óxidos de Perovskita

La familia de óxidos ferroeléctricos más estudiada es la conocida como los óxidos de perovskita (proveniente del mineral perovskita, CaTiO_3). Esta es una familia muy amplia con composición ABO_3 , donde A y B representan cada uno un elemento catiónico, una mezcla de dos o más de estos elementos, o vacantes. Las propiedades físicas de toda la familia son extremadamente diversas: dependiendo de la composición y del ordenamiento catiónico, pueden ser metálicos o aislantes y exhibir muchos tipos diferentes de orden estructural y magnético.

La estructura ideal de perovskita (Fig 3), que puede tomarse como la estructura de referencia de alta simetría y es la estructura de la fase paraeléctrica de alta temperatura para la mayoría de los óxidos de perovskita ferroeléctricos, tiene el grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, con una red cúbica simple y una base de 5 átomos.

En su estado paraeléctrico, todos los átomos de la estructura de perovskita están de acuerdo a la simetría ideal de $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, sin embargo, en su fase ferroeléctrica los aniones, frecuentemente oxígeno, que se encuentran centrados en las caras se desplazan hacia una dirección, mientras que el catión del centro se desplaza en la dirección contraria (Figura 3). Esto genera una polarización y aparece la ferroelectricidad en el compuesto.

Distorsión polar

La distorsión polar en materiales ferroeléctricos se refiere a este movimiento colectivo de los átomos en la red cristalina, explicado en la sección anterior, que provoca una separación de las cargas positivas y negativas dentro de la estructura, generando así una polarización espontánea.

Este fenómeno está vinculado a uno de los modos blandos de las redes cristalinas, un modo vibracional inestable a altas temperaturas. En la fase paraeléctrica, que se da a altas temperaturas, el material mantiene una alta simetría; sin embargo, a bajas temperaturas,

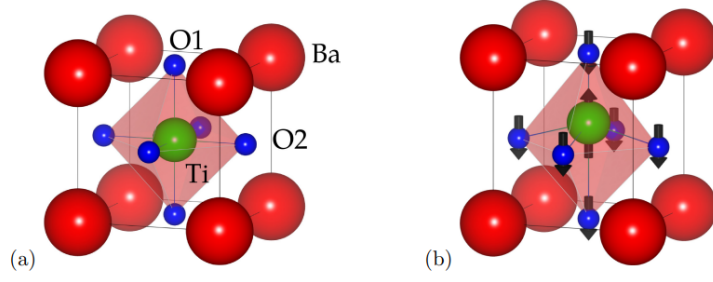


Figura 3: Celda unidad del ferroeléctrico prototípico BaTiO_3 en (a) la configuración cúbica no polar y (b) la fase ferroeléctrica tetragonal. El modo polar en la fase ferroeléctrica está asociado, en la mayoría de los materiales, con una elongación de la celda unidad en la dirección de la polarización, como se ilustra en (b).

la distorsión de la red cristalina ocurre debido a la ruptura de esa simetría, lo que resulta en la generación de polarización espontánea.

De este modo, la distorsión polar en los materiales ferroeléctricos permite que la polarización espontánea sea conmutable al aplicar un campo eléctrico.

Campo de depolarización y apantallado

A partir de la electrostática básica, sabemos que cualquier discontinuidad en la polarización en una superficie o interfaz da lugar a una acumulación de carga ligada ρ_b , también conocida como carga de polarización. Esta relación se expresa como

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho_b, \quad (2)$$

donde $\mathbf{P}$ es el vector de polarización, que representa el momento dipolar por unidad de volumen. Si la polarización es espacialmente no uniforme —por ejemplo, en presencia de dominios ferroeléctricos o interfaces dieléctricas— su divergencia no es nula, y por tanto aparece una densidad de carga ligada en el volumen del material.

Si imponemos la condición de continuidad del desplazamiento eléctrico $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ a través de una superficie, obtenemos:

$$\varepsilon_0 E_z + P_z + P_z^{\text{ext}} = \sigma_f. \quad (3)$$

Esta ecuación proviene de la ley de Gauss aplicada al desplazamiento eléctrico, $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f$, donde ρ_f es la densidad de carga libre. Al integrar esta ecuación sobre una región que atraviesa una interfaz, se obtiene que la discontinuidad en la componente normal de $\mathbf{D}$ está determinada por la densidad superficial de carga libre σ_f . En este caso, se considera que la parte exterior del material puede aportar una polarización efectiva P_z^{ext} .

En ausencia de carga libre ($\sigma_f = 0$) y suponiendo que $P_z^{\text{ext}} = 0$, la expresión anterior se reduce a:

$$E_z = -\frac{P_z}{\varepsilon_0} \quad (4)$$

El campo en la ecuación anterior apunta en dirección opuesta a la polarización, lo que implica que la energía correspondiente a la interacción de la polarización con el campo eléctrico, proporcional a $-\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$, es positiva y tiende a despolarizar el material. En otras

palabras, el campo de depolarización tiende a reducir la polarización. Es importante señalar que la ecuación 3 es válida si la polarización fuera uniforme en toda la película, lo cual no es generalmente el caso en materiales reales.

Si la carga no se apantalla, este campo de depolarización es típicamente del orden de varios MV/cm. Este campo es generalmente lo suficientemente fuerte como para competir con las interacciones que estabilizan el estado ferroeléctrico, lo que en muchos casos impide la aparición de la fase ferroeléctrica.

El apantallado es crucial en este contexto, ya que se refiere a la capacidad del material para mitigar el efecto del campo de depolarización mediante la aparición de dominios, la redistribución de cargas libres en las superficies de los dominios o ambos mecanismos. Este apantallado ayuda a disminuir la influencia del campo de depolarización, permitiendo que la polarización se mantenga más estable dentro de los dominios. Sin el apantallado, los efectos del campo de depolarización serían más intensos y podrían dificultar la estabilización de la fase ferroeléctrica.

El campo de depolarización es más intenso cerca de las superficies o interfaces de los dominios, y puede reducir la efectividad de la polarización. Para contrarrestar este efecto, los materiales ferroeléctricos pueden desarrollar dominios con orientaciones de polarización opuestas (dominios de 180°), lo que ayuda a mitigar el impacto del campo de depolarización. Esquematizado en la figura 4. También se pueden emplear materiales con alta permitividad dieléctrica o estructuras especiales para disminuir estos efectos. En resumen, el apantallado actúa como un mecanismo que favorece la estabilidad de los dominios y la preservación de la polarización interna en un material ferroeléctrico.

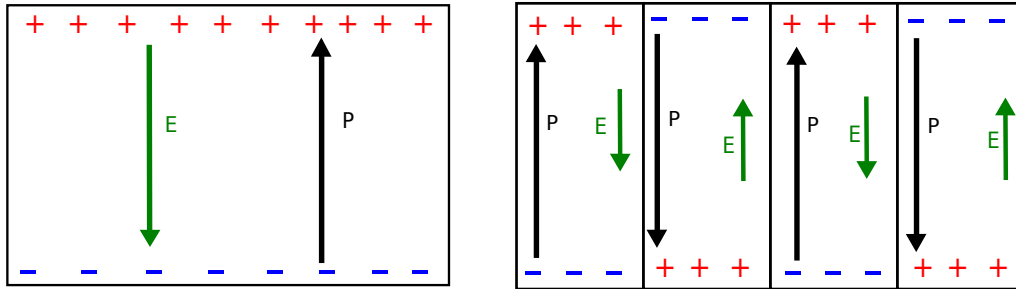


Figura 4: Esquema que muestra como la formación de dominios favorece el apantallado del campo de depolarización. En la izquierda tenemos una lámina ferroeléctrica con un solo dominio, la polarización (P) genera una acumulación de cargas en los bordes y estas cargas generan un campo de depolarización (E) que dificulta la estabilidad de la fase ferroeléctrica. En la derecha tenemos una lámina con múltiples dominios, también se acumulan cargas en las paredes, pero estas van alternando entre positivas y negativas en función de la orientación de la polarización del dominio. Esto hace que el campo de depolarización se reduzca y la fase ferroeléctrica sea más estable.

2.2. Paredes de dominio

En los materiales ferroeléctricos, las paredes de dominio son las interfaces que separan regiones donde la polarización espontánea tiene diferentes orientaciones. Estas paredes son esenciales para la estructura y el comportamiento de los materiales ferroeléctricos, ya que permiten la existencia de distintos dominios de polarización, lo que a su vez genera propiedades como la histéresis ferroeléctrica.

Las paredes de dominio no son gratuitas, tienen un costo energético asociado. Sin embargo, se forman porque ayudan a minimizar la energía total del sistema, que abarca tanto la energía de la polarización como las interacciones con los límites del material. En los límites de una película delgada o cristales finitos, los bordes o superficies del material introducen condiciones de contorno que influyen mucho en la energía. Por ejemplo, si la polarización apunta perpendicular a una superficie libre sin compensación de carga, se genera un campo de depolarización muy grande. En un material ferroeléctrico ideal, sin defectos ni restricciones externas, toda la muestra tendría una polarización uniforme. Sin embargo, en la práctica, los materiales ferroeléctricos tienden a dividirse en varias regiones más pequeñas, conocidas como dominios, donde la polarización se mantiene en una orientación específica (Fig 5).

Las paredes de dominio en materiales ferroeléctricos tienen numerosas propiedades dependiendo de la magnitud y orientación de la polarización de los dominios que separan o el tamaño de las propias paredes. Estas propiedades se pueden controlar utilizando campos eléctricos externos y tienen diversas aplicaciones tecnológicas, muchas aún en desarrollo.

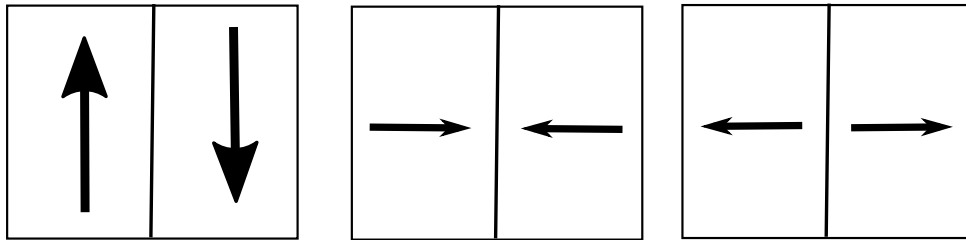


Figura 5: Representación esquemática de las disposiciones típicas de dominios en ferroeléctricos. En la izquierda tenemos una pared de dominio a 180° neutra, la polarización es opuesta pero paralela. En el centro y derecha tenemos paredes de dominio a 180° polares, la pared del centro se denomina “head-to-head” y la de la derecha es “tail-to-tail”. Todas ellas tienen propiedades distintas.

Nucleación

La nucleación es el proceso mediante el cual se forma una nueva fase dentro de un material, como un dominio de polarización en un material ferroeléctrico. En el contexto ferroeléctrico, la nucleación ocurre cuando pequeñas regiones del material adquieren una polarización en una dirección específica, a menudo debido a fluctuaciones térmicas o la aplicación de un campo externo. Estas pequeñas regiones, llamadas núcleos, crecen y se expanden hasta que dominan todo el material, formando un dominio de polarización completo.

El proceso de nucleación requiere superar una barrera de energía, conocida como la energía de nucleación, que depende de factores como la temperatura y la energía de superficie. La nucleación puede ser homogénea, cuando los núcleos se forman de manera aleatoria en todo el material, o heterogénea, cuando ocurre en sitios específicos, como defectos o impurezas dentro del material. La nucleación juega un papel importante en la transición entre diferentes fases en los materiales ferroeléctricos, como cuando se pasa de la fase no polar a la polar.

Paredes de dominio cargadas

En la ecuación 2 podemos ver que cualquier discontinuidad en la polarización da lugar a una acumulación de cargas ligadas.

Estas discontinuidades normalmente se dan en las superficies de los materiales, sin embargo, esto también puede darse en paredes de dominio donde las polarizaciones a ambos lados de la pared estén orientadas de forma que no sean paralelas. Las orientaciones dispuestas de forma head-to-head, que están cargadas positivamente, o tail-to-tail, con carga negativa, generan paredes de dominio fuertemente cargadas (SCDW). Las orientaciones head-to-tail también pueden contener carga ligada y su signo depende de la orientación de la pared, estas paredes son débilmente cargadas (WCDW). En la Figura 6 podemos ver un esquema de los diferentes tipos de paredes de dominio cargadas en función de la polarización de los dominios adyacentes.

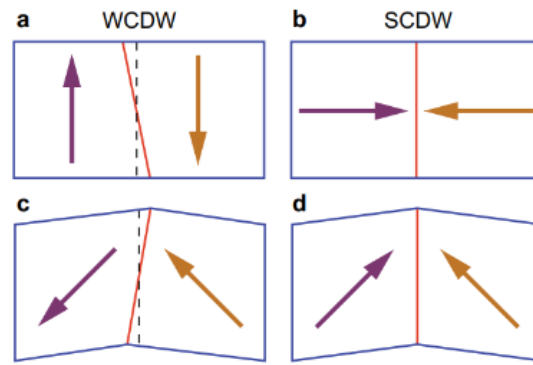


Figura 6: Esquema de paredes de dominio cargadas en ferroeléctricos de estructura perovskita tetragonal. Las flechas indican la dirección de la polarización espontánea. (a) Pared de dominio débilmente cargada (WCDW) de 180°. (b) Pared de dominio fuertemente cargada (SCDW) de 180°. (c) Pared de dominio débilmente cargada (WCDW) de 90°. (d) Pared de dominio fuertemente cargada (SCDW) de 90°. Las pequeñas desviaciones de las WCDW con respecto a sus orientaciones electro-neutras (mostradas con líneas discontinuas) están exageradas. Figura extraída de [1]

La presencia de estas cargas ligadas generalmente conlleva un apantallamiento mediante cargas libres. Las SCDWs no pueden existir sin apantallamiento de carga, ya que el campo eléctrico generado por la carga ligada desestabilizaría la ferroelectricidad. Por otro lado, las WCDWs podrían existir como objetos estables sin apantallamiento de carga.

En los óxidos ferroeléctricos más comunes e importantes, las paredes de dominio cargadas (CDWs) que se desvían de la orientación electroneutral suelen ser SCDWs. Este caso se ilustra en las Figuras 6b y 6d.

En estos materiales, la estabilización de las SCDWs requiere un apantallado de carga casi completo, en la que las cargas libres compensan la carga ligada. Este hecho es clave tanto para los estudios teóricos como para la posible aplicación práctica de las SCDWs.

Desde la década de 1980, la microscopía electrónica de transmisión (TEM) ha permitido a los experimentadores resolver la forma de las paredes de dominio (DWs) e identificar sus regiones cargadas. Actualmente, las técnicas TEM de alta resolución y de barrido permiten observar desplazamientos atómicos individuales y, por ende, proporcionar información sobre la estructura interna de las CDWs.

Diferentes variantes de microscopía de sonda de barrido se han empleado ampliamente en los estudios de CDWs a mesoescala.

El AFM (microscopía de fuerza atómica) es una técnica de caracterización de materiales que permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra a escala nanométrica. Funciona midiendo las interacciones de fuerza entre una punta extremadamente afilada y la superficie del material, medida que la punta se mueve, interactúa con las fuerzas atómicas del material (fuerzas de Van der Waals, contacto, etc.). Estas interacciones hacen que el brazo que mueve la punta se desvíe, y un sistema láser-diodo detecta esas desviaciones para reconstruir el relieve de la superficie. Esta técnica tiene diferentes variaciones que sirven para medir distintas propiedades relacionadas con las paredes de dominio.

En la técnica de PFM (microscopía de fuerza piezoeléctrica) se aplica un voltaje alterno a la punta conductora en contacto con la muestra. Este voltaje genera una respuesta piezoeléctrica local que provoca que el material se expanda o contraiga dependiendo de la orientación de su polarización. Se usa para obtener un mapa de la dirección de la polarización y, por tanto, para diferenciar dominios.

Para la técnica de c-AFM (microscopía de fuerza atómica conductiva) se utiliza una punta conductora y se aplica un voltaje entre la punta y la muestra. Si la punta toca una parte del material que es conductora, se genera una corriente que fluye hacia la punta y se mide con un amperímetro. Sirve para detectar paredes de dominio cargadas.

La combinación de PFM con c-AFM ha resultado ser una herramienta eficiente para la identificación de CDWs.

Con estas técnicas, se han documentado CDWs en monocristales de LiNbO_3 [13], YMnO_3 [9], y $(\text{Ca,Sr})\text{Ti}_2\text{O}_7$ [8], así como en películas delgadas de BiFeO_3 [10], PbTiO_3 [18], PZT[6] y cerámicas de BiFeO_3 [12], $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ [2], TmMnO_3 [19] y LuMnO_3 [19].

Los estudios TEM de alta resolución han proporcionado información crucial sobre el ancho de las paredes de dominio. La Figura 7a muestra una de las imágenes obtenidas en dichos estudios, la cual permitió evaluar la variación en el grosor de las CDWs.

A diferencia de las interfaces heterogéneas entre distintos materiales, las CDWs pueden generarse, desplazarse y eliminarse dentro del material, lo que las convierte en elementos versátiles para aplicaciones en nanoelectrónica. Su estabilidad depende, en muchos casos, de la compensación de carga mediante portadores libres, lo que puede dar lugar a una conductividad bidimensional extremadamente alta.

En las últimas décadas, se ha producido un avance significativo en el estudio de las CDWs, con progresos en su fabricación, caracterización y comprensión de sus propiedades. Se ha identificado su presencia en una variedad de materiales, incluyendo óxidos de perovskita[1], y se han desarrollado métodos experimentales para su observación. A nivel teórico, se ha demostrado que la acumulación de carga en estas paredes puede alcanzar niveles comparables a los de los metales en materiales nominalmente aislantes, mientras que su estructura cuántica discreta influye en su comportamiento de transporte de carga[1].

Estudios donde se muestra que en algunos ferroeléctricos, cuando presentan patrones densos de paredes de dominio cargadas, se espera que presenten propiedades piezoeléctricas fuertemente mejoradas, lo que sugiere una nueva ruta hacia ferroeléctricos de alto rendimiento.[17]

Además de sus fascinantes propiedades físicas, las CDWs presentan un gran potencial para aplicaciones en dispositivos electrónicos avanzados. Su capacidad para ser reconfiguradas mediante estímulos externos, como campos eléctricos, tensión mecánica o iluminación, las hace atractivas para el desarrollo de memorias no volátiles y circuitos nanoelectrónicos. [1]

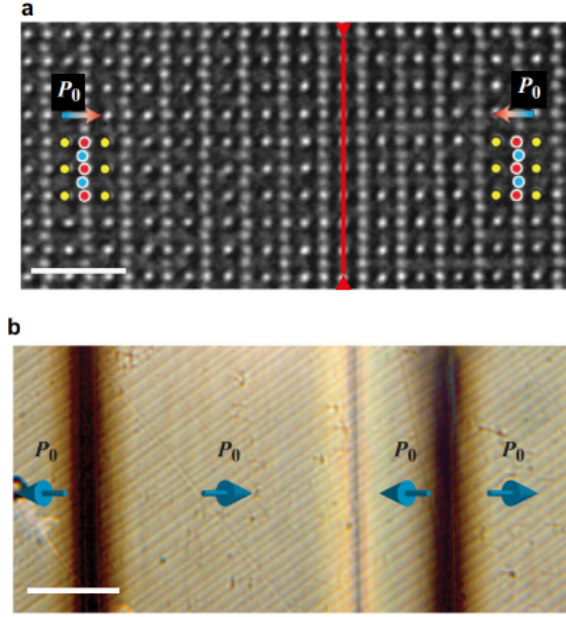


Figura 7: Observación de CDWs ferroeléctricas. (a) Imagen TEM de alta resolución de una CDW de 180° en una película ultradelgada de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (barra de escala: 1 nm). Esta imagen permitió evaluar un espesor considerable de la pared (5–10 nm). La línea roja indica el centro de la CDW. (b) CDWs de 90° (bandas alternas verticales oscuras y claras) en un cristal de BaTiO_3 orientado en $[110]$, observadas mediante microscopía óptica a partir del análisis de la intensidad de la luz transmitida no polarizada (barra de escala: $100\ \mu\text{m}$). Figura extraída de [1]

2.3. Propiedades funcionales de las paredes de dominio

Las paredes de dominio en los ferroeléctricos tienen diversas propiedades que las convierten en un objeto de estudio muy interesante y que pueden ser la puerta a nuevos inventos y aplicaciones tecnológicas muy interesantes.

Conductividad eléctrica

Algunos materiales ferroeléctricos, como el BiFeO_3 , han mostrado conductividad eléctrica en sus paredes de dominio ferroeléctricas, a pesar de que el material en sí es un aislante. Esta propiedad abre nuevas posibilidades para dispositivos nanoelectrónicos.

Estudios basados en microscopía de fuerza atómica conductiva (c-AFM) y cálculos de teoría funcional de la densidad (DFT) sugieren que la conductividad en las paredes de dominio del BiFeO_3 se debe a dos efectos principales:

1. Un escalón en el potencial electrostático en la pared de dominio, que genera acumulación de portadores de carga.
2. Una reducción del gap en la región de la pared, favoreciendo la conducción.

El control sobre la ubicación y conductividad de las paredes de dominio sugiere aplicaciones en dispositivos de memoria y lógica reconfigurable a escala nanométrica. Se ha demostrado la posibilidad de escribir y borrar paredes de dominio conductoras de manera controlada, lo que permitiría dispositivos de almacenamiento de información con alta densidad y bajo consumo energético. [14]

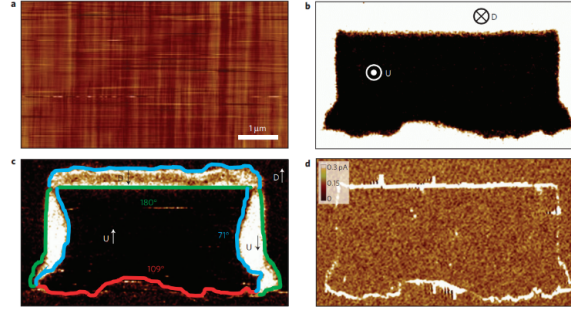


Figura 8: Conductividad en diferentes tipos de paredes de dominio en BiFeO_3 . Imágenes obtenidas mediante distintos métodos, basados en el AFM (Atomic Force Microscopy), (a) Topografía de una película delgada de $\text{BiFeO}_3(110)$ con una rugosidad r.m.s. de 0.5 nm. (b) Imagen PFM fuera del plano de un patrón de dominios escritos en una película monodominio de $\text{BiFeO}_3(110)$, donde la polarización fuera del plano es hacia abajo ('D', blanco) o hacia arriba ('U', negro). (c) Imagen PFM en el plano del mismo patrón de dominios, mostrando los tres tipos de paredes de dominio, determinadas a partir de la combinación de imágenes PFM fuera del plano y en el plano. En las imágenes se indican tanto la componente fuera del plano ('U' o 'D') como la dirección de la polarización en el plano (representada con una flecha). (d) Imagen c-AFM correspondiente, mostrando conducción en algunas paredes de dominio, mientras que no se observa conducción en otras, dependiendo de la orientación de los dominios que separan. Figura extraída de [14]

Capacitancia negativa

La **capacitancia** es la capacidad de un sistema para almacenar carga eléctrica en respuesta a una diferencia de potencial. Se define matemáticamente como

$$C = \frac{Q}{V} \quad (5)$$

donde C es la capacitancia, Q es la carga almacenada y V es la diferencia de potencial aplicada. En sistemas convencionales, la capacitancia siempre es positiva. Sin embargo, en ciertas condiciones específicas, los materiales ferroeléctricos pueden exhibir un comportamiento de capacitancia negativa, lo que permite la amplificación de voltaje al disminuir la carga dentro de un circuito.

Las leyes de la termodinámica establecen que la capacitancia de un sistema completo no puede ser negativa. No obstante, en configuraciones heterogéneas, algunas regiones pueden presentar una respuesta de capacitancia negativa local y/o transitoria, permitiendo una redistribución de voltajes dentro del material. Este efecto se ha estudiado principalmente en materiales ferroeléctricos, donde la relación carga-voltaje ($Q - V$) adopta una forma en "S", con regiones de pendiente negativa que evidencian la presencia de capacitancia negativa.

Dos mecanismos principales explican la manifestación de la capacitancia negativa en ferroeléctricos. Primero, la capacitancia negativa de incipiente ferroeléctrico, que surge cuando un condensador ferroeléctrico se acopla en serie con otro dieléctrico. En este caso, la presencia del dieléctrico estabiliza la fase paraeléctrica del ferroeléctrico por debajo de su temperatura de transición, permitiendo el fenómeno de capacitancia negativa. Segundo, la capacitancia negativa multidominio, en la cual la formación de dominios ferroeléctricos produce un efecto de sobre-reacción de las paredes de dominio frente a cambios de carga,

generando una capacitancia negativa efectiva en el sistema.

Este efecto ha sido explorado en diversas aplicaciones, destacando los transistores de capacitancia negativa (NC-FETs). Además, se han estudiado heteroestructuras ferroeléctricas-dieléctricas y superredes ferroeléctricas, donde la combinación de materiales permite optimizar la respuesta de capacitancia negativa y mejorar la eficiencia de dispositivos nano-electrónicos.

A pesar de los avances teóricos y experimentales, la evidencia empírica de la capacitancia negativa sigue siendo un tema de debate. Si bien numerosos experimentos han demostrado incrementos en la capacitancia efectiva de sistemas ferroeléctricos-dieléctricos, las mediciones directas de capacitancia negativa presentan desafíos debido a la influencia de efectos secundarios, como la histéresis y las variaciones en las condiciones de contorno.[5]

Conmutador fonónico

El concepto de conmutador fonónico o phononic switch se refiere a un dispositivo que controla la propagación de fonones (vibraciones cuánticas en la red cristalina) de manera análoga a cómo un interruptor eléctrico controla el flujo de electrones. Es decir, permite encender o apagar la transmisión de ondas acústicas o térmicas dentro de un material.

Un fonón es una cuasipartícula que representa las vibraciones colectivas de los átomos en un sólido. Su propagación está relacionada con la conducción térmica y las propiedades mecánicas del material.

Un phononic switch manipula la transmisión de fonones dentro de un material, alterando la forma en que las vibraciones viajan a través de la estructura. Esto se puede lograr mediante cambios en el potencial electrostático, temperatura o estrés mecánico en el material

Existen estudios [15] que sugieren que las paredes de dominio ferroeléctricas pueden utilizarse como conmutadores fonónicos, con la ventaja de que se pueden manipular, mover, crear y destruir con campos eléctricos, como un sistema en el que se puede modular la propagación de fonones a través de un material ferroeléctrico controlando las paredes de dominio, cuantas más paredes de dominio se interpongan en el camino de la transferencia de los fonones, más dificultad tendrán para atravesar el material. Esto sugiere aplicaciones en materiales avanzados donde la conducción térmica puede ser controlada dinámicamente.

2.4. Objetivos

El objetivo de este trabajo es desarrollar un modelo teórico que describa la polarización y el comportamiento de los ferroeléctricos altamente dopados con el fin de estudiar la formación de paredes de dominio cargadas y la interacción entre polarización y carga libre en ellas sin hacer ninguna asunción a priori sobre la distribución de carga espacial o la polarización de la muestra. Este modelo se utilizará para estudiar una configuración metal-ferroeléctrico-metal, donde el ferroeléctrico es una película delgada, está dopado con dopantes tipo n y los metales actúan como electrodos, proporcionando una diferencia de potencial constante al ferroeléctrico.

En la próxima sección expondremos el modelo mencionado, con sus ecuaciones diferenciales desarrolladas. Después introduciremos algunas aproximaciones que simplificarán nuestro modelo y podremos resolverlo analíticamente. Resolveremos el modelo con los parámetros de dos materiales ferroeléctricos típicos.

Este modelo está extraído de un artículo publicado en 2012 en el Journal of Applied Physics titulado *Effect of doping on polarization profiles and switching in semiconducting ferroelectric thin films* [16]. Sin embargo, el paper mencionado contiene algunos errores importantes que serán corregidos en este trabajo. Nuestro objetivo es recrear el modelo propuesto en este artículo, corregir los errores que hemos detectado, resolverlo y comparar con los resultados originales del paper y de otros experimentos para comprobar la validez del modelo.

3 Modelo

En esta sección derivamos en detalle el modelo utilizado en [16], indicando sus fallos y cómo los corregimos.

Partimos de una película de material ferroeléctrico de grosor L con electrodos metálicos en sus dos superficies y en la que consideramos una polarización dirigida siempre a lo largo del eje x , perpendicular a la interfaz entre el ferroeléctrico y los electrodos, de forma que consideramos un problema unidimensional (Fig 9). La energía potencial total por unidad de área en la película, con un campo de polarización $p(x)$ y una distribución de carga $\rho(x)$ viene dada por

$$E[p, \rho] = \int_0^L \left(\frac{\kappa(x)}{2} \left(\frac{dp}{dx} \right)^2 + W(p, x) + W_\rho(\rho, x) + \frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 \right) dx - \sigma_0 \phi_0 - \sigma_L \phi_L. \quad (6)$$

Los distintos términos de la ecuación de la ecuación anterior tienen el siguiente significado físico:

- El primer término de la integral, $\frac{\kappa(x)}{2} \left(\frac{dp}{dx} \right)^2$, tiene en cuenta cambios rápidos en la polarización y está relacionado con la energía involucrada en formar una pared de dominio. El coeficiente κ es positivo. Significa que se opone a cambios de p
- El segundo término, $W(p, x)$, corresponde a la energía de doble pozo mencionada en la introducción, que lleva la información sobre el estado de polarización espontáneo del material. Este término depende de la temperatura aunque esta dependencia no se muestra explícitamente debido a que en este trabajo estamos interesados en una situación isoterma.
- El tercer término, $W_\rho(\rho, x)$, es la energía potencial asociada a introducir/retirar cargas libres en semiconductores. Estos tres primeros términos son dependientes de la posición, de modo que tenemos en cuenta distribuciones de carga y polarización heterogéneas.
- El cuarto término, $\frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2$ es la energía asociada con el campo eléctrico total (aplicado e inducido).
- Por último, los últimos dos términos, ya fuera de la integral, son el trabajo realizado por una batería externa para mantener los potenciales aplicados.

Además, p es la función que describe la polarización en el ferroeléctrico, ρ es la distribución de carga libre y ϕ es el potencial eléctrico obtenido al resolver la ecuación de la ley de Gauss en forma diferencial,

$$\nabla D = \rho \quad (7)$$

donde D es el vector desplazamiento, $D = \epsilon_0 E + p$, reescribiendo el campo eléctrico como la derivada del potencial ϕ ,

$$\frac{d}{dx} \left(\epsilon_0 \frac{d\phi}{dx} + p \right) = \rho, \quad (8)$$

en $(0, L)$. Las condiciones de contorno vienen dadas por

$$\phi(0) = \phi_0, \quad \phi(L) = \phi_L, \quad (9)$$

donde σ_0 y σ_L son las densidades superficiales de cargas libres inducidas en la frontera ferroeléctrica/metálica por la condición de contorno del voltaje aplicado. Para obtener las cargas libres en las placas de los extremos del ferroeléctrico, σ_0 , σ_L , partimos de nuevo de la Ecuación 7 y calculamos la carga libre en las fronteras ilustradas en la Figura 9,

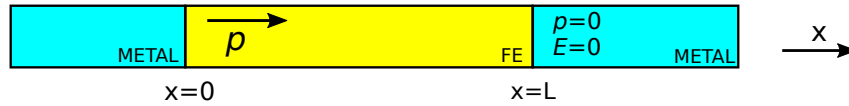


Figura 9: Diagrama del problema considerado, las zonas azules corresponden a un metal, donde el campo y la polarización son nulas, la zona amarilla sería el material ferroeléctrico, con sus fronteras colocadas en $x=0$ y $x=L$.

$$\Delta D(0) = D_{FE} - D_{METAL} = \rho \Delta x \Big|_0 = \sigma_0, \quad (10)$$

ρ_0 es una densidad en volumen de carga, multiplicando por una longitud Δx en la que se distribuye esta carga, obtenemos una densidad de carga superficial σ_0 . Debido a que en el interior de un metal el campo eléctrico y la polarización son siempre nulos, eliminamos el término D_{METAL} ,

$$\Delta D(0) = D_{FE} = \left(\epsilon_0 \frac{d\phi}{dx} + p \right) \Big|_{x=0} = \rho_0, \quad (11)$$

Procediendo de igual forma para $x = L$ obtenemos σ_L .

$$\sigma_0 = \left(-\epsilon_0 \frac{d\phi}{dx} + p \right) \Big|_{x=0}, \quad \sigma_L = \left(\epsilon_0 \frac{d\phi}{dx} - p \right) \Big|_{x=L}. \quad (12)$$

Buscamos estados de equilibrio estables $-p(x), \rho(x)$ de esta energía potencial, para ello, debemos derivar el funcional de la energía dado por la ecuación 6 e igualarla a 0. Para ello, tomamos la primera variación del funcional E , definimos dos funciones arbitrarias (q, ξ) y se las sumamos en forma diferencial a p y ρ , respectivamente, para ello, multiplicamos estas funciones arbitrarias por un valor η , que hacemos tender a 0, de forma que la nueva función polarización, llamémosla p' , sería $p' = p + \eta q$, y lo mismo pasaría con la nueva función densidad de carga, $\rho' = \rho + \eta \xi$. Así, un cambio diferencial en la energía del sistema vendrá dado por:

$$\delta E = \frac{d}{d\eta} E[p + \eta q, \rho + \eta \xi] \Big|_{\eta=0} = 0. \quad (13)$$

También definimos ψ como el cambio inducido en el potencial al introducir estos cambios en p y ρ , y resolvemos su ecuación de Gauss como se ha realizado anteriormente,

$$\frac{d}{dx} \left(\epsilon_0 \frac{d\psi}{dx} + q \right) = \zeta, \quad (14)$$

sujeta a $\psi(0)=\psi(L)=0$, y definimos ζ_0, ζ_L como las densidades superficiales de carga inducidas por este cambio diferencial, definidas de forma análoga a la Ecuación 12:

$$\zeta_0 = \left(-\epsilon_0 \frac{d\psi}{dx} + q \right) \Big|_{x=0}, \quad \zeta_L = \left(\epsilon_0 \frac{d\psi}{dx} - q \right) \Big|_{x=L}. \quad (15)$$

A partir de aquí debemos introducir estos cambios diferenciales en los diferentes términos de la ecuación original Eq.(6) y desarrollarlos.

Empezando por el primer término,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\eta} \int_0^L \frac{\kappa(x)}{2} \left(\frac{dp'}{dx} \right)^2 dx &= \frac{d}{d\eta} \int_0^L \frac{\kappa}{2} \left(\frac{d}{dx} (p + \eta q) \right)^2 dx = \\ &= \frac{d}{d\eta} \int_0^L \frac{\kappa}{2} \left(\frac{dp}{dx} + \eta \frac{dq}{dx} \right)^2 dx = \frac{d}{d\eta} \int_0^L \frac{\kappa}{2} \left(\left(\frac{dp}{dx} \right)^2 + \eta^2 \left(\frac{dq}{dx} \right)^2 + 2 \frac{dp}{dx} \eta \frac{dq}{dx} \right) dx \end{aligned} \quad (16)$$

hemos introducido el cambio diferencial y desarrollado el cuadrado, ahora introduciremos la derivada con respecto a η dentro de la integral, esto es posible gracias a que esta función cumple la regla de Leibniz, el primer término se hace 0 debido a que no depende de η ,

$$\int_0^L \frac{\kappa}{2} \left(0 + 2\eta \left(\frac{dq}{dx} \right)^2 + 2 \frac{dp}{dx} \frac{dq}{dx} \right) dx = \int_0^L \kappa \frac{dp}{dx} \frac{dq}{dx} dx. \quad (17)$$

En esta última igualdad hemos utilizado que η tiende a 0, ya que es un cambio diferencial, para eliminar el segundo término.

Realizamos un proceso similar con el segundo término,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\eta} \int_0^L W(p') dx &= \frac{d}{d\eta} \int_0^L W(p + \eta q) dx = \int_0^L \frac{\partial}{\partial \eta} W(p + \eta q) dx = \\ &= \int_0^L \frac{\partial W}{\partial (p + \eta q)} \frac{\partial (p + \eta q)}{\partial \eta} dx = \int_0^L \frac{\partial W}{\partial p} q dx, \end{aligned} \quad (18)$$

donde hemos aplicado la regla de la cadena para la derivada de una función compuesta,

$$\frac{d}{dx} f(g(x)) = f'(g(x)) \cdot g'(x). \quad (19)$$

y hemos aplicado también que η tiende a 0.

El tercer término tiene un desarrollo idéntico al segundo, cambiando W, p y q por W_ρ, ρ y ξ respectivamente,

$$\frac{d}{d\eta} \int_0^L W_\rho(\rho + \eta \xi) dx = \int_0^L \frac{\partial W_\rho}{\partial \rho} \xi dx. \quad (20)$$

El cuarto término es idéntico al primero si cambiamos p, κ y q por ϕ, ϵ_0 y ψ respectivamente,

$$\frac{d}{d\eta} \int_0^L \frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{d}{dx}(\phi + \eta\psi) \right)^2 dx = \int_0^L \epsilon_0 \frac{d\phi}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx. \quad (21)$$

Juntando todos estos términos y añadiendo los dos últimos términos que corresponden a la variación en el trabajo producido por las baterías para mantener el potencial aplicado, siendo ζ_0 , ζ_L los cambios diferenciales en las distribuciones superficiales de carga σ_0 , σ_L definidos anteriormente, obtenemos la ecuación definitiva de la condición de mínimo, donde pequeños cambios en p y ρ no suponen un cambio en la energía.

$$\delta E = \int_0^L \left(\kappa \frac{dp}{dx} \frac{dq}{dx} + \frac{\partial W}{\partial p} q + \frac{\partial W_p}{\partial p} \xi + \epsilon_0 \frac{d\phi}{dx} \frac{d\psi}{dx} \right) dx - \zeta_0 \phi_0 - \zeta_L \phi_L = 0. \quad (22)$$

Sin embargo, podemos reescribir los términos 1 y 4 de la ecuación anterior de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \int_0^L \kappa \frac{dp}{dx} \frac{dq}{dx} dx &= \int_0^L \left(\frac{d}{dx} \left(\kappa q \frac{dp}{dx} \right) - q \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dp}{dx} \right) \right) dx = \\ &= \left(\kappa q \frac{dp}{dx} \right) \Big|_0^L - \int_0^L q \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dp}{dx} \right) dx, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_0 \int_0^L \frac{d\phi}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx &= \epsilon_0 \int_0^L \left(\frac{d}{dx} \left(\phi \frac{d\psi}{dx} \right) - \phi \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \right) dx = \\ &= \epsilon_0 \left(\phi \frac{d\psi}{dx} \right) \Big|_0^L + \int_0^L \phi \left(-\frac{dq}{dx} + \xi \right) dx = \\ &= \left(-\phi \epsilon_0 \frac{d\psi}{dx} \right) \Big|_0^L + \left(\phi \epsilon_0 \frac{d\psi}{dx} \right) \Big|_L + \int_0^L \phi \left(-\frac{dq}{dx} + \xi \right) dx = \\ &= \phi_0(\zeta_0 - q_0) + \phi_L(\zeta_L + q_L) + \int_0^L \phi \xi dx + \int_0^L \left(\frac{d\phi}{dx} q \right) dx, \end{aligned} \quad (24)$$

donde hemos usado las ecuaciones 15 para obtener la última igualdad. Integrando el último término por partes:

$$\int_0^L \left(\frac{d\phi}{dx} q \right) dx = -\phi_L q_L + \phi_0 q_0 + \int_0^L q \frac{d\phi}{dx} dx. \quad (25)$$

Introducimos este resultado en la ecuación anterior, lo que hace que desaparezcan los términos q_0 y q_L ,

$$\begin{aligned} \phi_0(\zeta_0 - q_0) + \phi_L(\zeta_L + q_L) + \int_0^L (\phi \xi) dx + \int_0^L \left(\frac{d\phi}{dx} q \right) dx &= \\ = \zeta_0 \phi_0 + \zeta_L \phi_L + \int_0^L \left(\phi \xi + \frac{d\phi}{dx} q \right) dx. \end{aligned} \quad (26)$$

Introduciendo todo esto en la ecuación 22,

$$\begin{aligned} \int_0^L \left(-\frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dp}{dx} \right) + \frac{\partial W}{\partial p}(p, x) + \frac{d\phi}{dx} q \right) dx + \\ + \int_0^L \left(\frac{\partial W_p}{\partial \rho}(\rho, x) + \phi \right) \xi dx + \left(\kappa \frac{dp}{dx} q \right) \Big|_0^L = 0. \end{aligned} \quad (27)$$

Pero esto se tiene que mantener para q y ξ arbitrarios, por tanto, los términos tienen que ser 0 individualmente, concluimos que

$$-\frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dp}{dx} \right) + \frac{\partial W}{\partial p} + \frac{d\phi}{dx} = 0, \quad (28)$$

$$\frac{\partial W_\rho}{\partial \rho} + \phi = 0, \quad (29)$$

$$\frac{dp}{dx}(0) = \frac{dp}{dx}(L) = 0. \quad (30)$$

La primera muestra una relación entre la polarización y el campo eléctrico, la segunda una relación entre las cargas y el potencial eléctrico, y la tercera es una condición de contorno. Estas ecuaciones, y junto a las Ecs. 8 y 9 son las ecuaciones diferenciales que rigen las variables p , ρ y ϕ .

En resumen, las ecuaciones diferenciales que determinan las incógnitas p , ϕ son

$$-\frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dp}{dx} \right) + \frac{\partial W}{\partial p} + \frac{d\phi}{dx} = 0, \quad (31)$$

$$\frac{d}{dx} \left(-\epsilon_0 \frac{d\phi}{dx} + p \right) = \rho(\phi), \quad (32)$$

sugetas a las condiciones de contorno

$$\phi(0) = \phi_0, \quad \phi(L) = \phi_L, \quad \frac{dp}{dx}(0) = 0, \quad \frac{dp}{dx}(L) = 0. \quad (33)$$

Para cerrar el sistema, debemos especificar κ , W y ρ . Supondremos que κ es una constante fija (dependiente del material) para el resto del trabajo. Supondremos que la energía de polarización, $W(p)$, tiene una forma de doble pozo,

$$W(p) = \frac{a}{2}(T - T_0)p^2 + \frac{b}{4}p^4 + \frac{c}{6}p^6, \quad (34)$$

donde T es la temperatura absoluta, a , c y T_0 son constantes del material, y b puede ser una constante o una función de T , dependiendo del material y del orden de la transición de fase. Por ejemplo, para el titanato de bario, $b = b_0(T - T_1)$, con b_0 y T_1 siendo constantes.

En este punto debemos asumir que el artículo que estamos siguiendo hace uso de una expresión errónea para el cálculo de la concentración de portadores de carga libre como función del potencial,

$$\begin{aligned} \rho(\phi, x) = & -eN_c F_{1/2} \left(\frac{E_{fm} - E_c + e\phi}{k_B T} \right) + eN_v F_{1/2} \left(\frac{E_\mu - e\phi - E_{fm}}{k_B T} \right) \\ & + zeN_d(x) \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \exp \left(\frac{E_d - e\phi - E_{fm}}{k_B T} \right)} \right) \\ & - z'eN_a(x) \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g'} \exp \left(\frac{E_{fm} + e\phi - E_a}{k_B T} \right)} \right) \end{aligned} \quad (35)$$

donde K_B es la constante de Boltzmann, e la carga de Coulomb por electrón, N_c (N_v) la densidad efectiva de estados en la banda de conducción (valencia), E_c (E_v) el borde de la

banda de conducción (valencia), E_d (E_a) el nivel del donante (aceptor), E_{fm} el nivel de Fermi del metal, N_d (N_a) la densidad de donantes (aceptores), z (z') la valencia del donante (aceptor), g (g') la degeneración del estado fundamental del nivel del donante (aceptor). El primer término de la ecuación representa la concentración de carga libre calculada a partir de la posición de la banda de conducción con respecto al nivel de Fermi, el segundo término representa la concentración de carga libre calculada a partir de la posición de la banda de valencia con respecto al nivel de Fermi, el tercero representa la concentración de carga libre calculada a partir de los niveles de energía de la impureza donante que están vacíos (y cuyos electrones, por tanto, se encuentran en la banda de conducción), el cuarto término representa la concentración de carga libre calculada a partir de los niveles de energía de la impureza aceptora.

Además,

$$F_{\frac{1}{2}}(\eta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{1 + \exp(\epsilon - \eta)} d\epsilon \quad (36)$$

es la integral de Dirac-Fermi.

En esta ecuación hemos realizado algunos cambios con respecto al artículo en el que se basa este trabajo [16], hemos eliminado los términos que consideran la aportación de impurezas aceptoras y la banda de valencia, debido a que para los materiales que vamos a considerar, con impurezas donantes, estos términos son insignificantes. También hemos corregido el signo del tercer término. Hemos visto que el primer y tercer término no son contribuciones independientes a la concentración de portadores: en un semiconductor dopado en equilibrio térmico, ambos términos representan lo mismo, y deben dar el mismo resultado, por lo que nos hemos quedado sólo con el tercer término de la ecuación 35. De forma que la distribución de carga libre en el sistema vendría dada por

$$\rho(\phi, x) = -zeN_d(x) \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_d - e\phi - E_{fm}}{k_B T}\right)} \right). \quad (37)$$

Además, el valor de E_{fm} es distinto al que le dan en el artículo. Para determinar la posición del nivel de Fermi en la unión metal/semiconductor, en el artículo adoptan la regla de Schottky-Mott, según la cuál la barrera entre el nivel de Fermi y la banda de conducción es simplemente $E_c - E_{fm}$ (dónde en el artículo llaman E_{fm} a la función de trabajo del metal, que en esta aproximación coincide con el nivel de Fermi del sistema respecto a la energía de vacío). Es bien conocido que esta regla no se cumple y que cuando se forma la interfase con el metal, la posición del potencial químico viene dado prácticamente siempre por el potencial químico del semiconductor, y es independiente del metal (fenómeno llamado “Fermi level pinning” en inglés)[4].

La condición de equilibrio aplicada a la ecuación 39 nos da la posición del potencial químico (la energía de Fermi es el potencial químico a $T=0$).

En realidad, si sólo tenemos impurezas donantes, y el gap es mucho mayor que KT , el potencial químico va a situarse entre el nivel de energía de la impureza y el fondo de la banda de conducción.

La posición exacta del nivel de Fermi en el semiconductor va a depender de los detalles de N_c y N_d , de la siguiente forma [4]

$$E_{fm} \cong E_c - \frac{1}{2}E_d + \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_d}{gN_c}. \quad (38)$$

Para valores razonables de estos parámetros en el caso de nuestros sistemas encontramos que este nivel se sitúa a 0.2 ± 0.03 eV por debajo de E_c , es decir, aproximadamente a mitad de distancia entre el fondo de la banda de conducción y el nivel de la impureza.

$$\rho(\phi, x) = -zeN_d(x) \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_d - e\phi - E_{fm}}{k_B T}\right)} \right). \quad (39)$$

Estas correcciones realizadas al modelo pueden parecer pequeñas, pero tienen un impacto significativo en los resultados finales, que comentaremos más adelante.

En la Tabla 1, listamos las constantes de material para titanato de bario (BaTiO_3) y titanato de circonio y plomo (PZT); [16].

Tabla 1: Constantes del material. Datos para el BaTiO_3 extraídos de [16]. Datos para el PZT extraídos de [11].

Parámetro ferroeléctrico	Unidades de propiedad	BaTiO_3	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$
a	$\text{JmC}^{-2}\text{K}^{-1}$	$6,65 \times 10^5$	$3,45 \times 10^5$
b	Jm^5C^{-4}	...	$3,06 \times 10^8$
b_0	$\text{Jm}^5\text{C}^{-4}\text{K}^{-1}$	$1,454 \times 10^7$	...
c	Jm^9C^{-6}	$3,92 \times 10^{10}$	$1,10 \times 10^9$
T_0	K	383	654,7
T_1	K	448	...
N_c	m^{-3}	10^{24}	10^{24}
N_d	m^{-3}	$10^{24} \sim 10^{26}$	...
E_c	eV	-3,6	-3,5
E_d	eV	-4,0	-3,1

Con los datos de esta tabla podemos representar las funciones del potencial de doble pozo $W(p)$ para los dos materiales ferroeléctricos (Figura 10).

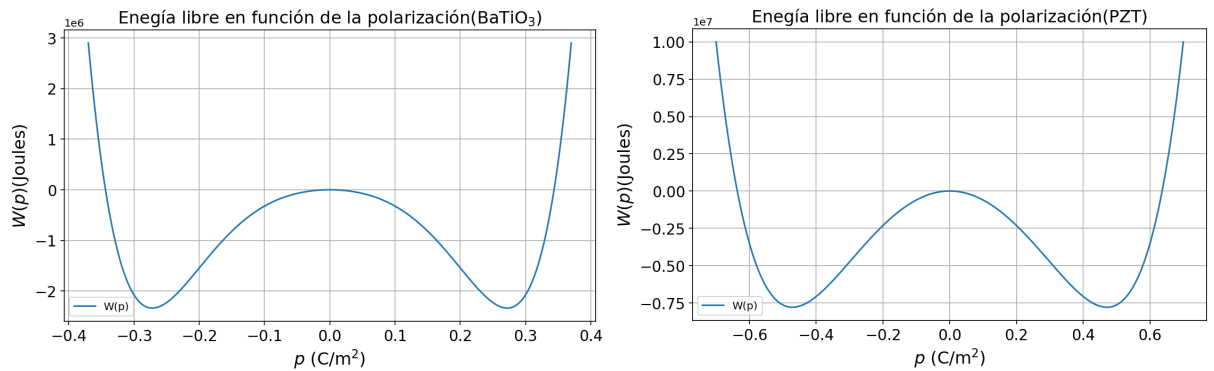


Figura 10: Gráfica de $W(p)$ frente a la polarización en el BaTiO_3 (izquierda) y PZT (derecha), utilizando los parámetros de estos materiales presentes en la tabla 1, podemos observar claramente la forma de doble pozo que describimos anteriormente.

Una vez hemos llegado a las ecuaciones diferenciales que definen el modelo propuesto (Ecs. 31, 32 y 33), resolverlo requiere utilizar métodos numéricos, como podría ser el método de Galerkin o el de colocación. Este proceso está realizado en el paper mencionado

anteriormente [16]. En este trabajo optamos por resolver un modelo simplificado que nos permite resolver el modelo de forma analítica y que detallaremos en la siguiente sección.

4 Análisis de un modelo aproximado

Para simplificar el modelo derivado en la sección anterior nos vamos a basar en dos observaciones:

- En un ferroeléctrico, en torno a sus configuraciones de equilibrio en volumen (es decir, para valores de P cercanos a P_0), $D \sim P$, o lo que es lo mismo $P \gg \varepsilon_0 E$. Para entender por qué esto es así podemos pensar que, entorno a los mínimos de la curva de doble pozo, podemos aproximar la curva de energía potencial del ferroeléctrico por una parábola, o lo que es lo mismo, aproximamos el ferroeléctrico por un material dieléctrico, donde,

$$\Delta P = \varepsilon_0 \chi E. \quad (40)$$

El valor de la susceptibilidad χ para un ferroeléctrico en volumen se relaciona con la curvatura de la curva de doble pozo [11], y experimentalmente se observa que toma valores típicos en torno a 20 lejos de la transición de fase y mucho mayores cerca de ella. De esto se deduce que cualquier cambio en P va a ser al menos un orden de magnitud mayor que $\varepsilon_0 E$. Esto nos permite despreciar el término $\frac{d}{dx} \frac{d\phi}{dx}$ en la ecuación 32.

- El término en la derivada de la polarización $\kappa \frac{dp}{dx}$ en la ecuación 31 puede tomar valores significativos en aquellas regiones con rápidas variaciones de la polarización, pero en el tipo de soluciones que esperamos encontrar estas variaciones van a estar confinadas a regiones pequeñas del espacio, de modo que este término va a jugar un papel en una fracción muy pequeña del volumen de nuestro sistema. Por esta razón despreciamos también este término en la ecuación 32.

De este modo podemos justificar despreciar los dos términos de segundo orden en las ecuaciones 31 y 32, lo que resulta en el siguiente sistema de ecuaciones,

$$\frac{dW}{dp} + \frac{d\phi}{dx} = 0, \quad (41)$$

$$\frac{dp}{dx} = \rho(\phi), \quad (42)$$

sujeta a las condiciones de contorno,

$$\phi(0) = \phi_0, \quad \phi(L) = \phi_L. \quad (43)$$

Los términos de segundo orden que hemos despreciado contribuirán a suavizar las curvas de P y ρ en aquellas regiones donde estas funciones varíen rápidamente, como pueden ser las interfases con los electrodos o las paredes de dominio.

Ahora, cuando en una región del material se aplica un potencial negativo (debido a campos externos o debido a un reordenamiento de las cargas), las bandas del semiconductor se desplazan hacia energías mayores (o lo que es lo mismo el potencial químico

desciende). Cuando el potencial químico desciende, la concentración de portadores de carga libre cae exponencialmente. Siguiendo el razonamiento del paper, vamos a hacer la aproximación de

$$\rho(\phi) = \begin{cases} 0 & \phi \leq \phi_c, \\ \rho_0 & \phi > \phi_c, \end{cases} \quad (44)$$

donde ϕ_c es el potencial necesario para bajar el nivel de Fermi por debajo del nivel de la impureza. (consideramos solo valores negativos de ϕ y ϕ_c).

Esta es una aproximación muy cruda pero queda justificada por el buen acuerdo que encuentran en el artículo entre las simulaciones de elemento finitos y el modelo aproximado. Aunque el modelo descrito contiene los errores mencionados en la sección anterior, los resultados numéricos que obtienen son coherentes con el modelo simplificado.

En este trabajo vamos a considerar dos materiales (BaTiO₃ y PZT). En ambos casos suponemos que las impurezas son de tipo- n y que generan unos estados electrónicos en el gap 0.4 eV por debajo del fondo de la banda de conducción. Según lo dicho anteriormente, consideramos que el nivel de Fermi se encuentra en medio de estos dos valores y, por tanto, $\phi_c = (E_d - E_{fm})/e = -0,2$ V. Y $\rho_0 = -eN_d < 0$, asumiendo que la valencia de los donantes es 1.

Llegados a este punto, podemos integrar las ecuaciones dividiéndolas en tres regímenes distintos.

Regimen I

Asumimos $\phi > \phi_c$ en un intervalo (x_1, x_2) de la lámina. Además, $\rho = \rho_0$, de acuerdo a la Ec. 44. Concluimos de la Ec. 42, que

$$p(x) = \rho_0 x + k, \quad (45)$$

para una constante k , y de la Ec. 41,

$$\begin{aligned} \phi(x) &= \int -\frac{dW}{dp} (\rho_0 x + k) dx + \hat{k} = \int -\frac{dW}{dp}(p) \left(\frac{dp}{dx}\right)^{-1} dp + \hat{k} = \\ &= -\frac{1}{\rho_0} W(\rho_0 x + k) + \hat{k}, \end{aligned} \quad (46)$$

para otra constante $\hat{k}$.

Por tanto, en el regimen I, la polarización es constante con pendiente ρ_0 , mientras que el potencial ϕ sigue la gráfica de $-W$ escalada vertical y horizontalmente por ρ_0 .

Regimen II

Asumimos $\phi \equiv \phi_c$ en un intervalo (x_1, x_2) . Además, $\rho = 0$, de acuerdo a la Ec. 44. Concluimos de la Ec. 42, que

$$p(x) = k = \text{constante}, \quad (47)$$

y de la Ec. 41,

$$\frac{dW}{dp}(k) = 0. \quad (48)$$

Por tanto, en el regimen II, la polarización p es constante en un punto de equilibrio de W y el potencial ϕ es constante a ϕ_c .

Regimen III

Asumimos $\phi < \phi_c$ en un intervalo (x_1, x_2) . Además, $\rho = 0$. Concluimos de la Ec. 42, que

$$p(x) = k = \text{constante} \quad (49)$$

y de la Ec. 41,

$$\phi(x) = -\frac{dW}{dp}(k)x + \hat{k}, \quad (50)$$

para una constante $\hat{k}$.

Por último, en el regimen III la polarización p es constante y el potencial ϕ es linear con pendiente $-dW/dp$.

Podemos ahora construir soluciones uniendo soluciones de diferentes regímenes. Dado que ϕ sigue la gráfica de $-W$ escalada vertical y horizontalmente por ρ_0 cuando $\phi > \phi_c$, el grado de dopaje y el grosor de la película son dos parámetros muy importantes en la construcción de las soluciones. Demostramos esto para una película a una temperatura (por ejemplo, 300 K considerada en este trabajo) por debajo de la temperatura de Curie, de modo que W tiene dos mínimos en $\pm p_0$ y un máximo local en 0. Sea $W^* = |W(p_0)| = -W(p_0)$ la barrera de energía entre los dos mínimos y $\pm p^* \neq 0$ los puntos donde $W(\pm p^*) = 0$, como se muestra en la Fig. 11. Es conveniente considerar dos casos por separado:

- Bajo dopaje: $\rho_0|\phi_c| < W^*$
- Alto dopaje: $\rho_0|\phi_c| > W^*$

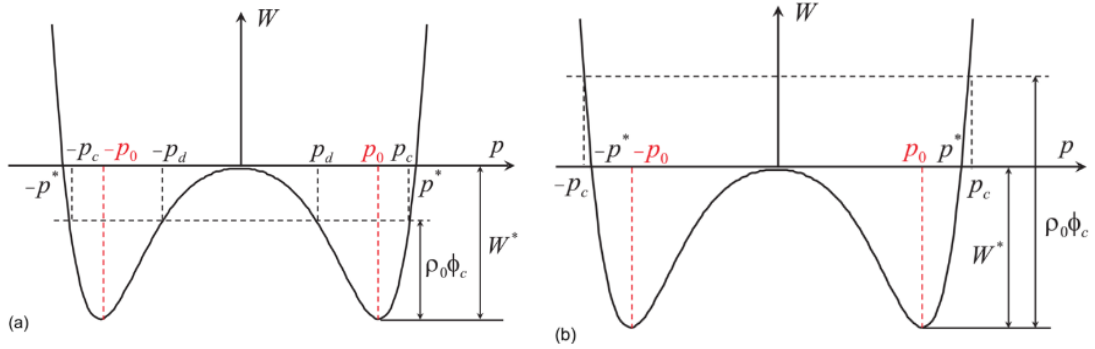


Figura 11: Energía de Devonshire-Landau y terminología utilizada para bajo dopaje (a) y alto dopaje (b). Figura extraída de [16]

5 Resultados

Ahora vamos a realizar simulaciones donde resolveremos el modelo aproximado analíticamente y representaremos esas soluciones en unas gráficas donde se muestra la polarización y el potencial a lo largo de la película considerada. Realizaremos este proceso para dos materiales distintos, BaTiO₃ y PZT.

Tabla 2: Parámetros del BaTiO₃ y PZT necesarios para realizar el análisis.

Parámetro	BaTiO ₃	PZT
ϕ_c (V)	-0,2	-0,2
W^* (Joules)	$2,34 \times 10^6$	$7,80 \times 10^6$
p_0 (C/m ²)	-0,272	-0,4713
p_c (bajo dopaje) (C/m ²)	0,330	0,622
p_d (bajo dopaje) (C/m ²)	0,161	0,165
p_c (alto dopaje) (C/m ²)	0,390	0,726
Dopaje crítico	$7,3 \times 10^{25}$	$2,44 \times 10^{25}$
Límite delgado-intermedio (bajo dopaje)	35 nm	57 nm
Límite intermedio-grueso (bajo dopaje)	138 nm	155 nm
Límite delgado-intermedio (alto dopaje)	17 nm	11,7 nm
Límite intermedio-grueso (alto dopaje)	24,3 nm	18,8 nm

Empezaremos con el BaTiO₃, que es el material que consideran en [16], después discutiremos el efecto que tienen en el resultado las correcciones que hemos realizado en el modelo.

Lo primero que vamos a hacer es calcular el dopaje crítico para el cual se considera que pasamos de bajo dopaje a alto dopaje, este límite es $\rho_0|\phi_c| = W^*$. También calculamos los espesores críticos en los que las películas del material se consideran delgadas, intermedias o gruesas, las expresiones utilizadas para estos límites vienen indicadas más adelante. En la tabla 2 se muestran estos parámetros y otros necesarios para hacer el análisis, tanto del BaTiO₃ como del PZT. Todos estos parámetros vienen definidos de forma visual en la Figura 11.

Observando la tabla 2 podemos ver que el PZT tiene una energía de doble pozo con mínimos (W^*) más profundos al BaTiO₃, también tiene un valor de p_0 más bajo. El potencial crítico es el mismo. Además, el dopaje necesario para pasar a alto dopaje es también mayor, comparar los espesores críticos carece de sentido, ya que depende de la densidad de dopantes que tomemos para el análisis, y esta es distinta para los dos materiales.

Estudiaremos siempre el caso de campo aplicado 0, $\phi_0 = \phi_L = 0$.

5.1. Bajo dopaje (BaTiO₃)

Asumimos que $\rho_0|\phi_c| < W^*$ en esta sección, utilizaremos una densidad de dopantes $N_d = 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Sean $\pm p_d$ y $\pm p_c$ ($0 < p_d < p_0 < p_c$) los puntos, como se muestra en la Fig. 11(a), que satisfacen

$$W(\pm p_d) = W(\pm p_c) = W(p_0) + \rho_0|\phi_c|. \quad (51)$$

Podemos tener tres tipos de películas dependiendo del grosor. Para los parámetros del material y nivel de dopaje que consideramos en este trabajo, las películas con $L < 35 \text{ nm}$

pertenecen al régimen de película delgada, las películas con $L > 138$ nm pertenecen al régimen de película gruesa, y el régimen intermedio incluye películas con grosores entre esos valores.

Películas delgadas. Sea $\rho_0 L < p_c - p_d$. Es posible encontrar soluciones en las que p se mantiene dentro de uno de los pozos (en torno a $\pm P_0$) y, por tanto, ϕ nunca alcanza ϕ_c y no se entra en el régimen II. De esta manera, tenemos soluciones que solo usan el régimen I. Utilizamos las condiciones de frontera $\phi_0 = \phi_L = 0$ para encontrar las constantes $k, \hat{k}$ en la Ecuación (46). Hay tres soluciones posibles:

1. p lineal cerca de $-p_0$
2. p lineal cerca de 0
3. p lineal cerca de p_0

y $\phi > \phi_c$ para cada una de estas soluciones. La Solución 1 se muestra en la Fig. 12 (izquierda) para una película de BaTiO₃ con los parámetros descritos anteriormente. Vemos que la Solución 2 es inestable debido a que p se encuentra en torno al punto de equilibrio inestable (máximo local) de la energía de doble pozo.

Películas intermedias. Sea $p_c - p_d < p_0 L < 2p_c$. Bajo campo aplicado cero, al aumentar L , las soluciones 1 y 3 anteriores implican potenciales cada vez mayores y eventualmente alcanzan el régimen II, esto hace que sea necesario considerar soluciones del tipo régimen II. Las condiciones de contorno $\phi_0 = \phi_L = 0$ son las mismas, pero debemos encontrar los puntos de union entre las soluciones de tipo régimen I y II aplicando condiciones de continuidad, $\phi(x_1) = \phi(x_2) = \phi_c$, donde x_1 y x_2 son los puntos en los que el potencial alcanza el potencial crítico ϕ_c y, por tanto, hay que utilizar el régimen II. Utilizamos las condiciones de frontera para encontrar las constantes $k, \hat{k}$ en la Ecuación 46.

Hay tres posibles soluciones:

1. p es lineal, constante, lineal cerca de $-p_0$ a medida que el potencial ϕ decrece hasta ϕ_c , permanece constante y luego aumenta hasta 0

$$p(x) = \begin{cases} \rho_0 x - p_c & 0 \leq x < (p_c - p_0)/\rho_0, \\ -p_0 & (p_c - p_0)/\rho_0 \leq x \leq (L - (p_0 - p_d))/\rho_0, \\ \rho_0(x - L) - p_d & (L - (p_0 - p_d))/\rho_0 < x \leq L. \end{cases}$$

2. p lineal cerca de 0

3. p es lineal, constante, lineal cerca de p_0 a medida que el potencial ϕ decrece hasta ϕ_c , permanece constante y luego aumenta hasta 0

$$p(x) = \begin{cases} \rho_0 x + p_d & 0 \leq x < (p_0 - p_d)/\rho_0, \\ p_0 & (p_0 - p_d)/\rho_0 \leq x \leq (L - (p_c - p_0))/\rho_0, \\ \rho_0(x - L) + p_c & (L - (p_c - p_0))/\rho_0 < x \leq L. \end{cases}$$

La solución 1 se muestra en la Fig. 12 (centro). Descartamos la solución 2 por ser inestable debido a la misma razón que en el anterior caso.

Películas gruesas. Sea $2p_c < \rho_0 L$. A medida que L aumenta aún más bajo campo aplicado cero, las soluciones 1 y 3 anteriores permanecen iguales, pero el potencial en

la solución 2 también alcanza ahora ϕ_c , por lo que se debe añadir el régimen II a esta solución también. Sin embargo, sabemos que esta solución es inestable, por lo que no vamos a resolverla. Por tanto, las ecuaciones 1 y 3 son exactamente iguales que las del caso anterior pero con grosor más alto. La solución 1 se muestra en la Fig. 12 (derecha). Observamos que al aumentar el grosor aumenta la fracción de material en la que gobierna el régimen II y la polarización y el potencial son constantes.

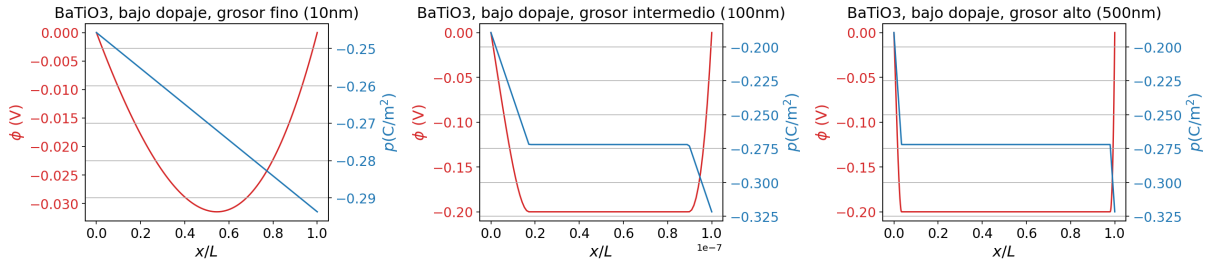


Figura 12: Gráficas del potencial(ϕ), en rojo, y polarización (p), en azul, frente a x/L para el BaTiO₃ con bajo dopaje (densidad de dopantes $N_d = 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$) y para película delgada (izquierda), intermedia (centro) y gruesa (derecha).

5.2. Alto dopaje (BaTiO₃)

Suponemos que $\rho_0|\phi_c| > W^*$ en esta sección, utilizamos una concentración de dopantes $N_d = 2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Sean $\pm p_c$ ($p_c > p_0$) los puntos, como se muestra en la Fig. 11(b), que satisfacen

$$W(\pm p_c) = W(p_0) + \rho_0|\phi_c|. \quad (52)$$

Podemos tener tres tipos de películas, dependiendo del grosor. Para los parámetros del material y el nivel de dopaje considerado, las películas con $L < 17 \text{ nm}$ pertenecen al régimen de películas delgadas, las películas con $L > 24 \text{ nm}$ pertenecen al régimen de películas gruesas, y el régimen de películas intermedias incluye películas con grosor intermedio.

Películas delgadas. Sea $\rho_0 L \leq 2p_0$. Como en el caso de bajo dopaje, asumimos campo aplicado cero. Es posible encontrar soluciones que solo usan el régimen I. Usamos las condiciones de frontera para encontrar las constantes $k, \hat{k}$ en la Ecuación 46. Hay tres posibles soluciones:

1. p lineal cerca de $-p_0$
2. p lineal cerca de 0
3. p lineal cerca de p_0

y $\phi > \phi_c$ para cada una de estas soluciones. No hay otras soluciones, ya que el potencial nunca puede llegar a ser lo suficientemente bajo como para alcanzar ϕ_c . La solución 1 se muestra en la Fig.13 en la parte superior para una película de BaTiO₃ con los parámetros descritos. Descartamos la solución 2 por ser inestable, debido a la misma razón que en el caso de bajo dopaje. Se consideran dos grosores en la Fig. 13 para el régimen de películas delgadas, uno con $L = 5 \text{ nm}$ (arriba, izquierda) y otro con $L = 15 \text{ nm}$ (arriba, derecha). El perfil del caso de 5 nm es muy similar al de bajo dopaje con el mismo grosor.

El caso de 15 nm, sin embargo, presenta un perfil ligeramente diferente, lo que refleja el hecho de que la polarización cambia de signo de forma continua a medida que nos movemos a lo largo de la lámina.

Películas intermedias. Sea $2\rho_0 < \rho_0 L \leq 2\rho_c$. En este caso, a medida que L aumenta más allá de $2\rho_0/\rho_0$, las soluciones cerca de $\pm p_0$ se pierden, ya que el potencial es incapaz de volver a subir a cero. Por lo tanto, nos queda una solución única:

1. p lineal cerca de 0

Esta solución se muestra en la Fig. 13 (abajo, izquierda) para una película de BaTiO₃ con $L = 20$ nm.

Películas gruesas. Sea $2\rho_c \leq \rho_0 L$. En el caso de campo aplicado cero, a medida que L aumenta más, el potencial decrece hasta ϕ_c , de modo que se entra en el régimen II. La solución ahora es:

1. p lineal, constante en p_0 , lineal alrededor de 0, constante en $-p_0$, y lineal conforme el potencial decrece desde cero hasta ϕ_c , permanece constante, aumenta y decrece de nuevo hasta ϕ_c , permanece constante, y aumenta de nuevo hasta cero.

$$p(x) = \begin{cases} \rho_0 x - p_c, & 0 \leq x < \frac{(p_c - p_0)}{\rho_0}, \\ +p_0, & \frac{(p_c - p_0)}{\rho_0} \leq x \leq x^*, \\ \rho_0(x - x^*) - p_0, & x^* < x < x^* + \frac{2p_0}{\rho_0}, \\ -p_0, & x^* + \frac{2p_0}{\rho_0} \leq x < L - \frac{(p_c - p_0)}{\rho_0}, \\ \rho_0(x - L) + p_c, & L - \frac{(p_c - p_0)}{\rho_0} < x \leq L, \end{cases}$$

donde x^* satisface $\frac{(p_c - p_0)}{\rho_0} < x^* < L - \frac{(p_c + p_0)}{\rho_0}$. Ahora tenemos una solución con dominios (“head-to-head”). Además, podemos observar que esta es en realidad una familia de soluciones con un parámetro, ya que x^* constituye el borde izquierdo de la pared de dominio y puede elegirse dentro de un rango de valores, nosotros la hemos elegido de tal manera que la gráfica quede simétrica, pero cualquier otra solución es completamente equivalente. Esta solución se muestra en la Fig. 13 (abajo, derecha).

Una vez hemos hecho este análisis para el BaTiO₃, realizaremos el mismo proceso pero con un material distinto, el PZT, con distintos parámetros que vienen dados en las tablas 1 y 2.

5.3. Bajo dopaje (PZT)

Asumimos que $\rho_0|\phi_c| < W^*$ en esta sección, utilizaremos una densidad de dopantes $N_d = 5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Sean $\pm p_d$ y $\pm p_c$ ($0 < p_d < p_0 < p_c$) los puntos, como se muestra en la Fig. 11(a), que satisfacen

$$W(\pm p_d) = W(\pm p_c) = W(p_0) + \rho_0|\phi_c|. \quad (53)$$

Podemos tener tres tipos de películas dependiendo del grosor. Para los parámetros del material y nivel de dopaje considerado, las películas con $L < 57$ nm pertenecen al régimen de película delgada, las películas con $L > 155$ nm pertenecen al régimen de película gruesa, y el régimen intermedio incluye películas con grosores entre esos valores.

Películas delgadas. Sea $\rho_0 L < p_c - p_d$. Igual que en el caso del BaTiO₃, es posible encontrar soluciones que solo usan el régimen I. Hay tres soluciones posibles:

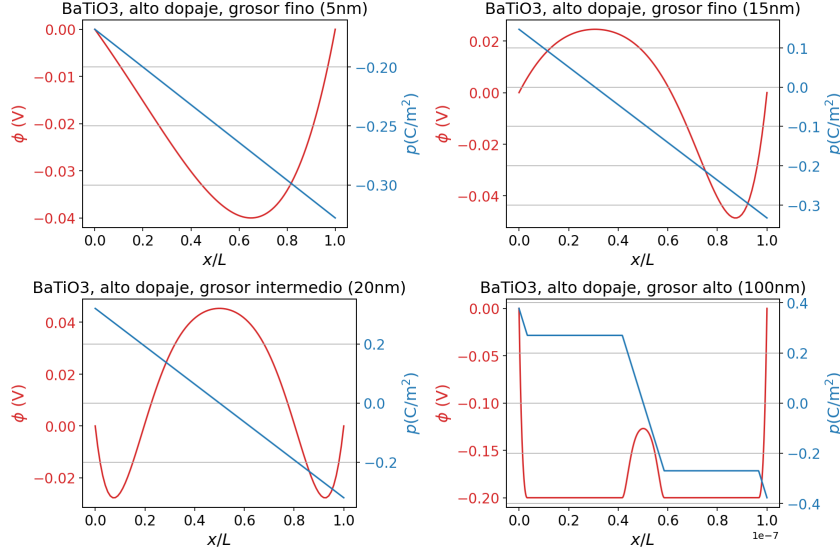


Figura 13: Gráficas del potencial (ϕ), en rojo, y polarización (p), en azul, frente a x/L para el BaTiO₃ con alto dopaje (densidad de dopantes $N_d = 2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$) y para película delgada (arriba, izquierda, 5 nm y arriba, derecha, 15 nm), intermedia (abajo, izquierda) y gruesa (abajo, derecha).

1. p lineal cerca de $-p_0$
2. p lineal cerca de 0
3. p lineal cerca de p_0

y $\phi > \phi_c$ para cada una de estas soluciones. La Solución 1 se muestra en la Fig. 14 (izquierda) para una película de PZT con los parámetros descritos anteriormente. Nuevamente descartamos la solución 2 por ser inestable.

Películas intermedias. Sea $p_c - p_d < p_0 L < 2p_c$. Al aumentar L , las soluciones 1 y 3 anteriores alcanzan el régimen II, tenemos nuevas condiciones de contorno: $\phi_0 = \phi_L = 0$, $\phi(x_1) = \phi(x_2) = \phi_c$, donde x_1 y x_2 son los puntos en los que el potencial alcanza el potencial crítico ϕ_c y entramos en el régimen II.

Hay tres posibles soluciones, idénticas a las que obtuvimos para el BaTiO₃:

1. p es lineal, constante, lineal cerca de $-p_0$ a medida que el potencial ϕ decrece hasta ϕ_c , permanece constante y luego aumenta hasta 0

$$p(x) = \begin{cases} \rho_0 x - p_c & 0 \leq x < (p_c - p_0)/\rho_0, \\ -p_0 & (p_c - p_0)/\rho_0 \leq x \leq (L - (p_0 - p_d))/\rho_0, \\ \rho_0(x - L) - p_d & (L - (p_0 - p_d))/\rho_0 < x \leq L. \end{cases}$$

2. p lineal cerca de 0
3. p es lineal, constante, lineal cerca de p_0 a medida que el potencial ϕ decrece hasta ϕ_c , permanece constante y luego aumenta hasta 0

$$p(x) = \begin{cases} \rho_0 x + p_d & 0 \leq x < (p_0 - p_d)/\rho_0, \\ p_0 & (p_0 - p_d)/\rho_0 \leq x \leq (L - (p_c - p_0))/\rho_0, \\ \rho_0(x - L) + p_c & (L - (p_c - p_0))/\rho_0 < x \leq L. \end{cases}$$

La solución 1 se muestra en la Fig. 14 (centro). Descartamos la solución 2 por ser inestable.

Películas gruesas. Sea $2p_c < \rho_0 L$. A medida que L aumenta aún más, las soluciones 1 y 3 anteriores permanecen iguales, pero el potencial en la solución 2 también alcanza ahora ϕ_c , omitimos resolver este caso debido a que es una solución inestable. De nuevo, las ecuaciones 1 y 3 son exactamente iguales a las del caso anterior pero con grosor más alto. La solución 1 se muestra en la Fig. 14 (derecha). Volvemos a observar que aumentar el grosor aumenta la fracción de material en la que gobierna el régimen II y la polarización y el potencial son constantes, igual que pasaba en el BaTiO₃.

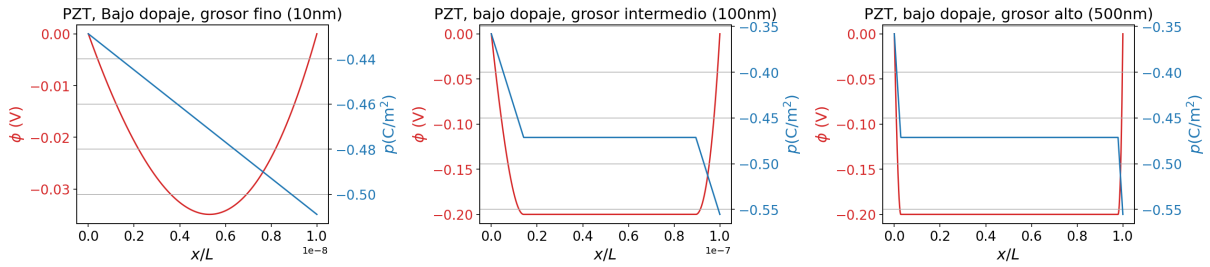


Figura 14: Gráficas del potencial (ϕ), en rojo, y polarización (p), en azul, frente a x/L para el PZT con bajo dopaje (densidad de dopantes $N_d = 5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$) y para película delgada (izquierda), intermedia (centro) y gruesa (derecha).

5.4. Alto dopaje (PZT)

Suponemos que $\rho_0|\phi_c| > W^*$ en esta sección, utilizamos una concentración de dopantes $N_d = 5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Sean $\pm p_c$ ($p_c > p_0$) los puntos, como se muestra en la Fig. 11(b), que satisfacen

$$W(\pm p_c) = W(p_0) + \rho_0|\phi_c|. \quad (54)$$

Las películas con $L < 12 \text{ nm}$ pertenecen al régimen de películas delgadas, las películas con $L > 19 \text{ nm}$ pertenecen al régimen de películas gruesas, y el régimen de películas intermedias incluye películas con grosor intermedio.

Películas delgadas. Sea $\rho_0 L \leq 2p_0$. De nuevo es posible encontrar soluciones que solo usan el régimen I. Hay tres posibles soluciones:

1. p lineal cerca de $-p_0$
2. p lineal cerca de 0
3. p lineal cerca de p_0

y $\phi > \phi_c$ para cada una de estas soluciones. La solución 1 se muestra en la Fig. 15 en la parte superior para una película de PZT con los parámetros descritos. Descartamos la solución 2 por ser inestable. Igual que con el BaTiO₃, se consideran dos grosores en la

Fig. 13 para el régimen de películas delgadas, uno con $L = 5$ nm (arriba, izquierda) y otro con $L = 10$ nm (arriba, derecha). El perfil del caso de 5 nm es muy similar a la película deñgada con bajo dopaje.

El caso de 10 nm presenta un perfil ligeramente diferente de forma análoga a como pasa en el BaTiO₃, que de nuevo refleja el hecho de que la polarización varía desde un dominio negativo hasta uno positivo.

Películas intermedias. Sea $2\rho_0 < \rho_0 L \leq 2\rho_c$. Nuevamente, a medida que L aumenta más allá de $2\rho_0/\rho_0$, las soluciones cerca de $\pm\phi_0$ se pierden, el potencial es incapaz de volver a subir a cero y nos queda una solución única:

1. ρ lineal cerca de 0

Esta solución se muestra en la Fig. 15 (abajo, izquierda) para una película de PZT con $L = 15$ nm.

Películas gruesas. Sea $2\rho_c \leq \rho_0 L$. A medida que L aumenta más, el potencial decrece hasta ϕ_c , de modo que se entra en el régimen II. La solución es exactamente igual al caso equivalente del BaTiO₃:

1. p lineal, constante en p_0 , lineal alrededor de 0, constante en $-p_0$, y lineal conforme el potencial decrece desde cero hasta ϕ_c , permanece constante, aumenta y decrece de nuevo hasta ϕ_c , permanece constante, y aumenta de nuevo hasta cero.

$$p(x) = \begin{cases} \rho_0 x - p_c, & 0 \leq x < \frac{(p_c - p_0)}{\rho_0}, \\ +p_0, & \frac{(p_c - p_0)}{\rho_0} \leq x \leq x^*, \\ \rho_0(x - x^*) - p_0, & x^* < x < x^* + \frac{2p_0}{\rho_0}, \\ -p_0, & x^* + \frac{2p_0}{\rho_0} \leq x < L - \frac{(p_c - p_0)}{\rho_0}, \\ \rho_0(x - L) + p_c, & L - \frac{(p_c - p_0)}{\rho_0} < x \leq L, \end{cases}$$

donde x^* satisface $\frac{(p_c - p_0)}{\rho_0} < x^* < L - \frac{(p_c + p_0)}{\rho_0}$. Otra vez tenemos una solución con dominios (“head-to-head”). Es otra familia de soluciones con un parámetro, ya que x^* puede elegirse dentro de un rango de valores, igual que en el caso anterior, nosotros la hemos elegido de tal manera que la gráfica quede simétrica, pero cualquier otra solución es completamente equivalente. Esta solución se muestra en la Fig. 13 (abajo, derecha).

6 Discusión

En esta sección realizaremos un análisis de los resultados obtenidos, donde discutiremos el significado físico de estos resultados, comparándolos con los resultados originales del artículo en el que se basa el trabajo, también consultaremos diferentes experimentos realizados con estos materiales para comprobar la validez del modelo teórico propuesto en este trabajo.

6.1. Significado físico

En primer lugar, vamos a analizar detalladamente los resultados para comprender como se comporta el material en cada uno de los casos considerados.

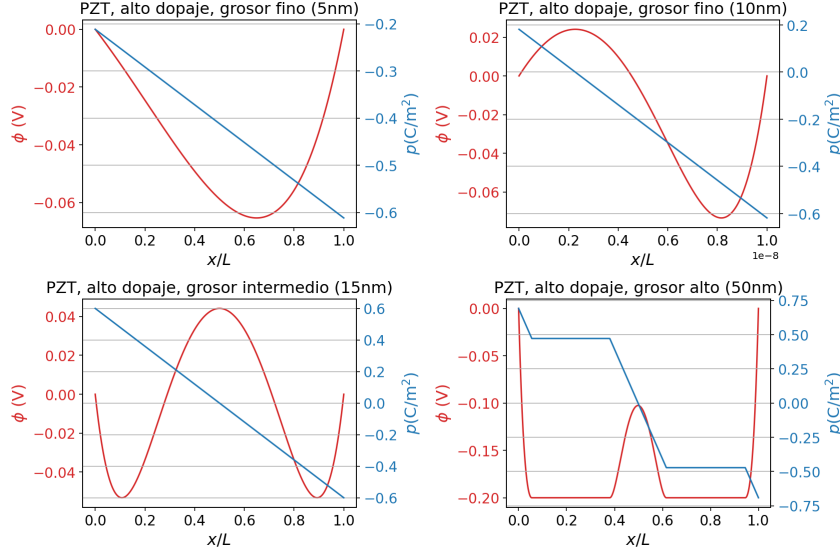


Figura 15: Gráficas del potencial (ϕ), en rojo, y polarización (p), en azul, frente a x/L para el PZT con alto dopaje (densidad de dopantes $N_d = 5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$) y para película delgada (arriba, izquierda, 5 nm y arriba, derecha, 10 nm), intermedia (abajo, izquierda) y gruesa (abajo, derecha).

Empezaremos con las simulaciones realizadas para el BaTiO_3 .

Bajo dopaje: Cuando consideramos una película delgada vemos que tenemos dos soluciones estables, una en torno a p_0 y otra en torno a $-p_0$. Esto quiere decir que el material se está comportando como un ferroeléctrico convencional, debido a que tiene una polarización en ausencia de campo eléctrico similar a la de equilibrio en volumen. Además, el fenómeno de conmutación, "switching", que es una de las características que definen a los ferroeléctricos, se da al cambiar entre las dos soluciones posibles. La energía necesaria para cambiar entre una solución y otra es la profundidad de la energía de doble pozo (W^*). La densidad de carga libre en el ferroeléctrico en este caso es homogénea y igual a ρ_0 de acuerdo con la Ec. (44). La película sería conductora en todo su grosor. Sin embargo, para este nivel de dopaje ρ_0 es menor que la concentración de portadores crítica para que el material sea metálico que se ha obtenido en otros experimentos que detallaremos más adelante.

En el caso de la película intermedia, también tenemos polarización en ausencia de campo eléctrico y dos soluciones estables que hacen que se comporte como un ferroeléctrico. Sin embargo, la densidad de carga del material deja de ser homogénea. Al alcanzar el potencial crítico ϕ_c , se produce una pérdida de portadores de carga libre en la región, la polarización se vuelve constante, lo que provoca que la densidad de carga sea cero en esos puntos. La densidad de carga sería entonces constante en los puntos en que la polarización es lineal y no habría densidad de carga libre en los puntos en los que la polarización es constante. En este caso la película sería conductora en los bordes y aislante en el medio.

El caso de la película gruesa es exactamente igual al de la película intermedia, sólo aumenta la proporción de material en el que la densidad de carga es cero, tendríamos un material con carga libre y conductividad sólo en los bordes.

Alto dopaje: En el caso de la película delgada, distinguimos dos casos, muy delgada (5nm) y delgada (15 nm). En ambos casos tenemos dos soluciones, por lo que se puede

dar el fenómeno de switching y tenemos polarización en ausencia de campo eléctrico. En la película muy delgada, el material se comporta igual que en el caso de bajo dopaje. Sin embargo, la película delgada (15 nm) tiene una particularidad, el potencial en una misma solución pasa de ser negativo a positivo en distintas partes del material y hay un punto en el que la polarización se vuelve nula. La densidad de carga libre es constante en ambos casos y igual a ρ_0 . En ambos casos la película sería conductora.

En la película intermedia se pierde una de las dos soluciones, por lo que sólo tenemos una única solución estable, se pierde el fenómeno de switching y, por tanto, no podemos afirmar que el material se comporta como un ferroeléctrico convencional. Tenemos una función de la polarización simétrica, por lo que la polarización neta es nula, se comporta como un paraeléctrico. La densidad de carga libre es constante y igual a ρ_0 . La película sería conductora en todo su grosor.

La película gruesa es un caso muy interesante, tenemos dos zonas de potencial constante en p_0 y $-p_0$ separadas por un cambio muy brusco en el potencial. Esto significa que en ese punto se forma una pared de dominio y las polarizaciones a ambos lados son "head-to-head". Tenemos sólo una solución estable, aunque es en realidad una familia de soluciones debido a que se puede mover esta pared de dominio por todo el material. Haciendo esto podemos hacer que la polarización neta del sistema cambie de un valor negativo a uno positivo, incluso hacer que esta sea nula, como ocurre en las figuras de los resultados. Podemos decir que mover esta pared de dominio podría funcionar como una especie de fenómeno de switching. En cuanto a la densidad de carga libre, la mayoría del material no tiene carga libre, en los bordes hay densidad de carga libre como en todos los demás casos y en la pared de dominio aparece una densidad de carga libre debido al cambio brusco en la polarización. Se forma una pared de dominio cargada que podría potencialmente presentar muchas de las propiedades de interés detalladas en la introducción de este trabajo tales como la conductividad eléctrica, capacitancia negativa o la posibilidad de comportarse como un conmutador fonónico. Como hemos comentado también en la introducción, las paredes de dominio se pueden crear, destruir y mover utilizando campos eléctricos, esto, combinado con las demás propiedades, puede ser utilizado para crear circuitos en miniatura, utilizando las paredes de dominio cargadas como una especie de cables.

6.2. Correcciones al modelo

Como hemos dicho anteriormente, este trabajo se basa en un artículo científico en el que se plantea este modelo original y se realiza un análisis similar [16]. Sin embargo, hemos introducido correcciones importante con respecto al artículo que han hecho que los resultados cambien de forma considerable. El cambio más significativo ha sido la forma de definir el nivel de Fermi del material (E_{fm}), explicado anteriormente, esto hace que el potencial crítico sea negativo en vez de positivo. Como consecuencia, también hemos cambiado la forma de calcular ρ_0 , en el artículo se calcula así: $\rho_0 = e \times N_d$. Sin embargo, nosotros hemos cambiado el signo, $\rho_0 = -e \times N_d$. De esta manera, $\rho_0 < 0$, que es como debería ser para un semiconductor con dopantes donantes. Los cambios en los resultados debido a estas correcciones podemos verlos en la figura 16.

Podemos observar que las figuras quedan completamente invertidas. Además, en el caso de alto dopaje y alto grosor, la pared de dominio es "tail-to tail", mientras que con las correcciones la pared es "head-to-head", que es lo que se ha visto que ocurre en diferentes experimentos, que detallaremos más adelante.

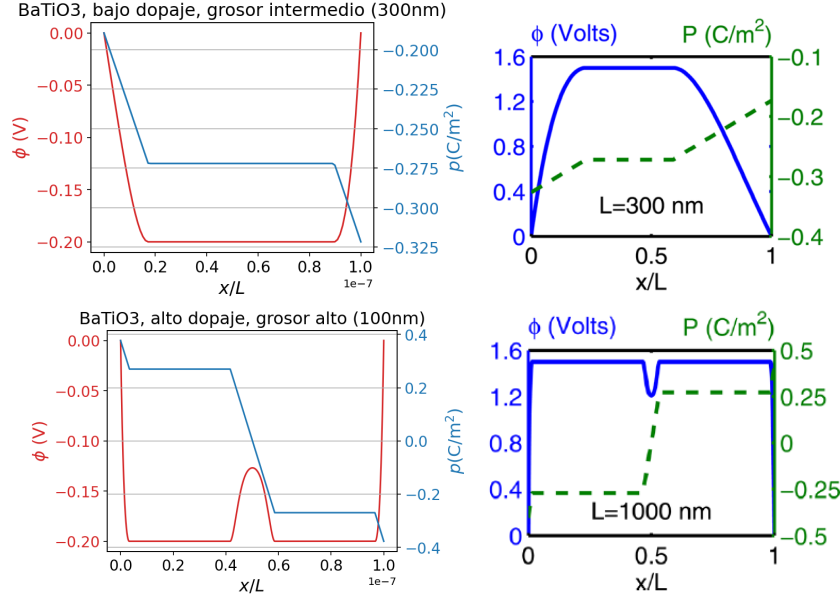


Figura 16: Comparación entre resultados obtenidos en este trabajo(izquierda) y los obtenidos en el artículo [16](derecha) para el BaTiO₃ en los casos de bajo dopaje, grosor intermedio (arriba) y alto dopaje, grosor alto (abajo).

Además, el cambio en el cálculo de E_{fm} modifica todos los resultados numéricos. Este cambio hace que se modifique también la forma de calcular ϕ_c y que cambie el signo de ρ_0 , por lo que las soluciones que hemos obtenido no sólo están invertidas, si no que tienen unos valores numéricos muy distintos a los originales.

6.3. Comparación con otros experimentos

Como hemos dicho anteriormente, en una configuración como la que consideramos en este trabajo, es decir, una presencia de dopantes donantes en el sistema que aporta electrones libres al material, es coherente que aparezcan paredes de dominio “head-to-head” en vez de “tail-to-tail”, esto concuerda con los resultados experimentales de distintos artículos científicos [17].

Los resultados obtenidos en este trabajo, en particular los diferentes perfiles de potencial eléctrico y polarización en función del grosor de la película ferroeléctrica y del nivel de dopaje, están en concordancia con observaciones experimentales reportadas por Fujioka et al. (2015) [3]. En su estudio, los autores demuestran la existencia de una fase metálica con características ferroeléctricas en BaTiO₃ dopado con electrones, caracterizada por una estructura cristalina polar no centrosimétrica (grupo espacial P4mm), persistente incluso en presencia de conductividad metálica.

Uno de los aspectos más destacados del trabajo de Fujioka et al. es la observación de un aumento en la intensidad espectral del modo fonónico suave en el rango infrarrojo a medida que se reduce la temperatura. Contrariamente a lo que ocurre en ferroeléctricos convencionales, donde dicho modo tiende a volverse más definido (menos amortiguado) tras la transición de fase, en este caso mantiene un carácter fuertemente amortiguado y su intensidad crece notablemente. Esta anomalía se interpreta como una consecuencia del acoplamiento entre el fonón suave y los electrones libres, facilitado por la simetría polar de la fase cristalina inducida. El mecanismo propuesto se basa en la interacción electrostática

entre las vibraciones de red con momento dipolar y las fluctuaciones locales de densidad electrónica.

Además, en este artículo obtienen una frontera aproximada para la transición de fase entre aislante-metal para el BaTiO₃ en una densidad de dopantes de en torno a $N_d = 2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. En nuestro trabajo tenemos una densidad de dopantes en alto dopaje con ese valor. Lo que respalda que la pared de dominio que se forma en el caso de alto dopaje y grosor alto sea conductora. Sin embargo, los casos de bajo dopaje no podrían ser conductores.

Estos resultados experimentales validan algunos de los supuestos fundamentales utilizados en el presente modelo. En particular, respaldan la presencia de una energía de doble pozo $W(p)$ asociada a la polarización, incluso en condiciones de dopaje elevado, y justifican que el sistema pueda mantener una polarización local no nula en coexistencia con cargas libres. Además, ayudan a entender cómo se pueden desarrollar estructuras de dominio complejas, aún cuando el material presenta propiedades metálicas. Así, el trabajo de Fujioka et al. proporciona un soporte experimental crucial para la descripción de los regímenes obtenidos en este estudio, donde la competencia entre polarización espontánea y carga libre da lugar a soluciones que combinan regiones con distinta dinámica de polarización y potencial eléctrico.

Nuestros resultados teóricos y numéricos muestran que la polarización puede mantenerse en películas de BaTiO₃ incluso bajo condiciones de alto dopaje, donde el material presenta características conductoras. Este comportamiento concuerda con los hallazgos experimentales de Kolodiaznyi et al. (2010) [7], quienes demostraron que las fases de baja simetría asociadas a la ferroelectricidad persisten en BaTiO₃ dopado con vacantes de oxígeno hasta concentraciones electrónicas cercanas a $1,9 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$. Además, para muestras de $1,6 \times 10^{26}$ y $3,5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ encuentran un comportamiento conductor, lo que de nuevo respalda los resultados que hemos obtenido en este trabajo con alto dopaje $N_d = 2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$, donde hemos obtenido paredes de dominio conductoras. De acuerdo con sus resultados, los electrones itinerantes no destruyen inmediatamente la ferroelectricidad, sino que incluso pueden contribuir a estabilizarla al compensar los efectos desestabilizadores de las vacantes de oxígeno. Esto refuerza la validez del modelo aproximado propuesto en este trabajo, donde se observan regiones con polarización estable dentro de la película, incluso bajo condiciones metálicas.

En el siguiente artículo de P.S.Bedyankov et al. [1], encuentran paredes de dominio cargadas cuando los dominios adyacentes son del tipo “head-to-head” o “tail-to-tail”, lo que respalda los resultados con alto dopaje donde hemos obtenido paredes de dominio de ese tipo con carga libre.

7 Conclusiones

A lo largo de este trabajo se ha desarrollado un modelo teórico que describe el comportamiento de materiales ferroeléctricos dopados con dopantes tipo n en configuraciones tipo metal-ferroeléctrico-metal. Este modelo, que busca encontrar el valor mínimo de una energía expresada mediante un funcional que depende de la polarización, el potencial eléctrico, la densidad de portadores y otros parámetros del material ferroeléctrico específico, ha sido corregido respecto al artículo original que sirvió como base para este estudio. Las correcciones introducidas han resultado ser esenciales para una descripción más precisa del comportamiento físico de los materiales considerados, de acuerdo con otros experimentos

y fuentes bibliográficas, especialmente en lo referente al cálculo de la densidad de carga libre y la correcta determinación del nivel de Fermi, evitando suposiciones poco realistas como la regla de Schottky-Mott.

En este trabajo se ha realizado una resolución analítica, mediante un modelo aproximado, de las ecuaciones diferenciales acopladas que gobiernan el sistema. Esto ha ayudado a entender mejor los fenómenos que controlan cómo se distribuye la polarización y el potencial eléctrico en el interior del material ferroeléctrico. Este enfoque simplificado nos ha permitido apreciar de forma efectiva y sin tener que resolver las ecuaciones diferenciales acopladas mediante métodos numéricos complejos, los aspectos más importantes del problema, como la aparición de distintos regímenes en función del dopaje y del grosor de la película, y cómo estos factores influyen en la forma de la solución, incluyendo la aparición de zonas con polarización constante, regiones de transición y la formación de paredes de dominio cargadas.

Los resultados obtenidos para dos materiales ferroeléctricos típicos (BaTiO_3 y PZT) han permitido validar el modelo en contextos experimentales realistas. Se han identificado distintos tipos de comportamiento en función del grosor de las películas y el nivel de dopaje. Desde casos en los que el material se comporta como conductor o aislante, incluso ciertos casos en los que el material pierde la ferroelectricidad y se comporta como un paraeléctrico. En los casos de alto dopaje y película gruesa, se ha observado la formación de paredes de dominio cargadas, lo que aporta una herramienta teórica útil para el diseño de dispositivos nanoelectrónicos basados en ferroeléctricos, entre otras aplicaciones. También se ha demostrado que el modelo reproduce de manera cualitativa el comportamiento esperado, como se ha visto en otros experimentos con estos materiales. Esto refuerza su validez desde el punto de vista físico.

En resumen, este trabajo no solo reproduce y corrige el modelo original, sino que también prueba que puede aplicarse para diferentes materiales (no solo el BaTiO_3). La claridad del modelo propuesto, su consistencia física y su capacidad de adaptación a diferentes materiales y condiciones de contorno lo convierten en una herramienta versátil para el estudio de fenómenos de polarización, apantallamiento de carga y conmutación en sistemas ferroeléctricos.

Referencias

- [1] P. S. Bednyakov et al. “Physics and Applications of Charged Domain Walls”. En: *npj Computational Materials* 4.1 (2018), Artículo 65. DOI: 10.1038/s41524-018-0121-8.
- [2] A. A. Esin et al. “Dielectric Relaxation and Charged Domain Walls in (K,Na)NbO₃-Based Ferroelectric Ceramics”. En: *Journal of Applied Physics* 121 (2017), pág. 074101. DOI: 10.1063/1.4985561.
- [3] J. Fujioka et al. “Ferroelectric-like Metallic State in Electron Doped BaTiO₃”. En: *Scientific Reports* 5.1 (2015), pág. 13207. DOI: 10.1038/srep13207.
- [4] M. Grundmann. *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Devices and Nanophysics*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [5] Jorge Íñiguez et al. “Ferroelectric negative capacitance”. En: *Nature Reviews Materials* 4.4 (2019), págs. 243-256. DOI: 10.1038/s41578-019-0089-0.

- [6] C. L. Jia et al. “Atomic-Scale Study of Electric Dipoles Near Charged and Uncharged Domain Walls in Ferroelectric Films”. En: *Nature Materials* 7 (2008), págs. 57-61. DOI: 10.1038/nmat2080.
- [7] T. Kolodiazhnyi et al. “Persistence of Ferroelectricity in BaTiO₃ through the Insulator-Metal Transition”. En: *Physical Review Letters* 104.14 (2010), pág. 147602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.147602.
- [8] K. Kurushima et al. “Direct Observation of Charged Domain Walls in Hybrid Improper Ferroelectric (Ca,Sr)₃Ti₂O₇”. En: *Japanese Journal of Applied Physics* 56 (2017), 10PB02. DOI: 10.1017/S1431927616010175.
- [9] T. Matsumoto et al. “Multivariate Statistical Characterization of Charged and Uncharged Domain Walls in Multiferroic Hexagonal YMnO₃ Single Crystal Visualized by a Spherical Aberration-Corrected STEM”. En: *Nano Letters* 13 (2013), págs. 4594-4601. DOI: 10.1021/nl402158c.
- [10] Y. Qi et al. “Coexistence of Ferroelectric Vortex Domains and Charged Domain Walls in Epitaxial BiFeO₃ Film on (110)_O GdScO₃ Substrate”. En: *Journal of Applied Physics* 111.10 (2012), Artículo 104117. DOI: 10.1063/1.4722253.
- [11] K.M. Rabe, C. H. Ahn y J.-M. Triscone. *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Springer, 2007.
- [12] T. Rojac et al. “Domain-Wall Conduction in Ferroelectric BiFeO₃ Controlled by Accumulation of Charged Defects”. En: *Scientific Reports* 16 (2017), pág. 322. DOI: 10.1038/nmat4799.
- [13] M. Schröder et al. “Conducting Domain Walls in Lithium Niobate Single Crystals”. En: *Advanced Functional Materials* 22.18 (2012), págs. 3936-3944. DOI: 10.1002/adfm.201201174.
- [14] J. Seidel et al. “Conduction at Domain Walls in Oxide Multiferroics”. En: *Nature Materials* 8.3 (2009), págs. 229-234. DOI: 10.1038/nmat2373.
- [15] J. A. Seijas-Bellido et al. “A Phononic Switch Based on Ferroelectric Domain Walls”. En: *Physical Review B* 96.14 (2017), pág. 140101. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.140101.
- [16] V. B. Shenoy, Y. Xiao y K. Bhattacharya. “Effect of Doping on Polarization Profiles and Switching in Semiconducting Ferroelectric Thin Films”. En: *Journal of Applied Physics* 111.8 (2012), Artículo 084105. DOI: 10.1063/1.3702849.
- [17] T. Sluka et al. “Enhanced Electromechanical Response of Ferroelectrics Due to Charged Domain Walls”. En: *Nature Communications* 3.1 (2012), Article 748. DOI: 10.1038/ncomms1751.
- [18] Y. L. Tang et al. “Atomic-Scale Mapping of Dipole Frustration at 90 Degrees Charged Domain Walls in Ferroelectric PbTiO₃ Films”. En: *Scientific Reports* 4 (2014), pág. 4115. DOI: 10.1038/srep04115.
- [19] Q. H. Zhang et al. “Direct Observation of Interlocked Domain Walls in Hexagonal RMnO₃ (R=Tm, Lu)”. En: *Physical Review B* 85 (2012), pág. 020102. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.020102.