



***Facultad  
de  
Ciencias***

**Estudio de la forma y la intensidad de los  
campos de depolarización en láminas  
delgadas ferroeléctricas con estructuras  
de dominios.**

**(Study of the shape and intensity of  
depolarization fields in ferroelectric thin films  
with domain structures.)**

Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al

**GRADO EN FÍSICA**

**Autor: Sergio Diez Saiz**

**Director: Javier Junquera**

**Septiembre - 2016**

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Metodología y resultados</b>	<b>7</b>
2.1. El método . . . . .	8
2.2. Transiciones de fase en volumen . . . . .	9
2.3. Influencia de las condiciones mecánicas de contorno (tensión epitaxial) . . . . .	13
2.4. Efecto de las condiciones de contorno eléctricas . . . . .	15
2.5. Caso en el que se aplica un voltaje a los electrodos . . . . .	18
2.6. Pérdida de estabilidad con respecto a una polarización inhomogénea	21
<b>3. Apéndice</b>	<b>31</b>
<b>4. Conclusiones</b>	<b>31</b>
<b>5. Anexo</b>	<b>32</b>

## Resumen

El objetivo de este trabajo de fin de grado consiste en resolver analítica y numéricamente las ecuaciones basadas en el funcional termodinámico de GDL y desarrolladas anteriormente por Bratkovsky, A.M., Levanyuk, A.P. [Continuous theory of ferroelectric states in ultrathin films with real electrodes. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **6**(3), 465:489, 2009], a cerca de las transiciones de fase en láminas delgadas ferroeléctricas, a través de la implementación de un código en MATLAB. Los distintos efectos físicos relevantes se van introduciendo uno a uno: (i) el efecto de la  $T$  en volumen, (ii) la tensión epitaxial impuesta por el sustrato, (iii) los campos de depolarización debidos a un apantallado imperfecto de las cargas de polarización y su papel en la transición de fase de paraeléctrica a monodominio y (iv) la posible formación de dominios. Todas estas ecuaciones se deducen analíticamente y su implementación en el código se comprueba en un sistema realista compuesto de una lámina delgada de BaTiO<sub>3</sub> sobre un sustrato de SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>.

## Abstract

The aim of this work is to solve analytically and numerically equations based on functional thermodynamic GDL and previously developed by Bratkovsky, A.M., Levanyuk, A. P. [Continuous theory of ferroelectric ultrathin films in states with real electrodes. *J. Comput. Theor. NanoSci.* **6**(3), 465: 489, 2009], about phase transitions in ferroelectric thin films, through the implementation of a code in MATLAB. The various relevant physical effects are introduced one by one (i) the effect of  $T$  by volume, (ii) the epitaxial stress imposed by the substrate, (iii) depolarization fields due to an imperfect shield of the polarization charges and their role in the paraelectric phase transition to monodomain and (iv) the possible formation of domains. All these equations are deduced analytically and its implementation in the code is tested in a realistic system composed of a thin film of BaTiO<sub>3</sub> on a substrate SrRuO<sub>3</sub> / SrTiO<sub>3</sub>.

Palabras clave: monodominio, polidominio, simulación, ferroelectrico, paraeléctrica.

Key words: monodomain, polydomain, simulation, ferroelectric, paraelectric.

## 1. Introducción

En 1920, J. Valasek [1] descubrió por primera vez en un compuesto conocido como sal de Rochelle una propiedad denominada ferroelectricidad. Recibe ese nombre, no debido a la presencia de hierro como su prefijo “ferro” podría parecer indicar, sino por analogía al ferromagnetismo, ya que ambas propiedades presentan características muy similares.

Para que un sólido sea ferroeléctrico [2] (FE) debe:

1. Poder tener al menos dos estados de polarización eléctrica diferentes.
2. Poder cambiar de un estado de polarización a otro aplicando un campo eléctrico externo.

La sal de Rochelle es un compuesto muy complejo, con una estructura muy difícil de estudiar y por ello difícil de emplear en aplicaciones. Por ese motivo, se dejaron de lado las aplicaciones con ferroeléctricos, hasta que en 1949 se descubrió la ferroelectricidad en otros compuestos, denominados óxidos de perovskita. Reciben ese nombre porque presentan una estructura cristalina de tipo perovskita, con una fórmula unidad  $ABO_3$ , donde A es un catión mono-, di- o tri-valente y B es otro catión penta-, tetra- o tri-valente, respectivamente. Este tipo de estructura tiene una fase muy conocida, denominada fase paraeléctrica, la cual es estable a altas temperaturas y se caracteriza por ser no polar. Es una estructura cúbica centrosimétrica con los cationes A en las esquinas de la celda unidad y los oxígenos centrados en las caras del cubo formando un octaedro en cuyo centro se encuentra el catión B. Esta estructura está presente en el  $BaTiO_3$ , sólido que emplearemos para realizar los cálculos numéricos. Este sólido sufre una secuencia de tres transiciones de fase ferroeléctricas: tetragonal ( $T_c = 130^\circ$ ), ortorrómbica ( $T_c = 5^\circ$ ) y romboédrica ( $T_c = -90^\circ$ ). La transición de fase desde la cúbica a la tetragonal se caracteriza por el movimiento de oposición entre el Ti y los átomos de O con respecto al Ba, tomado como referencia. En la Fig. 1 se puede ver representado el  $BaTiO_3$  en su modo no polar (a) y en su fase tetragonal (b).

Los ferroeléctricos tienen una huella de identidad teórica y experimental, que veremos a continuación:

Teóricamente, si asumimos que la variación de energía es relativamente pequeña respecto a la distorsión, la energía del sistema puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor, donde solo los términos pares son permitidos como consecuencia de la simetría cúbica, que se ha tomado como estructura de referencia. Si se representa la energía del sistema frente a la amplitud de la polarización se obtiene el conocido doble pozo de energía, característico de los ferroeléctricos y que se puede ver representado en la Fig. 2.

Experimentalmente, la capacidad que tienen los ferroeléctricos de cambiar su estado de polarización nos permite ver un ciclo de histéresis, representado en la Fig. 3, cuando la polarización del material es medida en función del campo eléctrico aplicado. En un ciclo de histéresis ideal, los dos valores opuestos de la polarización a campo cero corresponden a la polarización espontánea y el campo

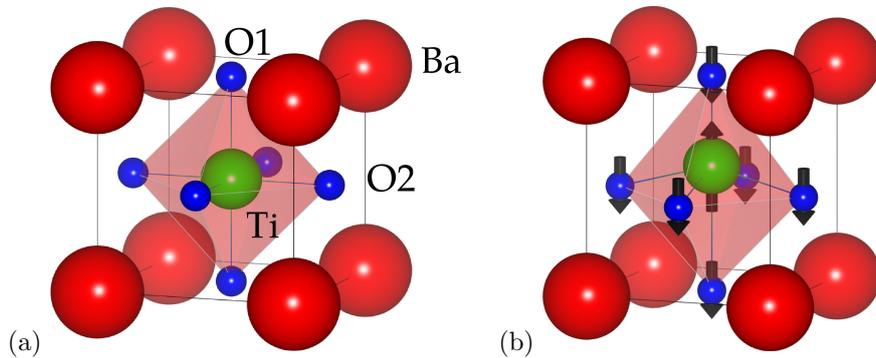


Figura 1: Representación de la celda unidad del ferroeléctrico  $\text{BaTiO}_3$  en la (a) fase no polar, paraeléctrica, y en la (b) fase polar tetragonal. Las esferas rojas, verdes y azules representan respectivamente, a los átomos de Ba, Ti y O.

coercitivo es el campo eléctrico umbral necesario para pasar de una polarización positiva a una negativa y viceversa.

Muchos óxidos de perovskita muestran diferentes inestabilidades que distorsionan la estructura cúbica ideal. La estabilidad de esta estructura es a menudo discutida en términos de un modelo estérico, que determina la reducción de simetría en función del radio atómico de los cationes A ( $R_A$ ) y B ( $R_B$ ). Si  $R_A > \sqrt{2}R_B$ , el catión B tiene espacio libre para desplazarse fuera del centro, generando dipolos que pueden alinearse cooperativamente entre las celdas unidad vecinas y aumentar el orden de la ferroelectricidad. Si por el contrario,  $R_A < \sqrt{2}R_B$ , el catión B “empujará” los oxígenos fuera del centro de las caras favoreciendo la rotación del octaedro de oxígenos. Cuando se producen estos desplazamientos, no hay una fuerza restauradora que devuelva a los átomos a su posición inicial de equilibrio, sino que existe una fuerza que conduce al sistema a una estructura con menor simetría y con una energía por debajo de la que presentaba la estructura centrosimétrica. En algunos casos, como en el  $\text{BaTiO}_3$ , el desplazamiento de los átomos de Ti en oposición a los átomos de oxígeno da lugar a una polarización.

En la actualidad el interés en los sólidos ferroeléctricos ha aumentado debido a sus muchas aplicaciones. En primer lugar, todos los ferroeléctricos son piroeléctricos y piezoeléctricos, por lo tanto, pueden ser empleados en aplicaciones de escaneo, detección, electromecánicas, etc. Se emplean mucho en sistemas microelectromecánicos, MEMS, debido a su gran coeficiente piezoeléctrico. Otra importante aplicación son las memorias no volátiles: al presentar dos estados de polarización espontánea y poder variar de un valor a otro empleando un campo eléctrico externo, se pueden usar para fabricar memorias binarias, que no necesitan de una corriente para mantener la información almacenada. Además, en un futuro, permitirán fabricar condensadores nanométricos, tubos con nanosuperficies, etc [3].

El origen de la ferroelectricidad, depende de la competencia entre la interacción

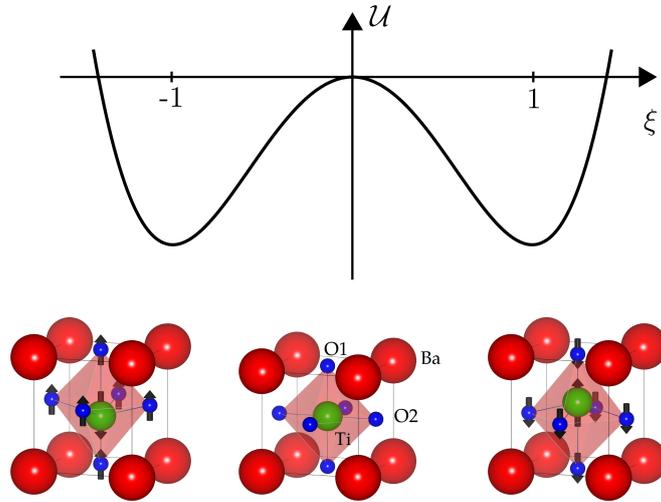


Figura 2: Curva del doble pozo de energía potencial con respecto a una distorsión,  $\xi$ , de amplitud normalizada, para el  $\text{BaTiO}_3$  en volumen y en su fase tetragonal. En la fila de abajo se puede ver esquemáticamente la estructura que presenta el mínimo de energía (fase tetragonal), a izquierda y a derecha, y la configuración metaestable de referencia (fase paraeléctrica).

dipolo-dipolo de largo alcance, que favorece el desarrollo de una polarización, y las fuerzas de corto alcance que tienden a desestabilizar las configuraciones polares.

En láminas ultradelgadas y nanoestructuras, ambas interacciones se ven modificadas con respecto al sólido en volumen. Las interacciones de corto alcance se ven modificadas por la presencia de superficies y de interfaces que alteran el ambiente químico. También se ven afectadas por el cambio de tamaño de la celda unidad provocado por las tensiones homogéneas e inhomogéneas debidas a las condiciones mecánicas; es decir, debido a que las láminas se crecen sobre sustratos como veremos en el párrafo siguiente. Mientras las fuerzas de corto alcance actúan individualmente sobre cada átomo, las fuerzas de largo alcance alinean los dipolos, acoplándose. Esto favorece la formación de cadenas de dipolos alineadas longitudinalmente. Dependiendo del tipo de geometría, estas cadenas pueden disponerse paralelas ó anti paralelas entre sí, como puede verse en la Fig. 4, formando un material ferroeléctrico o antiferroeléctrico, respectivamente.

En las láminas delgadas, se pueden conseguir tensiones homogéneas creciendo la lámina del ferroeléctrico sobre un sustrato con un parámetro de malla diferente. Siendo un factor muy importante que tanto el ferroeléctrico como el sustrato compartan una estructura cristalina muy similar. La tensión que hay entre la lámina y el sustrato solo puede ser mantenida en laminas delgadas, donde la energía elástica almacenada es relativamente pequeña. Jugar con la tensión entre ambas capas nos permite inducir a un material ferroeléctrico a

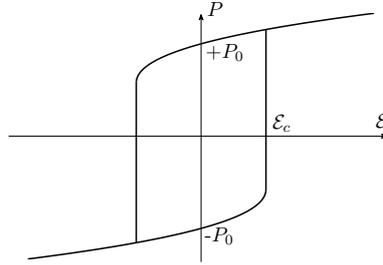


Figura 3: Ciclo de histéresis ideal correspondiente al aplicar un campo eléctrico externo sobre un sólido ferroeléctrico. Se muestran los valores de la polarización espontánea  $P_0$  y el campo coercitivo  $\varepsilon_c$ .

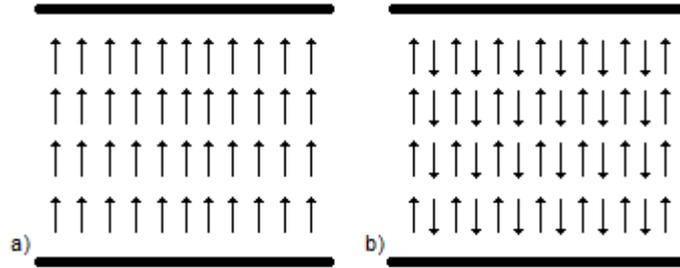


Figura 4: Representación esquemática de un material (a) ferroeléctrico y (b) antiferroeléctrico.

ser más o menos ferroeléctrico, o incluso inducir a un material no ferroeléctrico a serlo. Una tensión compresiva en el plano suficientemente grande tiende a favorecer una fase tetragonal en el ferroeléctrico con una polarización fuera del plano, en la dirección (001), como se puede ver en la parte central de Fig. (6), mientras que una tensión expansiva favorece una polarización en el plano, en la dirección (110) [5].

Por otra parte, debido a las condiciones de contorno electrostáticas [6], en láminas delgadas libres, la discontinuidad de la polarización en la superficie da lugar a cargas ligadas,  $\rho_{\text{bound}} = -\nabla \cdot \vec{P}$ , como se muestra en la Fig. 5. Estas cargas generan campos de depolarización que, en general son suficientemente grandes para suprimir por completo la polarización espontánea de la lámina. Dichos argumentos sugieren que no puede existir una polarización en el ferroeléctrico mientras halla superficies libre. Para solucionarlo, existen diferentes mecanismos de apantallado como se puede observar en la Fig. 6. La solución más evidente para apantallar el campo de depolarización es colocar el ferroeléctrico entre dos electrodos metálicos en corto circuito. Asumiendo los electrodos ideales, las cargas libres se solapan con las cargas ligadas de las superficies, dando lugar a un apantallado perfecto. Sin embargo, esto no ocurre en los electrodos reales. Existen dos modelos que explican el origen de este apantallado imperfecto, representados esquemáticamente en la parte izquierda de la Fig. 7. En el primero

de ellos, las cargas apantalladas en el metal se distribuyen en una región de profundidad finita. El parámetro principal en este caso es la distancia entre la interfaz y el centro de masas de la distribución de carga apantallada, denominada normalmente longitud de apantallado efectiva,  $\lambda_{\text{eff}}$ , cuyo valor mide el grado de apantallado del electrodo. El segundo modelo consiste en una “capa muerta” (dead layer, DL),  $\lambda_{\text{DL}}$ , situada en la interfaz entre el metal y el ferroeléctrico. Esta “capa muerta” es una capa con propiedades ferroeléctricas degradadas, que se comporta como un dieléctrico lineal con una baja permitividad. Ambos modelos son lo mismo, siendo  $\lambda_{\text{eff}}$  el papel que toma  $\lambda_{\text{DL}}$ .

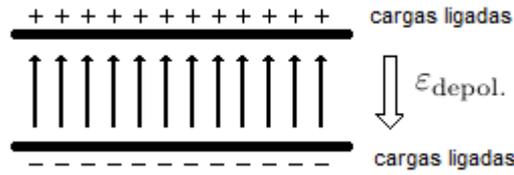


Figura 5: Representación esquemática del origen de las cargas ligadas debidas a las condiciones de contorno electrostáticas (superficies), así como del campo de depolarización,  $\epsilon_{\text{depol.}}$ , debido a estas cargas ligadas. El sentido del campo de depolarización es contrario al de la polarización, provocando una disminución de la misma o llegando incluso a suprimirla por completo.

Pero hay situaciones en las que un metal no es suficientemente fuerte para acabar con todas las cargas ligadas, por lo que son necesarios otros mecanismos de apantallado como la formación de dominios de polarización. En este caso el sistema se rompe en múltiples dominios, de esta forma las cargas ligadas de las superficies se ven reducidas y el campo eléctrico en el ferroeléctrico se ve disminuido fuertemente. Por una parte, la minimización de la energía electrostática se ve favorecida por una reducción del tamaño del dominio de polarización. Pero, por otro lado, formar un dominio cuesta una energía elástica, que aumenta proporcionalmente con la superficie de las paredes de dominio (y, por lo tanto, con su número). Por lo tanto, el tamaño del dominio es una consecuencia del balance de la minimización de estas dos fuerzas

Con el paso del tiempo se han desarrollado modelos teóricos, que con ayuda de ordenadores permiten obtener información mediante simulaciones [7], sobre todo lo que hemos visto hasta ahora. Gracias a la rápida evolución del modelo atómico acompañada de un incremento del poder computacional podemos desarrollar algoritmos mucho más eficientes y modelos atómicos mucho más precisos. Experimentalmente, se han llevado a cabo muchos avances gracias a la mejora de las técnicas de crecimiento epitaxial, que permiten obtener muestras mucho más perfectas. Mientras que teóricamente, dado el nivel computacional alcanzado, las simulaciones de primeros principios pueden ser empleadas en sistemas mucho más grandes y complejos. Por otro lado, otro de los modelos empleados es el de Devonshire-Ginzburg-Landau (DGL), que se basa en la continuidad del medio. En la Fig. 8 se muestra la relación entre los tamaños y tiempos que se obtienen en los modelos teóricos y en los experimentales.

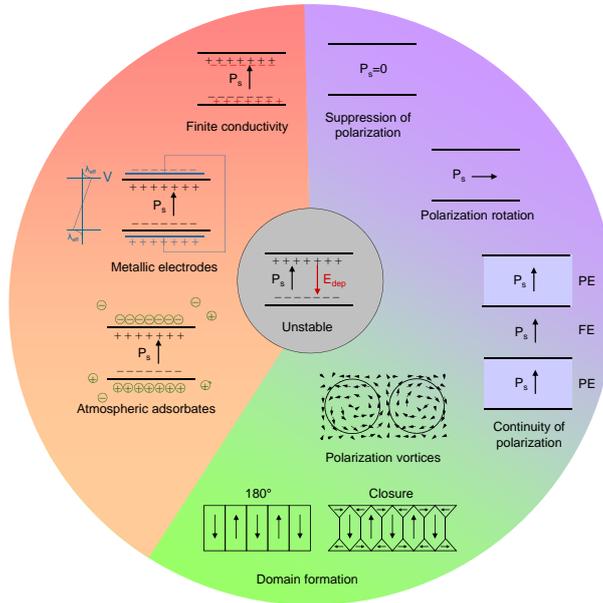


Figura 6: El campo de depolarización procedente de un mal apantallado de las cargas ligadas de las superficies de los ferroeléctricos es generalmente suficientemente fuerte para suprimir por completo la polarización del material y por tanto debe ser reducido de alguna forma. La parte izquierda del diagrama muestra mecanismos de apantallado a través de cargas libres procedentes de electrodos metálicos, iones procedentes de la atmósfera y cargas móviles procedentes del propio semiconductor ferroeléctrico. Incluso en ausencia de cargas libres suficientes, existen otros mecanismo de apantallado. Una posibilidad es la formación de dominios que permiten neutralizar las cargas libres de la superficie. Estas estructuras se denominan dominios de Kittel y dominios de cierre. Bajo ciertas condiciones de contorno mecánicas otra forma de apantallado es rotar la polarización en el plano de la lámina ferroeléctrica.

En este trabajo utilizaremos una metodología basada en el funcional fenomenológico DGL para tratar de obtener la información sobre las transiciones de fase en láminas delgadas ferroeléctricas. ¿Cómo son esas transiciones de fase como función del tamaño del ferroeléctrico,  $l$ , de la longitud de apantallado,  $d$ , de la temperatura,  $T$  y de la tensión epitaxial,  $u_m$ ? ¿De paraeléctrica a altas temperaturas a monodominio? ¿De paraeléctrica a multidominio?

En la Sec. 2 se explicará paso a paso las diferentes aproximaciones que se harán a nuestro modelo. Empezaremos tratando al ferroeléctrico como un sólido en volumen; es decir, con una periodicidad perfecta de la red y sin suponer ninguna tensión epitaxial. A continuación, se tendrá en cuenta que el sólido ha sido crecido sobre un substrato con un parámetro de malla diferente, provocando una tensión en él. Después se tendrán en cuenta las condiciones electrostáticas de contorno; es decir, al tratarse de una lámina delgada esta tendrá superficies

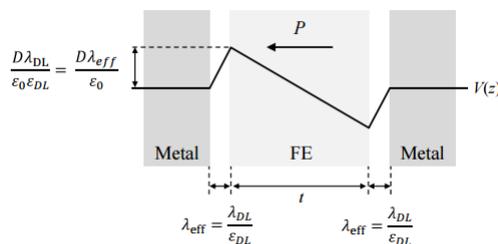


Figura 7: Representación esquemática de un condensador ferroeléctrico simétrico en cortocircuito, donde  $t$  es el grosor del ferroeléctrico y  $P$  es la polarización. Suponemos que el ferroeléctrico está separado de los electrodos por un vacío (modelo imperfecto de apantallado) o una capa de dieléctrico (modelo de “capa muestra”), con un grosor de  $\lambda_{\text{eff}}$  o  $\lambda_{\text{DL}}$ , respectivamente. La línea delgada representa el comportamiento del potencial electrostático en cada región.

y por tanto cargas ligadas, que se intentarán apantallar a través de electrodos metálicos. A continuación, se verá que efectos provoca un campo externo sobre la lámina delgada. Hasta aquí se tendrá en cuenta que la transición de fase se hará desde la paraeléctrica hasta una con una polarización homogénea. Por último, se estudiará una transición de fase desde la fase paraeléctrica hasta una polidominio con el fin de comprobar cual de ellas se da primero. Se harán las aproximaciones mencionadas con el fin de lograr el objetivo de este trabajo de fin de grado. En este trabajo se ha implementado un programa en MATLAB que resuelve las ecuaciones planteadas en el artículo de A.M. Bratkovsky and A.P. Levanyuk, [Continuous theory of ferroelectric states in ultrathin films with real electrodes. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **6**(3), 465:489, 2009]. Se adjunta el código del programa como Anexo del presente trabajo. Para elaborar este trabajo se emplearán conocimientos procedentes de las siguientes asignaturas cursadas durante el grado: Advanced computation, Electromagnetismo, Ecuaciones diferenciales ordinarias y Física Cuántica III.

## 2. Metodología y resultados

Para empezar, haré una breve introducción sobre las transiciones de fase. Cuando se pierde la estabilidad de una fase, se produce un cambio desde una fase a otra más estable. Por lo tanto, la transición entre dos fases se debe siempre a la pérdida de estabilidad de una de ellas. En el caso de los ferroeléctricos, un cambio de fase puede dar lugar a que el sólido se polarice, formando monodominios o polidominios, como hemos visto en la Fig. 6. Para conocer que tipo de dominios se forman, se estudiarán transiciones de fase desde una fase conocida, como es la fase paraeléctrica, que se caracteriza por la ausencia de una polarización espontánea. Como hemos visto en la Sec. 1, para poder estabilizar la fase FE es necesario apantallar total o parcialmente el campo de depolarización producido por las cargas de polarización. Por ello consideraremos una lámina delgada que se encuentra entre dos electrodos metálicos utilizando el modelo de “capa muerta”, como se puede ver en la Fig. 9.

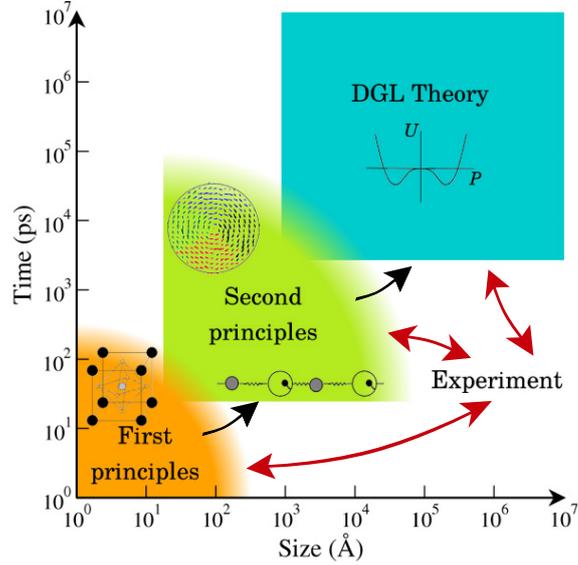


Figura 8: Relación entre los diferentes tamaños y escalas de tiempos para los diferentes métodos y la forma que tienen de interconectarse los unos con los otros. Método de primeros principios con resolución atómica (First principles), modelo de segundos principios donde solo son necesarios algunos grados de libertad (Second principles) y por último la teoría de la continuidad de DGL, cuyos parámetros se pueden obtener por métodos atomísticos.

## 2.1. El método

Para conocer cuando se produce una pérdida de estabilidad emplearemos un ejemplo sencillo. Dado un potencial  $U(x) = ax^2$ , representado en la Fig. 10, donde  $a$  puede tomar cualquier valor, para conocer el estado de equilibrio del sistema se empleará la condición de equilibrio,  $dU/dx = 2ax = 0$ , y para saber si el equilibrio es estable o inestable su segunda derivada,  $d^2U/dx^2 = 2a$ . De la condición de equilibrio se obtiene que para  $a \neq 0$  solo existe un estado de equilibrio en  $x = 0$ , que denominaremos solución trivial, mientras que para  $a = 0$  existen infinitas soluciones. De la segunda derivada, se deduce que para  $a > 0$  el equilibrio será estable y para  $a < 0$  será metaestable; es decir, cuando  $a = 0$  se produce una pérdida de estabilidad. Si extendemos este procedimiento a un potencial más general como  $U(x) = ax^2 + bx^4$  ( $b > 0$ ), al aplicar la condición de equilibrio,  $dU/dx = 2ax + 4bx^3 = 0$ , y la segunda derivada,  $d^2U/dx^2 = 2a + 12bx^2$ , vemos que para  $a \geq 0$  existe un único estado de equilibrio en  $x = 0$  y es estable (ver línea azul en la Fig. 10) y para  $a < 0$  se dan tres estados de equilibrio, uno de ellos inestable en  $x = 0$  y los otros dos estables (ver línea roja en la Fig. 10).

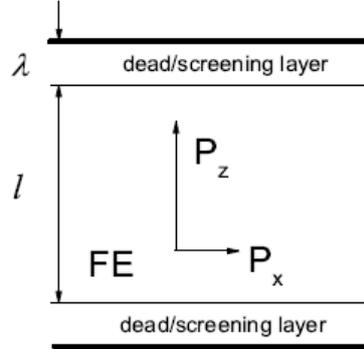


Figura 9: Esquema cualitativo de la lámina delgada ferroeléctrica, con un grosor  $l$ , situada entre dos electrodos metálicos reales, representados por un dieléctrico, de grosor  $d/2$ , seguido de un electrodo metálico ideal. El espesor de la “capa muerta”  $d$  recibe el nombre de longitud de Thomas-Fermi,  $\lambda$ , en otros modelos.

Este sencillo ejemplo nos permite analizar como abordar el problema de la pérdida de estabilidad y buscar un método que nos permita saber cuando se produce. Como se ha podido observar, al aplicar la condición de equilibrio sobre ambos potenciales, con términos cuadráticos y de cuarto orden, su comportamiento cerca del origen,  $x = 0$ , es muy parecido. Por lo tanto, el procedimiento a seguir será el siguiente: aplicar la condición de equilibrio a la función que define el estado del sistema; es decir, tomar la derivada respecto al grado de libertad relevante, y a continuación linealizarla, eliminando todo término que vaya más allá del primer grado.

Consideraremos un ferroeléctrico uniaxial con la dirección del eje perpendicular al plano de la lámina delgada, como se puede ver en la Fig. 9. Este es el caso, por ejemplo, de  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) crecido epitaxialmente en un sustrato de  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ , cuyo parámetro de malla es menor y por ello el  $\text{BaTiO}_3$  se ve comprimido en la dirección perpendicular de la lámina.

Analizaremos paso por paso como las condiciones de contorno mecánicas (tensión epitaxial) y eléctricas (existencia de una “capa muerta”) afecta a la estabilidad de la lámina delgada FE.

## 2.2. Transiciones de fase en volumen

Cuando el ferroeléctrico se encuentra en volumen; es decir, con una periodicidad perfecta de la red y sin suponer ninguna tensión epitaxial, el sólido se comporta como un ferroeléctrico uniaxial con una transición de fase de primer orden; es decir, que la polarización varía de forma discontinua y su parámetro  $B$  de la Ec. (2) es negativo. En este caso, la densidad de energía libre de Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD) se expresa de la siguiente forma:

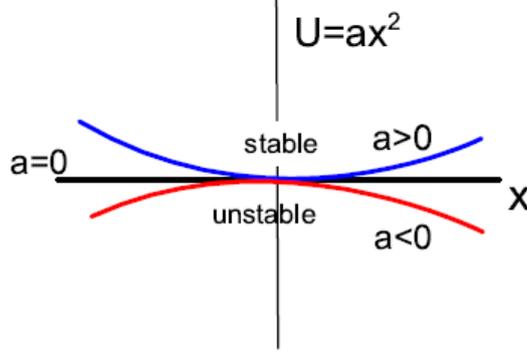


Figura 10: Representación cualitativa del potencial  $U(x) = ax^2$ , dependiente de la variable  $x$ . Cuando el estado se encuentra en  $x = 0$  existen tres posibilidades; para  $a > 0$  es estable, para  $a < 0$  es inestable y para  $a = 0$  se produce la pérdida de estabilidad.

$$F_{\text{LGD}}(P) = \frac{A}{2}P_z^2 + \frac{B}{4}P_z^4 + \frac{C}{6}P_z^6 + \frac{F}{8}P_z^8 + \frac{1}{2}D_{ij}(\nabla_{\perp i}P_z)(\nabla_{\perp j}P_z) + \frac{1}{2}\eta(\partial_z P_z)^2 + \frac{1}{2}\kappa P_{zb}^2, \quad (1)$$

donde  $P_z$  es la polarización del ferroeléctrico a lo largo del eje  $z$ ,  $P_{zb}$  es la polarización debido a contribuciones no ferroeléctricas a lo largo del eje  $z$ ,  $\kappa$  esta relacionada inversamente con la constante dieléctrica de fondo,  $D_{ij}$ ,  $\eta$  y  $\kappa$  son constantes y  $\nabla_{\perp} = (\partial_x, \partial_y)$  es el operador de gradiente en el plano de la lámina. Para simplificar la Ec. (1) se tomará la matriz  $D_{ij} = D\delta_{ij}$  donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker. Por último, los coeficientes de los cuatro primeros términos, dado un sólido en volumen, son:

$$A = 2a_1, B = 4a_{11}, C = 6a_{111}, F = 8a_{1111}, \quad (2)$$

donde

$$a_1 = \frac{da_1}{dT}(T - T_c),$$

siendo  $\frac{da_1}{dT}$ ,  $a_{11}$ ,  $a_{111}$  y  $a_{1111}$  constantes, cuyos valores se indican en la Sec. 3, al igual que  $T_c$ , que es la temperatura crítica, la cual indica si el sólido permanece en la fase paraeléctrica,  $T > T_c$  (y por lo tanto,  $a > 0$ ), o es inestable y se produce una transición de fase,  $T < T_c$  (con lo que  $a < 0$ ). Veremos la explicación de por qué esto es así más adelante en esta sección.

Con el objetivo de entender más a fondo la Ec. (1) analizaremos cada uno de sus términos. Los cuatro primeros términos dan cuenta de la energía de doble pozo debida a la polarización del ferroeléctrico a lo largo del eje  $z$ . El quinto y sexto término indican la energía debida a la variación de la polarización a lo largo de  $z$ ,  $P_z$ , como se puede ver en la Fig. 11, en el plano y en el eje  $z$ ,

respectivamente, por lo tanto se refieren a la energía de la pared de dominio y a la interacción electrostática debido a la presencia de campos de polarización ( $\rho_{\text{bound}} = -\nabla \cdot \vec{P} = -\frac{\partial P_z}{\partial z}$ ). El último término da cuenta de la energía debida a una polarización de fondo (contribuciones no ferroeléctricas); es decir, debido a que puede haber otro tipo de desplazamientos atómicos que no sean ferroeléctricos.

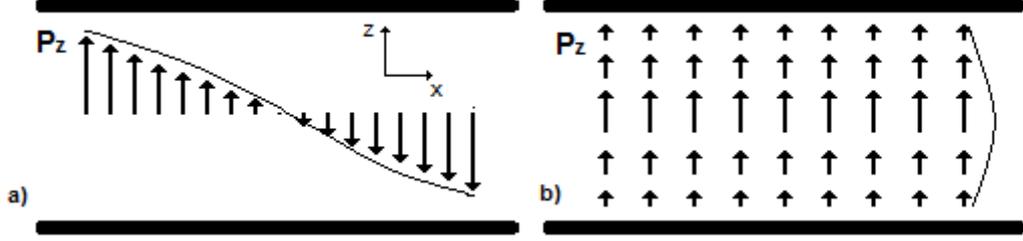


Figura 11: Representación de la variación de la polarización a lo largo de  $z$ ,  $P_z$ , (a) en el plano y (b) en el eje  $z$ . Los dominios que trataremos posteriormente en este trabajo pueden considerarse combinaciones lineales de estas dos variaciones. Ambas interacciones juntas constituyen una fase polidominio.

Conocida la densidad de energía libre, Ec. (1), y aplicando la condición de equilibrio, se obtiene la ecuación que define el estado del sistema

$$E_{fz} = \frac{\partial F_{\text{LGD}}}{\partial P_z} = AP_z + BP_z^3 + CP_z^5 + FP_z^7 - D\nabla_{\perp}^2 P_z - \eta\partial_z^2 P_z, \quad (3)$$

$$E_{fz} = \frac{\partial F_{\text{LGD}}}{\partial P_{zb}} = \kappa P_{zb}, \quad (4)$$

que implica, que el campo eléctrico local,  $E_{fz}$ , esta relacionado directamente con la componente de la polarización local ferroeléctrica y no ferroeléctrica.

Como se desconoce que tipo de soluciones tendrá la Ec. (1), comenzaremos probando con una polarización homogénea,  $P_{zh}$ . Como no varía, todos los términos relacionados con sus derivadas se anulan. Por ello, al introducir una  $P_{zh}$  en la Ec. (3) se obtiene

$$\begin{aligned} E_{fz} &= AP_{zh} + BP_{zh}^3 + CP_{zh}^5 + FP_{zh}^7 - D\nabla_{\perp}^2 P_{zh} - \eta\partial_{zh}^2 P_{zh} \\ &= AP_{zh} + BP_{zh}^3 + CP_{zh}^5 + FP_{zh}^7. \end{aligned} \quad (5)$$

A continuación linealizamos la Ec. (5); es decir, asumimos que nos movemos en torno a  $P_{zh} = 0$ , y que las polarizaciones son pequeñas, y la igualamos a la Ec. (4), ya que el campo eléctrico local se debe a ambas polarizaciones,  $P_{zh}$  y  $P_{zb}$ :

$$E_{fz} = AP_{zh} = \kappa P_{zb}, \quad (6)$$

donde  $E_{fz}$  es el campo eléctrico homogéneo en el ferroeléctrico.

Si simplemente se tuviera en cuenta el ferroeléctrico en volumen, este perdería la estabilidad cuando  $A$  de la Ec. (2) es igual a cero, como vimos en la Sec. 2.1 y en la Fig. 10.

$$E_{fz} = AP_{zh} = 0 \Rightarrow A = 2 \frac{da_1}{dT} (T - T_c) = 0,$$

donde  $A$  es igual a cero cuando  $T = T_c$ , como se puede ver en la Fig. 12. Esto significa, que para  $T > T_c$ , el sólido se encuentra en la fase paraeléctrica y para  $T \leq T_c$ , el sólido realiza una transición de fase a otra más estable, como se explico anteriormente.

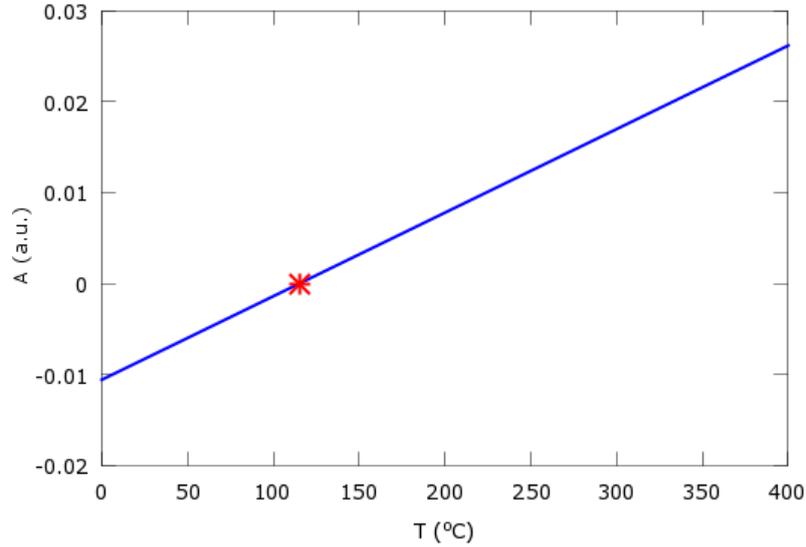


Figura 12: Representación del parámetro  $A$  de la Ec. (2) en función de la temperatura. Este parámetro toma el valor cero cuando  $T = T_c = 115^\circ\text{C}$ , como se puede ver representado (en rojo \*).

A continuación se muestra en la Fig. 13, como se comporta el  $\text{BaTiO}_3$  en volumen, en función de su temperatura, siendo su temperatura crítica  $T_c = 115^\circ\text{C}$ .

Se puede observar que para  $T = 195^\circ\text{C}$ ,  $T > T_c$ , el estado más estable es aquel en el que  $P_z = 0$ ; es decir, la fase paraeléctrica. Para  $T = 115^\circ\text{C}$ ,  $T = T_c$ , se produce la pérdida de estabilidad, habiendo más de una solución. Y para  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $T < T_c$ , el estado  $P_z = 0$  es metaestable, por lo que se producirá una transición de fase a la tetragonal, que es la más favorable, con dos mínimos simétricos con una polarización  $P_z \neq 0$ .

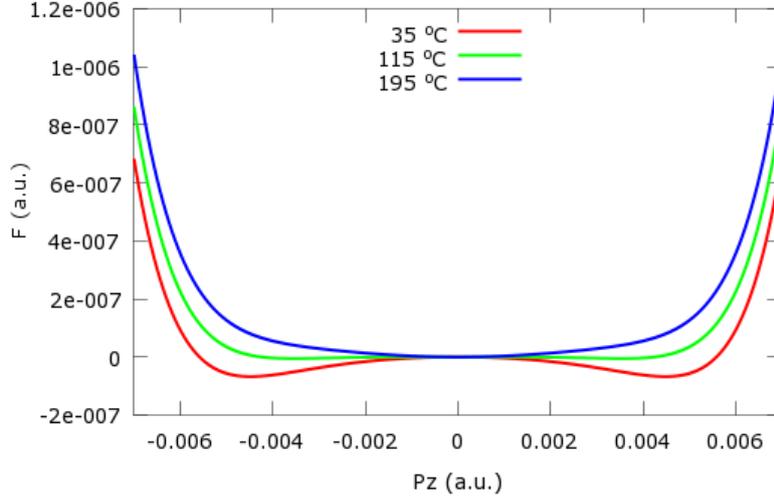


Figura 13: Representación de la densidad de energía libre de un FE en volumen frente a una polarización homogénea para tres temperaturas distintas.

### 2.3. Influencia de las condiciones mecánicas de contorno (tensión epitaxial)

Cuando el sólido se ve modificado por una tensión, provocada por una compresión o expansión del mismo en el plano, los términos de la Ec. (2) se ven renormalizados por el coeficiente de compresibilidad,  $u_m$ , entre el ferroeléctrico y el substrato:

$$\begin{aligned}
 A &= 2 \left( \frac{da_1}{dT} (T - T_c) - u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} \right), \\
 B &= 4 \left( a_{11} + \frac{Q_{12}^2}{s_{11} + s_{12}} \right), \\
 C &= 6a_{111}, \\
 F &= 8a_{1111},
 \end{aligned} \tag{7}$$

donde  $Q_{12}$ ,  $s_{11}$  y  $s_{12}$  son constantes, cuyo valor se da en la Sec. (3), al igual que  $u_m$ , que se puede expresar como

$$u_m = \frac{a_{\text{subs}} - a_{\text{BTO}}}{a_{\text{BTO}}},$$

donde  $a_{\text{subs}}$  y  $a_{\text{BTO}}$  son los parámetros de malla del substrato y del BaTiO<sub>3</sub> cúbico, respectivamente.

En este caso el parámetro  $B$  se ve renormalizado por el coeficiente de compresibilidad, haciéndose más positivo. En nuestra parametrización continúa siendo negativo, pero ahora es más cercano al cero. Por ese motivo se puede considerar el caso de una transición de fase débilmente de primer orden, pero puede ser

aproximada por una de segundo orden.

Si seguimos el mismo procedimiento que en la Sec. 2.2, se daría la pérdida de estabilidad para  $A = 0$  de la Ec. (7).

$$A = 2 \left( \frac{da_1}{dT} (T - T_c) - u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} \right) = 0,$$

si reordenamos los términos, obtenemos:

$$A = 2 \frac{da_1}{dT} (T - T_c^*) = 0,$$

donde  $T_c^*$  es la temperatura crítica renormalizada para cuando se produce una compresión del ferroeléctrico y se expresa de la siguiente forma:

$$T_c^* = T_c + u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} \left( \frac{da_1}{dT} \right)^{-1},$$

de nuevo, si  $T > T_c^*$ , el sólido se encuentra en la fase paraeléctrica y si  $T \leq T_c^*$ , realiza una transición de fase a otra más estable.

A continuación se muestra en la Fig. 14, como se comporta el BaTiO<sub>3</sub> crecido compresivamente en SRO/STO, en función de su temperatura, siendo su temperatura crítica (renormalizada)  $T_c^* = 762.78^\circ\text{C}$ , que es aproximadamente  $650^\circ\text{C}$  superior a la del caso libre, sin tensión epitaxial.

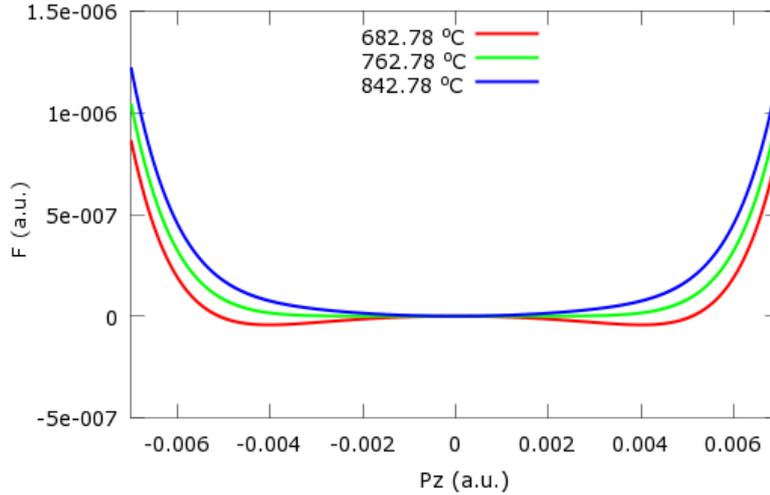


Figura 14: Representación de la densidad de energía libre del BaTiO<sub>3</sub> crecido compresivamente en SRO/STO frente a una polarización homogénea para tres temperaturas distintas.

Como se puede ver la temperatura crítica del FE a aumentado, al renormalizarse, debido a que al comprimir el BaTiO<sub>3</sub> en el eje perpendicular de la lámina se

favorece la transición a la fase tetragonal, antes que la fase paraeléctrica. Por ese motivo, donde antes a una temperatura dada la fase paraeléctrica era más estable, ahora lo es la tetragonal, para  $T < T_c^*$ .

## 2.4. Efecto de las condiciones de contorno eléctricas

Ahora se tendrá en cuenta que el sólido es una lámina delgada situada entre dos electrodos metálicos. Emplearemos la aproximación en la que el electrodo metálico real se comporta como una capa de dieléctrico, que denominaremos “capa muerta” (por analogía con la revisión del artículo de A.M. Bratkovsky y A.P. Levanyuk en la Ref. [4]), de grosor  $d/2$ , seguida de un electrodo ideal, como se puede observar en la Fig. 9.

La “capa muerta” es un dieléctrico lineal, descrito por una ecuación análoga a la Ec. (6), por lo que no es necesario considerar explícitamente la polarización de la “capa muerta”, y será descrita por su constante dieléctrica,  $\epsilon_e$ . A continuación se aplicará la condición electrostática de contorno en la interfaz entre el ferroeléctrico y la “capa muerta”. Asumiendo la ausencia de cargas libres, la continuidad de la componente normal del vector desplazamiento, definido como  $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ , se conserva

$$D_{fz} = D_{dz},$$

donde  $D_{fz}$  y  $D_{dz}$  son las componentes normales del vector desplazamiento del ferroeléctrico y de la “capa muerta”, respectivamente. Como se ha visto anteriormente, ambas polarizaciones  $P_{zh}$  y  $P_{zb}$  en el FE contribuyen al campo eléctrico, por lo que también al vector desplazamiento.

$$E_{fz} + 4\pi(P_{zh} + P_{zb}) = \epsilon_e E_{dz}, \quad (8)$$

donde  $E_{dz}$  es el campo eléctrico en la “capa muerta”. Podemos reescribir la Ec. (8) como:

$$\begin{aligned} (E_{fz} + 4\pi P_{zb}) + 4\pi P_{zh} &= \epsilon_e E_{dz} \Rightarrow \\ (1 + 4\pi\chi_{fb}) E_{fz} + 4\pi P_{zh} &= \epsilon_e E_{dz} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\epsilon_b E_{fz} + 4\pi P_{zh} = \epsilon_e E_{dz}, \quad (9)$$

donde  $\chi_{fb}$  y  $\epsilon_b$  son respectivamente la susceptibilidad y la constante dieléctrica debida a contribuciones no ferroeléctricas,  $\epsilon_b = 1 + 4\pi\chi_{fb}$ .

Para simplificar el sistema, se añade una condición de cortocircuito entre los dos electrodos metálicos ( $U = 0$ ). Esto implica, que la suma del potencial en el ferroeléctrico y el potencial en la “capa muerta” es:

$$U_f + U_d = 0,$$

sustituyendo el potencial de cada uno, obtenemos:

$$E_{fz}l + E_{dz}d = 0, \quad (10)$$

donde  $l$  es el grosor de la lámina delgada, como se puede ver en la Fig. 9.

A partir de las Ec. (9) y (10) se obtiene el campo de depolarización en la lámina del FE y en la “capa muerta”:

$$E_{fz} = -\frac{4\pi d}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} P_{zh} \approx -\frac{4\pi d}{\epsilon_e l} P_{zh}, \quad (11)$$

$$E_{dz} = -\frac{4\pi l}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} P_{zh} \approx -\frac{4\pi}{\epsilon_e} P_{zh},$$

donde se ha asumido que el grosor del FE es mucho mayor que el de la “capa muerta” ( $d \ll l$ ). Observamos que el campo en la “capa muerta” es mucho mayor que el campo en la lámina del FE,  $|E_{dz}| \gg |E_{fz}|$  porque no contiene el parámetro  $d/l \ll 1$ , y es realista asumir  $\epsilon_b \sim \epsilon_e$ . El campo de depolarización se concentra en la “capa muerta”, pero debido a que su grosor es muy pequeño, su contribución a la energía libre aparentemente es despreciable.

El sistema de ecuaciones homogéneas para  $E_{fz}$  y  $P_0$ , que es la polarización en la que el estado del sistema se encuentra en equilibrio, formado por las Ec. (6) y (11) tiene soluciones no triviales, cuando el sistema pierde el equilibrio, solo cuando:

$$A = -\frac{4\pi d}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} \approx -\frac{4\pi d}{\epsilon_e l}. \quad (12)$$

Si sustituimos  $A$  procedente de la Ec. (7) en la Ec. (12)

$$2 \frac{da_1}{dT} (T - T_c^*) + \frac{4\pi d}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} = 0 \quad (13)$$

y a continuación, reorganizamos los términos, obtenemos

$$2 \frac{da_1}{dT} (T - T_c^{**}) = 0, \quad (14)$$

donde  $T_c^{**}$  es

$$T_c^{**} = T_c^* - \left( \frac{da_1}{dT} \right)^{-1} \frac{2\pi d}{\epsilon_e l + \epsilon_b d}$$

$$= T_c^* + \left( \frac{da_1}{dT} \right)^{-1} \left( u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} - \frac{2\pi d}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} \right).$$

Esto definiría la temperatura a la que se pierde la estabilidad de la fase paraeléctrica, para una polarización homogénea. Cuando el grosor de la lámina es muy grande ( $l \rightarrow \infty$ ) o en ausencia de una “capa muerta” ( $d = 0$ ); es decir, cuando el electrodo metálico es ideal, es evidente que  $T_c^{**} = T_c^*$ . Para  $T > T_c^{**}$  el nuevo término renormalizado que juega el papel de  $A$  en la Fig. 15 [parte izquierda de la Ec. (14)] es positivo y el sistema se encuentra en la fase paraeléctrica con  $P = 0$  (línea verde). Si por el contrario,  $T < T_c^{**}$ , el término renormalizado con el campo es negativo y existe una transición de fase a una fase ferroeléctrica homogénea (monodominio) (línea azul). Sin embargo, con nuestras aproximaciones, no podemos decir nada de cuanto vale la polarización en el mínimo. Para

ello necesitamos tener en cuenta los términos anarmónicos (de orden superior a 2).

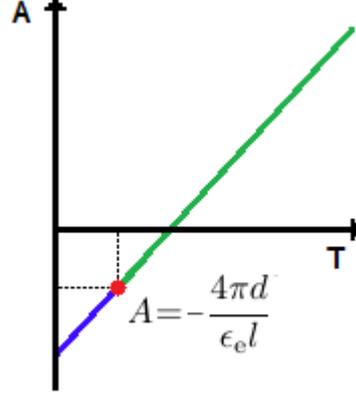


Figura 15: Representación esquemática de  $A$  de la Ec. (7) en función de la temperatura. Según las Ec. (12) y (13), el valor de  $A$  viene determinado por la temperatura, mientras la segunda condición viene determinada por la geometría del sistema  $l$  y  $d$ . Cuando se cumple que ambas tienen el mismo valor (punto rojo), se produce la transición de fase; es decir, cuando  $T = T_c^{**}$ . Si  $T > T_c^{**}$  el sólido se encuentra en la fase paraeléctrica (línea verde) y si  $T < T_c^{**}$  el sólido realiza una transición de fase desde la paraeléctrica hasta la tetragonal (línea azul).

A continuación se muestra en la Fig. 16, como se comporta una lámina delgada de  $\text{BaTiO}_3$  crecido compresivamente en SRO/STO, con un grosor  $l = 10\text{\AA}$ , y situado entre dos “capas muertas”, de grosor  $d = 0.2\text{\AA}$ , seguido de dos electrodos metálicos ideales, en función de su temperatura, siendo su temperatura crítica (renormalizada)  $T_c^{**} = 443.53^\circ\text{C}$ .

Como se puede ver la temperatura crítica del FE ha disminuido. Si se empleasen electrodos metálicos ideales,  $d = 0$ , el apantallado sería perfecto y no habría ninguna carga ligada en la lámina, pero como los electrodos no son ideales,  $d \neq 0$ , existen cargas de depolarización que dan lugar a un campo de depolarización en sentido contrario a la polarización del sistema; es decir, la fase tetragonal ya no se ve tan favorecida como antes y para  $T > T_c^{**}$  el sólido permanece en la fase paraeléctrica.

Si  $T < T_c^{**}$  obtenemos una fase ferroeléctrica monodominio, pero aún no sabemos si esta es la estructura más estable posible puesto que debemos comparar con otras estructuras inhomogéneas (es decir, que presenten dominios) con las que pueden competir. Al no considerarse una ruptura en polidominios, no se está seguro de si se alcanzará primero un estado formado por monodominios o por polidominios, por lo que tampoco se sabe si será esa la temperatura a la que se producirá la transición de fase. La competencia entre la fase monodominio y la polidominio se estudiará en la Sec. 2.6

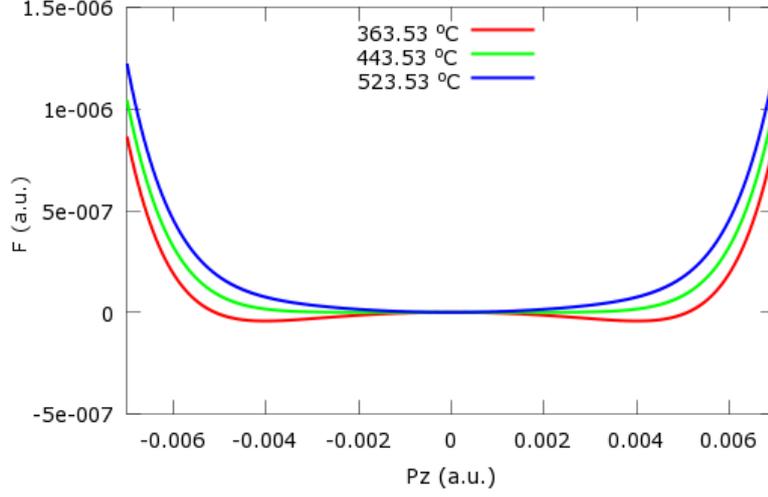


Figura 16: Representación de la densidad de energía libre del BaTiO<sub>3</sub> crecido compresivamente en SRO/STO, con un grosor de la lámina delgada  $l = 10\text{\AA}$  y un grosor de la “capa muerta”  $d = 0.2\text{\AA}$ , frente a una polarización homogénea para tres temperaturas distintas.

## 2.5. Caso en el que se aplica un voltaje a los electrodos

Ahora consideraremos que se aplica un campo eléctrico externo finito ( $U \neq 0$ ), en lugar de considerar la condición de cortocircuito ( $U = 0$ ). En este caso, la polarización de equilibrio de la fase paraeléctrica no es cero, ya que cualquier dieléctrico se polariza si aplicamos un campo. Si tomamos la Ec. (10) y  $U \neq 0$  se obtiene:

$$E_{fz}l + E_{dz}d = U. \quad (15)$$

A partir de la condición de continuidad de la componente normal del vector desplazamiento eléctrico, Ec. (9) y (15) obtenemos el campo de depolarización en el FE:

$$E_{fz} = \frac{U\epsilon_e - 4\pi dP_{zh}}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} \approx \frac{U\epsilon_e - 4\pi dP_{zh}}{\epsilon_e l} = \frac{U}{l} - \frac{4\pi dP_{zh}}{\epsilon_e l} = E_0 - \frac{4\pi dP_{zh}}{\epsilon_e l}, \quad (16)$$

donde  $E_0$  es el campo eléctrico externo debido al potencial finito y se expresa como

$$E_0 = \frac{\epsilon_e U}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} \simeq \frac{\epsilon_e U}{\epsilon_e l} = \frac{U}{l}.$$

De la Ec. (16) se suele decir, que significa que el campo eléctrico en la lámina del FE es igual a la suma del campo externo,  $E_0$ , y el campo de depolarización. Si sustituimos  $E_{fz}$  de la Ec. (16) en la Ec. (5) (ahora tenemos que tener en cuenta

todos los términos anarmónicos puesto que al aplicar el campo externo no se puede garantizar que la polarización sea pequeña), obtenemos:

$$E_0 - \frac{4\pi d}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} P_{zh} = AP_{zh} + BP_{zh}^3 + CP_{zh}^5 + FP_{zh}^7,$$

reorganizando los términos y tomando el punto  $P_{zh} = P_0$ ; es decir, la polarización para la que el sistema se encuentra en equilibrio, se obtiene la ecuación de estado en el equilibrio

$$\left( A + \frac{4\pi d}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} \right) P_0 + BP_0^3 + CP_0^5 + FP_0^7 = E_0.$$

Ahora que el sistema se encuentra en equilibrio, veremos a ver si ese equilibrio se puede romper, con respecto a una fluctuación homogénea de la polarización; es decir, si cambiamos  $P_0$  por una polarización ligeramente superior o inferior. Se sabe que cuando  $d = 0$  (un electrodo metálico ideal) no se produce una pérdida de estabilidad, y la transición de segundo orden se ve suprimida por el campo eléctrico externo. Vamos a comprobar que ocurre lo mismo cuando existe una “capa muerta” ( $d \neq 0$ ). A partir de la Ec. (5), sustituyendo  $P_{zh}$  por una polarización cercana al punto de equilibrio,  $P = P_0 + P'$ , y donde  $E_{fz0} = E_{fz} - E'_{fz}$  es el campo eléctrico en el ferroeléctrico cuando  $P = P_0$

$$\begin{aligned} AP + BP^3 + CP^5 + FP^7 &= E_{fz} \Rightarrow \\ A(P_0 + P') + B(P_0 + P')^3 + C(P_0 + P')^5 + F(P_0 + P')^7 &= E_{fz0} + E'_{fz}. \end{aligned} \quad (17)$$

Si desarrollamos las potencias y tenemos en cuenta que  $P'$  es un fluctuación muy pequeña; es decir, que podemos despreciar las potencias a partir de  $P'^2$

$$\begin{aligned} (AP_0 + BP_0^3 + CP_0^5 + FP_0^7) + (A + 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6)P' &= E_{fz0} + E'_{fz} \Rightarrow \\ E_{fz0} + (A + 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6)P' &= E_{fz0} + E'_{fz} \Rightarrow \\ (A + 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6)P' &= E'_{fz}, \end{aligned}$$

se obtiene la misma ecuación que para la condición de cortocircuito, Ec. (12), con la excepción de que  $A$  debe ser sustituido por

$$\bar{A} = A + 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6, \quad (18)$$

donde  $\bar{A}$  es el coeficiente que indica la curvatura cerca del estado de equilibrio del sistema,  $P_0$ .

Por analogía con la Ec. (12) encontramos que la pérdida de estabilidad con respecto a una polarización homogénea se da si

$$\bar{A} = A + 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6 = -\frac{4\pi d}{\epsilon_e l + \epsilon_b d}.$$

Esto es imposible, ya que la curvatura cuando la polarización es  $P = P_0$

$$\bar{A} + \frac{4\pi d}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} = A + 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6 + \frac{4\pi d}{\epsilon_e l + \epsilon_b d} = \left( \frac{dP_0}{dE_0} \right)^{-1}$$

es siempre positiva. Lo que implica que se trata de un equilibrio estable. Se puede ver explícitamente en la Fig.17, como se comporta una lámina delgada de BaTiO<sub>3</sub> crecido compresivamente en SRO/STO, con un grosor  $l = 10\text{\AA}$ , y situado entre dos “capas muertas”, de grosor  $d = 0.2\text{\AA}$ , seguido de dos electrodos metálicos ideales, en función de su temperatura y bajo un campo eléctrico externo  $E = 10^{-5}\text{V/m}$ .

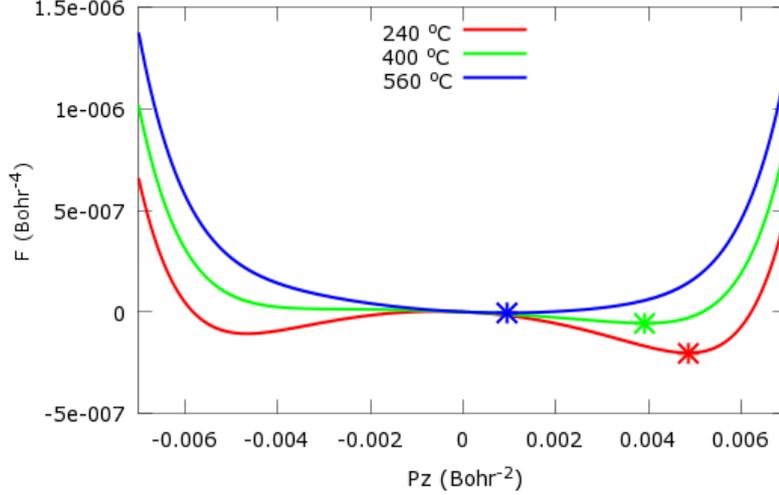


Figura 17: Representación de la densidad de energía libre del BaTiO<sub>3</sub> crecido compresivamente en SRO/STO, con un grosor de la lámina delgada  $l = 10\text{\AA}$  y un grosor de la “capa muerta”  $d = 0.2\text{\AA}$ , sometido a un campo eléctrico externo  $E = 10\mu\text{V/m}$ , frente a una polarización homogénea para tres temperaturas distintas. Donde los puntos (\*) muestran la polarización que minimiza la densidad de energía libre.

Como se puede observar, dado un campo externo, el estado de equilibrio del FE se ve desplazado, en este caso hacia la derecha. La polarización de equilibrio inicial es del orden del campo y con signo positivo. A medida que se reduce la temperatura, cuando antes se daba una transición de fase, ahora el FE simplemente aumenta su polarización, manteniendo el signo inicial de esta. La curvatura alrededor del estado de equilibrio es siempre positiva. Además, podemos afirmar que su polarización en el estado de equilibrio depende linealmente del campo externo aplicado, para polarizaciones pequeñas.

Ya hemos comprobado que aplicado un campo externo para ferroeléctricos situados entre dos electrodos metálicos, reales o ideales, nunca se produce una pérdida de estabilidad y la transición de fase de segundo orden siempre se ve suprimida. Como se mencionó anteriormente, esto no implica que no haya una transición de fase. Hay una posibilidad de que bajo un campo eléctrico externo la lámina pueda perder su estabilidad con respecto a una polarización inhomogénea. Si esto ocurre, se producirá la transición. Por este motivo, se estudiará a continuación la pérdida de estabilidad con respecto a una polarización inhomogénea en

un caso general, en el que se aplica un potencial externo finito.

## 2.6. Pérdida de estabilidad con respecto a una polarización inhomogénea

Siguiendo el método empleado hasta ahora, tomaremos la ecuación de estado, Ec. (3), y la linealizaremos con el objetivo de encontrar una solución no trivial para una polarización inhomogénea,  $\tilde{P}_z$ , como lo que se muestra en la Fig. 11. En este caso, las contribuciones debidas a la inhomogeneidad del quinto y sexto término de la Ec. (1), no se pueden obviar

$$E_z = \bar{A}\tilde{P}_z - D\nabla_{\perp}^2\tilde{P}_z - \eta\partial_z^2\tilde{P}_z. \quad (19)$$

Una polarización inhomogénea,  $\tilde{P}_z$ , genera cargas de polarización que dependen de la posición. Estas cargas ligadas o de polarización generan campos eléctricos con componentes a lo largo del eje  $z$  y en el plano. Por ello debemos añadir una ecuación de estado para las otras dos componentes de la polarización en el plano:

$$\mathbf{P}_{\perp} = \frac{\epsilon_{\perp} - 1}{4\pi}\mathbf{E}_{\perp},$$

donde  $\mathbf{E}_{\perp}$  y  $\epsilon_{\perp}$  son, respectivamente, el campo eléctrico y la constante dieléctrica en el plano. La solución de la Ec. (19) debe obedecer las ecuaciones de la electrostática:

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0, \quad (20)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot (\epsilon\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 0. \quad (21)$$

Con lo visto hasta ahora, debemos deducir una solución razonable para las Ec. (19), (20) y (21), aplicando un razonamiento físico para restringir el tipo de soluciones. En primer lugar, la solución debe ser periódica en el plano de la lámina, ya que tratamos con una lámina con un gran área, y si no fuese así, el vector desplazamiento de la Ec. (21) divergiría. Cualquier función periódica puede ser representada como la suma de funciones sinusoidales. Si consideramos que la estructura es periódica en la dirección  $x$ , tenemos

$$\tilde{P}_z(x, z) = \sum_n \tilde{P}_n(z) \cos k_n x, \quad (22)$$

donde  $k_n = nk_1$ ,  $\tilde{P}_n(z)$  son funciones desconocidas y  $k_1$  es un número de onda desconocido.

La solución dada por la Ec. (22) es muy complicada, y en realidad no es necesario quedarse con todos los armónicos. Es suficiente considerar el armónico crítico; es decir, si para  $k_1 = 2\pi/x$ , se da una pérdida de estabilidad, es seguro que para  $k_n$  con  $n > 1$  se dará esa pérdida de estabilidad, con una periodicidad de una dimensión

$$\tilde{P}_z(x, z) = af(z) \cos kx.$$

donde  $a$  y  $k$  son números desconocidas y  $f(z)$  es una función desconocida. Solo se tiene en cuenta la periodicidad en una dimensión, ya que el producto de razones trigonométricas es una combinación lineal de razones trigonométricas y no supone ningún aporte nuevo.

Se ha simplificado mucho el problema. Ahora tenemos que identificar la función  $f(z)$ . Debe ser muy suave, ya que las cargas ligadas,  $\rho_b$ , están asociadas con la polarización inhomogénea del FE.

$$\rho_b = -\nabla \cdot \mathbf{P} = -a \frac{df(z)}{dz} \cos kx$$

Por lo tanto, las cargas ligadas; es decir,  $\frac{df(z)}{dz}$ , debe ser tan pequeño como sea posible, ya que las cargas ligadas generan campos eléctricos responsables de un incremento de la energía total del sistema. La primera solución en la que podemos pensar es hacer  $f(z) = \text{const}$ , eliminando las cargas ligadas de polarización en el interior del material, pero no en la interfaz con la “capa muerta”, donde  $\rho_b \propto |\tilde{P}_z|$ . Es más razonable pensar que dentro de la lámina del FE la polarización varía lentamente y esta se reduzca cerca de la interfaz. Teniendo en cuenta esto, deducimos que  $\tilde{P}_z$  será de la siguiente forma

$$\tilde{P}_z(x, z) = a \cos kx \cos qz, \quad (23)$$

donde  $q$  es otra parámetro desconocido, que esperamos que sea mucho más pequeño que  $k$ , ya que el grosor de la lámina,  $l$ , es mucho menor que la longitud de la lámina a lo largo del plano.

Si tomamos la Ec. (23) y la introducimos en la Ec. (19) se obtiene la expresión del campo perpendicular a la lámina en el FE:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{fz}(x, z) &= \bar{A} (a \cos kx \cos qz) - D \nabla_{\perp}^2 (a \cos kx \cos qz) - \eta \partial_z^2 (a \cos kx \cos qz) \\ &= (\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2) a \cos kx \cos qz, \end{aligned} \quad (24)$$

A continuación aplicaremos las ecuaciones electrostáticas. De la Ec. (20) se obtiene la siguiente expresión:

$$\partial z \tilde{E}_{fx} - \partial x \tilde{E}_{fz} = 0, \quad (25)$$

que junto con la Ec. (24), nos permite obtener el campo transversal del ferroeléctrico

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{fx}(x, z) &= \int \frac{\partial \tilde{E}_{fz}}{\partial x} dz = (\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2) a \int \frac{\partial (\cos kx \cos qz)}{\partial x} dz \\ &= -\frac{k}{q} (\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2) a \sin kx \sin qz. \end{aligned} \quad (26)$$

Y de la Ec. (21) se obtiene la siguiente expresión:

$$\nabla \cdot (\epsilon_b \tilde{\mathbf{E}}_{fz} + \epsilon_{\perp} \tilde{\mathbf{E}}_{fx} + 4\pi \tilde{\mathbf{P}}_z) = \epsilon_b \partial z \tilde{E}_{fz} + \epsilon_{\perp} \partial x \tilde{E}_{fx} + 4\pi \partial z \tilde{P}_z = 0,$$

que tras derivar parcialmente respecto a  $z$ ,  $\partial z$ ,

$$\epsilon_b \partial^2 z \tilde{E}_{fz} + \epsilon_{\perp} \partial x \partial z \tilde{E}_{fx} + 4\pi \partial^2 z \tilde{P}_z = 0,$$

aplicar la Ec. (25)

$$\epsilon_b \partial^2 z \tilde{E}_{fz} + \epsilon_{\perp} \partial x \partial x \tilde{E}_{fz} + 4\pi \partial^2 z \tilde{P}_z = (\epsilon_b \partial^2 z + \epsilon_{\perp} \partial^2 x) \tilde{E}_{fz} + 4\pi \partial^2 z \tilde{P}_z = 0$$

y sustituir en ella la Ec. (23) y (24), obtenemos el valor de  $\bar{A}$ , para el cual las soluciones no triviales son posibles como función de los parámetros  $k$  y  $q$

$$\begin{aligned} (\epsilon_b \partial^2 z + \epsilon_{\perp} \partial^2 x) [(\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2) a \cos kx \cos qz] + 4\pi \partial^2 z (a \cos kx \cos qz) &= 0 \Rightarrow \\ (\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2) (\epsilon_b q^2 + \epsilon_{\perp} k^2) (a \cos kx \cos qz) + 4\pi q^2 (a \cos kx \cos qz) &= 0 \Rightarrow \\ (\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2) (\epsilon_b q^2 + \epsilon_{\perp} k^2) + 4\pi q^2 &= 0 \quad \forall x, \forall y \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\bar{A} = -\frac{4\pi q^2}{\epsilon_b q^2 + \epsilon_{\perp} k^2} - Dk^2 - \eta q^2 \quad \forall x, \forall y. \quad (27)$$

Todavía es pronto para buscar un máximo en esta función (un punto, donde la inestabilidad se muestre), porque tenemos (i) que encontrar los campos eléctricos en la “capa muerta” a partir de las ecuaciones electrostáticas y (ii) debemos satisfacer las condiciones de contorno.

Primero deduciremos las ecuaciones que describen el campo eléctrico en la “capa muerta”. Como el campo eléctrico transversal y la componente normal del vector desplazamiento son continuas en la interfaz entre el FE y la “capa muerta”; es decir, en  $z = l/2$ ,  $\forall x$ , la componente  $z$  dependerá de  $x$  como  $\cos kx$  y la componente  $x$  dependerá de  $x$  como  $\sin kx$ , al igual que los campos eléctricos en el FE, Ec. (24) y (26),

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{dz} &= \zeta(z) \cos kx, \\ \tilde{E}_{dx} &= \psi(z) \sin kx, \end{aligned}$$

sustituimos los campo en la Ec. (25), dado que  $\nabla \times \tilde{E}_z = 0$ ,

$$\partial z (\psi(z) \sin kx) = \partial x (\zeta(z) \cos kx) \Rightarrow \psi'(z) = -k\zeta(z),$$

aplicamos  $\nabla \cdot \tilde{E}_d = 0$ , porque asumimos que en el dieléctrico tampoco hay cargas ligadas,

$$\begin{aligned} \partial x \tilde{E}_{dx} + \partial z \tilde{E}_{dz} &= \partial x (\psi(z) \sin kx) + \partial z (\zeta(z) \cos kx) = k\psi(z) \cos kx + \zeta'(z) \cos kx = 0 \\ \Rightarrow \zeta'(z) &= -k\psi(z) \end{aligned}$$

y teniendo en cuenta que  $\psi'(z) = -k\zeta(z)$ , se obtiene  $\psi''(z) - k^2\psi(z) = 0$ .

A continuación aplicamos las condiciones de contorno en la interfaz entre la “capa muerta” y el electrodo metálico ideal. En primer lugar, la componente transversal del campo eléctrico debe ser cero en la superficie del metal ideal. Esto implica  $\tilde{E}_{dx}(z = l/2 + d/2, x) = 0$ , de donde se obtiene

$$\tilde{E}_{dx}(z = l/2 + d/2, x) = \psi(l/2 + d/2) \sin kx = 0, \forall x \Rightarrow \psi(l/2 + d/2) = 0.$$

A partir de  $\psi''(z) - k^2\psi(z) = 0$ , se obtiene  $\psi(z) = \alpha e^{-kz} + \beta e^{kz}$  que es equivalente a  $\psi(z) = \sinh kz$  ó  $\psi(z) = \cosh kz$ . Como  $\psi(l/2 + d/2) = 0$ , obtenemos  $\psi(z) = \sinh k(z - l/2 - d/2)$  para  $z > 0$ . Ya sabemos por tanto como es la expresión del campo eléctrico transversal en la “capa muerta”

$$\tilde{E}_{dx}(x, z) = \Psi \sinh k(z - l/2 - d/2) \sin kx, \quad (28)$$

donde  $\Psi$  es otro parámetro, que nos permite ajustar el orden de magnitud para que se cumpla la continuidad en la interfaz. También sabemos que  $\zeta'(z) = -k\psi(z)$ , por lo que podemos calcular  $\zeta(z)$

$$\begin{aligned} \zeta(z) &= -k \int \sinh k(z - l/2 - d/2) dz = -k \frac{\cosh z(z - l/2 - d/2)}{k} \Rightarrow \\ \zeta(z) &= -\cosh z(z - l/2 - d/2) \quad (z > 0), \end{aligned}$$

siendo el campo eléctrico perpendicular en la “capa muerta”

$$\tilde{E}_{dz}(x, z) = -\Psi \cosh k(z - l/2 - d/2) \cos kx.$$

Faltan por aplicar las condiciones de contorno electrostáticas en la interfaz entre la lámina delgada y la “capa muerta”, (i) la continuidad de la componente transversal del campo eléctrico, Ec. (26) y (28) y (ii) la continuidad de la componente perpendicular del vector desplazamiento. Ambas condiciones deben cumplirse en la interfaz entre el FE y la “capa muerta”; es decir, en  $z = l/2, \forall x$ .

Comenzamos con la continuidad de la componente transversal del campo

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{fx}(l/2, x) &= \tilde{E}_{dx}(l/2, x) \Rightarrow \\ -\frac{k}{q} (\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2) a \sin kx \sin \frac{ql}{2} &= \Psi \sinh -k \frac{d}{2} \sin kx \Rightarrow \\ a \frac{k}{q} (\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2) \sin \frac{ql}{2} &= \Psi \sinh \frac{kd}{2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Y a continuación, con la continuidad de la componente normal del vector desplazamiento

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{fz}(l/2, x) &= \tilde{D}_{dz}(l/2, x) \Rightarrow \\ \epsilon_b \tilde{E}_{fz}(l/2, x) + 4\pi \tilde{P}_z(l/2, x) &= \epsilon_e \tilde{E}_{dz}(l/2, x) \Rightarrow \\ \epsilon_b (\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2 + 4\pi/\epsilon_b) a \cos kx \cos \frac{ql}{2} &= -\epsilon_e \Psi \cosh \frac{kd}{2} \cos kx \Rightarrow \\ a (\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2 + 4\pi/\epsilon_b) \cos \frac{ql}{2} &= -\frac{\epsilon_e}{\epsilon_b} \Psi \cosh \frac{kd}{2}. \end{aligned} \quad (30)$$

Si tomamos la Ec. (29) y la dividimos entre la Ec. (30)

$$\frac{k}{q} \frac{\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2}{\bar{A} + Dk^2 + \eta q^2 + 4\pi/\epsilon_b} \tan \frac{ql}{2} = -\frac{\epsilon_b}{\epsilon_e} \tanh \frac{kd}{2}$$

y a continuación, sustituimos  $\bar{A}$ , de la Ec. (27), encontramos que el sistema tiene soluciones no triviales si

$$\begin{aligned} \frac{k}{q} \frac{-\frac{4\pi q^2}{\epsilon_b q^2 + \epsilon_\perp k^2}}{-\frac{4\pi q^2}{\epsilon_b q^2 + \epsilon_\perp k^2} + 4\pi/\epsilon_b} \tan \frac{ql}{2} &= -\frac{\epsilon_b}{\epsilon_e} \tanh \frac{kd}{2} \Rightarrow \\ \frac{k}{q} \frac{4\pi q^2 \epsilon_b}{4\pi q^2 \epsilon_b - 4\pi (\epsilon_b q^2 + \epsilon_\perp k^2)} \tan \frac{ql}{2} &= -\frac{\epsilon_b}{\epsilon_e} \tanh \frac{kd}{2} \Rightarrow \\ \frac{q}{\epsilon_\perp} \tan \frac{ql}{2} &= \frac{k}{\epsilon_e} \tanh \frac{kd}{2}. \end{aligned} \quad (31)$$

Como estamos interesados en el caso de “capas muertas” delgadas, suponemos que  $kd \ll 1$ . Entonces, la Ec. (31) se simplifica a

$$q \tan \frac{ql}{2} = \frac{\epsilon_\perp k^2 d}{2\epsilon_e}.$$

Esta ecuación nos permite excluir  $k$  de la Ec. (27)

$$\begin{aligned} \bar{A} &= -\frac{4\pi q^2}{\epsilon_b q^2 + \epsilon_\perp \frac{2\epsilon_e q}{\epsilon_\perp d} \tan \frac{ql}{2}} - D \frac{2\epsilon_e q}{\epsilon_\perp d} \tan \frac{ql}{2} - \eta q^2 \\ &= -\frac{4\pi q d}{d\epsilon_b q + 2\epsilon_e \tan \frac{ql}{2}} - \frac{2D\epsilon_e q \tan \frac{ql}{2} + \eta \epsilon_\perp d q^2}{\epsilon_\perp d} \\ &= -\frac{4\pi d}{\epsilon_e l} \left( \frac{q\epsilon_e l}{d\epsilon_b q + 2\epsilon_e \tan \frac{ql}{2}} + \frac{D\epsilon_e^2 \frac{ql}{2} \tan \frac{ql}{2} + \epsilon_e \epsilon_\perp d \eta \frac{q^2 l}{4}}{\epsilon_\perp \pi d^2} \right) \\ &= -\frac{4\pi d}{\epsilon_e l} \left( \frac{ql}{\frac{d\epsilon_b}{\epsilon_e} q + 2 \tan \frac{ql}{2}} + \frac{D\epsilon_e^2 \frac{ql}{2} \tan \frac{ql}{2} + \frac{\epsilon_e \eta q^2 l}{\pi d}}{\epsilon_\perp \pi d^2} \right) \end{aligned}$$

A continuación vamos a demostrar que

$$\frac{d\epsilon_b}{\epsilon_e} q \ll 2 \tan \frac{ql}{2}$$

y que

$$\frac{D\epsilon_e^2}{\epsilon_\perp \pi d^2} \frac{ql}{2} \tan \frac{ql}{2} \gg \frac{\epsilon_e \eta q^2 l}{\pi d}.$$

Si demostramos que es cierto para valores de  $\tan \frac{ql}{2}$  pequeños, entonces se cumple también para valores de  $\tan \frac{ql}{2}$  grandes. Tomamos el caso crítico en el que  $\frac{ql}{2}$  es tan pequeño que podemos aproximar  $\tan \frac{ql}{2} \approx \frac{ql}{2}$  y lo aplicamos a la primera aproximación

$$\frac{d\epsilon_b}{\epsilon_e} q \ll 2 \frac{ql}{2},$$

que al simplificar, se queda en

$$\frac{d\epsilon_b}{\epsilon_e} \ll l,$$

como hemos supuesto anteriormente que  $\epsilon_b$  y  $\epsilon_e$  son del mismo orden de magnitud y que estamos interesados en “capas muertas” delgadas; es decir,  $d$  muy pequeñas, la primera aproximación es correcta.

Si ahora aplicamos el caso crítico a la otra aproximación, obtenemos

$$\frac{D\epsilon_e^2}{\epsilon_\perp \pi d^2} \frac{q^2 l^2}{4} \gg \frac{\epsilon_e \eta}{\pi d} \frac{q^2 l}{4},$$

que al simplificar, se queda en

$$\frac{D\epsilon_e}{\epsilon_\perp d} l \gg \eta \Rightarrow l \gg \frac{d\eta\epsilon_\perp}{D\epsilon_e},$$

donde  $\eta$  y  $D$  son del mismo orden, así como  $\epsilon_e$  y  $\epsilon_\perp$ , por lo que volvemos a que  $l \gg d$ , lo cual es cierto, ya que consideramos “capas muertas” delgadas.

Si aplicamos estas aproximaciones en el desarrollo anterior, obtenemos

$$\bar{A} = -\frac{4\pi d}{\epsilon_e l} \left( \frac{ql}{2} \cot \frac{ql}{2} + \frac{\epsilon_e^2 D}{\pi \epsilon_\perp d^2} \frac{ql}{2} \tan \frac{ql}{2} \right),$$

que se puede expresar como

$$-\bar{A} = -\frac{4\pi d}{\epsilon_e l} t(y), \quad t(y) = y (\cot y + r \tan y), \quad (32)$$

donde

$$r = \frac{\epsilon_e^2 D}{\pi \epsilon_\perp d^2}, \quad y = \frac{ql}{2}, \quad (33)$$

siendo esta la condición para la cual existen soluciones no triviales.

Ahora, podemos encontrar cual es el grosor crítico de la “capa muerta” para el cual existe la primera solución no trivial con  $q \neq 0$ . Si consideramos el caso crítico en el que  $y = \frac{ql}{2} \ll 1$ , la función  $t(y)$  de la Ec. (32) puede ser expandida en serie de Taylor<sup>1</sup> como

$$t(y) \approx 1 + \left(r - \frac{1}{3}\right) y^2 + \frac{1}{3} \left(r - \frac{1}{15}\right) y^4. \quad (34)$$

Donde aparece un mínimo en  $y \neq 0$  para  $r < 1/3$ , por lo que el mínimo valor de  $|\bar{A}|$  es encontrado para  $q \neq 0$ , donde el valor total del grosor de las dos “capas muertas” debe ser superior al grosor crítico,  $d_m$ . El valor del grosor crítico se puede obtener de la Ec. (33)

$$d(r) = \epsilon_e \sqrt{\frac{D}{\pi \epsilon_\perp r}},$$

<sup>1</sup>Puede ser obtenida a partir de Wolfram|Alpha

siendo el grosor crítico el valor que toma  $d$  cuando  $t(y = 0)$  pasa a ser un equilibrio metaestable; es decir, para  $r = 1/3$

$$d > d_m = \epsilon_e \sqrt{\frac{3D}{\pi\epsilon_\perp}}.$$

La condición de pérdida de estabilidad dada por las Ec. (32) y (33), tomando la función  $t(y)$  de la Ec. (34), es solo valida cuando  $d \geq d_m$ , siempre y cuando se cumplan las aproximaciones que hemos tomado

$$\tanh \frac{kd}{2} \approx \frac{kd}{2},$$

$$\frac{d\epsilon_b}{\epsilon_e} q + 2 \tan \frac{ql}{2} \approx 2 \tan \frac{ql}{2},$$

$$\frac{D\epsilon_e^2}{\epsilon_\perp \pi d^2} \frac{ql}{2} \tan \frac{ql}{2} + \frac{\epsilon_e \eta}{\pi d} \frac{q^2 l}{4} \approx \frac{D\epsilon_e^2}{\epsilon_\perp \pi d^2} \frac{ql}{2} \tan \frac{ql}{2}$$

y que el valor de  $t(y)$  de la Ec. (32) es aproximadamente el valor  $t(y)$  de la Ec. (34), en  $y = \frac{ql}{2}$ , donde  $q$  es el valor que minimiza  $t(y)$ .

A partir de la Ec. (34) podemos saber si la transición de fase dará lugar a una fase con monodominios o polidominios; es decir, si  $y = 0$  ó  $y \neq 0$ , respectivamente. Para saber cuando se produce la transición de fase, tomamos la Ec. (18) y la introducimos en la Ec. (32)

$$A + 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6 + \frac{4\pi d}{\epsilon_e l} t(y_0) = 0,$$

donde  $t(y_0)$  es el valor de la Ec. (34) en el mínimo. Después sustituimos  $A$  de la Ec. (7)

$$2 \left( \frac{da_1}{dT} (T - T_c) - u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} \right) + 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6 + \frac{4\pi d}{\epsilon_e l} t(y_0) = 0,$$

y reorganizamos los términos, obteniendo explícitamente la condición de pérdida de equilibrio

$$2 \left( \frac{da_1}{dT} \right) \left[ T - \left[ T_c + \frac{1}{2} \left( \frac{da_1}{dT} \right)^{-1} \left( u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} - 3BP_0^2 - 5CP_0^4 - 7FP_0^6 - \frac{4\pi d}{\epsilon_e l} t(y_0) \right) \right] \right] = 0$$

$$2 \left( \frac{da_1}{dT} \right) (T - T_c^{***}) = 0,$$

donde  $T_c^{***}$  se expresa como

$$T_c^{***} = T_c + \frac{1}{2} \left( \frac{da_1}{dT} \right)^{-1} \left( u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} - 3BP_0^2 - 5CP_0^4 - 7FP_0^6 - \frac{4\pi d}{\epsilon_e l} t(y_0) \right) \Rightarrow$$

$$T_c^{***} = T_c^* - \frac{1}{2} \left( \frac{da_1}{dT} \right)^{-1} \left( 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6 + \frac{4\pi d}{\epsilon_e l} t(y_0) \right). \quad (35)$$

Por lo tanto, si  $T > T_c^{***}$  el sólido permanece en la fase paraeléctrica, mientras que si  $T \leq T_c^{***}$  se produce una pérdida de equilibrio, dando lugar a una transición de fase desde la fase paraeléctrica hasta una fase polidominio ( $y \neq 0$ ).

Si en lugar de trabajar con  $d > d_m$ , lo hacemos con  $d \leq d_m$ ; es decir, con un grosor de la “capa muerta” inferior al grosor crítico, todas las transiciones de fase darán lugar a una fase monodominio. Para  $d \leq d_m$ , la función  $t(y)$  de la Ec. (34) tiene el mínimo en  $y = 0$ , por lo tanto la temperatura crítica del sólido será igual a la de la Ec. (35) con  $t(y = 0) \approx 1$ . Por ello, el sólido se comportará como en la Sec. 2.4; es decir, cuando no se aplique un campo externo y se encuentre por debajo de la temperatura crítica, se producirá una transición de fase desde la paraeléctrica a una fase monodominio y cuando se aplique un campo externo, el sólido estará en una fase dieléctrica y no podrá producirse una transición de fase mientras esté sometido a ese campo.

En el caso opuesto,  $d \gg d_m$ , que es una situación típica real,  $ql$  aumenta y se aproxima a  $\pi$ . Esto se debe a que los dominios “head-to-head” y “tail-to-tail”, que aparecen cuando  $ql > \pi$ , suponen mucha energía al sistema. Estos dominios se pueden ver esquemáticamente en la Fig. 18.

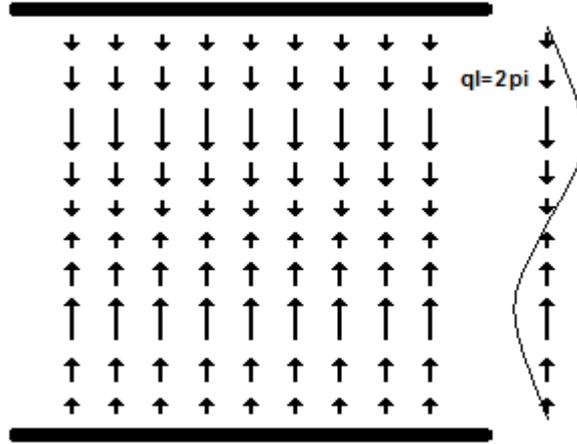


Figura 18: Representación esquemática de dominios “head-to-head” y “tail-to-tail”, donde la variación de energía es enorme y contribuye a la densidad de energía libre a causa del sexto término de la Ec. (1).

Cuando  $ql$  se aproxima a  $\pi$  el valor de  $\tan \frac{ql}{2}$  se hace muy grande. Si tomamos la Ec. (31) y consideramos que  $\epsilon_{\perp} \approx \epsilon_e$  como hemos hecho anteriormente, obtenemos que

$$q \tan \frac{ql}{2} = k \tanh \frac{kd}{2},$$

y aplicamos dos casos extremos. Siendo el primero de ellos,  $kd \ll 1$ ,

$$k^2 = \frac{2}{d} \tan \frac{ql}{2} q,$$

donde  $\frac{2}{d} \tan \frac{ql}{2}$  toma un valor enorme y por tanto  $k^2 \gg q$  y también  $k \gg q$ . El segundo caso extremo considera que  $kd \gg 1$ , aproximando  $\tanh \frac{kd}{2} \approx 1$ ,

$$k = q \tan \frac{ql}{2},$$

donde  $\tan \frac{ql}{2}$  toma un valor enorme y por tanto  $k \gg q$ . Por lo tanto, cuando  $ql$  se aproxima por  $\pi$ , se puede considerar que  $k \gg q$ , ya que para los dos casos extremos se cumple y la  $\tanh \frac{kd}{2}$  es una función continua y creciente en el intervalo  $[0, \infty)$ . Si además tenemos en cuenta que  $\epsilon_{\perp} \approx \epsilon_b$  y los coeficientes  $D$  y  $\eta$  son normalmente del mismo orden de magnitud, la Ec. (27) se puede aproximar por

$$\bar{A} = -\frac{4\pi q^2}{\epsilon_{\perp} k^2} - Dk^2. \quad (36)$$

A continuación, hacemos un cambio de variable  $x = k^2$

$$\bar{A} = -\frac{4\pi q^2}{\epsilon_{\perp} x} - Dx,$$

buscamos el mínimo de la función respecto a  $x$ ,

$$\frac{d\bar{A}}{dx} = \frac{4\pi q^2}{\epsilon_{\perp} x^2} - D = 0$$

y obtenemos el valor de  $x$  para el que se minimiza la función

$$x = \sqrt{\frac{4\pi q^2}{\epsilon_{\perp} D}},$$

siendo el valor crítico de  $k$ ,  $k_c$ ,

$$k = k_c = \sqrt{x} = \left(\frac{4\pi q^2}{\epsilon_{\perp} D}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{4\pi^3}{\epsilon_{\perp} D l^2}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (37)$$

ya que hemos acordado anteriormente

$$q \simeq \frac{\pi}{l}. \quad (38)$$

A continuación vamos a comprobar que la aproximación  $\epsilon_{\perp} k^2 \gg \epsilon_b q^2$  es válida

$$\epsilon_{\perp} \frac{k_c^2}{q_c^2} = \epsilon_{\perp} \left(\frac{4\pi^3}{\epsilon_{\perp} D l^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{l^2}{\pi^2} = \epsilon_{\perp} \left(\frac{4\pi^3}{\epsilon_{\perp} D l^2} \frac{l^4}{\pi^4}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{4\epsilon_{\perp} l^2}{\pi D}\right)^{\frac{1}{2}},$$

dado que  $D$  es del orden de magnitud de  $d_{\text{at}}^2$ , donde  $d_{\text{at}}$  es la distancia interatómica típica y  $(4\epsilon_{\perp}/\pi)^{\frac{1}{4}}$  es del orden de la unidad, en todos los casos reales uno tiene aproximadamente

$$\epsilon_{\perp} \frac{k_c^2}{q_c^2} \approx \frac{l}{d_{\text{at}}}.$$

Tomando la aproximación que hemos realizado,  $\epsilon_{\perp} \frac{k^2}{q^2} \gg \epsilon_b$ , vemos que  $\frac{l}{d_{at}} \gg \epsilon_b$ , lo cual es cierto, ya que  $l$  es varios ordenes de magnitud superior a  $d_{at}$  y  $\epsilon_b$  es del orden de la unidad como podemos ver en la Sec. 3.

Si tomamos la Ec. (36) y sustituimos las Ec. (37) y (38)

$$\begin{aligned}\bar{A} &= -\frac{4\pi \frac{\pi^2}{l^2}}{\epsilon_{\perp} \left( \frac{4\pi^3}{\epsilon_{\perp} D l^2} \right)^{\frac{1}{2}}} - Dk_c^2 = -\frac{4\pi^3}{l^2 \left( \frac{4\pi^3 \epsilon_{\perp}}{D l^2} \right)^{\frac{1}{2}}} - Dk_c^2, \\ &= -D \left( \frac{4\pi^3}{\epsilon_{\perp} D l^2} \right)^{\frac{1}{2}} - Dk_c^2 = -Dk_c^2 - Dk_c^2 \Rightarrow \\ &\bar{A} = -2Dk_c^2,\end{aligned}\tag{39}$$

obtenemos la condición de pérdida de equilibrio para  $d \gg d_m$ . Sustituyendo  $\bar{A}$  de la Ec. (18) en la Ec. (39)

$$A + 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6 - 2Dk_c^2 = 0,$$

tomando  $A$  de la Ec. (7)

$$2 \left( \frac{da_1}{dT} (T - T_c) - u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} \right) + 3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6 - 2Dk_c^2 = 0$$

y reorganizando los términos

$$\begin{aligned}2 \left( \frac{da_1}{dT} \right) \left[ T - \left[ T_c + \left( u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} - 3BP_0^2 - 5CP_0^4 - 7FP_0^6 - 2DK_c^2 \right) \right] \right] &= 0, \\ 2 \left( \frac{da_1}{dT} \right) (T - T_c^{****}) &= 0,\end{aligned}$$

donde  $T_c^{****}$  se expresa como

$$\begin{aligned}T_c^{****} &= T_c + \frac{1}{2} \left( \frac{da_1}{dT} \right)^{-1} \left( u_m \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} - 3BP_0^2 - 5CP_0^4 - 7FP_0^6 - 2DK_c^2 \right) \Rightarrow \\ T_c^{****} &= T_c^* - \frac{1}{2} \left( \frac{da_1}{dT} \right)^{-1} (3BP_0^2 + 5CP_0^4 + 7FP_0^6 + 2DK_c^2).\end{aligned}$$

Por lo tanto, si  $T > T_c^{****}$  el sólido permanece en la fase paraeléctrica, mientras que si  $T \leq T_c^{****}$  se produce una pérdida de equilibrio, dando lugar a una transición de fase desde la fase paraeléctrica a una fase polidominio ( $k \neq 0$ ).

Con esto se concluye el estudio de las transiciones de fase desde una fase paraeléctrica a una fase tetragonal, a través de la formación de estructuras monodominios o polidominios, así como de la temperatura a la que se producen.

### 3. Apéndice

<sup>3</sup>Anteriormente vimos que cuando el sólido se encontraba en volumen su transición de fase era de primer orden. Esto se debe a que la polarización no es continua y se puede apreciar que es de primer orden, debido a que el parámetro  $B$  de la Ec. 2 es negativo. En cambio, cuando el sólido se encuentra comprimido, pasa de una transición de primer orden a una de segundo orden o débilmente de primer orden. Esto se debe a que el parámetro  $B$ , que ha sido renormalizado, se hace más positivo, aunque en este caso sigue siendo negativo, pero cercano al cero. Para simplificar el comportamiento del sistema, se considera que este toma un valor positivo, siendo la transición de fase de segundo orden; es decir, la polarización es continua.

Los parámetros de Landau de la ecuación de estado de la lámina de perovskita BaTiO<sub>3</sub> crecida en SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>, Ec. (2) y (7), son tomados de los parámetros para el BTO en volumen [8] bajo condiciones de tensión homogénea en el plano  $u_m = -0.022$ . Los parámetros del BTO en volumen que aparecen a continuación son (en unidades del SI):  $\frac{da_1}{dT} = 4.124 \times 10^5 \text{C}^{-2} \text{m}^2 \text{NK}^{-1}$ ,  $a_{11} = -2.097 \times 10^8 \text{C}^{-4} \text{m}^6 \text{N}$ ,  $a_{111} = 1.294 \times 10^9 \text{C}^{-6} \text{m}^{10} \text{N}$ ,  $a_{1111} = 3.863 \times 10^{10} \text{C}^{-8} \text{m}^{14} \text{N}$ ,  $Q_{11} = 0.10$ ,  $Q_{11} = -0.034$ ,  $Q_{11} = 0.029 \text{ (C}^{-2} \text{m}^4)$ ,  $s_{11} = 8.3 \times 10^{-12}$ , y  $s_{12} = -2.7 \times 10^{-12} \text{ (m}^2 \text{N}^{-1})$ .

En el texto se están usando las unidades estándar del CGS en lugar de las unidades del SI. Por ese motivo, deberán cambiarse a unidades del CGS. La constante dieléctrica en el plano es  $\epsilon_{\perp} = 218$ , a temperatura ambiente. La constante dieléctrica en el dieléctrico es  $\epsilon_e = 8.45$  [9].

El coeficiente del gradiente  $D$  para el BaTiO<sub>3</sub> se ha estimado a partir de la información obtenida del scattering de neutrones [10] siendo  $\sqrt{D/4\pi} = 0.17 \text{Å}$ .

### 4. Conclusiones

Tras estudiar como se comporta el ferroeléctrico según las diferentes aproximaciones, somos capaces de emplear el programa que se ha implementado para saber como se comportará el sólido, conocidos sus parámetros iniciales: grosor del ferroeléctrico,  $l$ , grosor de la “capa muerta”,  $d$ , temperatura del sólido,  $T$ , y el campo eléctrico externo aplicado,  $E$ .

Si el grosor de la “capa muerta” es inferior a un grosor crítico,  $d < d_m$ , se producirá una transición de fase desde la fase paraeléctrica a una fase tetragonal monodominio, si la temperatura del sólido es inferior a una temperatura crítica,  $T < T_c^{**}$ , siempre que no se aplique un campo externo. En el caso de que se aplique, no se producirá nunca una transición de fase y el sólido estará en todo momento en una fase polarizada.

Si el grosor de la “capa muerta” es superior a un grosor crítico,  $d > d_m$ , se producirá una transición de fase desde la fase paraeléctrica a una fase tetragonal polidominio, si la temperatura del sólido es inferior a una temperatura crítica,  $T < T_c^{****}$ . La anchura de los dominios dependerá del grosor de la “capa muer-

ta”, siendo menor la anchura cuanto mayor sea el grosor.

## Referencias

- [1] J Valasek. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Phys Rev*, 17:475, 1921.
- [2] Pablo Aguado Puente (2011, Junio). First-principles study of screening mechanisms of the depolarizing field in nanosized capacitors. [En línea]. [Consulta: 09 de Junio de 2016]. Disponible en web:  
<http://personales.unican.es/aguadop/files/Aguado-Puente-thesis.pdf>
- [3] *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*, págs. 20-23. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.
- [4] Bratkovsky, A.M., Levanyuk, A.P.: Continuous theory of ferroelectric states in ultrathin films with real electrodes. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **6**(3), 465:489, 2009.
- [5] D. G. Schlom, L. Q. Chen, C. B. Eom, K. M. Rabe, S. K. Streiffer *et. al.* Strain tuning of ferroelectric thin flims. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 37:589, 2007.
- [6] Cénline Lichtensteiger, Pavlo Zubko, Massimiliano Stengel, Pablo Aguado-Puente, Jean-Marc Triscone, Philippe Ghosez, and Javier Junquera. Ferroelectricity in ultrathin-film capacitors.
- [7] Philippe Ghosez and Javier Junquera. First-principles modeling of ferroelectric oxide nanostructures. *Handbook of theoretical and computational nanotechnology* , edited by Michael Reith and Wolfram Schommers, Volume 9, pages 623-728, ISBN 1-58883-051-9.
- [8] Y.L. Li, L.E. Cross, and L.E. Chen, *J. Appl. Phys.* **98**, 064101 (2005).
- [9] D.J. Kim, J.Y. Jo, Y.S.Kim, Y.J. Chang, J.S. Lee, J.G. Yoon, T.K. Song, and T.W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237602 (2005) .
- [10] J. Harada, J.D. Axe, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **4**, 155 (1971).

## 5. Anexo

```
clc;
```

```
%
```

---

```
%
```

---

```
% Temperature of the ferroelectric :  
T = [100]; % units in C  
% Applied external field :
```

```

E_external = 1e-3; % units in C m^-2

% Thickness of the dead layer:
d_deadlayer_thickness = (.2:.2:1.4)*1e-10; % units in m
% Thickness of the ferroelectric:
l_ferroelectric_thickness = [2,3]*1e-9; % units in m

% Error rate of the approximations, for d>~dm:
err = .05; % dimensionless
% Error rate of the approximations, for d>>dm:
err2 = .05; % dimensionless

%
%
%
%
% The Bulk BTO parameters taken from A.M.Bratkovsky and A.P.
% Levanyuk %
% arXiv:0801.1669v4 [1]. %

% Critical temperature in bulk, taken from Ref.[1], page 22:
Tc_bulk = 115; % units in C

% Other parameters in bulk, taken from Ref.[1], page 22:
da1_dT = 4.124e5; % units in N m^2 C^-2 C^-1
a1 = @(T) da1_dT * (T-Tc_bulk); % units in C^-2 m^2 N, where T is
% in units of C
a11 = -2.097e8; % units in C^-4 m^6 N
a111 = 1.294e9; % units in C^-6 m^10 N
a1111 = 3.863e10; % units in C^-8 m^14 N
Q11 = 0.1; % units in (C^-1 m^2)^2
Q12 = -0.034; % units in (C^-1 m^2)^2
Q44 = 0.029; % units in (C^-1 m^2)^2
s11 = 8.3e-12; % units in m^2 N^-1
s12 = -2.7e-12; % units in m^2 N^-1
s44 = 9.24e-12; % units in m^2 N^-1

% Gradient coefficient, taken from Ref.[1], page 22, where
% sqrt(D/4pi) = 0.17 Angstroms:
D_gradient = 4 * pi * .17e-10^2; % units in m^2
% , taken from Ref.[1], page 7, D_gradient and eta are normally of
% the same order
% of magnitud:
eta = D_gradient; % units in m^2

% Parameters for BTO grown in a substrate of STO/SRO:

% Misfit strain, taken from Ref.[1], page 22:
um = -2.2e-2; % dimensionless

% Dielectric constant of the dead layer, taken from Ref.[1], page
% 14:
eps_deadlayer = 8.45; % dimensionless
% Background dielectric constant in the ferroelectric, taken from
% Ref.[1],
% page 4, eps_background is similar to eps_deadlayer:
eps_background = eps_deadlayer; % dimensionless
% Dielectric constant inplane of the ferroelectric, taken from
% Ref.[1],

```

```

% page 22:
eps_inplane = 218; % dimensionless

%
%
%
%
%The equations are written in CGS units, so we have to change the
  units of the %
% parameters from SI to AU.
%
changeUnits = true;

% Constants to change of units:
% From CGS to AU and from SI to AU
SI_length = 1/5.29e-11; % units in Bohr m^-1
CGS_length = 1/(5.29e-11*100); % units in Bohr cm^-1
SI_mass = 1/9.109e-31; % units in kg^-1
CGS_mass = 1/(9.109e-31*1e3); % units in g^-1
AU_time = 1/2.41888e-17; % units in s^-1
SI_force = 1/8.2387e-8; % units in Bohr^-2 N^-1
CGS_force = 1/(8.2387e-8*1e5); % units in Bohr^-2 dina^-1
SI_energy = 1/4.3597e-18; % units in Bohr^-1 J^-1
CGS_energy = 1/(4.3597e-18*1e-7); % units in Bohr^-1 ergio^-1
SI_charge = 1/(1.602e-19); % units in C^-1

if (changeUnits)
da1_dT = da1_dT * SI_charge^-2 * SI_length^2 * SI_force; % units
  in C^-1
a1 = @(T) da1_dT * (T-Tc_bulk); % dimensionless, T in units of C
a11 = a11 * SI_charge^-4 * SI_length^6 * SI_force; % units in
  Bohr^4
a111 = a111 * SI_charge^-6 * SI_length^10 * SI_force; % units in
  Bohr^8
a1111 = a1111 * SI_charge^-8 * SI_length^14 * SI_force; % Bohr^12
Q11 = Q11 * (SI_charge^-1 * SI_length^2)^2; % units in Bohr^4
Q12 = Q12 * (SI_charge^-1 * SI_length^2)^2; % units in Bohr^4
Q44 = Q44 * (SI_charge^-1 * SI_length^2)^2; % units in Bohr^4
s11 = s11 * SI_length^2 * SI_force^-1; % units in Bohr^4
s12 = s12 * SI_length^2 * SI_force^-1; % units in Bohr^4
s44 = s44 * SI_length^2 * SI_force^-1; % units in Bohr^4
E_external = E_external * SI_charge / SI_length^2; % units in
  Bohr^-2
d_deadlayer_thickness = d_deadlayer_thickness * SI_length; %
  units in Bohr
l_ferroelectric_thickness = l_ferroelectric_thickness * SI_length
  ; % units in Bohr
D_gradient = D_gradient * SI_length^2; % units in Bohr^2
eta = eta * SI_length^2; % units in Bohr^2
end

%
%
%
%
% Parameters in bulk, taken from the TFG, Ec. (2):
A_bulk = @(T) 2 * a1(T); % dimensionless and T in units of C
B_bulk = 4 * a11; % units in Bohr^4

```

```

C_bulk = 6 * a111; % units in Bohr^8
F_bulk = 8 * a1111; % units in Bohr^12

% Representation of homogeneous polarization versus energy density
% for different %
% values of temperature, with no strain. Example of the TFG:
%
show_example_bulk = false;
if (show_example_bulk)

    % Representation of the parameter A versus the temperature of the
    % FE:
    figure;
    title("Representation of the parameter A versus the temperature
          of the FE");
    xlabel("T (^oC)");
    ylabel("A (a.u.)");
    hold on;
    % Temperature of the FE:
    temperature = linspace(0,400,1000); % units in C
    % A versus temperature:
    plot(temperature, A_bulk(temperature), 'linewidth', 2);
    % The value of A for the critical temperature:
    plot(Tc_bulk, A_bulk(Tc_bulk), 'r*', 'linewidth', 2);
    hold off;

    % Free energy density in bulk, with no strain:
    F_LGD_bulk = @(Pz,T) A_bulk(T)/2*Pz.^2 + B_bulk/4*Pz.^4 + C_bulk
        /6*Pz.^6 + ...
    F_bulk/8*Pz.^8; % units in Bohr^-2

    % Homogeneous polarization in the z axis, Pz:
    Pz = (-40:.01:40); % units in microC cm^-2
    Pz = Pz * 1e-6 * 1e4; % units in C m^-2
    % The units of the polarization and the free energy density must
    % be in AU:
    Pz = Pz * SI_charge * SI_length^-2; % units in Bohr^-2

    % Temperature of the ferroelectric:
    temperature = [Tc_bulk-80, Tc_bulk, Tc_bulk+80]; % units in C
    plot_limits = [Pz(1), Pz(end)]; % it allows to center the graph

    % Plot of the homogeneous polarization versus the free energy
    % density in bulk,
    % with no strain:
    figure;
    title(["Representation of the free energy density \n versus an
          homogeneous ", ...
          " polarization\n for Tc = ", num2str(Tc_bulk), "^oC (in bulk)"]);
    xlabel("Pz (a.u.)");
    ylabel("F (a.u.)");
    legend_names = cell(1, length(temperature));
    hold on;
    for i=1:length(temperature)
        plot(Pz, F_LGD_bulk(Pz, temperature(i)), ["-", num2str(i)], '
            linewidth', 2);
        legend_names{i} = [num2str(temperature(i)), " ^oC"];
    end
    legend(legend_names, 'location', 'north');
    axis(plot_limits);
    hold off;
end

```

```

%
%
%
% Parameters in bulk with strain, taken from the TFG, Ec. (7):
a_3 = @(T) a1(T) - um * (2*Q12/(s11+s12)); % dimensionless and T in
      units of C
a_33 = a11 + Q12^2/(s11+s12); % units in Bohr^4
A_strain = @(T) 2 * a_3(T); % dimensionless and T in units of C
B_strain = 4 * a_33; % units in Bohr^4
C_strain = C_bulk; % units in Bohr^8
F_strain = F_bulk; % units in Bohr^12

% Critical temperature in bulk with strain, taken from the TFG,
  page 10:
Tc_strain = Tc_bulk + um*2*Q12/((s11+s12)*da1dT); % units in C

% Representation of homogeneous polarization versus energy density
  for different %
% values of temperature, with strain. Example of the TFG:
%
show_example_strain = false;
if (show_example_strain)

    % Free energy density in bulk, with strain:
    F_LGD_strain = @(Pz,T) A_strain(T)/2*Pz.^2 + B_strain/4*Pz.^4 +
      ...
    C_strain/6*Pz.^6 + F_strain/8*Pz.^8; % units in Bohr^-2

    % Homogeneous polarization in the z axis, Pz:
    Pz = (-40:.01:40); % units in microC cm^-2
    Pz = Pz * 1e-6 * 1e4; % units in C m^-2
    % The units of the polarization and the energy density must be in
      AU
    Pz = Pz * SI_charge * SI_length^-2; % units in Bohr^-2

    % Temperature of the thin ferroelectric:
    temperature = [Tc_strain-80, Tc_strain, Tc_strain+80]; % units in C
    plot_limits = [Pz(1), Pz(end)]; % it allows to center the graph

    % Plot of the homogeneous polarization versus the free energy
      density in bulk,
    % with strain:
    figure;
    title(["Representation of the free energy density \n versus an
      homogeneous ", ...
    " polarization\n for Tc = ", num2str(Tc_strain), " ^oC (with strain)
      "]);
    xlabel("Pz (a.u.)");
    ylabel("F (a.u.)");
    legend_names = cell(1, length(temperature));
    hold on;
    for i=1:length(temperature)
        plot(Pz, F_LGD_strain(Pz, temperature(i)), ["-", num2str(i)], '
          linewidth', 2);
        legend_names{i} = [num2str(temperature(i)), " ^oC"];
    end
    legend(legend_names, 'location', 'north');
    axis(plot_limits);

```

```

    hold off;
end

%
%
%
% Parameters with strain and dead layer:
% Parameter A rewritten because of the presence of a dead layer:
A_deadlayer = @(T,d_deadlayer_thickness,l_ferroelectric_thickness)
    A_strain(T)+...
4*pi*d_deadlayer_thickness/(eps_deadlayer*l_ferroelectric_thickness
    +...
eps_background*d_deadlayer_thickness); % dimensionless, T in units
    of C and
% d_deadlayer_thickness and l_ferroelectric_thickness in AU
B_deadlayer = B_strain; % units in Bohr^4
C_deadlayer = C_strain; % units in Bohr^8
F_deadlayer = F_strain; % units in Bohr^12

% Critical temperature with strain and dead layer, taken from the
    TFG, page 12:
Tc_deadlayer = @(d_deadlayer_thickness,l_ferroelectric_thickness)
    Tc_strain - ...
2*pi*d_deadlayer_thickness./((eps_background*d_deadlayer_thickness
    +...
eps_deadlayer*l_ferroelectric_thickness)*da1dT); % units in C and
% d_deadlayer_thickness and l_ferroelectric_thickness in AU

% Representation of homogeneous polarization versus energy density
    for different %
% values of temperature, with strain and a dead layer. Example of
    the TFG: %
show_example_deadlayer = false;
if (show_example_deadlayer)

    % Free energy density with strain and a dead layer
    F.LGD_deadlayer = @(Pz,T,d,l) A_deadlayer(T,d,l)/2*Pz.^2 +
        B_strain/4*Pz.^4+...
        C_strain/6*Pz.^6 + F_strain/8*Pz.^8; % units in Bohr^-2

    % Homogeneous polarization in the z axis, Pz:
    Pz = (-40:.01:40); % units in microC cm^-2
    Pz = Pz * 1e-6 * 1e4; % units in C m^-2
    % The units of the polarization and the energy density must be in
        AU
    Pz = Pz * SI_charge * SI_length^-2; % units in Bohr^-2

    % Thickness of the deadlayer:
    d_thickness = .2e-10; % units in m
    d_thickness = round(d_thickness * SI_length * 100)/100; % units
        in Bohr
    % Thickness of the ferroelectric:
    l_thickness = 1e-9; % units in m
    l_thickness = round(l_thickness * SI_length * 100)/100; % units
        in Bohr

    % It allows to center the graph
    plot_limits = [Pz(1),Pz(end)];

```

```

% Plot of the homogeneous polarization versus the free energy
% density with
% strain and a deadlayer:
for (j=1:length(d_thickness))
    for (k=1:length(l_thickness))

        % Critical temperature with strain and a dead layer:
        T_critical = Tc_deadlayer(d_thickness(j),l_thickness(k)); %
            units in C
        % Temperature of the ferroelectric:
        temperature = [T_critical-80,T_critical,T_critical+80]; %
            units in C

        % Plot of the homogeneous polarization versus the free energy
        % density
        % with strain and a dead layer:
        figure;
        title(["Representation of the free energy density \n versus
            an ",...
            "homogeneous polarization\n for d = ",num2str(d_thickness(j))
            ,...
            "Bohr, l = ",num2str(l_thickness),"Bohr and Tc = ",num2str(
            T_critical),...
            " ^oC"]);
        xlabel("Pz (a.u.)");
        ylabel("F (a.u.)");
        legend_names = cell(1,length(temperature));
        hold on;
        for (i=1:length(temperature))
            plot(Pz,FLGD_deadlayer(Pz,temperature(i),d_thickness(j)
            ,...
            l_thickness(k)),["-",num2str(i)],'linewidth',2);
            legend_names{i} = [num2str(temperature(i))," ^oC"];
        end
        legend(legend_names,'location','north');
        axis(plot_limits);
        hold off;
    end
end
end

%
%
%
%
% Parameters with strain, a dead layer and a bias voltage:

% Free energy density with strain, a dead layer and a bias voltage:
FLGD_bias = @(Pz,T,d_deadlayer_thickness,l_ferroelectric_thickness
    ,E_external)...
A_deadlayer(T,d_deadlayer_thickness,l_ferroelectric_thickness)/2 *
    Pz.^2 + ...
B_deadlayer/4 * Pz.^4 + C_deadlayer/6 * Pz.^6 + F_deadlayer/8 * Pz
    .^8 - ...
E_external * Pz; % units in Bohr^-4

% Now, we look for the polarization tha minimizes the free energy
% density:
% We minimize the free energy density: involves d(FLGD)/dPz =
    ELGD = 0

```

```

% Coefficients of ELGD
a_LGD = F_deadlayer; % Pz^7
b_LGD = 0; % Pz^6
c_LGD = C_deadlayer; % Pz^5
d_LGD = 0; % Pz^4
e_LGD = B_deadlayer; % Pz^3
f_LGD = 0; % Pz^2
g_LGD = @(T,d,l) A_deadlayer(T,d,l); % Pz^1
h_LGD = @(E_external) - E_external; % Pz^0

% An array, where we save the polarization where ELGD is zero:
P0_roots = zeros(length(T),length(d_deadlayer_thickness),...
length(l_ferroelectric_thickness),length(E_external)); % units in
Bohr^-2

% For different values of T, l_ferroelectric_thickness,
d_deadlayer_thickness
% and external field
for (i = 1:length(T))
for (j = 1:length(d_deadlayer_thickness))
for (k = 1:length(l_ferroelectric_thickness))
for (m = 1:length(E_external))

% Coefficients of ELGD with strain, a dead layer and a bias
voltage
coefficients = [a_LGD,b_LGD,c_LGD,d_LGD,e_LGD,f_LGD,...
g_LGD(T(i),d_deadlayer_thickness(j),
l_ferroelectric_thickness(k)),...
h_LGD(E_external(m))];

% The equilibrium polarization states of the free energy
density:
P0 = roots(coefficients); % units in Bohr^-2

% Now, we look for the global minimum of the free energy
density:
% We define any state of the polarization:
minP0 = 0; % units in Bohr^-2
% And its free energy density
minF = F_LGD_bias(minP0,T(i),d_deadlayer_thickness(j),...
l_ferroelectric_thickness(k),E_external(m)); % units in
Bohr^-4

% And now, we look for the minimum:
for (n = 1:length(P0))
if (imag(P0(n))==0 && F_LGD_bias(P0(n),T(i),
d_deadlayer_thickness(j),...
l_ferroelectric_thickness(k),
E_external(m))<minF)
minP0 = P0(n); % units in Bohr^-2
minF = F_LGD_bias(minP0,T(i),d_deadlayer_thickness(j)
,...
l_ferroelectric_thickness(k),E_external(m)); % units in
Bohr^-4
end
end
% Polarization which minimize the free energy density for
different
% values of T, l_ferroelectric_thickness,
d_deadlayer_thickness and
% a external field
P0_roots(i,j,k,m) = minP0; % units in Bohr^-2

```

```

        end
    end
end
end

%We plot the free energy density for the different values of T,
% d_deadlayer_thickness, l_ferroelectric_thickness and E_external
to prove that
% it's the minimum free energy density
show_plot_bias = false;
if (show_plot_bias)
    for (j = 1:length(d_deadlayer_thickness))
        for (k = 1:length(l_ferroelectric_thickness))
            for (m = 1:length(E_external))

                % Representation of the free energy density versus the
                % polarization
                % as function of T, d_deadlayer_thickness,
                % l_ferroelectric_thickness
                % and E_external
                figure;
                hold on;
                title([" d_{deadlayer thickness} = ", num2str(
                    d_deadlayer_thickness(j)) , "...
                    " Bohr; \n l_{ferroelectric thickness} = ",
                    num2str(l_ferroelectric_thickness(k)) , " Bohr; \n E_{external}
                    = ", ...
                    num2str(E_external(m)) , " Bohr^{-2};"]);
                xlabel("P (a.u.)");
                ylabel("F_{LGD} (a.u.)");
                legend_names = cell(1, length(T));

                % We define the limits of the graph
                limits = [0,0];
                for (i = 1:length(T))
                    if (P0_roots(i,j,k,m)==0)
                        % Limits of the graph for the homogeneous polarization:
                        limit_down = -.01;
                        limit_up = .01;
                    else
                        % Limits of the graph for the homogeneous polarization:
                        limit_graph = 10^(floor(log10(abs(P0_roots(i,j,k,m)))))
                        ;
                        limit_down = -(abs(P0_roots(i,j,k,m)) + limit_graph);
                        limit_up = abs(P0_roots(i,j,k,m)) + limit_graph;
                    end
                    % We take the maximum and minimum limit:
                    if (limits(1) > limit_down)
                        limits(1) = limit_down;
                    end
                    if (limits(2) < limit_up)
                        limits(2) = limit_up;
                    end
                end

                % We plot the free energy density versus the polarization
                % with strain,
                % a dead layer and a bias voltage:
                % The colour of the graph (from 1 to 6)
                colour = 1;
                for (i = 1:length(T))
                    % To remove the colour white (6)

```

```

    if (colour==6)
        colour = 1; %To restart the count
    end
    %Homogeneous polarization , Pz:
    Pz = linspace(limits(1),limits(2),1000); % units in Bohr
        ^-2
    plot(Pz,F_LGD_bias(Pz,T(i),d_deadlayer_thickness(j),...
        l_ferroelectric_thickness(k),E_external(m)),["-"],num2str(
            i)],...
        'linewidth',2);
    legend_names{i} = [num2str(T(colour))," ^oC"];
    colour++;
end
legend(legend_names, 'location', 'north');

% Finally we plot the value of the polarization that
% minimizes the free
% energy density:
colour = 1;
for (i = 1:length(T))
    if (colour==6)
        colour = 1;
    end
    % If E=0 there are two solutions
    if (E_external==0)
        for (n=1:2)
            plot((-1)^n*P0_roots(i,j,k,m),F_LGD_bias(P0_roots(i,j
                ,k,m),...
                T(i),d_deadlayer_thickness(j),
                l_ferroelectric_thickness(k),...
                E_external(m)),["*"],num2str(colour)], 'linewidth',2);
            end% ["\ ", num2str(i), "*"]
        % Else there is only one solution
        else
            plot(P0_roots(i,j,k,m),F_LGD_bias(P0_roots(i,j,k,m),T(i
                ),...
                d_deadlayer_thickness(j),l_ferroelectric_thickness(k)
                ,...
                E_external(m)),["*"],num2str(colour)], 'linewidth',2);
            end
        colour++;
    end
end
hold off;
end
end
end
end

%The parametera are rewritten as above. Where i,j,k,m corresponds
to the
% position in a vector of T, d_deadlayer_thickness ,
l_ferroelectric_thickness and
% E_external:
A_bias = @(i,j,k,m) A_strain(T(i)) + 3*B_strain*P0_roots(i,j,k,m)^2
+ ...
5*C_strain*P0_roots(i,j,k,m)^4 + 7*F_strain*P0_roots(i,j,k,m)^6; %
dimensionless
%and T in units of C
B_bias = B_strain; % units in Bohr^-4
C_bias = C_strain; % units in Bohr^-8
F_bias = F_strain; % units in Bohr^-12

```

```

%% Critical temperature with strain , a dead layer and a bias
    voltage
Tc_bias = @(d_deadlayer_thickness , l_ferroelectric_thickness , i , j , k ,
    m) Tc_strain - ...
%5/da1dT*(3*B_strain*P0_roots(i , j , k , m)^2+5*C_strain*P0_roots(i , j ,
    k , m)^4+...
%7*F_strain*P0_roots(i , j , k , m)^6+4*pi*d_deadlayer_thickness/(
    eps_background * ...
d_deadlayer_thickness+eps_deadlayer*l_ferroelectric_thickness)); %
    units in C
%%and d_deadlayer_thickness and l_ferroelectric_thickness in AU

bias_case = 2;
if (bias_case == 1) % Temperature from the TFG
    Tc_bias = @(d_deadlayer_thickness , l_ferroelectric_thickness , i , j , k
    , m) Tc_strain - ...
    .5/da1dT*(3*B_strain*P0_roots(i , j , k , m)^2+5*C_strain*P0_roots(i , j
    , k , m)^4+...
    7*F_strain*P0_roots(i , j , k , m)^6+4*pi*d_deadlayer_thickness / ...
    (eps_background*d_deadlayer_thickness+eps_deadlayer*
    l_ferroelectric_thickness));
elseif (bias_case == 2) % Temperature from Ref.[1]
    Tc_bias = @(d_deadlayer_thickness , l_ferroelectric_thickness , i , j , k
    , m) Tc_strain - ...
    .5/da1dT*(3*B_strain*P0_roots(i , j , k , m)^2+4*pi*
    d_deadlayer_thickness / ...
    (eps_background*d_deadlayer_thickness+eps_deadlayer*
    l_ferroelectric_thickness));
end

% Representation of homogeneous polarization versus energy density
    for different %
% values of temperature , with strain , a dead layer and a bias
    voltage. Example %
% of the TFG:

%
show_example_bias = false;
if (show_example_bias)

    % Free energy density with strain , a dead layer and a bias
    voltage:
    F_LGD_bias; % units in Bohr^-2

    % Homogeneous polarization in the z axis , Pz:
    %
    Pz = (-40:0.01:40); % units in microC cm^-2
    Pz = Pz * 1e-6 * 1e4; % units in C m^-2
    % The units of the polarization and the energy density must be in
    AU %
    Pz = Pz * SI_charge * SI_length^-2; % units in Bohr^-2

    % Thickness of the deadlayer
    d_thickness = .2e-10; % units in m
    d_thickness = round(d_thickness * SI_length * 100)/100; % units
    in Bohr
    % Thickness of the FE
    l_thickness = 1e-9; % units in m
    l_thickness = round(l_thickness * SI_length * 100)/100; % units
    in Bohr

    % External field

```

```

External_field = [1e-5,2.5e-5,5e-5,1e-4,1.2e-4,1.3e-4]; % units
                in C m^-2

% It allows to center the graph
plot_limits = [Pz(1),Pz(end)];

% Critical temperature if the bias voltage is zero:
T_critical = Tc_deadlayer(d_thickness,l_thickness); % units in C
% Temperature of the ferroelectric:
temperature = [T_critical-220,T_critical-160,T_critical,
              T_critical+160]; %
% units in C

% Representation of the free energy density versus the
  polarization
% as function of T, d_deadlayer_thickness,
  l_ferroelectric_thickness
% and E_external
figure;
title(["Representation of the free energy density \n versus an
       homogeneous ",...
       " polarization\n for d = ",num2str(d_thickness)," Bohr; l = ",...
       num2str(l_thickness)," Bohr and E = ",num2str(External_field(1)),"
       Bohr^-2"]);
xlabel("Pz (a.u.)");
ylabel("F (a.u.)");
legend_names = cell(1,length(temperature));
hold on;

% We plot the free energy density versus the polarization with
  strain,
% a dead layer and a bias voltage, for different temperatures:
% The colour of the graph (from 1 to 6)
colour = 1;
for (i=1:length(temperature))
    % To remove the colour white (6)
    if (colour==6)
        colour = 1; % To restart the count
    end
    plot(Pz,F_LGD_bias(Pz,temperature(i),d_thickness,l_thickness
        ,...
        External_field(1)),"-",num2str(colour)],[ 'linewidth',2]);
    legend_names{i} = [num2str(temperature(i))," ^oC"];
    colour++;
end
legend(legend_names, 'location', 'north');

% Finally we plot the value of the polarization that minimizes
  the free
% energy density:
% To save the Pz that minimizes the energy
P0_min = zeros(1,length(temperature));
colour = 1;
for (i=1:length(temperature))
    if (colour==6)
        colour = 1;
    end

    % Coefficients of ELGD with strain, a dead layer and a bias
      voltage
    coefficients = [a_LGD,b_LGD,c_LGD,d_LGD,e_LGD,f_LGD,...
                  g_LGD(temperature(i),d_thickness,l_thickness),h_LGD(

```

```

        External_field(1)]];

%The equilibrium polarization states of the free energy
density:
P0 = roots(coefficients); % units in Bohr-2

%Now, we look for the global minimum of the free energy
density:
%We define any state of the polarization:
minP0 = 0; % units in Bohr-2
%And its free energy density
minF = F_LGD_bias(minP0, temperature(i), d_thickness, l_thickness
    , ...
    External_field(1)); % units in Bohr-4

%And now, we look for the global minimum:
for (n = 1:length(P0))
    if (imag(P0(n))==0 && F_LGD_bias(P0(n), temperature(i),
        d_thickness, ...
        l_thickness,
        External_field(1))<
        minF)
        minP0 = P0(n); % units in Bohr-2
        minF = F_LGD_bias(minP0, temperature(i), d_thickness, ...
            l_thickness, External_field(1)); % units in Bohr-4
    end
end
%We plot the polarization which minimize the free energy
density for
% different values of T, l_ferroelectric_thickness,
d_deadlayer_thickness and
% a external field:
plot(minP0, minF, ["*" , num2str(colour)], 'linewidth', 2); % units
in Bohr-2
colour++;
end
axis(plot_limits);
hold off;

%Now, we see the dependence of the polarization respect to the
bias voltage
% for different temperatures:
%We plot the polarization versus the bias voltage for different
temperatures:
figure;
title(["Representation of the polarization versus the bias
voltage\n for" , ...
"different temperatures" , "\n for d = " , num2str(d_thickness) , " Bohr
and l = " , ...
num2str(l_thickness) , " Bohr"]);
xlabel("E (a.u.)");
ylabel("Pz (a.u.)");
legend_names = cell(1, length(temperature));
hold on;

%We plot the value of the polarization that minimizes the free
energy density
% for a given external field and for different temperatures:
colour = 1;
%To save the polarization that minimizes the free energy density
:
P0_min = zeros(length(temperature), length(External_field));

```

```

for (i=1:length(temperature))
    if (colour==6)
        colour = 1;
    end
    for (j=1:length(External_field))
        % Coefficients of ELGD with strain , a dead layer and a bias
        voltage
        coefficients = [a.LGD,b.LGD,c.LGD,d.LGD,e.LGD,f.LGD ,...
            g.LGD(temperature(i),d_thickness,l_thickness),h.LGD(
                External_field(j))];

        %The equilibrium polarization states of the free energy
        density:
        P0 = roots(coefficients); % units in Bohr-2

        %Now, we look for the global minimum of the free energy
        density:
        %We define any state of the polarization:
        minP0 = 0; % units in Bohr-2
        %And its free energy density
        minF = F_LGD_bias(minP0,temperature(i),d_thickness ,
            l_thickness ,...
            External_field(j)); % units in Bohr-4

        %Now, we look for the global minimum:
        for (n = 1:length(P0))
            if (imag(P0(n))==0 && F_LGD_bias(P0(n),temperature(i) ,...
                d_thickness ,l_thickness , External_field(j))<minF)
                minP0 = P0(n); % units in Bohr-2
                minF = F_LGD_bias(minP0,temperature(i),d_thickness ,...
                    l_thickness , External_field(j)); % units in Bohr-4
            end
        end
        P0_min(i,j)=minP0;
    end
    %We plot the polarization which minimize the free energy
    density for
    % different values of T, l_ferroelectric_thickness ,
    d_deadlayer_thickness
    % versus the bias voltage:
    plot(External_field ,P0_min(i,:) ,["-" ,num2str(colour)] , '
        linewidth' ,2);
    legend_names{i} = [num2str(temperature(i)) , " ^oC"];
    colour++;
end
legend(legend_names , 'location' , 'southeast');

%Now, we plot the value of the polarization which minimize the
free energy
%density versus the bias voltage:
colour = 1;
for (i=1:length(temperature))
    if (colour==6)
        colour = 1;
    end
    plot(External_field ,P0_min(i,:) ,["*" ,num2str(colour)] , '
        linewidth' ,2);
    colour++;
end
hold off;
end

```

```

%
%
% Parameters with strain, a dead layer, a bias voltage and with a
% inhomogeneous
% polarization:
% To know which domain structure transition occurs, we have to
% calculate q and k:
% Now, we calculate the value of q through the Ec.(38) form Ref
% [1], page 6
% This is an approximation which is only valid when  $k*d \ll 1$ ,  $l \gg d$ 
%  $\epsilon_b/\epsilon_e$ ,
%  $d*\epsilon_a*\epsilon_{inplane}/(D*\epsilon_e)$  and  $q*l/2 \ll 1$ 
% We calculate the value of the parameter r for the different
% values of
% d_deadlayer_thickness (dimensionless):
r = eps_deadlayer^2*D_gradient./(pi*eps_inplane*
d_deadlayer_thickness.^2);
% We calculate the value of the critical dead layer thickness:
d_m = eps_deadlayer*sqrt(3*D_gradient/(pi*eps_inplane)); % units in
% Bohr
fprintf(["The value of d_deadlayer_thickness critic is: dm = ",
num2str(d_m), "...
"Bohr\n"]);
% We have to minimize the next function to know which transition
% occurs:
t = @(r,y) 1 + (r-1/3) .* y.^2 + 1/3 * (r-1/15) .* y.^4; % where y=
% ql/2
% To minimize the function t, we need to look for the zeros of dt/
% dy=0
% The coefficients of dt/dy are:
a_t = @(r) 4/3 * (r-1/15); % y^3
b_t = 0; % y^2
c_t = @(r) 2 * (r-1/3); % y^1
d_t = 0; % y^0
% Now, we calculate the value of y that minimizes the function t,
% for the
% different values of d_deadlayer_thickness:
% An array to save the value of y:
minY0 = zeros(1,length(d_deadlayer_thickness));
for (i=1:length(d_deadlayer_thickness))
coefficients = [a_t(r(i)),b_t,c_t(r(i)),d_t];
% The values of y, where t has an equilibrium state:
y0 = roots(coefficients);
% Now, we look for the global minimum of the function t:
min_t = t(r(i),minY0(i));
for (j=1:length(y0))
if (imag(y0(j))==0 && t(r(i),y0(j))<min_t)
minY0(i) = y0(j);
min_t = t(r(i),minY0);
end
end
end

```

```

end

%We plot the function t for the different values of
d_deadlayer_thickness to
%prove that it's the minimum free energy density
show_plot_t = false;
if (show_plot_t)
    %Representation of the function t versus y=ql/2 for different
    values of
    %d_deadlayer_thickness:
    figure;
    title("Representation of t versus y=ql/2");
    xlabel("y=ql/2");
    ylabel("t(y)");
    legend_names = cell(1,length(d_deadlayer_thickness));
    hold on;
    %The limits of the plot:
    limits = [0,0];
    for (i=1:length(d_deadlayer_thickness))
        if (limits(2)<abs(minY0(i))*2)
            limits = [-abs(minY0(i))*1.1,abs(minY0(i))*1.1];
        end
    end
    y = linspace(limits(1),limits(2),1000);
    %Now, we plot the function t versus y for all the
    d_deadlayer_thickness
    colour = 1;
    for (i=1:length(d_deadlayer_thickness))
        if (colour == 6)
            colour = 1;
        end
        plot(y,t(r(i),y),["-",num2str(colour)],'linewidth',2);
        legend_names{i} = [num2str(d_deadlayer_thickness(i))," Bohr"];
        colour++;
    end
    legend(legend_names,'location','south');
    %Now, we plot the value of y=ql/2 that minimizes the function t(
    y):
    colour = 1;
    for (i=1:length(d_deadlayer_thickness))
        if (colour == 6)
            colour = 1;
        end
        for (j=1:2)
            plot((-1)^j*minY0(i),t(r(i),minY0(i)),["*",num2str(colour)],'
            linewidth',2);
        end
        colour++;
    end
    axis([limits,-1,1.2]);
    hold off;
end

%Now, we know the value of y, so we can calculate the value of the
wavenumber
%q and k:

%We calculate q, from the Ec. (37) from ref.[1], y=ql/2:
q = @(l_ferroelectric_thickness) abs(minY0*2/
l_ferroelectric_thickness);
%And from the Ec. (35) from ref.[1], we calculate k,
%q*tan(ql/2)=eps_inplane*k^2*d_deadlayer_thickness/(2*

```

```

    eps_deadlayer)
k = @(d_deadlayer_thickness, l_ferroelectric_thickness, q) ...
sqrt(2*eps_deadlayer./(eps_inplane*d_deadlayer_thickness) .* q .*
...
tan(q*l_ferroelectric_thickness/2));

%Now, we calculate the values of q and k for the different values
of
% l_ferroelectric_thickness, d_deadlayer_thickness:
q_values = zeros(length(l_ferroelectric_thickness), length(
d_deadlayer_thickness));
k_values = zeros(length(l_ferroelectric_thickness), length(
d_deadlayer_thickness));
for (i=1:length(l_ferroelectric_thickness))
    q_values(i,:) = q(l_ferroelectric_thickness(i));
    for (j=1:length(d_deadlayer_thickness))
        k_values(i,j) = k(d_deadlayer_thickness(j),
            l_ferroelectric_thickness(i), ...
            q_values(i,j));
    end
end

%How we have made some approximations, we have to look if them are
inside the
% error interval we want, at the begging of the programme:
%We save in a vector if this approximations are inside the interval
:
approximation = zeros(length(l_ferroelectric_thickness), ...
length(d_deadlayer_thickness)); % where 1 means is inside and zero
it isn't

% First approximation:  $kd/2 \ll 1 \implies \tanh(kd/2) = kd/2$ 
for (i=1:length(l_ferroelectric_thickness))
    for (j=1:length(d_deadlayer_thickness))
        %We calculate the real value:
        real_value = tanh(k_values(i,j)*d_deadlayer_thickness(j)/2);
        %We calculate the value of the approximation:
        approx = k_values(i,j)*d_deadlayer_thickness(j)/2;
        %we calculate the error rate
        rate = abs((real_value - approx)/real_value);
        if (rate < err)
            approximation(i,j) = 1;
        end
    end
end

% Second approximation:  $ql/2 \ll 1, l \gg d \backslash \epsilon_b / \epsilon_e, l \gg d \backslash \eta \backslash$ 
 $\epsilon_{inplane} / (D \backslash \epsilon_e)$ 
 $\implies t(y)$  from ref.[1], Ec. (36) and  $t(y)$  from ref.[1], Ec. (38)
must be similar

%We define the variable  $y = ql/2$ :
y = @(l_ferroelectric_thickness, q) q*l_ferroelectric_thickness/2;
%We define the real function, Ec. (36):
real_function = @(y, r, l_ferroelectric_thickness,
d_deadlayer_thickness) ...
2*y / ((d_deadlayer_thickness*eps_background/eps_deadlayer)*2*y / ...
l_ferroelectric_thickness + 2*tan(y) + r*y*tan(y) + eps_deadlayer*eta*y
^2 / ...
(pi*d_deadlayer_thickness*l_ferroelectric_thickness));
%We define the approximate function, Ec. (38):
approx_function = @(y, r) y*(cot(y) + r*tan(y));

```

```

for (i=1:length(l_ferroelectric_thickness))
    y_value = y(l_ferroelectric_thickness(i),q_values(i));
    for (j=1:length(d_deadlayer_thickness))
        r_value = r(j);
        %We calculate the real value of the function:
        real_value = real_function(y_value,r_value ,
            l_ferroelectric_thickness(i) ,...
            d_deadlayer_thickness(j));
        %We calculate the value of the approximate function:
        approx = approx_function(y_value ,r_value);
        %we calculate the error rate
        rate = abs((real_value-approx)/real_value);
        if (rate>err)
            approximation(i,j) = 0;
        end
    end
end

%Now, we calculate the value of k through the Ec.(43) form Ref
.[1], page 7
%This is an approximation which is only valid when d>>dm and
%eps_inplane*k^2>>eps_background*q^2:

%Now, we calculate the value of k, knowing that q is approximated
    by pi/l,
%taken from ref.[1], page 7:
q_values_2 = pi./l_ferroelectric_thickness;
k_values_2 = (4*pi^3./(eps_inplane*D_gradient*
    l_ferroelectric_thickness)).^(1/4);

%We define the real function, taken from ref.[1], Ec. (29):
real_function = @(q,k) -4*pi/(eps_inplane*(k/q)^2+eps_background)
    -...
D_gradient*k^2-eta*q^2;
%We define the approximate function, taken from TFG, Ec. (36):
approx_function = @(q,k) -4*pi*q^2/(eps_inplane*k^2)-D_gradient*k
    ^2;

for (i=1:length(q_values_2))
    for (j=1:length(k_values_2))
        for (k=1:length(d_deadlayer_thickness))
            %We calculate the real value of the function:
            real_value = real_function(q_values_2(i),k_values_2(j));
            %We calculate the value of the approximate function:
            approx = approx_function(q_values_2(i),k_values_2(j));
            %we calculate the error rate
            rate = abs((real_value-approx)/real_value);
            %If d>dm and the last approximation isn't valid, then we
            look if this
            %approximation is allowed;
            if (d_deadlayer_thickness(k)>d_m && approximation(i,k)==0)
                if (rate<err2)
                    approximation(i,k) = 2;
                end
            end
        end
    end
end
end
end
end

%Critical temperature with strain, a dead layer and a bias voltage
, with an

```

```

% inhomogeneous polarization :
Tc_inhomogeneous = @(d_deadlayer_thickness ,
    l_ferroelectric_thickness , i , j , k , m , t_y) ...
Tc_bias(d_deadlayer_thickness , l_ferroelectric_thickness , i , j , k , m)+2/
da_l_dT*pi*...
d_deadlayer_thickness/(eps_deadlayer*l_ferroelectric_thickness)*t_y
; % units in C

% Finally , we show which transition occurs before and if this
transition is
% taken in function of the critical temperature and the temperature
of the
% ferroelectric . If no approximation is satisfied we said that the
programme
% don't work wih those data :
for (i=1:length(l_ferroelectric_thickness))
    for (j=1:length(d_deadlayer_thickness))
        for (k=1:length(E_external))
            for (m=1:length(T))
                fprintf(["\n For l=", num2str(l_ferroelectric_thickness(i))
                    , " Bohr , d=" , ...
                num2str(d_deadlayer_thickness(j)) , " Bohr , E=" , num2str(
                    E_external(k)) , ...
                " Bohr^-2 and T=" , num2str(T(m)) , " C\n"]);
                if (approximation(i,j)==1)
                    t_y = t(r(j), q_values(i,j)*l_ferroelectric_thickness(i)
                        /2);
                    T_critical = Tc_inhomogeneous(d_deadlayer_thickness(j)
                        , ...
                        l_ferroelectric_thickness(i), m, j, i, k, t_y);
                    fprintf(["          q=" , num2str(q_values(i,j)) , " Bohr^-1
                        and k=" , ...
                    num2str(k_values(i,j)) , " Bohr^-1, Tc=" , num2str(T_critical
                        ) , ...
                    " for d>dm \n\n"]);
                    if (T(m)<T_critical)
                        fprintf("          The transition occurs\n\n");
                    else
                        fprintf("          The transition doesn't occur\n\n");
                    end
                end
            end
            if (approximation(i,j)==2)
                t_y = t(r(j), q_values_2(i)*l_ferroelectric_thickness(i)
                    /2);
                T_critical = Tc_inhomogeneous(d_deadlayer_thickness(j)
                    , ...
                    l_ferroelectric_thickness(i), m, j, i, k, t_y);
                fprintf(["          q=" , num2str(q_values_2(i)) , " Bohr^-1
                    and k=" , ...
                num2str(k_values_2(i)) , " Bohr^-1, Tc=" , num2str(T_critical
                    ) , ...
                " for d>>dm \n\n"]);
                if (T(m)<T_critical)
                    fprintf("          The transition occurs\n\n");
                else
                    fprintf("          The transition doesn't occur\n\n");
                end
            end
        end
    end
    if (approximation(i,j)==0 && d_deadlayer_thickness(j)<d.m)
        T_critical = Tc_deadlayer(d_deadlayer_thickness(j) , ...
            l_ferroelectric_thickness(i));
        fprintf(["          q=0 and k=0, Tc=" , num2str(T_critical

```

```

    ) ,...
    " for d<dm \n\n"];
    if (T(m)<T_critical && E_external(k)==0)
        fprintf("          The transition occurs\n\n");
    else
        fprintf("          The transition doesn't occur\n\n");
    end
elseif (approximation(i,j)==0)
    fprintf(["\n          Approximations do not allow the
            use of these " ,...
            " parameters\n          so that the program can not
            simulate the " ,...
            " behavior FE's thin\n"]);
end
end
end
end
end
end

%
%
%          For lack of time, this is unfinished
%
%
%
%
%%Now, we plot the transitions that occurs into a inhomogeneous
polarization:
%%We calculate the value of the polarization:
%%We divide the thickness of the ferroelectric in some parts:
z_length = linspace(-l_ferroelectric_thickness ,
    l_ferroelectric_thickness ,10);
a = .1;
for (i=1:length(l_ferroelectric_thickness))
for (j=1:length(d_deadlayer_thickness))
for (k=1:length(E_external))
for (m=1:length(T))
if (approximation(i,j)==1)
figure;
hold on;
%We divide the thickness of the ferroelectric in some
parts:
z_length = linspace(-l_ferroelectric_thickness(i)/2 ,...
l_ferroelectric_thickness(i)/2,10);
%We divide the length of the surface in some parts:
x_length = linspace(-pi/k_values(i,j),pi/k_values(i,j)
,10);
% Coordinate mesh:
%[X,Z] = meshgrid(x_length ,z_length);
%Now, we calculate the polarization:
%Pz_inhomogeneous = cos(k_values(i,j)*X).*cos(q_values(i
,j)*Z);
%Now, we plot the polarization in 2D:
for (n=1:length(x_length))
for (s=1:length(z_length))
quiver3(x_length(n),0,z_length(s),a*cos(k_values(i,j)
)*x_length(n))*...
l_ferroelectric_thickness(i)/11,0,a*cos(q_values(i,j)
)*z_length(s))*...
pi/k_values(i,j)/11,'linewidth',3,'MaxHeadSize',0.1)
;

```

```

%         end
%     end
%     hold off;
%     elseif (approximation(i,j)==2)
%         %We divide the thickness of the ferroelectric in some
parts:
%         z_length = linspace(-l_ferroelectric_thickness(i)/2,...
%         l_ferroelectric_thickness(i)/2,10);
%         %We divide the length of the surface in some parts:
%         x_length = linspace(-pi/k_values_2(i),pi/k_values_2(i)
,10);
%         % Coordinate mesh:
%         %[X,Z] = meshgrid(x_length,z_length);
%         %Now, we calculate the polarization:
%         %Pz_inhomogeneous = cos(k_values_2(i)*X).*cos(q_values_2
(i)*Z);
%     end
% end
% end
% end
%end

```