



UNIVERSIDAD ANDRES BELLO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS FÍSICAS

ESTUDIO DE TENSION HEXAGONAL EN PEROVSKITAS DE ÓXIDO USANDO PRIMEROS PRINCIPIOS

Tesis de pregrado para obtener grado de licenciado en física

PRESENTA:

Silvio Narvaez

Profesor guía: PhD. Sebastian E. Reyes-Lillo

DEDICATORIA

En memoria a mi abuelo Omar Narvaez, quien antes de partir me dejó un legado de icaritos, capté su mensaje con el tiempo. Ese mensaje era estudiar y aquí está mi trabajo... Dedico mi trabajo a los que me apoyaron incondicionalmente, mis padres Pablo Narvaez y Roxana Calderon, mis abuelos y tíos Marcela Narvaez y Manuel Narvaez. Mi pareja, compañera y amiga, la profesora Fernanda Fernandez, sus padres Juan Fernandez y Alicia Araya.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT) a través del programa de Iniciación en Investigación 2018 bajo propuesta No. 11180590. Parte de las simulaciones computacionales fueron desarrolladas utilizando recursos del supercomputador Fenix del Grupo de Simulación de Materiales y Biosistemas (MATBIO) en el Departamento de Ciencias Físicas de la Universidad Andres Bello. Además, parte de las simulaciones computacionales se realizaron en el National Laboratory for High Performance Computing (NLHPC). Powered@NLHPC: Esta investigación/tesis fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (ECM-02).

Índice general

Índice de figuras	5
1. Introducción	8
1.1. Contexto general de la investigación	8
1.2. Motivación	8
2. Marco Teórico	10
2.1. Pareléctricos	10
2.2. Ferroeléctricos	11
2.3. Modelo Landau-Devonshire	13
2.4. Primeros Principios	14
2.4.1. Problema del Sólido Cuántico	14
2.4.2. Ecuaciones de Hartree y Hartree-Fock	15
2.4.3. Teoría de la Densidad Funcional	16
2.4.4. Teorema de Hohenberg-Kohn	16
2.4.5. Ecuaciones de Kohn-Sham	17
2.4.6. Tensión epitaxial en películas delgadas	18
2.4.7. Detalles computacionales	19
3. Resultados	22
3.1. Tensión epitaxial	22
3.1.1. BaTiO ₃	24
3.1.2. CaTiO ₃	25
3.1.3. NaNbO ₃	25
3.1.4. PbZrO ₃	26
3.1.5. KNbO ₃	27
3.1.6. SrTiO ₃	27
3.1.7. PbTiO ₃	28
3.1.8. BaZrO ₃	29
3.2. Análisis de resultados	29
4. Conclusiones	31

Índice de figuras

1.1.	Múltiples fenómenos son estudiados bajo strain (111) en perovskitas de óxido: (a) Disminución campo eléctrico coercitivo, (b) Modos tipo goldstone, (c) aislantes topológicos, (d) Magnetismo en la interfaz	9
2.1.	Un material paraeléctrico se caracteriza por una relación lineal entre la polarización y el campo eléctrico externo $P = (\epsilon - \epsilon_0)E$	10
2.2.	(a) Ciclo de histéresis para un material ferroeléctrico. Los puntos (1) y (3) muestran polarización espontánea ($P \neq 0, E = 0$), y los puntos (2) y (4) indican el campo coercitivo. (b) Diagrama de polarización vs temperatura para un material ferroeléctrico. Polarización espontánea aparece para temperaturas menores a la temperatura crítica $T < T_c$	11
2.3.	(a) Representación esquemática de un ferroeléctrico. La transición ferroeléctrica se describe como una transición de fase entre una estructura de referencia no polar de alta simetría y una estructura polar de energía más baja. (b) Análisis numérico de ecuación(2.1), modelo <i>Landau-Dennvonsshire</i> de transición para eléctrico-ferroeléctrico.	12
2.4.	Representación esquemática de la tensión epitaxial producida por el sustrato (con parámetro de red a_0) en la perovskita (con parámetro de red a). Panel izquierdo (derecho) representa tensión de estiramiento (compresión).	18
2.5.	(a) Perovskita ideal en su fase cúbica paraeléctrica, no polar ;(b) fase metaestable ferroeléctrica tetragonal con polarización en la dirección [001]. Tamaños de átomos y distancias son sólo representativas y no representan la escala real.	19
2.6.	Celda de referencia utilizada para simular tensión epitaxial en la dirección perpendicular a la dirección [111]. La superficie (111) del sustrato está representado por el plano de color violeta, el cual simula un sustrato hexagonal.	20
2.7.	Estudio de convergencia de los parámetros de número de puntos en la malla del espacio recíproco y de corte de energía para ondas planas. (a) Convergencia de grilla de puntos en espacio recíproco. Resultados están convergidos para $6 \times 6 \times 6$. (b) Convergencia de Energía de corte para ondas planas. Resultados están convergidos para ~ 25 Hartree.	20
2.8.	Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [001] para BaTiO ₃	21
3.1.	Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para BaTiO ₃	24

3.2. Diagrama de energía (meV) vs tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para CaTiO_3	25
3.3. Diagrama de energía (meV) vs tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para NaNbO_3	25
3.4. Diagrama de energía (meV) vs tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para PbZrO_3	26
3.5. Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para KNbO_3	27
3.6. Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para SrTiO_3	27
3.7. Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para PbTiO_3	28
3.8. Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para BaZrO_3	29

Resumen

Usando métodos de primeros principios estudiamos la tensión epitaxial perpendicular a la dirección $[111]$, sobre un sustrato hexagonal, en ocho óxidos de perovskita conocidos: BaTiO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 , PbZrO_3 , SrTiO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 y BaZrO_3 . Revelando así las distintas fases ferroeléctricas del estado más bajo de energía, las constantes de red en el bulto y direcciones de polarización, en cada una de ellas.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Contexto general de la investigación

Los materiales ferroeléctricos, los cuales se polarizan de forma espontánea, poseen diversas aplicaciones tecnológicas en dispositivos electrónicos y almacenamiento de información. Los materiales ferroeléctricos son además piroeléctricos y piezoeléctricos. Los piroeléctricos son materiales que se polarizan con cambios de temperatura, análogamente, piezoeléctricos lo hacen con la tensión. Estos fenómenos tienen aplicaciones en tecnologías como: dispositivos electro-mecánicos, tales como, micro-motores piroeléctricos ultrasónicos, detectores de infrared [25], memorias no-volátiles [32], entre otros. Dispositivos ferroeléctricos pueden mostrar desempeños superiores a los mostrados por dispositivos a base de materiales electrostáticos o dieléctricos. Además, trabajos mas recientes sugieren aplicaciones ferroeléctricas en nano-estructuras, control de nano-escala usando microscopios de fuerza atómica y en dispositivos de enfriamiento [34].

Existen muchas familias de ferroeléctricos (óxidos y no óxidos), sin embargo, nuestra investigación se centra en un caso particular, perovskitas de óxidos, debido la relativa simplicidad de su estructura y su estabilidad experimental. Estas perovskitas de oxido han permitido un gran entendimiento del origen fenomenológico de la ferroelectricidad. Bajo la misma idea, óxido de perovskitas es la familia más estudiada de ferroeléctricos. Su estructura de la forma ABO_3 en su fórmula química, en donde A y B son cationes y O es un anión oxígeno. Por lo general, estas son aislantes, pero pueden encontrarse en diversas tipos como metales o magnéticas.

Primeros principios, por su parte, aporta al estudio cuantitativo y cualitativo de la familia de óxido de perovskitas. Por ejemplo, el trabajo de R. Cohen [1], mostró que para $BaTiO_3$ y $PbTiO_3$, la hibridación entre los orbitales de titanio $3d$ y oxígeno $2p$ es esencial para la existencia de ferroelectricidad en estos materiales. Por otro lado, el trabajo de O. Dieguez investigó el efecto de tensión (001) en esta familia de materiales y mostró que este es capaz de cambiar sus propiedades ferroeléctricas.

1.2. Motivación

En general, las propiedades ferroeléctricas de las perovskitas pueden ser controladas bajo la aplicación de distintos factores externos, como la presión, tensión, y la substitución química de elementos. Muchos estudios hasta el momento han calculado las fases ferroeléctricas mediante

la técnica de tensión epitaxial o *epitaxial strain*, en la dirección del plano perpendicular a la orientación [001] del cristal, por lo que se han obtenido las fases ferroeléctricas [3]. Los resultados experimentales y teóricos muestran que para tensión en el plano (001), mayor o menor a un 2.5 % del parámetro de red, las propiedades ferroeléctricas se pierden (es decir se vuelve paraeléctrico). Sin embargo, estudios más recientes, han demostrado que bajo la acción de tensión epitaxial en la dirección (111), en un sustrato hexagonal, las propiedades ferroeléctricas de los materiales pueden cambiar. Por ejemplo, otra propiedad se observa una importante disminución del campo eléctrico crítico en ciclo histéresis bajo la orientación (111) [39] (ver Fig. 1.1).

Además, las simetrías de las fases de las perovskitas se ven alteradas, y dan lugar a nuevas simetrías, que no se observan bajo tensión en la dirección [001] o en el bulto. Experimentalmente se demostró que estas nuevas estructuras pueden formar interfaces materiales semiconductores y manganitas [36, 40, 14], y dar lugar a nuevas fases en aislantes topológicos. Por ejemplo, un trabajo reciente encuentra modos tipo Goldstone bajo tensión (111) en SrMnO_3 , debido al quiebre espontáneo de simetría [21].

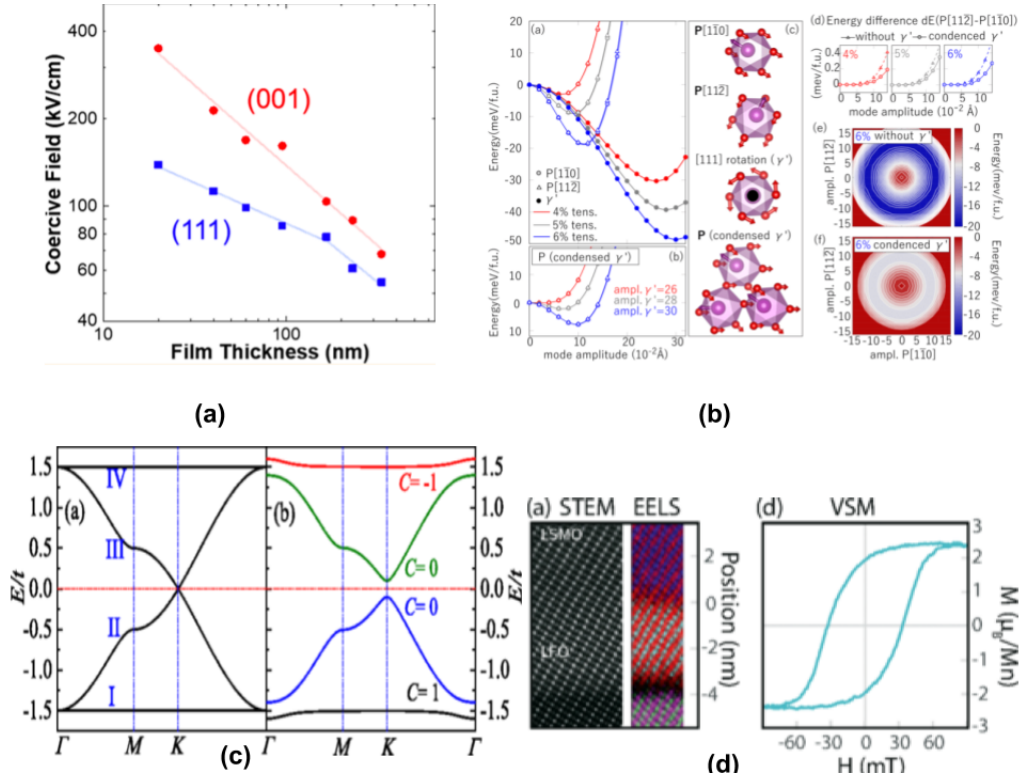


Figura 1.1: Múltiples fenómenos son estudiados bajo strain (111) en perovskitas de óxido: (a) Disminución campo eléctrico coercitivo, (b) Modos tipo goldstone, (c) aislantes topológicos, (d) Magnetismo en la interfaz

En este trabajo, motivado por resultados experimentales recientes, estudiaremos el efecto de la tensión hexagonal en la dirección perpendicular a [111] en un grupo de perovskitas de óxido utilizando métodos de primeros principios. El objetivo del trabajo es predecir las distintas fases ferroeléctricas que se obtienen en el estado basal de energía, y comparar estas fases con las que se encuentran aplicando tensión en orientación (001).

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Paraeléctricos

En un aislante, las cargas están localizadas y restringidas espacialmente, sin embargo pueden producirse pequeños desplazamientos con respecto a un punto fijo bajo la aplicación de un campo externo. En este caso, el desplazamiento de las cargas negativas y positivas en el material da lugar a una polarización macroscópica, cuya magnitud crece de forma lineal con el campo eléctrico externo. Materiales que muestran una relación lineal pronunciada se denominan paraeléctricos (ver Fig. 2.1).

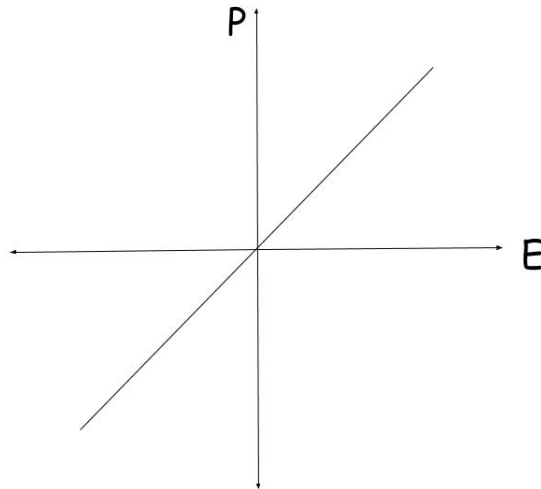


Figura 2.1: Un material paraeléctrico se caracteriza por una relación lineal entre la polarización y el campo eléctrico externo $P = (\epsilon - \epsilon_0)E$.

2.2. Ferroeléctricos

A diferencia de un paraeléctrico, un ferroeléctrico posee una polarización espontánea, es decir, incluso si el campo eléctrico es cero el centro de carga positivo no coincide con el centro de carga negativo. Adicionalmente, para que un material sea considerado ferroeléctrico, la dirección de la polarización espontánea puede ser cambiada entre dos o mas estados bajo la acción del campo eléctrico.

Es posible medir en el laboratorio la polarización espontánea y el campo coercitivo en un ciclo histéresis (ver Fig. 2.2). Una descripción del circuito armado para obtener estas propiedades se puede encontrar en Ref. [2].

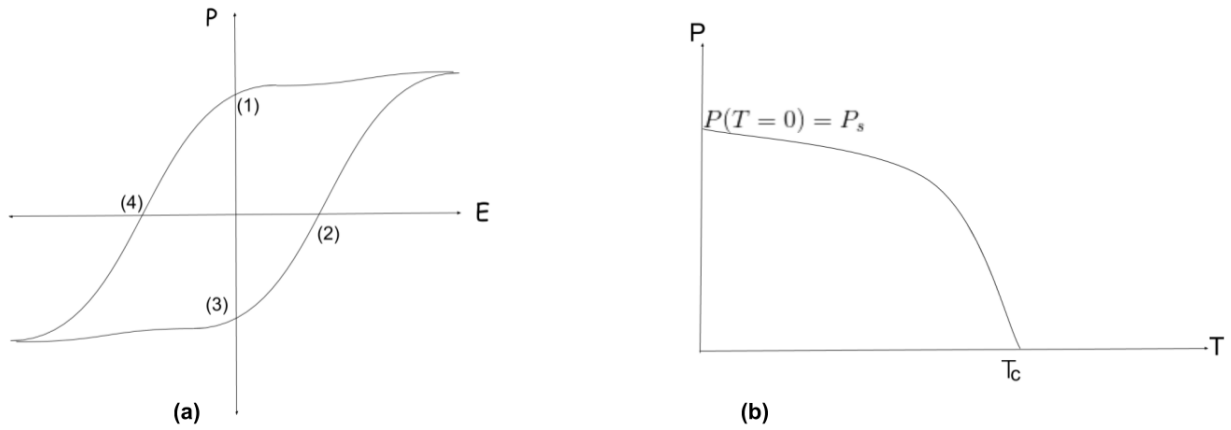


Figura 2.2: (a) Ciclo de histéresis para un material ferroeléctrico. Los puntos (1) y (3) muestran polarización espontánea ($P \neq 0, E = 0$), y los puntos (2) y (4) indican el campo coercitivo. (b) Diagrama de polarización vs temperatura para un material ferroeléctrico. Polarización espontánea aparece para temperaturas menores a la temperatura crítica $T < T_c$.

Desde la perspectiva de primeros principios, un ferroeléctrico se define como un material aislante que posee dos estructuras, una polar y una no polar, relacionadas por simetría como lo muestra la Fig. 2.3.

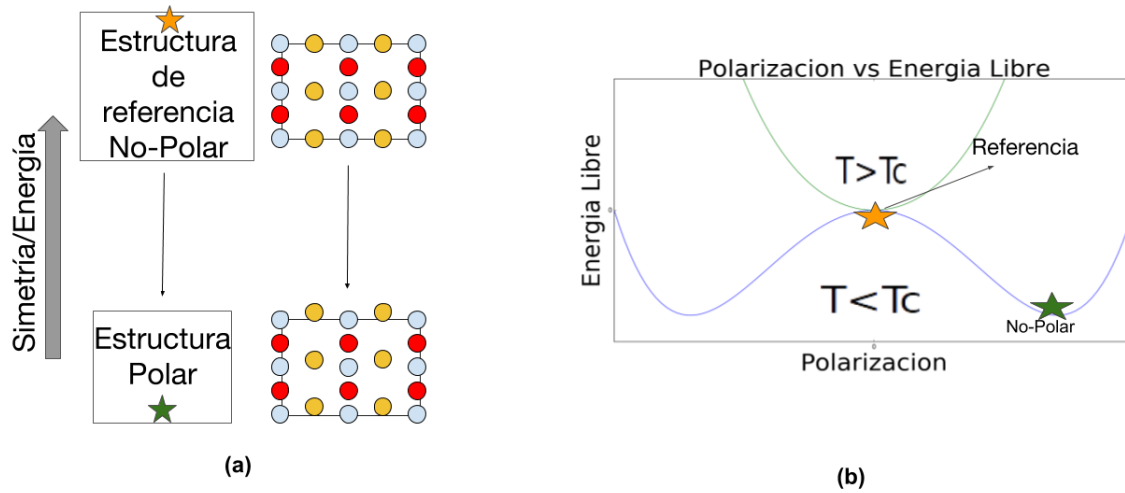


Figura 2.3: (a) Representación esquemática de un ferroeléctrico. La transición ferroeléctrica se describe como una transición de fase entre una estructura de referencia no polar de alta simetría y una estructura polar de energía más baja. (b) Análisis numérico de ecuación(2.1), modelo *Landau-Denvonshire* de transición paraeléctrico-ferroeléctrico.

Un ejemplo de un ferroeléctrico es la perovskita BaTiO_3 , con estados de oxidación +2 para el Ba, +4 para Ti y -2 para el O, en su fase neutra. BaTiO_3 posee tres fases ferroeléctricas como función de la temperatura: tetragonal, ortorrómbica y romboédrica. Estas fases se distinguen por la dirección de la polarización, o equivalentemente por el desplazamientos del catión central (Ti).

Fase	Temperatura(K)	Polarización($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Dirección
Pm-3m	>393	0	--
P4mm	<393	27	< 001 >
Amm2	<278	36	< 110 >
R3m	<183	33	< 111 >

La tabla 2.2 muestra un resumen de las fases de la perovskita BaTiO_3 y la temperatura crítica de transición de fase, además de valores experimentales para la magnitud y dirección de la polarización[29].

2.3. Modelo Landau-Devonshire

En esta sección se dará una breve descripción al modelo de Landau-Devonshire, el cual consiste en describir un sistema termodinámico dependiente de variables tanto internas como externas en un ferroeléctrico, dichas variables son: polarización(P), *strain*(η), tensor de estrés(σ) y temperatura(T). Estas variables se pueden relacionar con la energía libre(F) del sistema ocupando un *ansatz* o adivinanza, el cual proviene de argumentos geométricos de Teoría de Grupo.

El resultado de la adivinanza, tomando el origen de energía para una estructura no-polar, sin *strain*(ver esquema 2.3.a), es:

$$F = a(T - T_c)P^2 + bP^4 + cP^6 \quad (2.1)$$

Aquí se trunca la expresión a la potencia de orden 6, los coeficientes a y c son siempre positivos para ferroeléctricos, T_c es la temperatura crítica propia del material. Además haciendo análisis numérico(ver Fig. 2.3.b), se obtienen las fases paraeléctrica y ferroeléctricas, con $T > T_c$ y $T < T_c$, respectivamente. El signo del coeficiente b en la ecuación 2.1 determinara si la transición es de primer o segundo orden. Si $b > 0$ de transiciones de segundo orden, describe la energía libre de un ferroeléctrico como una transición continua a medida que la temperatura disminuye. Para encontrar la polarización espontánea en 2.1 se tiene que $\frac{\partial F}{\partial P} = 0$, con $E = 0$, obteniendo:

$$P_s = \pm \left[\frac{a_0}{b} (T_c - T) \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

Se observa que al disminuir T la polarización espontánea aumenta, tal como en Fig 2.2(b). El caso contrario, cuando $b < 0$ la transición sera de primer orden o discontinua, ya que, para cierto valor de T_c la polarización saltara drásticamente a cero.

Una extensión al modelo se realiza con el acoplamiento del *strain*(η), por lo que, la expresión de energía libre se vera de la siguiente forma a $T = 0$:

$$F(P, \eta) = (a - c\eta)P^2 + bP^4 \quad (2.3)$$

con $\eta = \frac{a_{ref} - a_0}{a_{ref}}$ siendo a el parámetro de red. Nuevamente se puede hacer el análisis matemático del coeficiente que acompaña al orden cuadrático en la ecuación 2.3, dando origen a transiciones de primer o segundo orden, que dependen del *strain* η y no de la temperatura.

2.4. Primeros Principios

En esta sección se introduce el problema central de nuestro estudio, el cuál consiste en determinar exactamente (o la mejor aproximación), la energía de un cristal periódico bajo la teoría cuántica de muchos electrones y aproximaciones auto-consistentes. La Teoría de la Densidad Funcional o Density Functional Theory (DFT), permite calcular el estado más bajo de energía de un sólido y es usado en gran parte de los estudios relacionados con las propiedades electrónicas de sólidos.

2.4.1. Problema del Sólido Cuántico

Para resolver el problema cuántico de muchos cuerpos que interactúan, es decir, electrones y núcleos; es necesario definir un Hamiltoniano de la forma más general que incluya las interacciones entre estas partículas.

El Hamiltoniano de un sólido compuesto de núcleos y electrones esta dado por:

$$H_{tot} = T_{elec} + T_{nucl} + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (2.4)$$

donde T_{elec} es la energía cinética de los electrones; T_{nucl} es energía cinética de los núcleos; V_{e-n} es el potencial de Coulomb entre electrón-núcleo; V_{e-e} es el potencial de Coulomb electrón-electrón, y V_{n-n} es el potencial de Coulomb núcleo-núcleo.

En el caso de N electrones y M núcleos, el Hamiltoniano H_{tot} está dado de forma explicita por (omitiendo el factor $1/4\pi\epsilon_0$):

$$H_{tot} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_I^M \frac{P_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.5)$$

donde los índices i, j describen electrones, los índices I, J describen los núcleos, y se omiten la suma sobre el mismo elemento. Los operadores de momento están dados por $p_i = -i\hbar\nabla_i$, $P_I = -i\hbar\nabla_I$.

El problema definido por la ecuación de Schrodinger para H_{tot} no posee solución analítica. La primera aproximación empírica es la de *Born-Oppenheimer*, al ser la masa del electrón mucho mas pequeña que la del núcleo, implica que:

$$M_I \gg m_e \Rightarrow \sum_I \frac{P_I^2}{2M_I} \ll 1 \Rightarrow V_{n-n} = cte \quad (2.6)$$

por lo que (2.5) se reduce a un Hamiltoniano efectivo para los electrones:

$$H_{ef} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

ahora definimos V_{ext} como el potencial electrón-núcleo, es decir:

$$V_{ext} = \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.8)$$

En la siguiente sección mostraremos diferentes estrategias para resolver el sistema de electrones interactuantes. En particular, mostremos como introducir la propiedad fundamental de los electrones en la solución del Hamiltoniano, el principio de incertidumbre de Pauli.

2.4.2. Ecuaciones de Hartree y Hartree-Fock

La solución del sistema de electrones interactuantes, solución de H_{tot} , debe describir a los electrones como partículas fermiónicas.

El principio de exclusión de Pauli señala que dos electrones indistinguibles conforman funciones de onda anti-simétricas, por lo que, no pueden ocupar el mismo estado o análogamente el mismo orbital.

Consideremos un conjunto completo de auto-funciones ortonormales de la función de un electrón, de la forma:

$$\{\phi_i(r)\} = \{\phi_1(r_1), \phi_2(r_2), \dots, \phi_i(r_i)\} \quad (2.9)$$

que cumplen con,

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{n,m} : \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_m| = 1 \quad (2.10)$$

Entonces es posible formar un conjunto completo ortonormal, que cumpla con (2.10), de función espín-orbital:

$$\{\psi_i(\vec{r}\sigma)\} : \psi_i(\vec{r}\sigma) = \phi_i(\vec{r})\chi_i(\sigma) \quad (2.11)$$

los autovalores de la función espín:

$$\chi_i(\sigma) = \begin{cases} +\frac{\hbar}{2} & \text{para espín } \uparrow \\ -\frac{\hbar}{2} & \text{para espín } \downarrow \end{cases} \quad (2.12)$$

En la teoría de Hartree, el estado fundamental de la función de onda de un sistema de muchos cuerpos, es expresado como un simple producto de funciones ortogonalizadas de un electrón espín-orbital:

$$\psi_0(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \psi_1 \cdot \dots \cdot \psi_N$$

En este caso, el principio de exclusión de Pauli se incluye de forma implícita al asignar los electrones a los orbitales.

Reemplazando esta función de onda en $H\psi = E\psi$ y minimizando la ecuación obtenemos la ecuación de Hartree:

$$\left[\frac{p^2}{2m_e} + V_{e-n} + V_H \right] \psi_i = \epsilon_{i\psi_i} \quad (2.13)$$

donde V_H corresponde al potencial de Hartree, definido como (2.17):

$$V_H = \sum_i \langle \phi_i | \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \phi_i \rangle \quad (2.14)$$

Este es el potencial de Hartree, que siente un electrón en un campo efectivo correspondiente al potencial de coulomb generando por el resto de los electrones.

Un segundo ansatz consiste en la teoría de Hartree-Fock. En este caso, la antisimetría de la función de onda en el estado fundamental se impone a través de un *Determinante de Slater*:

$$\psi_0(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_1(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_2(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_N(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

Notar que lo anterior satisface que si $r_i = r_j \implies \psi_0 = 0$; cumple con el caso fermionico, además es explícito que al intercambiar 2 columnas cambia el signo del determinante, por lo que, ψ_0 es antisimétrica.

Reemplazando esta función de onda en $H\psi = E\psi$ y minimizando la ecuación, obtenemos la ecuación de Hartree-Fock:

$$\left[\frac{p^2}{2m_e} + V_{e-n} + V_H + V_{exch} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.16)$$

donde V_{exch} corresponde al término de *intercambio* o *exchange*, y representa la energía necesaria para intercambiar dos electrones de posición.

Ambas ecuaciones, Hartree y Hartree-Fock, se pueden resolver de forma auto-consistente. Definiendo la densidad de carga electrónica como:

$$\rho(\vec{r}) = (-e) \sum_i^N \phi_i^* \phi_i \quad (2.17)$$

donde la suma contempla los estados ocupados N de la función de onda.

La mejor aproximación para el estado fundamental, se calcula con un ciclo auto-consistente, en cuál se comienza con un apropiado conjunto de auto-funciones para luego evaluar los potenciales V_H y V_{exch} y así determinar un nuevo conjunto de autovalores.

2.4.3. Teoría de la Densidad Funcional

Hasta el momento, se ha buscado la mejor aproximación para la función de onda del estado fundamental, en el problema de muchos electrones. La teoría de densidad funcional cambia el énfasis anterior, al problema de la **densidad** del estado fundamental de un cuerpo.

2.4.4. Teorema de Hohenberg-Kohn

El teorema de Hohenberg-Kohn (HK), muestra que existe una relación uno a uno entre la densidad del estado fundamental (no degenerado), del sistema de muchos electrones, y el potencial externo actuando sobre el sistema de electrones.

Suponiendo conocido el potencial externo podemos conocer la solución del problema de funciones y valores propios, del Hamiltoniano en (2.8). Así, se determina la función de onda (ψ_G) y la densidad del estado fundamental del sistema de muchos cuerpos interactuantes ($n[\vec{r}]$).

$$n(\vec{r}) = \langle \psi_G(r_1, r_2, \dots, r_N) | \delta(\vec{r} - r_i) | \psi_G(r_1, r_2, \dots, r_N) \rangle \quad (2.18)$$

El teorema de HK muestra que lo inverso también es cierto, el potencial externo v_{ext} queda completamente determinado por la función de onda del estado basal $\psi[v_{ext}]$ y de la densidad de este estado $n(\vec{r})$. Además el teorema prueba que para un potencial externo existe una única densidad del estado fundamental.

Debido a que el valor esperado de la energía depende de v_{ext} y con la relación uno a uno del potencial y la densidad, sabemos que el estado fundamental de energía, el valor de expectación de la energía cinética del electrón y el potencial electrón-electrón son función de la densidad del estado fundamental.

Finalmente, se expresa la energía como función de la densidad:

$$E[n(\vec{r}); v_{ext}] = T[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] + \int v_{ext}[\vec{r}] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

el funcional $F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})]$. Este funcional no depende de potencial externo v_{ext} y por lo tanto es universal, depende del sistema de electrones, y no del sistema específico en estudio.

2.4.5. Ecuaciones de Kohn-Sham

El teorema de HK permite escribir las ecuaciones de Kohn-Sham (KS), asumiendo que para cada sistema de electrones interactuantes, la densidad del estado fundamental es la misma que para un sistema de electrones no interactuantes.

La ecuación (2.19) es modificada de la siguiente manera:

$$E[n(\vec{r}); v_{ext}(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.20)$$

debido a que el funcional $F[n(\vec{r})]$ es desconocido se agrega el termino E_{xc} , definido como:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] - T_0[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] - V_H[n(\vec{r})] \quad (2.21)$$

Al reemplazar los orbitales de KS en $H\psi = E\psi$ y minimizando respecto de la densidad $n(\vec{r})$, se obtiene:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_{nucl}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.22)$$

donde V_H es el potencial de Hartree V_{xc} es la derivada funcional de E_{xc} , respecto de la densidad y V_{nucl} es el potencial externo.

El problema se resuelve de forma auto-consistente. Dada una densidad inicial (n_0), esta se reemplaza en la ecuación de KS (2.22), y se obtiene un conjunto de auto-valores y auto-

funciones, la cual define una nueva densidad de estado. Si la diferencia entre la densidad inicial y la calculada al final del siguiente ciclo es menor a cierto parámetro, se termina el ciclo auto-consistente; de lo contrario se sigue hasta satisfacer el criterio.

En resumen, el teorema de HK mapea el problema de $3N$ grados de libertad a uno de tres, debido a que trata el problema a través de la densidad del sistema y no utiliza la función de onda. Las ecuaciones de KS reemplazan el problema de electrones interactuantes a orbitales ficticios de partículas independientes y genera un nuevo término energético, el cual puede ser aproximado a través de distintos funcionales de la densidad. Finalmente el estado fundamental se encuentra a través de un ciclo auto-consistente de la densidad y la ecuación de KS (2.22).

2.4.6. Tensión epitaxial en películas delgadas

Tensión epitaxial en películas delgadas es la técnica aplicada para mejorar propiedades ferroeléctricas en perovskitas de óxidos, en busca de mejorar las propiedades de materiales en bulto o inducir nuevos fenómenos físicos. Técnicas como deposición de pulso láser, deposición de vapor, crecimiento por haces moleculares; son utilizados con mayor frecuencia (ver Ref.[31]).

Experimentalmente, la tensión epitaxial es aplicada a través de un sustrato rígido de mayor o menor longitud en comparación con la perovskita. El efecto del sustrato depende de la diferencia entre el parámetro de red del sólido (a) y del sustrato (a_0). En el caso que $a < a_0$ se habla de tensión de estiramiento, ya que el parámetro de red en la perovskita crecerá en algún porcentaje. En el caso contrario, en que $a > a_0$, hablamos de tensión de compresión, cuando el parámetro de red de la perovskita disminuye (ver Fig. 2.4).

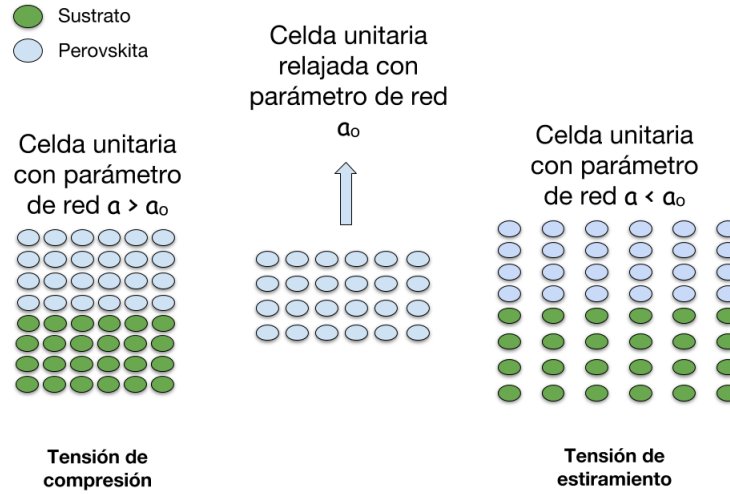


Figura 2.4: Representación esquemática de la tensión epitaxial producida por el sustrato (con parámetro de red a_0) en la perovskita (con parámetro de red a). Panel izquierdo (derecho) representa tensión de estiramiento (compresión).

La tensión epitaxial es simulada con DFT (a temperatura 0K) fijando los parámetros de red en el plano y relajando las posiciones de los átomos y el parámetro de red perpendicular

al plano [4]. Hacemos notar que los cálculos no incluyen un sustrato de forma explícita, y el efecto del sustrato sobre la estructura se realiza a través de los parámetros de red.

Para cada valor de la tensión, se debe encontrar la estructura más estable entre las estructuras polares que se obtienen al romper la simetría de la estructura de referencia (no polar). Lo anterior se logra trabajando con la celda unidad (5 átomos) y modificando la posición del átomo central de la perovskita en distintas direcciones, el cual es desplazado de su posición de equilibrio en un porcentaje pequeño ($\pm 1\%$). Este cálculo se repite para distintos valores de los parámetros de red en el plano, se realiza un aumento gradual, modificándolos en un porcentaje menor en el rango realizable de forma experimental ($\pm 4\%$) y por cada aumento se relaja el eje perpendicular al plano (ver Fig. 2.6).

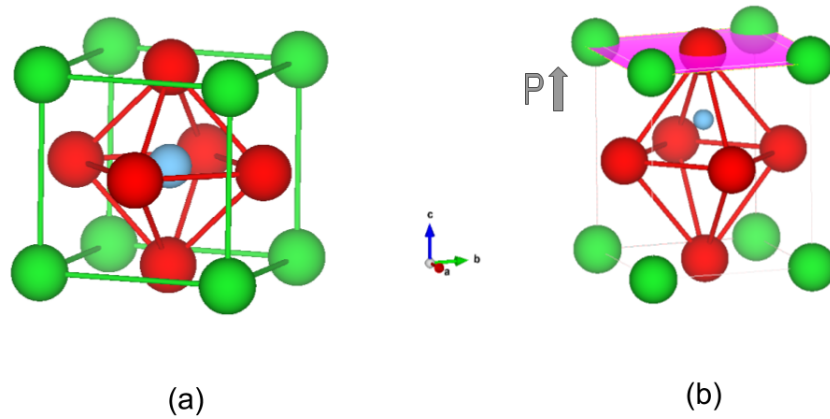


Figura 2.5: (a) Perovskita ideal en su fase cúbica paraeléctrica, no polar ;(b) fase meta-estable ferroeléctrica tetragonal con polarización en la dirección $[001]$. Tamaños de átomos y distancias son sólo representativas y no representan la escala real.

En este trabajo, como se explicó en el contexto general de la investigación, se abordará el problema de la tensión epitaxial en dirección perpendicular a la orientación $[111]$, como muestra la Fig. 2.6.

Esta nueva orientación del cristal es simulado con DFT construyendo una celda unitaria hexagonal de 15 átomos con un plano perpendicular al eje $[111]$, como lo muestra la Fig. 2.6. Los vectores de red en el plano forman un ángulo de 120° entre ellos.

2.4.7. Detalles computacionales

En este trabajo utilizaremos el código ABINIT [10], el cual es de libre distribución y acceso. Utilizaremos el funcional local de intercambio y correlación o *Local Density Approximation* (LDA) [26] y pseudopotenciales de norma conservada [8]. Los pseudo-potenciales de Ba, Sr, Ca,

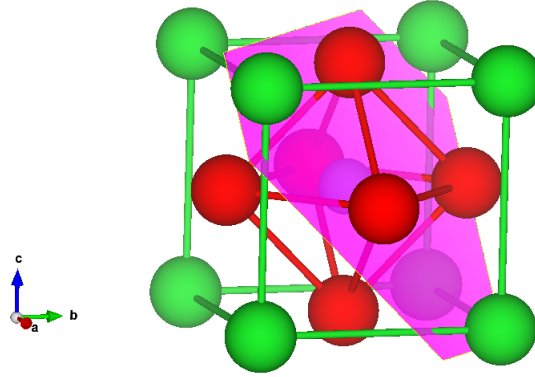


Figura 2.6: Celda de referencia utilizada para simular tensión epitaxial en la dirección perpendicular a la dirección $[111]$. La superficie (111) del sustrato está representado por el plano de color violeta, el cual simula un sustrato hexagonal.

K, Na, Pb, Ti, Nb, Zr y O poseen 10, 10, 10, 9, 9, 14, 12, 13, 12 y 6 electrones de valencia, respectivamente.

Tensión epitaxial orientado en las superficies (001) y (111) fueron simulados mediante cálculos de estructuras de bulbo tensionado en celdas cúbica y hexagonal con 5 y 15 átomos por celda, respectivamente. Relaxaciones estructurales fueron realizadas manteniendo vectores de red fijos: $\vec{a}_1 = (a, 0, 0)$ y $\vec{a}_2 = (0, a, 0)$ para tensión (001) , y $\vec{a}_1 = (\sqrt{2}a, 0, 0)$ y $\vec{a}_2 = (-a/\sqrt{2}, \sqrt{3}/2a, 0)$ para tensión (111) , mientras que vectores de red tangentes a estos planos $\vec{a}_3 = (0, 0, a)$ para (001) y $\vec{a}_3 = (0, 0, \sqrt{3}a)$ para (111) fueron optimizadas junto con posiciones de átomos hasta tolerancia en fuerzas de 1 meV/Å. Los parámetros de red calculados en el bulbo se muestran en la Tabla 3.3.

La convergencia de parámetros de grilla de puntos kappa de Monkhorst-Pack [22] y energía de corte de ondas planas se muestra en Fig. 2.7a 2.7b, respectivamente.

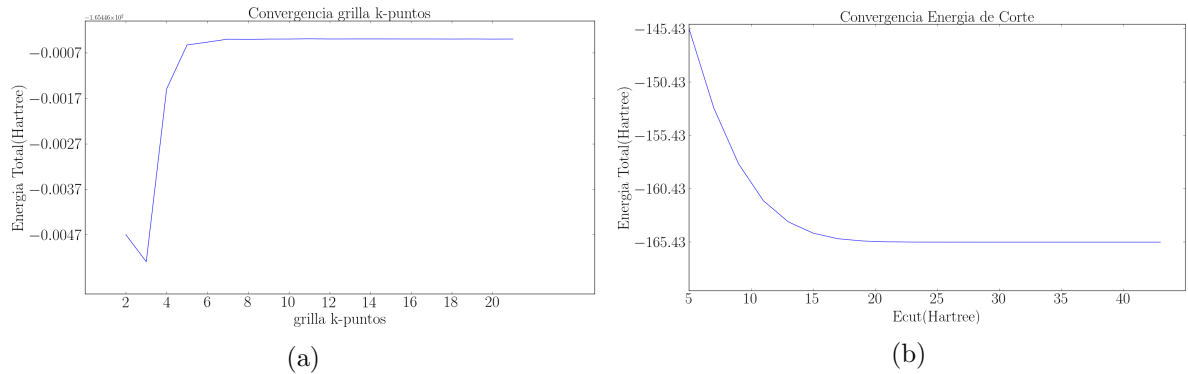


Figura 2.7: Estudio de convergencia de los parámetros de número de puntos en la malla del espacio recíproco y de corte de energía para ondas planas. (a) Convergencia de grilla de puntos en espacio recíproco. Resultados están convergidos para $6 \times 6 \times 6$. (b) Convergencia de Energía de corte para ondas planas. Resultados están convergidos para ~ 25 Hartree.

El espacio de grupo de las estructuras relajadas se obtienen con el software Findsymb [11] dando parámetros de los vectores de red y las posiciones atómicas. Las figuras de las estructuras (celdas unitarias) se construyen con VESTA. Los diagramas de energía vs tensión se graficaron usando GNUPLOT.

Como ejemplo, a continuación mostraremos cálculos de tensión epitaxial en la dirección perpendicular al eje [001] para BaTiO₃ (ver Fig.2.8). Los resultados son buenos comparados con Ref. [3, 4] y predicen las mismas transiciones de fase del estado basal de energía, es decir : $P4mm \Rightarrow Cm \Rightarrow Amm2$.

Grupo espacial sin tensión	Grupo espacial bajo tensión (001)	Dirección polarización
$Pm\bar{3}m$	$P4mmm$	$P_x = P_y = P_z = 0$
$P4mm$ (x6)	$P4mm$	$P_x = P_y = 0, P_z \neq 0$
$Amm2$ (x12)	$Amm2$	$P_x = P_y \neq 0, P_z = 0$
$R3m$ (x8)	Cm	$P_x = P_y \neq 0, P_z \neq 0$

Cuadro 2.1: Efecto de un sustrato cubico en la simetría de la perovskita. Para cada estructura se reporta la simetría del grupo espacial en bulto (sin tensión) y bajo la aplicación de tensión en la dirección perpendicular al eje [001], además de la dirección de la polarización en coordenadas cúbicas.

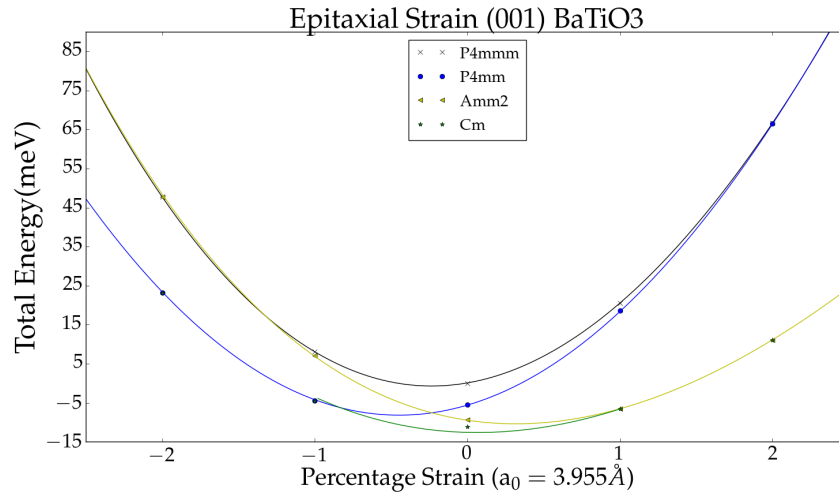


Figura 2.8: Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [001] para BaTiO₃.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Tensión epitaxial

En esta sección se mostraran los resultados computacionales del efecto de la tensión epitaxial en la dirección (111), utilizando métodos de primeros principios, para perovskitas BaTiO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 , PbZrO_3 , SrTiO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 y BaZrO_3 .

Cada uno de los puntos de color representan la energía total calculada en función del porcentaje de tensión o *strain* aplicada, del plano hexagonal en la celda unitaria de cada perovskita.

Grupo espacial sin tensión	Grupo espacial bajo tensión (111)	Dirección polarización
$Pm\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$P_x = P_y = P_z = 0$
$P4mm$ (x6)	Cm (x6)	$P_x = P_y \neq 0, P_z \neq 0$
$Amm2$ (x12)	Cm (x6)	$P_x = P_y \neq 0, P_z \neq 0$
	$C2$ (x6)	$P_x = -P_y, P_z = 0$
$R3m$ (x8)	$R3m$ (x2)	$P_x = P_y = P_z \neq 0$
	Cm (x6)	$P_x = P_y \neq 0, P_z \neq 0$

Cuadro 3.1: Efecto del sustrato en la simetría de la estructura. Para cada estructura se reporta la simetría del grupo espacial en bulto (sin tensión) y bajo la aplicación de tensión en la dirección perpendicular al eje [111], además de la dirección de la polarización en coordenadas cubicas.

ABO ₃	Experimental (Å)	Trabajo previo (Å)	Este trabajo (Å)
BaTiO ₃	4.000	3.947	3.955
PbTiO ₃	3.969	3.888	3.890
CaTiO ₃	3.836	3.809	3.809
PbZrO ₃	4.133	4.115	4.116
SrTiO ₃	3.905	3.862	3.859
KNbO ₃	4.016	3.956	3.973
NaNbO ₃	3.937	3.914	3.939
BaZrO ₃	4.193	4.152	4.158

Cuadro 3.2: Constantes de red $a_0(\text{\AA})$ en simetría $Pm\bar{3}m$, datos experimentales y teóricos ya publicados en Ref. [29] comparados con los calculados en este trabajo

ABO ₃	Trabajo previo	Este trabajo
BaTiO ₃	$R-3m \rightarrow R3m \rightarrow Cm$ [24]	$R-3m \rightarrow R3m \rightarrow Cm$
PbTiO ₃	$R-3m \rightarrow ** \rightarrow Cm$ [33]	$R-3m \rightarrow ** \rightarrow Cm$
CaTiO ₃	–	$R-3m \rightarrow Cm$
PbZrO ₃	–	Cm
SrTiO ₃	$R-3m \rightarrow Cm$ [39]	$R-3m \rightarrow Cm$
KNbO ₃	–	Cm
NaNbO ₃	–	$R3m \rightarrow C2$
BaZrO ₃	–	$Pm-3m$

Cuadro 3.3: Resumen de transiciones de fase para las perovskitas calculadas, en la segunda columna se ilustran los resultados de otros trabajos

3.1.1. BaTiO₃

En este primer caso se replicó el cálculo realizado previamente en Ref. [24], la diferencia es que esta vez se aplica tensión en el rango de $\pm 4\%$. Los resultados son los siguientes:

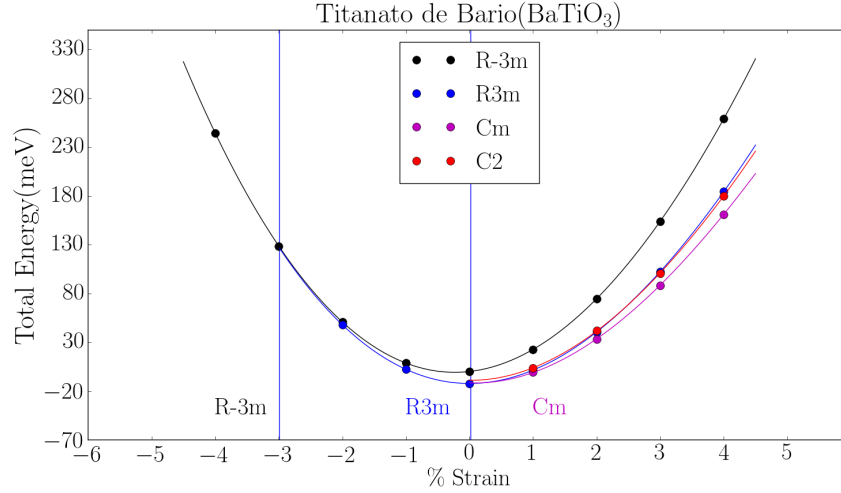


Figura 3.1: Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para BaTiO₃.

Se observan dos transiciones de fase de segundo orden (continuas), para tensión de compresión ($\sim -3\%$), en donde de fase paraeléctrica ($R\bar{3}m$) se da lugar a simetría $R3m$ (polar), con polarización apuntando verticalmente hacia un vértice (catión Ba). La segunda transición continua ocurre para tensión de estiramiento ($\sim 0\%$) y la nueva simetría del cristal es Cm con polarización apuntando en la dirección (P_x, P_y, P_z) , con $P_x = P_y \neq 0$ y $P_z \neq 0$.

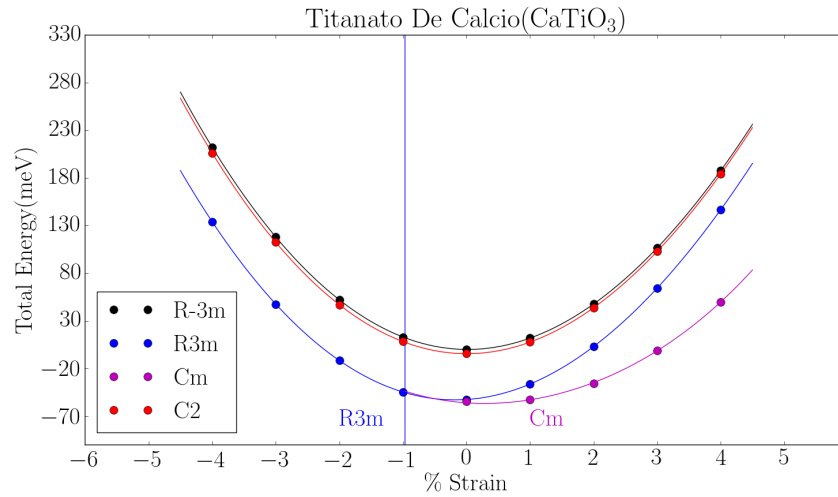
3.1.2. CaTiO_3 

Figura 3.2: Diagrama de energía (meV) vs tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para CaTiO_3 .

En el caso de CaTiO_3 se observa una transición continua (-1%), pero esta vez ambas fases son ferroeléctricas. Nuevamente las simetrías más estables son $R3m$ y Cm .

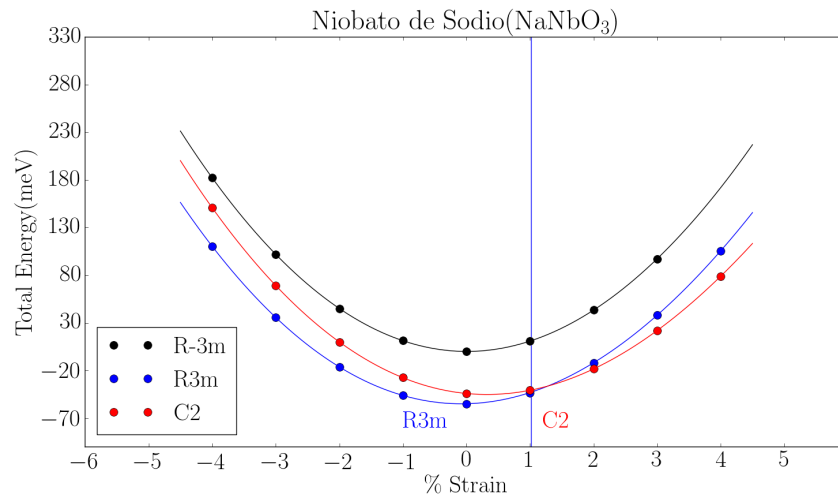
3.1.3. NaNbO_3 

Figura 3.3: Diagrama de energía (meV) vs tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para NaNbO_3 .

Similar a CaTiO_3 , NaNbO_3 tiene una transición continua (1%), pero esta vez simetría $R3m$

involucra tensión de compresión y estiramiento en un pequeño porcentaje, para luego pasar a simetría $C2$ para tensión de estiramiento.

3.1.4. PbZrO_3

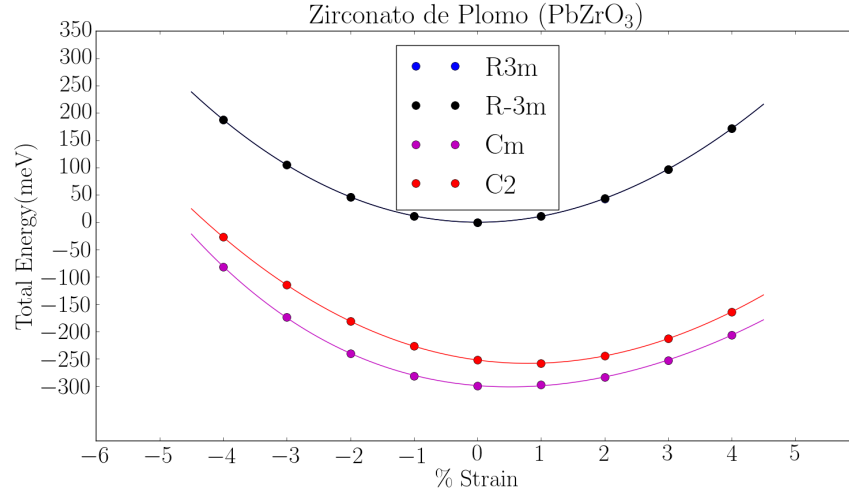


Figura 3.4: Diagrama de energía (meV) vs tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección $[111]$ para PbZrO_3 .

Para PbZrO_3 la fase más estable es Cm para tensión de estiramiento y compresión. Podemos observar que en orden de magnitud la diferencia de energía relativa es mayor en PbZrO_3 que en las demás perovskitas.

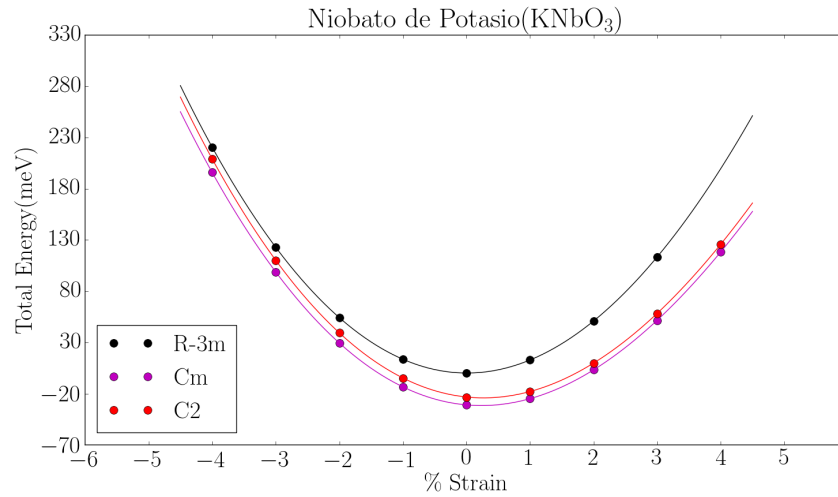
3.1.5. KNbO_3 

Figura 3.5: Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para KNbO_3 .

Para PbZrO_3 y KNbO_3 , simetría Cm es la más estable para tensión de compresión y estiramiento.

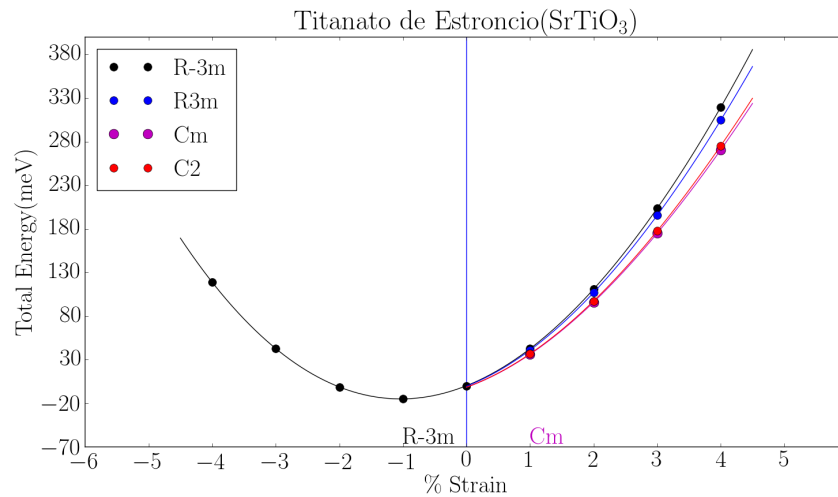
3.1.6. SrTiO_3 

Figura 3.6: Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para SrTiO_3 .

Por otra parte, SrTiO_3 tiene una transición de segundo orden ($\sim -0\%$), en la cual pasa de

fase paraeléctrica a ferroeléctrica. Si bien la fase más estable para tensión de estiramiento es Cm con polarización en dirección (P_x, P_y, P_z) ; con $P_x = P_y$, las diferencias de energía con $C2$ son muy pequeñas ($< 1\text{meV}$) lo que podría sugerir transiciones de fase entre estas estructuras.

3.1.7. PbTiO_3

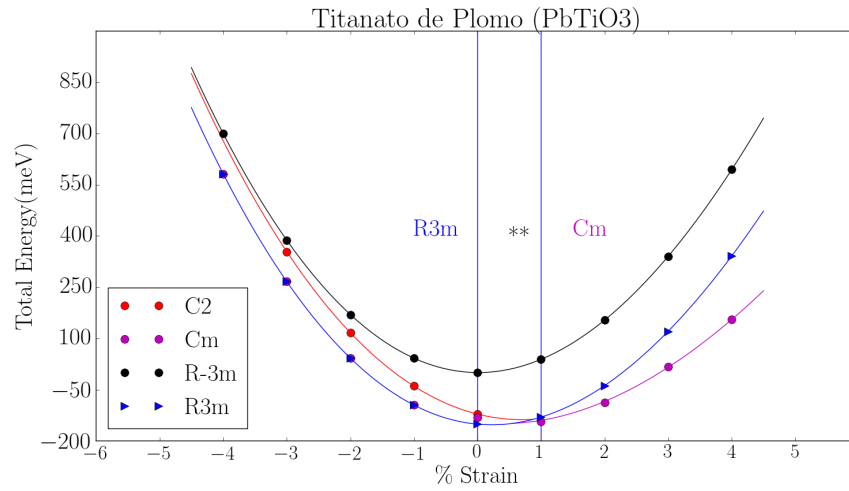


Figura 3.7: Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para PbTiO_3 .

PbTiO_3 muestra una anomalía entre los puntos 0% y 1% que se discutirá en análisis de resultados. En cuanto a tensión de compresión ($< 0\%$), el sistema se entabiliza en la fase $R3m$ y para alargamiento ($> 1\%$) el sistema converge a simetría Cm .

3.1.8. BaZrO₃

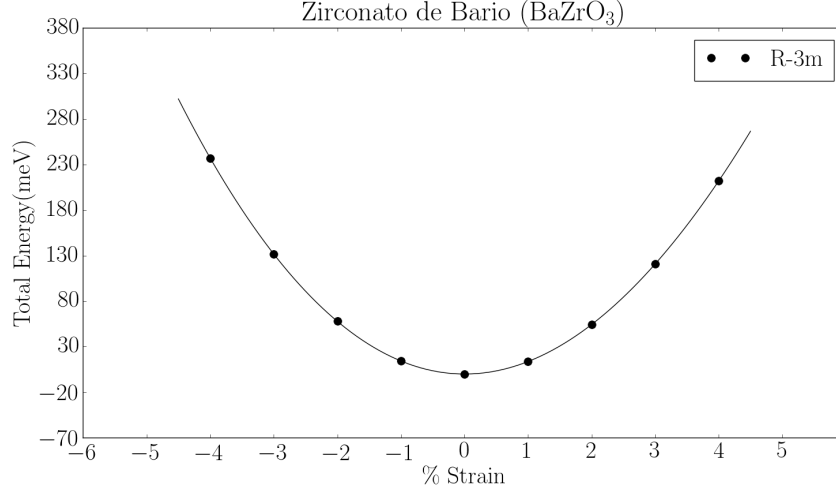


Figura 3.8: Diagrama de energía (meV) v/s tensión epitaxial (%) perpendicular a la dirección [111] para BaZrO₃.

Un caso interesante podemos ver en Fig.3.8. Para todos los puntos de tensión, compresiva o de estiramiento, el sistema converge a la fase paraeléctrica (R-3m); es decir BaZrO₃ no es ferroeléctrico bajo tensión.

3.2. Análisis de resultados

En el caso de BaTiO₃, Fig.3.1, nuestros resultados están en acuerdo con resultados previos [24]. Sólo se muestran pequeñas diferencias cuantitativas que no alteran la descripción cualitativa. Estas diferencias pueden deberse al uso de pseudopotenciales de norma conservada en vez de 'projected augmented wave'(PAW) que se usan en la referencia. Encontramos la transición de fase ferroeléctricas $R3m \rightarrow Cm$ para 0 % y la fase paraeléctrica $R-3m$ para tensión compresiva bajo 3 %. Por último hacemos notar que estas fases son distintas a las que aparecen bajo tensión (001) y a las del bulto relajado [4].

Por otro lado, para CaTiO₃ y NaNbO₃, Fig.3.2 3.3 respectivamente, ambos muestran una fuerte dependencia con la tensión aplicada al punto de ser estructuras polares en todo orden de tensión. Ambos comparten la fase $R3m$ con polarización perpendicular al plano hexagonal como su estructura mas estable y se diferencian en la fase de tensión de estiramiento, la cual es Cm y $C2$ para CaTiO₃ y NaNbO₃, respectivamente. Ambos muestran transiciones de fase de segundo orden. Estos resultados podrían ser comparados con cálculos de polarización v/s tensión, en un trabajo futuro.

En particular CaTiO₃ muestra dos fases distintas al aplicar tensión [001] (ver Ref.[3] ($P4mm \rightarrow ** \rightarrow Amm2$)), estas en transición discontinua, lo que indica que bajo tensión hexagonal las fases $R3m \rightarrow Cm$ estabilizan el sistema en transiciones continuas. Para el caso NaNbO₃ las fases son distintas al aplicar tensión (001), ver Ref.[3].

Para las perovskitas PbZrO_3 y KNbO_3 se encontró que ambas se estabilizan en la fase Cm . Esto es totalmente diferente al caso (001), en donde se encuentran tres fases en el estado basal de energía [3].

El caso de SrTiO_3 en la orientación (111) fue estudiado previamente en Ref.[39]. Este trabajo teórico y experimental se llevo a cabo y se determinó que para la tensión compresiva el sistema estabiliza la fase paraeléctrica ($R\bar{3}m$) y para tensión de estiramiento el sistema se hace ferroeléctrico con simetría Cm . Estos resultados muestran diferencias con el caso (001) en Ref.[3], en donde el sistema es ferroeléctrico para valores suficientemente grandes de tensión de compresión y de alargamiento. En Ref.[39], también señala que al trabajar con este material en orientación (111) en películas delgadas de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ se reduce el campo coercitivo en el ciclo histéresis, incrementando la calidad del ferroeléctrico para el uso en aplicaciones nano-electrónicas.

Un caso interesante es observado en PbTiO_3 , ya que se encontraron similitudes con los resultados de Ref.[33]. En este trabajo se estudió la transición de primer orden y se concluyó que existe una anomalía dieléctrica en el diagrama de fase del sistema. La posición de la anomalía depende del signo de la tensión aplicada al material ($\eta > 0$ o $\eta < 0$). Además esta anomalía se da no sólo para $T = 0$, sino que se extiende a altas temperaturas ($\sim 400\text{C}$ en el caso de SrTiO_3).

En la Fig 3.7, se observa que entre 0% y 1% hay un cruce entre las curvas de tensión y no es claro que la transición sea continua, por lo que, confirmamos que existe una transición no continua debida a esta anomalía descrita por Tangantsev.

Al comparar los resultados de los diagrama de energía v/s tensión aplicada en Ref[3] a los obtenidos en este trabajo, vemos que, si bien las simetrías encontradas para el caso (111) son distintas de (001), para tensión de estiramiento vuelve a estar presente la anomalía dieléctrica.

Además, como se describió anteriormente, BaZrO_3 estabiliza la fase paraeléctrica para todos los puntos de tensión aplicada, es decir, este material no es ferroeléctrico.

Capítulo 4

Conclusiones

En resumen, nuestros cálculos predicen teóricamente las estructuras más estables, de perovskitas de óxido bajo la aplicación de tensión en la orientación (111). Diferentes fases estructurales son encontradas al cambiar la orientación de crecimiento del material ((001) a (111)), dando origen a nuevas propiedades para ser aprovechadas en la industria nano-electrónica, como lo son la disminución del campo coercitivo [39], incremento de calidad de piezoeléctricos, aparición de las fase $R3m$ y Cm formando interfaz con aislantes topológicos, semiconductores, manganitas magnéticas[30].

Finalmente esperamos que estos resultados sean la base para completar un estudio, para el cual, se tengan datos de magnitud de la polarización ocupando teoría moderna de la polarización y así poder extender nuestras conclusiones y definir, cual de estas estructuras aportan las mejores propiedades desde el punto de vista teórico. Por otra parte se espera que los resultados aquí expuestos, que no se conocían, sean contrastados con resultados experimentales en cuanto exista evidencia científica de ello.

Bibliografía

- [1] Ronald E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskites: The principal problems from a theoretical perspective. *Ferroelectrics*, 150(1):1–12, 1993.
- [2] M. Dawber, I. Farnan, and J. F. Scott. A classroom experiment to demonstrate ferroelectric hysteresis. *American Journal of Physics*, 71(8):819–822, 2003.
- [3] Oswaldo Diéguez, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt. First-principles study of epitaxial strain in perovskites. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(14):1–9, 2005.
- [4] Oswaldo Diéguez, Silvia Tinte, A. Antons, Claudia Bungaro, J. B. Neaton, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt. Ab initio study of the phase diagram of epitaxial BaTiO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 69(21):1–4, 2004.
- [5] Oswaldo Diéguez and David Vanderbilt. First-principles modeling of strain in perovskite ferroelectric thin films. *Phase Transitions*, 81(7-8):607–622, 2008.
- [6] David Doennig, Warren E. Pickett, and Rossitza Pentcheva. Massive symmetry breaking in LaAlO₃/SrTiO₃(111) quantum wells: A three-orbital strongly correlated generalization of graphene. *Physical Review Letters*, 111(12):1–5, 2013.
- [7] Zhen Fan, Jinyu Deng, Jingxian John Wang, Ziyang Liu, Ping Yang, Juanxiu Xiao, Xiaobing Yan, Zhili Dong, Jingxian John Wang, and Jingsheng Chen. Ferroelectricity emerging in strained (111)-textured ZrO₂ thin films. *Applied Physics Letters*, 108(1):012906, 2016.
- [8] Martin Fuchs and Matthias Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. 119(i):67–98, 1999.
- [9] Marta Gibert, Pavlo Zubko, Raoul Scherwitzl, Jorge Íñiguez, and Jean Marc Triscone. Exchange bias in LaNiO₃-LaMnO₃superlattices. *Nature Materials*, 11(3):195–198, 2012.
- [10] X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J. M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M. Di Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. R. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laflamme Janssen, S. Le Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukačević, A. Martin, C. Martins, M. J.T. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignane-se, A. H. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. J. Van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou,

- and J. W. Zwanziger. Recent developments in the ABINIT software package. *Computer Physics Communications*, 205:106–131, 2016.
- [11] H. T. Stokes and D. M. Hatch. FINDSYM: Program for Identifying the Space Group Symmetry of a Crystal., 2005.
- [12] I. Hallsteinsen, J. E. Boschker, M. Nord, S. Lee, M. Rzchowski, P. E. Vullum, J. K. Grepstad, R. Holmestad, C. B. Eom, and T. Tybell. Surface stability of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films on (111)-oriented SrTiO_3 . *Journal of Applied Physics*, 113(18):0–6, 2013.
- [13] I. Hallsteinsen, M. Moreau, A. Grutter, M. Nord, P. E. Vullum, D. A. Gilbert, T. Bolstad, J. K. Grepstad, R. Holmestad, S. M. Selbach, A. T. N’Diaye, B. J. Kirby, E. Arenholz, and T. Tybell. Concurrent magnetic and structural reconstructions at the interface of (111)-oriented $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaFeO}_3$. *Physical Review B*, 94(20):1–6, 2016.
- [14] Xiaoyue He, Tong Guan, Xiuxia Wang, Baojie Feng, Peng Cheng, Lan Chen, Yongqing Li, and Kehui Wu. Highly tunable electron transport in epitaxial topological insulator $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sbx})_2\text{Te}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, 101(12):1–6, 2012.
- [15] G. Herranz, F. Sánchez, N. Dix, M. Scigaj, and J. Fontcuberta. High mobility conduction at (110) and (111) $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces. *Scientific Reports*, 2(110):3–7, 2012.
- [16] Yixian Huang, Yu Tong, Chen Wang, Ke Tang, and Yanzhao Yang. Solvent extraction of palladium(ii) with newly synthesized asymmetric branched alkyl sulfoxides from hydrochloric acid. *RSC Advances*, 5(81):66376–66383, 2015.
- [17] A. Janotti, D. Steiauf, and C. G. Van De Walle. Strain effects on the electronic structure of SrTiO_3 : Toward high electron mobilities. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(20):1–4, 2011.
- [18] S. Kamba, V. Goian, V. Skoromets, J. Hejtmánek, V. Bovtun, M. Kempa, F. Borodavka, P. Vaněk, A. A. Belik, J. H. Lee, O. Pacheroová, and K. M. Rabe. Strong spin-phonon coupling in infrared and Raman spectra of SrMnO_3 . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 89(6):1–7, 2014.
- [19] T. H. Kim, D. Puggioni, Y. Yuan, L. Xie, H. Zhou, N. Campbell, P. J. Ryan, Y. Choi, J. W. Kim, J. R. Patzner, S. Ryu, J. P. Podkaminer, J. Irwin, Y. Ma, C. J. Fennie, M. S. Rzchowski, X. Q. Pan, V. Gopalan, J. M. Rondinelli, and C. B. Eom. Polar metals by geometric design. *Nature*, 533(7601):68–72, 2016.
- [20] Jiefang Li, Junling Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, Naigang Wang, B. Ruetter, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland. Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO_3 thin films due to epitaxial-induced transitions. *Applied Physics Letters*, 84(25):5261–5263, 2004.
- [21] A. Marthinsen, S. M. Griffin, M. Moreau, T. Grande, T. Tybell, and S. M. Selbach. Goldstone-like phonon modes in a (111)-strained perovskite. *Physical Review Materials*, 2(1):014404, 2018.

- [22] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. [29] H. J. Monkhorst_PRB_1976_Special points for Brillouin-zone integrations.pdf. 13(12):5188–5192, 1976.
- [23] Magnus Moreau, Astrid Marthinsen, Sverre M. Selbach, and Thomas Tybell. First-principles study of the effect of (111) strain on octahedral rotations and structural phases of LaAlO₃. *Physical Review B*, 95(6):1–10, 2017.
- [24] Riku Oja, Karen Johnston, Johannes Frantti, and Risto M. Nieminen. Computational study of (111) epitaxially strained ferroelectric perovskites BaTiO₃ and PbTiO₃. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 78(9):1–6, 2008.
- [25] P Muralt. Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators:a review. 10, 136, 2000.
- [26] J. P. Alex Zunger Perdew. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems:. 23(10), 1981.
- [27] N. A. Pertsev, A. K. Tagantsev, and N. Setter. Phase transitions and strain-induced ferroelectricity in SrTiO₃ epitaxial thin films N. *Physical Review B*, 65(21):219901, 2002.
- [28] C. Piamonteze, M. Gibert, J. Heidler, J. Dreiser, S. Rusponi, H. Brune, J. M. Triscone, F. Nolting, and U. Staub. Interfacial properties of LaMnO₃/LaNiO₃ superlattices grown along (001) and (111) orientations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 92(1):1–8, 2015.
- [29] Karin M. Rabe, Charles Ahn, and Jean-Marc Triscone. *Topics in Applied Physics Volume 105*, volume 105/2007. 2007.
- [30] Aldo Raeliarijaona and Huaxiang Fu. Various evidences for the unusual polarization behaviors in epitaxially strained (111) BaTiO₃. *Journal of Applied Physics*, 115(5):0–6, 2014.
- [31] Darrell G. Schlom, Long Qing Chen, Xiaoqing Pan, Andreas Schmehl, and Mark A. Zurbuchen. A thin film approach to engineering functionality into oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(8):2429–2454, 2008.
- [32] James F. Scott and C A Paz de Araujo. Ferroelectric memories. *Science (New York, N.Y.)*, 246(4936):1400–5, 1989.
- [33] A. K. Tagantsev, N. A. Pertsev, P. Muralt, and N. Setter. Strain-induced diffuse dielectric anomaly and critical point in perovskite ferroelectric thin films. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65(1):121041–121044, 2002.
- [34] C.K. Subash Kulwant singh S.M. Abbas Soney Varghese Uvais Valiyaneerilakkal, Amit Singh. Preparation and Characterization of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/Barium Titanate Polymer Nanocomposite for Ferroelectric Applications. *Uvais Valiyaneerilakka*, 116(1):37–43, 2015.
- [35] David Vanderbilt and Morrel H. Cohen. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(9):1–9, 2001.

- [36] X. H. Wei, Y. R. Li, J. Zhu, W. Huang, Y. Zhang, W. B. Luo, and H. Ji. Epitaxial properties of ZnO thin films on SrTiO₃ substrates grown by laser molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 90(15):12–15, 2007.
- [37] Yakui Weng, Xin Huang, Yugui Yao, and Shuai Dong. Topological magnetic phase in LaMnO₃ (111) bilayer. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 92(19):1–7, 2015.
- [38] Di Xiao, Wenguang Zhu, Ying Ran, Naoto Nagaosa, and Satoshi Okamoto. Interface engineering of quantum Hall effects in digital transition metal oxide heterostructures. *Nature Communications*, 2(1):596–598, 2011.
- [39] Ruijuan Xu, Ran Gao, Sebastian E. Reyes-Lillo, Sahar Saremi, Yongqi Dong, Hongling Lu, Zuhuang Chen, Xiaoyan Lu, Yajun Qi, Shang Lin Hsu, Anoop R. Damodaran, Hua Zhou, Jeffrey B. Neaton, and Lane W. Martin. Reducing Coercive-Field Scaling in Ferroelectric Thin Films via Orientation Control. *ACS Nano*, 12(5):4736–4743, 2018.
- [40] Qi Yu, Jing Feng Li, Zhi Xiang Zhu, Ying Xu, and Qing Ming Wang. Shift of morphotropic phase boundary in high-performance [111]-oriented epitaxial Pb (Zr, Ti) O₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 112(1):1–6, 2012.