

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

TEORÍA DE LOS MATERIALES FERROELÉCTRICOS
RELAXORES

Tesis sometida a la consideración de la Comisión del Programa de
Estudios de Posgrado para optar al grado y título de Maestría
Académica en Física

JOSÉ RAFAEL ARCE GAMBOA

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica
2019

Dedicatoria

A mis padres

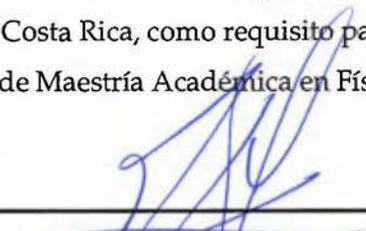
Agradecimientos

Quisiera agradecer enormemente al profesor Gian Guzmán Verri, quien se desempeñó como mi supervisor de tesis. Fue él quien me motivó a estudiar los relaxores ferroeléctricos y quien me guió en esta investigación con su valiosa experiencia y conocimientos. Espero que en el futuro pueda seguir colaborando con él. Agradezco también el trabajo de los miembros de mi comité de tesis, el profesor Federico Muñoz Rojas y la profesora Marcela Hernández Jiménez, y al profesor Jorge Gutierrez Camacho, por sus consejos a la hora de la elaboración de esta tesis.

Hago también un agradecimiento especial a los profesores Ralph García Vindas y Esteban Avendaño Soto, quienes me han guiado y motivado a lo largo de los años en mis estudios en la Escuela de Física en la Universidad de Costa Rica. Finalmente, agradezco a mis padres Blanca Gamboa Acuña y Jorge Arce Víquez, quienes siempre me han apoyado y me han animado a estudiar.

Este trabajo ha sido apoyado por la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica bajo el proyecto número 816-B7-601.

“Esta tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en Física de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Académica en Física.”



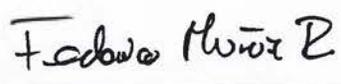
Dr. José Ralph García Vindas
Representante del Decano
Sistema de Estudios de Posgrado



Dr. Gian Giacomo Guzmán Verri
Director de Tesis



Dra. Marcela Hernández Jiménez
Asesora



Dr. Federico Muñoz rojas
Asesor



Dr. Jorge Gutiérrez Camacho
Director
Programa de Posgrado en Física



José Rafael Arce Gamboa
Candidato

Índice general

Portada	i
Dedicatoria	ii
Agradecimientos.	iii
Hoja de aprobación.	iv
Índice general	v
Resumen	vii
Abstract	viii
Índice de cuadros	ix
Índice de figuras	x
Abreviaciones	xiii
Glosario	xiv
1 Tema de Estudio	1
2 Introducción	2
2.1 Antecedentes	2
2.2 Argumento de Imry y Ma	4
2.2.1 El modelo de Ising con campos magnéticos aleatorios	4
2.2.2 Modelo de Heisenberg con campos aleatorios	7
2.3 Justificación	7
3 Planteamiento del Problema	8
3.1 Objetivo General	8

3.2	Objetivos Específicos	8
4	Marco Teórico	9
4.1	Ferroelectricidad	9
4.2	Celda Unitaria de los materiales relaxores con estructura de perovskita	12
4.3	Diagrama de fase para los materiales relaxores	14
4.4	Repaso del trabajo experimental previo: Comparación entre ferroeléctricos convencionales y materiales relaxores	16
4.4.1	Polarización en función de la temperatura	16
4.4.2	Constante dieléctrica	16
4.4.3	Dinámica de fonones y modos blandos	22
4.5	Repaso del trabajo teórico previo en materiales relaxores	25
5	Modelo Variacional sin desorden	29
5.1	Hamiltoniano modelo	29
5.1.1	Minimización de la energía libre.	31
5.2	Fase cúbica	32
5.3	Fase romboédrica	33
5.4	Funciones de correlación de las fluctuaciones de la polarización	36
5.5	Parámetros del modelo	36
5.6	Resultados	36
6	Teoría de la ferroelectricidad de los materiales relaxores.	38
6.1	Hamiltoniano modelo	38
6.2	Métodos	39
6.2.1	Minimización de la energía libre.	40
6.3	Fase cúbica	42
6.4	Fase romboédrica	43
6.5	Funciones de correlación de las fluctuaciones de la polarización	45
6.6	Parámetros del modelo	46
7	Resultados	47
	Bibliografía	54

Resumen

A pesar de que se sintetizaron por primera vez hace más de 50 años, aún no ha sido posible hallar una teoría satisfactoria de los materiales ferroeléctricos relaxores que abarque todas sus escalas características de energía y la amplia región donde presentan fluctuaciones térmicas y cuánticas. Sin embargo se ha postulado que un elemento central en la discusión de los ferroeléctricos relaxores es el efecto de los campos eléctricos aleatorios surgidos debido al desorden composicional en las transiciones de fase. De manera que en este trabajo se van a estudiar los efectos de los campos eléctricos aleatorios cúbicos en las inestabilidades de la estructura que normalmente conllevan a una transición ferroeléctrica y se va a demostrar que, empleando un modelo microscópico con una solución variacional, que incluso una cantidad mínima de desorden composicional puede impedir el desarrollo de un orden de largo alcance e imponer un estado de campos aleatorios. En este estado, el efecto combinado de las fuerzas eléctricas dipolares y el desorden composicional produce funciones de correlación para la polarización eléctrica que son anisótropas y dependientes de una función de potencias. También se puede demostrar que bajo la aplicación de un campo eléctrico que sea lo suficientemente intenso, se pueden inducir en los ferroeléctricos relaxores una transición de fase de primer orden, hasta que se llega a un punto crítico. Nuestro modelo se basa en el conocido sistema de $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, pero puede ser aplicable a otros ferroeléctricos relaxores.

Abstract

Even though relaxor ferroelectrics were synthesized for the first time more than 50 years ago, it has not yet been possible to find a satisfactory theory that encompasses all of their characteristic energy scales and their broad region of fluctuations. Nevertheless, it has been nominated that a central question in the discussion of relaxors is the effect of random electric fields originated by compositional disorder on the ferroelectric transition. So, in this work we are going to study the effects of quenched cubic random electric fields on the lattice instabilities that lead to a ferroelectric transition and show that, within a microscopic model and a statistical mechanical solution, even weak compositional disorder can prohibit the development of long-range order and that a random field state is imposed. In this state, the combined effect of their characteristic dipole forces and their inherent charge disorder produces anisotropic and power-law polarization correlation functions. It can also be shown that upon application of strong enough electric fields, first-order transitions can be induced and end at a critical point. Our model is based on the well known $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 , but it can be suitable for other relaxor systems.

Índice de cuadros

4.1	Contraste entre las propiedades de los ferroeléctricos normales y los materiales relaxores. Imágenes obtenidas de [48] y con los datos de [46] y [12].	13
5.1	Parámetros de modelo usados en este trabajo. Se escoge el vector de onda de corte como $Q = 2\pi/a$	36
6.1	Parámetros de modelo usados en este trabajo. Se escoge el vector de onda de corte como $Q = 2\pi/a$	46

Índice de figuras

2.1	Susceptibilidad eléctrica ϵ y su inversa, como función de la temperatura para el PMN, para varios valores de frecuencia. La línea continua es el comportamiento descrito por la ley de Curie-Weiss. Figura elaborada con los datos de [46].	3
2.2	Sistema de Ising bidimensional.	5
2.3	Valores de energía en función de el largo L para diferente número d de dimensiones. Para este gráfico se usó una razón de $\Delta/J = 0.2$. L se mide en unidades de la constante de estructura a	6
4.1	Fase cúbica y tetragonal del PTO.	9
4.2	Ciclo de histéresis de los ferroeléctricos. Tomado de la referencia [33]. . .	10
4.3	La estructura ideal de la perovskita cúbica. Las esferas blancas grandes denotan los átomos de oxígeno, las pequeñas y demás esferas oscuras denotan los cationes A y B respectivamente. Tomado de [19].	14
4.4	Función de densidad de probabilidad de los iones de Pb en PMN. R_{pb} es el desplazamiento con respecto a la posición (0,0,0). Tomado de [19]. .	14
4.5	Diagrama de fase para el PMN-PT, que muestra las simetrías de las diferentes fases. Tomado de [38].	15
4.6	Coefficientes piezoeléctricos d_{33} en función de la composición del PMN-PT y la orientación. Tomado de [25].	16
4.7	Dependencia de la constante dieléctrica estática de PMN medida perpendicular al plano (001) al ser enfriada en presencia de un campo (\square) y en ausencia de uno (\circ). Además, se muestran los valores de una polarización residual P_R (\bullet) medida durante un calentamiento. Tomado de [35].	18
4.8	Polarización del PMN para varios valores de campo eléctrico aplicado. Tomado de [34].	19

4.9	Dependencia de la constante dieléctrica en función de la temperatura para tres direcciones diferentes. Tomado de [49].	21
4.10	Polarización macroscópica en función de la temperatura. Se nota que la polarización sigue siendo positiva aún después de T_f . Tomado de [61].	22
4.11	Dependencia de la polarización con respecto al campo eléctrico para 3 direcciones diferentes. Se presentan ciclos bien definidos de histéresis por debajo de 200 K. Tomado de [49].	23
4.12	Energía del modo blando $\hbar\omega_0$ como función de la temperatura. Los círculos rellenos representan puntos dados por extrapolación, y los huecos son resultados experimentales. Tomado de [51].	24
4.13	Los modos normales de (a) Slater, (b) Last y (c) Axe. Tomado de [31].	25
4.14	Patrones de modos locales en un plano para diferentes valores de temperatura, en los paneles (a)-(d), y dependencia de la temperatura del tamaño promedio de las nano regiones polares, cuando PMN sin desorden es enfriado sin un campo externo (e). Tomado del modelo de [1].	27
5.1	Relación entre la frecuencia del modo TO de zona-centro y la temperatura. Relación entre la polarización y la temperatura.	37
7.1	Diagrama de fase calculado en la ausencia de un campo eléctrico aplicado. Los recuadros muestran las energías libres de los estados con CAs (en amarillo) y ferroeléctrico (en rojo) a temperatura nula. En b) $\Delta^2/a_3^{3/2} = 2.0 \times 10^{-2}$ y c) $\Delta^2/a_3^{3/2} = 3.0 \times 10^{-2}$. Tomado de [4].	48
7.2	(a) El cuadrado de las frecuencias del fonón. (b) Polarización espontánea a lo largo (111). Aquí $\Delta^2/a_3^{3/2} = 0$ (azul), 3.0×10^{-2} , (rojo). Las líneas sólidas y punteadas corresponden a los estados estables y metaestables, respectivamente. Aquí, $\Omega_0^\perp(0)$ y $A(0)$ corresponden a las frecuencias TO y el parámetro de orden para ferroeléctricos puros a temperatura cero. Tomado de [4].	49
7.3	Longitud de correlación de las fluctuaciones de polarización. Aquí, $\Delta^2/a_3^{3/2} = 0$ (azul), 0.5×10^{-2} (anaranjado), 1.0×10^{-2} (verde), 2.0×10^{-2} (rojo), 3.0×10^{-2} (púrpura), 4.0×10^{-2} (marrón). Tomado de [4].	51

- 7.4 Componentes longitudinal (a-b) y transversal (c-d) de las funciones de correlación. Aquí, $T/T_c^0 = 0.0$ (azul), 0.5 (amarillo), 0.8 (verde), 1.1 (rojo). Tomado de [4].
- 7.5 Dependencia de la temperatura en el parámetro de orden para varias intensidades de campos eléctricos aplicados. Una transición de FE a estado relaxor es inducida para campos eléctricos moderados. ($E_0/\Delta = 0.5 \times 10^{-3}$, línea anaranjada). Al incrementar la intensidad del campo ($E_0/\Delta = 1.2 \times 10^{-2}$, línea roja) el sistema se acerca a un punto crítico, como se observa en los experimentos.[34]. Aquí $\Delta^2/v_0^{3/2} = 0.7 \times 10^{-2}$ y A_0 es el parámetro de orden a temperatura cero para el compuesto puro. Tomado de [4].

Abreviaciones

PMN	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PTO	PbTiO_3
PMN-PT	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$
CAs	Campos Aleatorios
TO	Transversal Óptico
LO	Longitudinal Óptico
FE	Ferroeléctrica
PNRs	Nano Regiones Polares
MPB	Límite de Fase Morfotrópico

Glosario

C_{CW}	Constante de Curie-Weiss
T_{CW}	Temperatura de Curie-Weiss
T_B	Temperatura de Burns
T_m	Temperatura donde ocurre el máximo en la parte real de la susceptibilidad de los relaxores
J	Constante de interacción entre espines
Δ	Varianza en la distribución de los campos aleatorios
Ω_{TO}	Modo óptico transversal
κ	Rigidez de la red
γ_1	Coefficiente anarmónico
γ_2	Coefficiente anarmónico
$\mathcal{D}_{i-j}^{\lambda\lambda'}$	Matriz dinámica
$G_{\lambda\lambda'}(\mathbf{r})$	Función de correlación de las fluctuaciones de polarización
$A_{i\lambda}$	Componente λ del parámetro de orden en el sitio i -promediada sobre el desorden térmico y composicional
$\psi_{ij}^{\lambda\lambda'}$	Fluctuaciones de polarización inducidas por la temperatura y el desorden

1 Tema de Estudio

En esta tesis se propone un modelo Hamiltoniano y una solución aproximada para estudiar las propiedades termodinámicas inusuales de los materiales ferroeléctricos relaxores. El modelo se basa en la teoría estándar de materiales ferroeléctricos en perovskitas cúbicas incorporando el desorden composicional. A diferencia de lo observado en ferroeléctricos comunes donde ocurre una transición de fase paraeléctrica-ferroeléctrica, este modelo encontró que el efecto combinado de las fuerzas dipolares y los campos aleatorios inducen fluctuaciones en la polarización que destruyen el orden ferroeléctrico para valores de desorden arbitrariamente pequeños. También se demuestra que un orden ferroeléctrico de largo alcance puede ser alcanzado aplicando un campo eléctrico externo lo suficientemente fuerte hasta alcanzar un punto crítico.

2 Introducción

2.1 Antecedentes

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que pueden exhibir una polarización espontánea y reversible mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. La mayoría de las veces la polarización se produce debido al reordenamiento de los átomos e iones en la estructura cristalina, además presentan una transición de fase de un estado ferroeléctrico a un estado paraeléctrico con una estructura altamente simétrica y sin polarización. Esta transición, donde se da un rompimiento de simetría, puede ser descrita mediante una teoría de Landau donde la polarización es el parámetro de orden, y conlleva a la predicción de que su susceptibilidad dieléctrica debe divergir en el punto de transición. Debido a la necesidad de materiales con constantes dieléctricas altas, los ferroeléctricos han sido estudiados para aplicaciones de semiconductores y memorias no volátiles [19].

Los materiales relaxores son interesantes por sus propiedades inusuales que todavía no han sido completamente comprendidas, y por sus aplicaciones tecnológicas. Su comportamiento es similar al de los materiales ferroeléctricos convencionales en el régimen a altas temperaturas, en el que su susceptibilidad eléctrica χ se comporta según la ley de Curie-Weiss [58].

$$\chi = \frac{C_{CW}}{T - T_{CW}}, \quad (2.1)$$

donde C_{CW} es la constante de Curie y T_{CW} la temperatura de Curie. Sin embargo, debajo de cierto valor de temperatura llamado la temperatura de Burns T_B el comportamiento de los materiales relaxores se desvía del predicho por la ley de Curie-Weiss y muestran un pico ancho en la parte real de la susceptibilidad que es función de la temperatura, tal que existe un valor de temperatura T_m donde el pico alcanza su máximo como se muestra en la figura 2.1 para un relaxor representativo como el $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN). Al aumentar el valor de la frecuencia con que se estudia el material, T_m se vuelve mayor [7]. La susceptibilidad de un material relaxor se caracteriza por presentar un pico que es ancho y no demasiado puntiagudo en un gráfico con

respecto a la temperatura.

Desde la década de 1980 una de las principales razones por las que los materiales relaxores han recibido un continuo interés ha sido por sus coeficientes piezoeléctricos altos y constantes dieléctricas grandes en un amplio rango de temperaturas. Han demostrado ser útiles para fabricar medios dieléctricos en capacitores de cerámica [19].

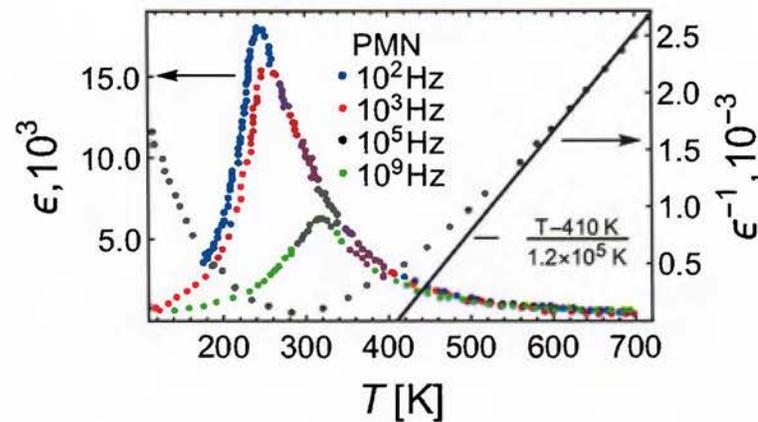


Figure 2.1: Susceptibilidad eléctrica ϵ y su inversa, como función de la temperatura para el PMN, para varios valores de frecuencia. La línea continua es el comportamiento descrito por la ley de Curie-Weiss. Figura elaborada con los datos de [46].

A pesar de que los materiales relaxores fueron sintetizados por primera vez desde la década de 1950 [53], [47], y de que han sido objeto de estudios tanto teóricos [41], [57], [22], [56], [1] y [37], como experimentales [2], [11], [39], [15], [30], [36], [36], [59], no ha sido posible construir una teoría que explique satisfactoriamente todas estas fluctuaciones en un rango ancho de temperaturas, y que involucre todas estas escalas de temperatura [19]. Existe un consenso de que el comportamiento de los materiales relaxores se puede explicar con el desorden composicional y los campos aleatorios (CAs). A pesar de esto, hasta la fecha los únicos modelos que se han hecho para estudiar CAs han sido para sistemas magnéticos, donde la fuerza relevante es de intercambio y el parámetro de orden es la magnetización, a diferencia de los sistemas ferroeléctricos, cuya fuerza relevante es la dipolar y su parámetro de orden es la polarización eléctrica.

En el contexto de los sistemas magnéticos se han construido modelos como el de Imry y Ma basados en la forma en que las energías escalan con el tamaño de los dominios de magnetización para establecer las condiciones en que es favorable para un sistema en su estado base renunciar a un orden de largo alcance en favor de crear do-

minios de tamaño finito. Sin embargo, este argumento aunque es conveniente para fijar ideas no es aplicable para los materiales relaxores. A continuación se va a describir el argumento de Imry y Ma.

2.2 Argumento de Imry y Ma

Si bien el problema de las transiciones no ha sido muy estudiado para el caso de los materiales relaxores, que tienen simetría cúbica, el problema ya ha sido estudiado para materiales ferromagnéticos en la contribución de Imry y Ma [32]. Los materiales ferromagnéticos también pueden presentar CAs, cuando se aplica un campo magnético externo a un sistema con momentos magnéticos dispersos, de modo que se produce un campo antiferromagnético aleatorio [21].

2.2.1 El modelo de Ising con campos magnéticos aleatorios

Uno de los modelos más usados para describir transiciones de fase ferromagnéticas es el llamado modelo de Ising. Este consiste en un conjunto de espines en presencia de un campo h y tiene simetría uniaxial. El Hamiltoniano se suele escribir,

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i. \quad (2.2)$$

En donde, el primer término es la energía asociada a la interacción de los espines vecinos, con J_{ij} (o simplemente J) las constantes de interacción entre los espines \vec{S} ubicados en los sitios i, j . Cuando $J > 0$ hay una interacción ferromagnética que tiende a alinear los espines, cuando $J < 0$ la interacción es antiferromagnética. Suponga que en la versión bidimensional el sistema consiste en una configuración de espines, donde hay una región de espines negativos ($-$) inmersa en un fondo con espines positivos ($+$), como se observa en la figura 2.2. La línea que divide a ambas regiones se llama pared de dominio, y en un caso más general de d dimensiones, una región delimitada por una longitud característica L tendría un volumen generalizado proporcional a L^d y una superficie caracterizada por una dimensión menos proporcional a L^{d-1} . La energía asociada a la interacción de espines antiparalelos sería entonces proporcional a la superficie de la pared de contacto, del orden de

$$E \approx 2JL^{d-1}. \quad (2.3)$$

Se nota entonces que en el caso sin desorden, existe una dimensión crítica $d_c = 1$ a partir de la cual la energía empieza a aumentar con el tamaño de los dominios en lugar de disminuir. Hay una transición de fase cuando la dimensión es mayor a 1.

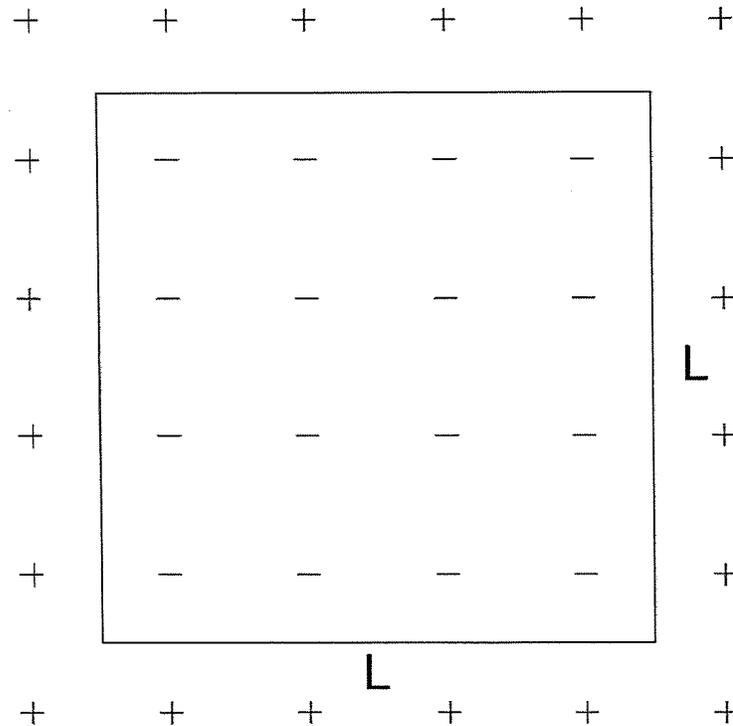


Figure 2.2: Sistema de Ising bidimensional.

Sin embargo, en caso de que exista un CA, este también contribuye a la energía del sistema debido al segundo término de la ecuación(2.2). El campo h_i es una función aleatoria con valor medio nulo $\bar{h} = 0$ y una varianza Δ que no es nula. La varianza da lugar a fluctuaciones que escalan con el volumen de la región, de modo que $\Delta \sim L^d$. Ya que la energía asociada a los campos es proporcional a la magnitud del campo, entonces la energía asociada al volumen añade una contribución proporcional a $L^{d/2}$.

El problema se puede visualizar como dos contribuciones diferentes que compiten para dominar la energía total del sistema. Si se toma a Δ como la varianza en la distribución de los campos, entonces la energía total tiene que ser una función de L de la forma,

$$E = -\Delta L^{d/2} + JL^{d-1}. \quad (2.4)$$

Donde el primer término de 2.2.1 se refiere a la energía asociada al volumen debido a los CAs, y el segundo término se refiere a la energía asociada a la pared de los dominios. La conveniencia desde el punto de vista energético de crear dominios de espines es determinado cuando se establece cual de los dos términos es el que domina la energía. Esta puede incluso minimizarse con respecto al número de dimensiones, para obtener la ecuación,

$$\log(L) \left(JL^{d-1} - \frac{1}{2} \Delta L^{d/2} \right) = 0. \quad (2.5)$$

Con lo que se puede obtener un largo L^* en el cual es energéticamente favorable la construcción de paredes de dominio a pesar del costo energético asociado al volumen,

$$L^* \approx \left(\frac{2J}{\Delta} \right)^{\frac{2}{2-d}}. \quad (2.6)$$

Para ilustrar la importancia de la dimensionalidad en el comportamiento de la energía del sistema, en la figura 2.3, se grafica la energía libre en función del largo L para un número de dimensiones $d = 1, 2$ y 3 . Se aprecia que para $d = 1$ la energía disminuye ligeramente en función de del tamaño L , pero para dimensiones mayores o iguales a 2 la energía aumenta, lo que marca el cambio de fase.

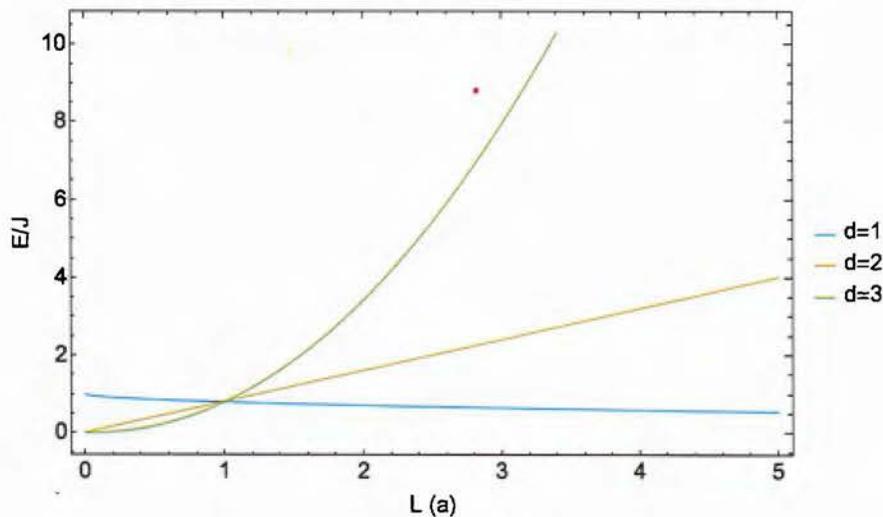


Figure 2.3: Valores de energía en función de el largo L para diferente número d de dimensiones. Para este gráfico se usó una razón de $\Delta/J = 0.2$. L se mide en unidades de la constante de estructura a .

2.2.2 Modelo de Heisenberg con campos aleatorios

Otro ejemplo se da para sistemas ferromagnéticos de simetría continua con CAs donde con argumentos similares se obtiene el importante resultado que la energía asociada a las paredes es proporcional a L^{d-2} pero los dominios todavía tendrán una energía del orden de $O(L^{d/2})$. Un análisis semejante al empleado para el modelo de Ising, demuestra que la longitud L^* para el caso de simetría continua sería dada con,

$$L^* \approx \left(\frac{2J}{\Delta} \right)^{\frac{2}{4-d}}. \quad (2.7)$$

Por lo que ahora la dimensión crítica sería $d_c = 4$. Es decir, no habrán sistemas con orden de largo alcance con una dimensión de 3, incluso para los estados base. Desafortunadamente, estos resultados han sido difíciles de observar experimentalmente en sistemas magnéticos reales [21],[19] con simetría continua, pues la técnica de Aharony y Fishman no aplica a sistemas isótropos.

Este modelo no es aplicable a los materiales relaxores, pues estos son perovskitas, con simetría cubica, y la fuerza de largo alcance es dipolar, mientras que en los casos considerados por Imry Ma al ser sistemas magnéticos, tienen fuerzas de corto alcance de interacción.

2.3 Justificación

El argumento de Imry y Ma no es aplicable a los relaxores porque (i) la fuerza dipolar que es responsable de la transición ferroeléctrica (FE) es de largo alcance y anisótropa y (ii) la simetría del parámetro de orden (la polarización) de estos materiales es cúbica. Por lo tanto nos vemos en la necesidad de plantear el problema y solucionarlo de forma aproximada para estudiar la mecánica estadística de estos materiales. Este es el propósito de este trabajo. Así mismo, se pretende extender este formalismo a d -dimensiones para determinar los exponentes y dimensiones críticas.

3 Planteamiento del Problema

3.1 Objetivo General

1. Estudiar los efectos del desorden composicional en transiciones de fase ferroeléctricas.

3.2 Objetivos Específicos

1. Desarrollar un modelo Hamiltoniano microscópico con desorden composicional para materiales ferroeléctricos relaxores.
2. Proponer una solución variacional aproximada del modelo Hamiltoniano para estudiar las propiedades termodinámicas tales como la polarización, la constante dieléctrica, el factor de estructura y las funciones de correlación.
3. A partir del modelo construir un diagrama de fase que caracterice la variación de la temperatura de transición en función del desorden.

4 Marco Teórico

4.1 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad es la capacidad de un material de presentar polarización espontánea y reversible mediante la aplicación de un campo eléctrico externo [45]. Los sistemas ferroeléctricos tienen la propiedad de que pueden cambiar entre dos o más de estos estados con la aplicación o eliminación de un campo eléctrico externo. En los cristales ferroeléctricos típicos la polarización espontánea puede aparecer como resultado de una transición de fase estructural en donde hay rompimiento de simetría de inversión. Para ilustrar la fase cúbica y tetragonal se muestra a una perovskita tradicional como el PbTiO_3 (PTO) en la figura 4.1.

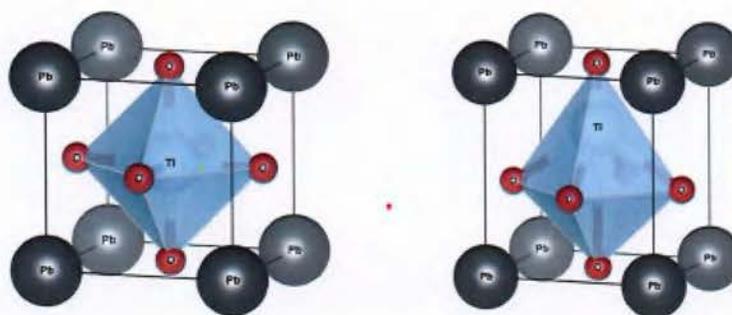


Figure 4.1: Fase cúbica y tetragonal del PTO.

Las propiedades de los ferroeléctricos se deben al hecho de que presentan algún conjunto de iones que se mueven en un doble pozo de potencial [50]. A temperaturas bajas, todos los iones en una región del sistema se van a alojar en el mismo lado del potencial, lo cual constituye un dominio de polarización. Este comportamiento da origen a la polarización, que es el dipolo eléctrico neto por unidad de volumen. En presencia de un campo lo suficientemente fuerte estos dominios se pueden alinear en la dirección del campo. Sin embargo, al aumentar la temperatura, las partículas van a alcanzar la energía suficiente para saltar de un pozo de potencial a otro, de manera que su posición promedio va a estar en un punto intermedio. Si la forma del pozo es independiente de

la temperatura pero la energía cinética de las partículas crece proporcionalmente a $k_B T$ las posiciones de los iones van a estar ordenadas debajo de cierta temperatura T_c y desordenada por encima de esta. Este tipo de transición de fase se denomina de orden-desorden. Si, al contrario, el potencial también es función de la temperatura, puede ser el caso en que para un rango de temperaturas bajo en el cual la energía cinética de las partículas cambie poco, el potencial cambie de forma de manera tal que los mínimos se muevan juntos a su posición inicial y la transición de fase se denomina displaciva.

La figura 4.2 ilustra el ciclo de histéresis para un ferroeléctrico [33]. Al aplicar un pequeño campo eléctrico E sobre un ferroeléctrico despolarizado, se va a obtener una relación lineal entre E y la polarización P , tal y como se ilustra en el segmento OA de la figura. Sin embargo, si la magnitud de E sigue aumentando, más dominios ferroeléctricos se van a alinear con mayor rapidez hasta que ya no es posible aumentar la polarización del sistema, de manera que se llega a la saturación como se ilustra en el segmento BC . Al disminuir la magnitud del campo, la polarización va a seguir el segmento CD de donde aparece la polarización remanente en la ausencia de un campo externo. Para lograr alcanzar una polarización nula es necesario aplicar un campo eléctrico en dirección opuesta a la de la polarización hasta alcanzar el punto F , y para campos de mayor magnitud es posible revertir la dirección de la polarización como sugiere la figura.

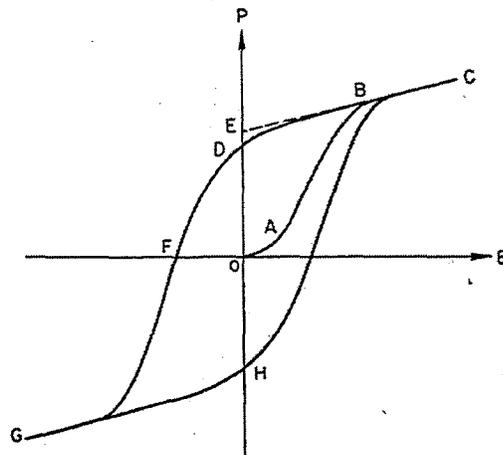


Figure 4.2: Ciclo de histéresis de los ferroeléctricos. Tomado de la referencia [33].

Para las sustancias que hacen transiciones del tipo de orden-desorden se encuentra

que tienen constantes de Curie-Weiss C_{CW} del orden de $10^3 K$ y se puede demostrar que este orden de magnitud es el esperado para una sustancia que contiene dipolos con dos posiciones de equilibrio que corresponden a diferentes orientaciones del dipolo. Este modelo predice una constante dieléctrica ϵ de la forma[33]:

$$\epsilon = \frac{4\pi}{\gamma} \frac{T_c}{T - T_c} \cong \frac{3T_c}{T - T_c}. \quad (4.1)$$

Donde el factor de Lorentz $\gamma \cong \frac{4\pi}{3}$ y T_c es el valor de la temperatura de Curie-Weiss. En el caso de las sustancias displacivas presentan una C_{CW} del orden de $10^5 K$ que se explica asumiendo una sustancia con N iones con momento dipolar ex debido a un desplazamiento x en un potencial de la forma $ax^3 + bx^4$ se tiene una constante dieléctrica de la forma [33]:

$$\epsilon = \frac{4\pi Ne^2 a}{6k} \frac{1}{b(T - T_c)}. \quad (4.2)$$

En la mayoría de los ferroeléctricos se da un cambio de fase desde un estado ferroeléctrico con múltiples variantes relacionadas con su simetría, a una fase paraeléctrica no polar, de una sola variante, al incrementar la temperatura [45]. Normalmente, la estructura altamente simétrica de referencia corresponde a la estructura cristalográfica observada en la fase paraeléctrica. El rompimiento de simetría entre estas dos fases corresponde a una transición de segundo orden, que puede ser descrita con la teoría de Landau usando a la polarización como el parámetro de orden. Esto conlleva a que la constante dieléctrica diverja en el punto de transición.

Anderson y Cochran demostraron que las transiciones ferroeléctricas se deben a inestabilidades estructurales [3], [17], [16]. Además, los cristales únicamente son estables ante deformaciones si las frecuencias de los modos normales son reales, si son negativas su desplazamiento crece exponencialmente y se vuelve inestable [10]. Cochran demostró que los desplazamientos requeridos para transformar la fase paraeléctrica de mayor simetría a un estado ferroeléctrico de menor simetría correspondían al autovector de un único modo normal en los casos en que las transiciones son de segundo orden [50]. Las constantes de fuerzas asociadas a este modo se ablandan a medida que la temperatura de transición es alcanzada. En el caso de la ferroelectricidad, únicamente el modo transversal óptico (TO) se ablanda debido a una cancelación

entre las fuerzas Coulómbicas de largo alcance y las fuerzas de corto alcance entre los iones. La relación de Lyddane-Sachs-Teller requiere que la frecuencia del modo TO se desvanezca cuando la constante dieléctrica tiene al infinito, lo cual explica la divergencia observada experimentalmente[5].

$$\omega_L^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \omega_T^2. \quad (4.3)$$

Un material relaxor muestra un ciclo más delgado, al remover los campos eléctricos externos un pequeño grado de polarización P_R permanece en forma de nano dominios con orientaciones diversas, tal y como aparece en la fila A de la tabla 4.1.

4.2 Celda Unitaria de los materiales relaxores con estructura de perovskita

Se van a describir las propiedades del PMN. La celda unitaria es descrita mediante la perovskita cúbica cuya fórmula general es ABO_3 donde A corresponde a un metal monovalente, bivalente o trivalente y B es un elemento pentavalente, tetravalente o trivalente, respectivamente [33]. La estructura de la perovskita ideal puede tomarse como un referente de alta simetría y es la estructura en la fase paraeléctrica de la mayoría de los óxidos ferroeléctricos perovskitas [45]. La celda unitaria se puede visualizar colocando al átomo A en la esquina del cubo, el átomo B en el centro y un oxígeno, en el centro de cada pared del cubo, como se puede apreciar en la figura 4.3. El desorden composicional y los CAs aparecen debido a que los átomos de Mg y Nb se colocan aleatoriamente en los sitios B. En el caso de PMN, en la ausencia de un campo externo la estructura es cúbica a altas temperaturas del grupo espacial $Pmn3m$, pero por debajo de 200 K se observa una distorsión romboédrica [9]. Convencionalmente el átomo A se coloca en la celda unitaria en la posición (0,0,0), el átomo B se coloca en (0.5,0.5,0.5) y los oxígenos en las posiciones dadas por la simetría de (0.5,0.5,0). Se ha observado que los iones de Pb se encuentran desplazados de su posición en la red, y su desplazamiento aumenta conforme disminuye la temperatura, tal y como indica la figura 4.4. Por encima de la temperatura de Burns, la función de probabilidad tiene sólo un máximo y tiene forma similar a la de una gaussiana, mientras que a $T = 300K$ los iones de Pb se encuentran uniformemente distribuidos al rededor de una cáscara esférica de radio 0.3 Å. Experimentalmente, se encuentra que los ajustes a la curva gaussiana de

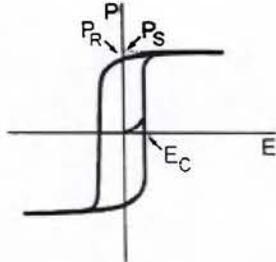
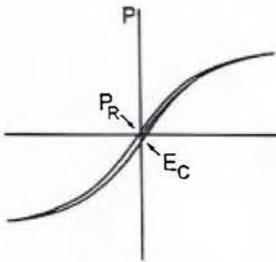
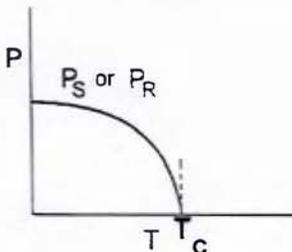
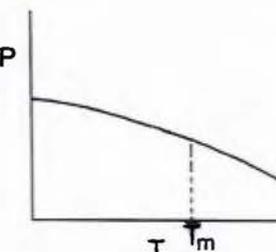
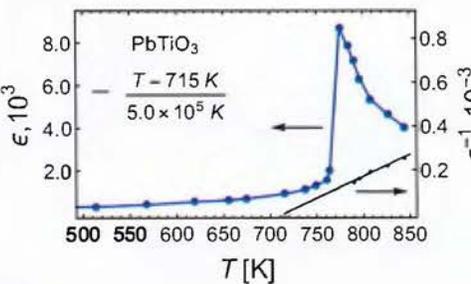
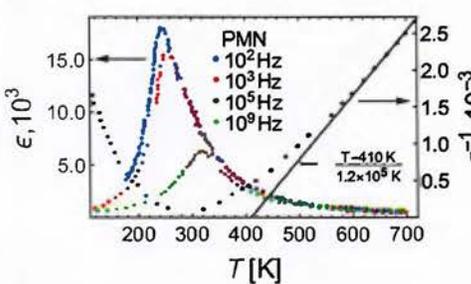
Ferroeléctrico normal	Material relaxor
<p>A</p>  <ul style="list-style-type: none"> •Dominios macroscópicos 	<p>B</p>  <ul style="list-style-type: none"> •Dominios nano polares
<p>B</p>  <ul style="list-style-type: none"> •No hay dominios polares por encima de T_C 	<p>C</p>  <ul style="list-style-type: none"> •Dominios persisten por encima de la temperatura crítica T_m
<p>C</p>  <ul style="list-style-type: none"> •Pico agudo •Sigue la ley de Curie-Weiss •Poca dispersión de frecuencia ($< 10^{12}$Hz) 	 <ul style="list-style-type: none"> •Pico ancho •Se desvía de la Ley de Curie-Weiss ($T < T_B$) •Intensa dispersión de frecuencia
Anisotropía óptica en T_c	Sin anisotropía óptica
Transición de fase de 1 ^{er} o 2 ^{do} orden	No hay una transición de fase estructural

Table 4.1: Contraste entre las propiedades de los ferroeléctricos normales y los materiales relaxores. Imágenes obtenidas de [48] y con los datos de [46] y [12].

los iones de Nb o Mg no mejoran si se muevan de sus posiciones de equilibrio en el sitio B, por lo que estos deben ser menor a los correspondientes del Pb [19].

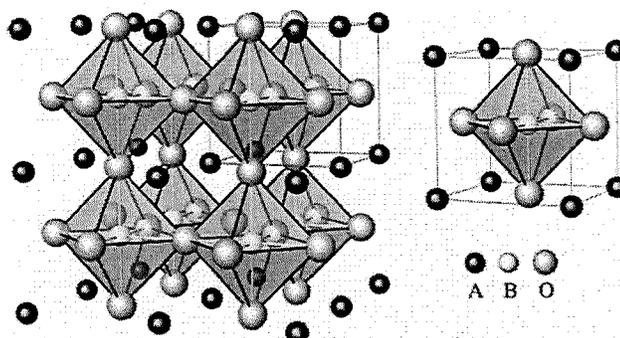


Figure 4.3: La estructura ideal de la perovskita cúbica. Las esferas blancas grandes denotan los átomos de oxígeno, las pequeñas y demás esferas oscuras denotan los cationes A y B respectivamente. Tomado de [19].

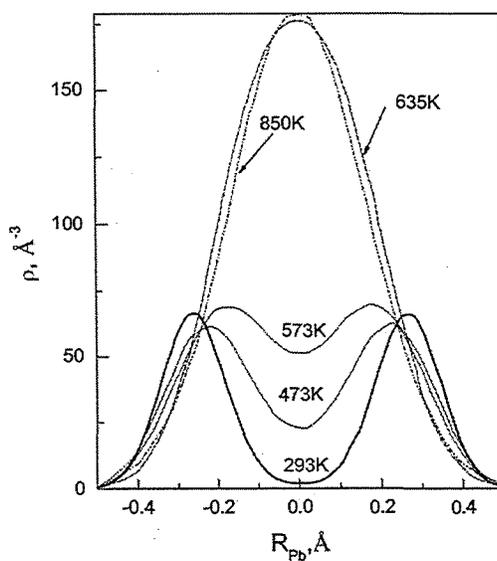


Figure 4.4: Función de densidad de probabilidad de los iones de Pb en PMN. R_{pb} es el desplazamiento con respecto a la posición (0,0,0). Tomado de [19].

4.3 Diagrama de fase para los materiales relaxores

Los cambios composicionales del $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMN-PT) resultan de la transformación de la simetría de un estado tetragonal para el PTO puro a la simetría rombohédrica observada en para el PMN. Al límite entre ambas fases que ocurre al

rededor de una concentración de $x = 0.35$ se le llama el límite de fase morfotrópico (MPB). Observaciones recientes muestran que en esta región en realidad se encuentran dos fases diferentes, de baja simetría como se muestra en la figura 4.5. Estas fases tienen simetrías Cm y Pm monoclinicas. La transformación entre estas dos fases es de primer orden y muestra una gran histéresis térmica [52].

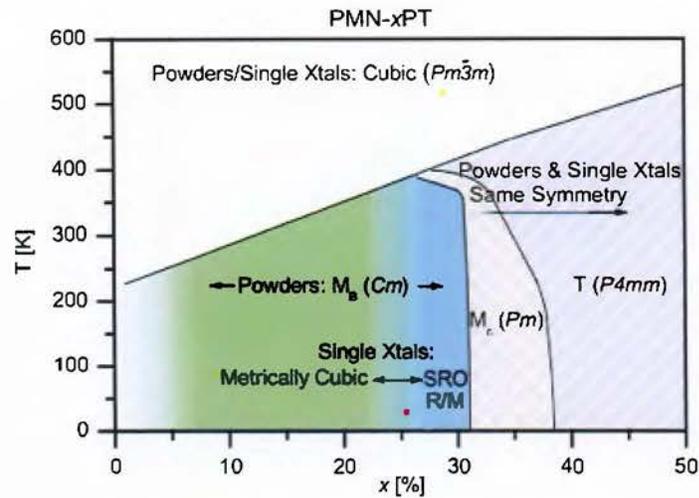


Figure 4.5: Diagrama de fase para el PMN-PT, que muestra las simetrías de las diferentes fases. Tomado de [38].

Nótese, que para cualquier valor de concentración x a altas temperaturas la fase es paraeléctrica con estructura cúbica. Para concentraciones por arriba de 0.3 a bajas temperaturas la fase es ferroeléctrica. Para concentraciones por debajo de 0.3 a bajas temperaturas se da la fase de relaxor: en promedio tiene simetría cúbica y no hay polarización espontánea a menos que se aplique un campo eléctrico lo suficientemente intenso.

La figura 4.6 muestra como cambian los coeficientes piezoeléctricos d_{33} en función de la composición de PMN-PT. Aparecen dos regiones para la constante piezoeléctrica en los cristales orientados hacia (110). Nótese que el coeficiente piezoeléctrico es muy pequeño para $0.30 < x < 0.35$ [25].

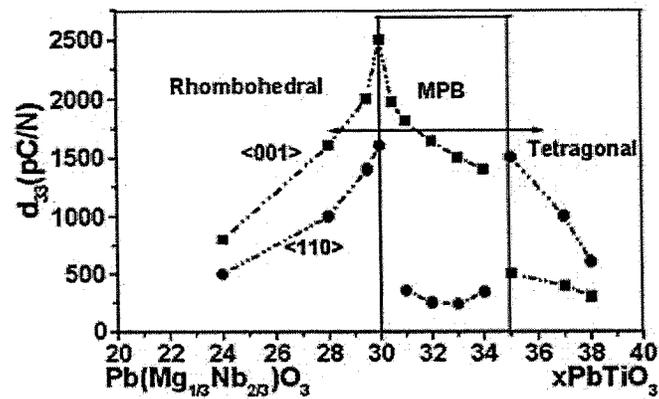


Figure 4.6: Coeficientes piezoeléctricos d_{33} en función de la composición del PMN-PT y la orientación. Tomado de [25].

4.4 Repaso del trabajo experimental previo: Comparación entre ferroeléctricos convencionales y materiales relaxores

4.4.1 Polarización en función de la temperatura

Como se aprecia en la fila B de la tabla 4.1 para un sistema ferroeléctrico la polarización disminuye con la temperatura y desaparece totalmente al llegar a T_c . Al contrario, en un material relaxor que se encuentra en presencia de un campo eléctrico externo, la polarización solo disminuye lentamente con la temperatura, llegando a la temperatura de transición dinámica T_m , y permanece finita para valores incluso mayores de temperatura.

4.4.2 Constante dieléctrica

La susceptibilidad dieléctrica de un FE exhibe un pico agudo en torno a la temperatura T_C . Para un sólo cristal, puede tener un ancho de unos 10 – 20 K. La respuesta FE es independiente de la frecuencia utilizada [48]. En contraste, en los materiales relaxores se encuentra un pico muy ancho, y la altura del mismo depende enormemente del valor de la frecuencia. A este tipo de pico se le denomina como una transición de fase difusa, que es una manifestación de la respuesta similar a la de vidrios dipolares de estos materiales.

Tal y como aparece en la fila C de la tabla. 4.1, en un ferroeléctrico convencional,

como el PTO, se muestra que para temperaturas próximas a 770 K ϵ obedece la ley de Curie-Weiss con una gran constante de Curie-Weiss ($C_{CW} \approx 5.0 \times 10^5$ K) y una temperatura de Curie-Weiss $T_{CW} \approx 770$ K. El PTO es paraeléctrico por encima de esta temperatura y tiene una estructura cúbica. Para temperaturas por debajo de 715 K El PTO se comporta como un ferroeléctrico, y presenta un pico agudo en las inmediaciones de los 770 K. La transición es de fase de primer orden, pero no muy pronunciada ya que la región de coexistencia de ambas fases es de unas décimas de Kelvin.

En los ferroeléctricos, ocurre una divergencia en la constante dieléctrica debido a una inestabilidad de la red. El modo TO Ω_{TO} se ablanda y la red cúbica no polar se vuelve inestable debajo de T_C . El cambio de fase es acompañado por la formación de dominios polares macroscópicos. La divergencia de la función de respuesta χ_0 indica un cambio en el comportamiento de las funciones de correlación. Para sistemas con fuerzas de corto alcance isótropas como en los imanes, es bien conocido que las funciones de correlación cambian de un comportamiento exponencial a uno de potencias en T_C [24]. Para sistemas con fuerzas de largo alcance anisótropas, las funciones de correlación cambian de una ley de potencia a otra distinta.

Uno de los experimentos más destacables hecho sobre los relaxores, ha sido el de medir la constante dieléctrica estática del PMN para observar el comportamiento característico cuando una muestra es enfriada en presencia y en ausencia de un campo eléctrico externo. En la figura 4.7 se muestra la divergencia de los gráficos de la parte real de la constante dieléctrica medias en un intervalo de 80 K a 350 K. La constante dieléctrica en ausencia de campo ϵ_{ZFC} fue medida enfriando una muestra hasta llegar a 80 K. Luego se aplicó un campo de $E = 245$ V/cm y se calentó la muestra lentamente hasta los 350 K. Al llegar a este momento, la muestra fue nuevamente enfriada lentamente mientras se medía la constante dieléctrica en presencia del campo ϵ_{FC} hasta los 80 K. Posteriormente se midió la polarización residual P_R mientras la muestra se calentó de nuevo hasta los 350 K [35]. Los resultados obtenidos en esta figura sirvieron en su momento para comparar las semejanzas de los relaxores con los sistemas de vidrio espín.

Se observa que una de las propiedades de este relaxor es que su constante dieléctrica estática tiende a saturarse conforme la temperatura disminuye, esto quiere decir que su valor aumenta conforme disminuye la temperatura, pero tiende a converger a un

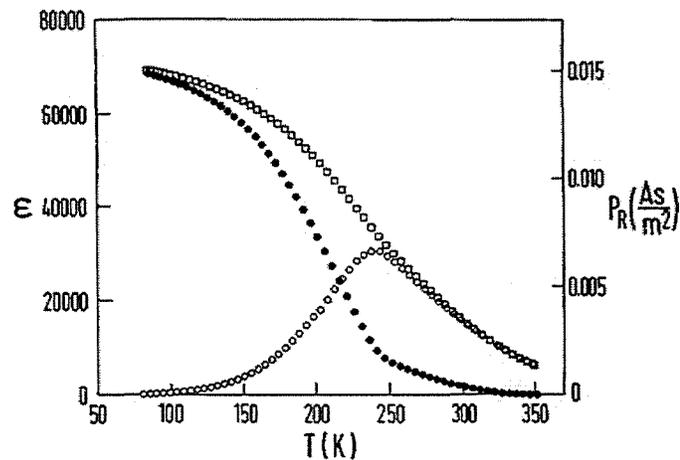


Figure 4.7: Dependencia de la constante dieléctrica estática de PMN medida perpendicular al plano (001) al ser enfriada en presencia de un campo (\square) y en ausencia de uno (\circ). Además, se muestran los valores de una polarización residual P_R (\bullet) medida durante un calentamiento. Tomado de [35].

valor finito cerca del cero absoluto. Este comportamiento claramente es distinto al de los ferroeléctricos convencionales, en los cuales la constante dieléctrica diverge en el punto de transición FE y es descrita por la ley de Curie-Weiss en la fase paraeléctrica.

En el caso de los materiales relaxores, el comportamiento de la constante dieléctrica cambia en función del campo eléctrico que se aplica al sistema. En la ausencia de un campo externo, no hay transición FE a ninguna temperatura, sin embargo, en presencia de un campo, hay una transición FE de primer orden, como se muestra en la figura 4.8. Se considera primero el comportamiento de los materiales relaxores en la ausencia de un campo estático aplicado.

En la figura 2.1 se muestra la constante dieléctrica ϵ del PMN, en la ausencia de un campo eléctrico aplicado. Así, para temperaturas por encima de la de Burns, $T_N \simeq 620$ K obedece la ley de Curie-Weiss, mostrada con una línea negra, con una gran constante de Curie-Weiss $C_{CW} \simeq 1.5 \times 10^5$ K y temperatura de Curie-Weiss $T_C \simeq 410$ K. Debajo de T_B , ϵ se desvía del comportamiento de la ley de Curie-Weiss y crece conforme la temperatura disminuye hasta alcanzar un valor máximo ϵ_m para T_m , y luego su valor empieza a decrecer conforme la temperatura sigue disminuyendo. El valor del pico máximo es función de la frecuencia, ya que $T_m \simeq 240$ K en el rango de mHz, y $T_m \simeq 380$ K en el rango de GHz [19]. En general, ϵ_m decrece y se corre a mayores temperaturas

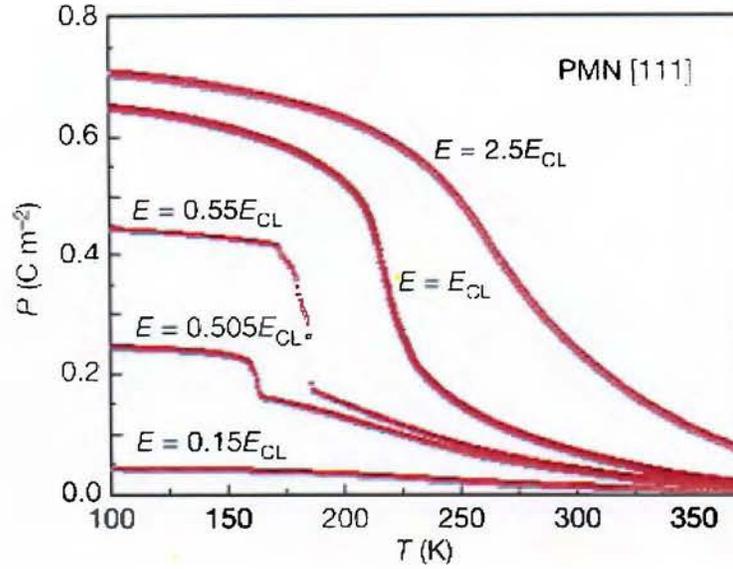


Figure 4.8: Polarización del PMN para varios valores de campo eléctrico aplicado. Tomado de [34].

conforme aumenta la frecuencia. Para el PMN, la forma del pico es más ancha que para el PTO pues se extiende por cientos de grados Kelvin. Así, la estructura de la red siempre es cúbica para cualquier valor de temperatura y no existe un orden FE de largo alcance.

El comportamiento de la constante dieléctrica para los materiales relaxores se puede describir convenientemente usando una fórmula de Debye con una ancha distribución de tiempos de relajación [18].

$$\epsilon_0(\omega) = \epsilon_0(\infty) + \frac{\epsilon_0(0) - \epsilon_0(\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad (4.4)$$

Donde $\epsilon_0(0)$ es la constante dieléctrica estática ($\omega = 0$), es decir, en el límite de longitudes de onda largas; mientras, $\epsilon_0(\infty)$ es la constante dieléctrica en frecuencias ópticas, en el límite de longitudes onda largas, y τ es el tiempo de relajación.

El tiempo de relajación se puede describir mediante la ley de Vögel-Fulcher,

$$\frac{1}{\tau} = \begin{cases} \omega_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B(T-T_f)}\right], & T < T_f \\ \infty, & T \geq T_f \end{cases} \quad (4.5)$$

donde ω_0 es una frecuencia de salto característica, E_a es una energía de activación y T_f es una temperatura de congelación. Para el PMN $\tau \equiv (2\pi\omega_0)^{-1} \sim 10^{-11}$ s, $T_f \sim$

255 K y $E_a/k_B \sim 750$ K según [23], que está en un acuerdo razonable con los valores experimentales. Dado que en este modelo una escogencia de $T_f = 0$ daría valores de frecuencia de salto y energía de activación físicamente inadmisibles, se dice que una distribución de Arrhenius no es posible [19]. Así, los largos tiempos de relajación dados por la ecuación(4.5) indican que las reorientaciones de los dipolos activadas térmicamente responsables de la polarización se vuelven más lentas conforme la temperatura decrece y se aproxima a T_f según [8].

Los vidrios de espín son sistemas físicos que también tienen un tiempo de relajación que se puede describir usando la ley de Völger-Fulcher. Estos consisten en aleaciones diluidas con interacciones de intercambio competitivas entre los espines. El parámetro de orden de los vidrios de espín describe correlaciones de largo tiempo, en lugar de correlaciones de largo alcance espacial [20]. Debido a las semejanzas en el comportamiento de los materiales relaxores con los vidrios de espín, se ha propuesto que la desviación con respecto a la ley de Curie-Weiss se debe a las correlaciones entre las nano regiones polares (PNRs) [58]. Así, para temperaturas mucho mayores a la de Burns, los materiales relaxores cumplen con la ley de Curie-Weiss. Aproximadamente, al bajar a una temperatura de ~ 600 K las nano regiones polares empiezan a formarse. Permanecen no correlacionadas y dinámicas entre 600 y 400 K. Debajo de 400 K las interacciones entre ellas aumentan y forman una fase vidriosa. Así, las propiedades del PMN están en acuerdo cualitativo con esta descripción [19]. Sin embargo, la descripción no es completa porque no toma en cuenta la naturaleza del proceso de relajación.

Una objeción importante a esta descripción es que las fluctuaciones por dispersión de neutrones observadas sugieren una transición a un estado con CAs en los materiales relaxores, en lugar de un estado vidrioso. Y un estado con CAs no excluye la presencia de PNRs. Así, los sistemas con fuerzas isótropas de corto alcance con CAs congelados disminuyen su energía libre con respecto al parámetro de orden al separarse en estructuras de dominion con correlaciones de corto alcance.

Posteriormente se procede a describir el comportamiento de los materiales relaxores en presencia de un campo eléctrico. Una transición FE puede ser producida al aplicar un campo eléctrico con una intensidad igual o mayor a 1.7 kV/cm [19], [49]. La figura 4.9 muestra la dependencia de la constante dieléctrica en función de la temperatura en tres direcciones diferentes, para muestras de PMN que se calentaron luego de

haber sido enfriadas en presencia de un campo eléctrico aplicado en la misma dirección. Cerca de los 200 K se observa un pico ancho que es independiente de la frecuencia del campo aplicado, y que corresponde con una transición de fase.

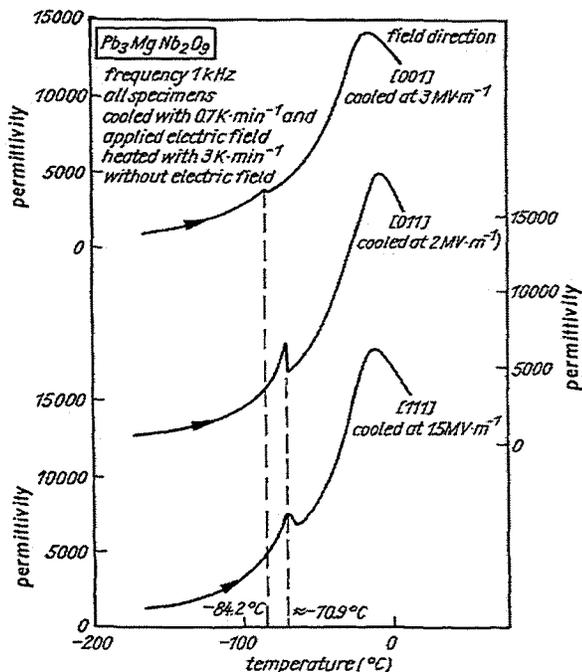


Figure 4.9: Dependencia de la constante dieléctrica en función de la temperatura para tres direcciones diferentes. Tomado de [49].

La figura 4.10 muestra la polarización de PMN en función de la temperatura para una muestra que fue enfriada en presencia de un campo de 10 kV/cm a 183 K de temperatura. Por debajo de los 210 K la polarización baja muy poco al aumentar la temperatura. Sin embargo, después de T_f sigue persistiendo una polarización finita para ciclos de histéresis bien definidos [61] como los que se observan en la figura 4.11. La estructura es romboédrica en la fase ferroeléctrica. Para campos aplicados en las direcciones [111], [110] y [100], la polarización es mayor a lo largo de la dirección [111].

Las fluctuaciones en los materiales relaxores son anchas en su rango de temperaturas y exhiben varias escalas diferentes. Se encuentra la temperatura de Burns que marca el punto en el cual se desvía de la temperatura de Curie, la temperatura T_m en la que la constante dieléctrica es máxima, y la temperatura T_{fe} en la cual se da la transición FE de primer orden en presencia de un campo eléctrico.

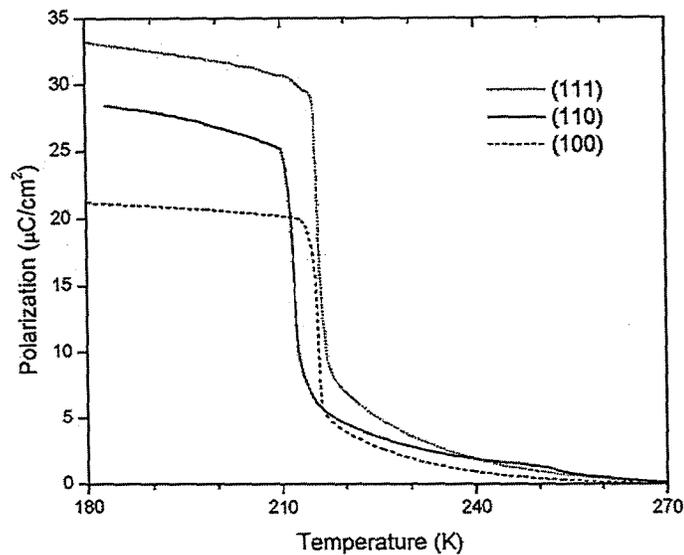


Figure 4.10: Polarización macroscópica en función de la temperatura. Se nota que la polarización sigue siendo positiva aún después de T_f . Tomado de [61].

4.4.3 Dinámica de fonones y modos blandos

En la teoría de Landau, dado que dos fases con diferente simetría de un sistema tienen que tener el mismo estado termodinámico, la simetría de una fase tiene que ser mayor que la de la otra [14]. Para que un material ferroeléctrico pueda mostrar polarización espontánea, debe mostrar una estructura no centrosimétrica, es decir con simetría rota, en condiciones de equilibrio [45]. Por encima del punto crítico la estructura se vuelve centrosimétrica y adquiere un punto de inversión. Así, la estructura de la red se vuelve inestable cuando sucede que al menos un modo normal se vuelve inestable, es decir, que su frecuencia se vuelva imaginaria [10]. A estos modos se les llama modos blandos, y en el caso de los ferroeléctricos, corresponden a modos TO de zona centro. Las fuerzas anarmónicas estabilizan estos modos por encima del punto crítico.

Para temperaturas mayores a T_B , cuando los materiales relaxores obedecen la ley de Curie-Weiss, estos se comportan como ferroeléctricos convencionales displacivos en su fase no polar en virtud de que (i) son descritos por una red perovskita con celda unitaria cúbica; y su susceptibilidad dieléctrica depende de constantes de Curie-Weiss grandes. Esto sugiere que el comportamiento de los materiales relaxores cerca de la temperatura de Burns puede ser entendido en términos de la dinámica de la estructura

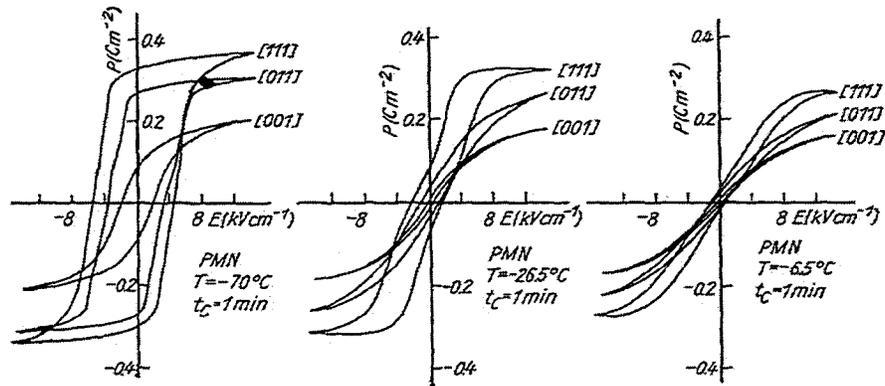


Figure 4.11: Dependencia de la polarización con respecto al campo eléctrico para 3 direcciones diferentes. Se presentan ciclos bien definidos de histéresis por debajo de 200 K. Tomado de [49].

y los modos blandos en presencia de un desorden composicional intenso. Por lo que se compara las dinámicas de estructura de los ferroeléctricos convencionales displacivos con la de los materiales relaxores.

La energía del modo blando en $q = 0$, $\hbar\omega_0$ se espera que obedezca la siguiente relación,

$$(\hbar\omega_0)^2 = A_f(T - T_c). \quad (4.6)$$

Existe cierta dificultad en medir la energía del modo blando con precisión. El grupo de neutrones que corresponden al caso $q = 0$ es muy amplio, y solo se encuentra razonablemente bien definido para temperaturas mayores a 775°C . El modo óptico en $q = 0$ no puede ser claramente separado del fondo debido a los fonones acústicos de baja energía a altas temperaturas. Una forma de deducir $\hbar\omega_0$ es mediante la relación,

$$(\hbar\omega)^2 = (\hbar\omega_0)^2 + \alpha|q|^2, \quad (4.7)$$

donde α es una constante independiente de la temperatura y $|q| = \sum_{\lambda=x,y,z} q_\lambda^2$. El resultado se muestra en la figura 4.12. La ley de Curie-Weiss es obedecida con valores de $T_c = 440^\circ\text{C}$ y $A_f = 0.13(\pm 0.03) \text{ meV}^2/^\circ\text{C}$, que está de acuerdo con los datos experimentales.

Es posible obtener información experimentalmente acerca del movimiento vibra-

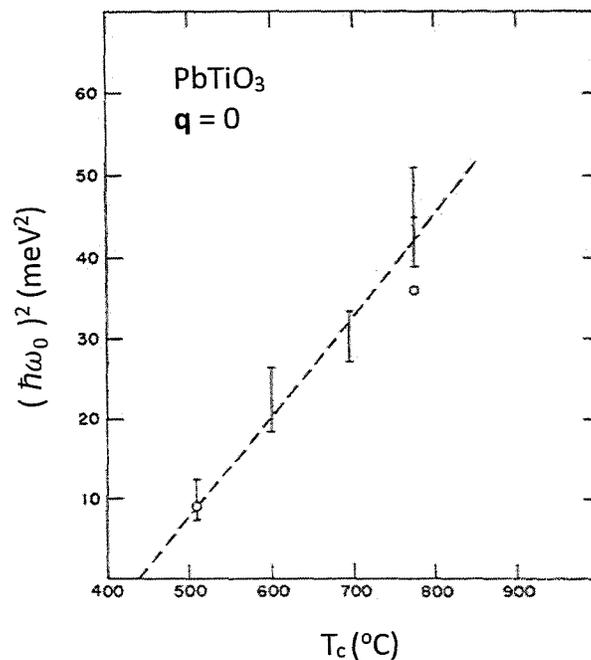


Figure 4.12: Energía del modo blando $\hbar\omega_0$ como función de la temperatura. Los círculos rellenos representan puntos dados por extrapolación, y los huecos son resultados experimentales. Tomado de [51].

cional por métodos de difracción de neutrones, porque la dispersión de un rayo incidente que resulta de la excitación de un único fonón es proporcional al cuadrado del factor de estructura inelástico que involucra los vectores de polarización del fonón [29, 27]. La estructura de las perovskitas tiene tres modos de zona central triplemente degenerados. En todos ellos, los iones vibran a lo largo del momento dipolar, sea esta dirección el eje z . El modo Last, corresponde a la oscilación de los cationes A con respecto a el octaedro BO_6 . En el modo Slater, mientras que el esqueleto de O_6 permanece rígido, hay oscilaciones mutuas entre B y O_6 . El modo restante corresponde a la deformación del octaedro de O_6 , y se conoce como el modo de Axe [31]. Véase la figura 4.13

Para temperaturas mucho mayores que T_B , los fonones de PMN se espera que se comporten de manera similar a como lo hacen en otros ferroeléctricos, que ya han sido extensivamente estudiados [19], aunque influenciados por los efectos del acople de efectos anarmónicos. Sin embargo, los fonones difieren para temperaturas por debajo

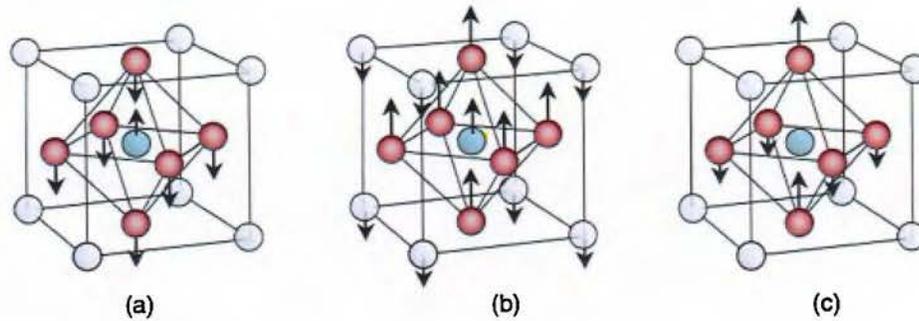


Figure 4.13: Los modos normales de (a) Slater, (b) Last y (c) Axe. Tomado de [31].

de la de Burns, y por encima de la temperatura de la transición inducida, donde los datos experimentales muestran el efecto de cascada. Este nombre se debe a una porción de la curva de dispersión donde hay una pendiente casi vertical.

4.5 Repaso del trabajo teórico previo en materiales relaxores

En [27] se desarrolló un modelo para materiales relaxores basado en la teoría de ferroeléctricos puros que incluía la presencia de fuerzas dipolares y fuerzas armónicas y anarmónicas, así como la presencia de un desorden congelado acoplado linealmente a los modos críticos, utilizando un modelo variacional desarrollado en [26]. Normalmente, un material FE puede ser descrito satisfactoriamente mediante teorías de campo medio de Landau, donde no aparecen fluctuaciones ferroeléctricas. Pero se encontró que cuando las fuerzas dipolares actúan junto a los CAs las fluctuaciones se vuelven importantes, similar a lo que ocurre en líquidos dipolares. El modelo desarrollado era muy limitado porque se implementó para un sistema uniaxial, mientras que los materiales relaxores tienen simetría cúbica, y es algo que se quiere estudiar en el presente trabajo.

Se han propuesto varios modelos para intentar explicar el comportamiento ferroeléctrico de los materiales relaxores como el PMN, muchos de ellos bastante conflictivos. Tradicionalmente se ha utilizado el concepto de PNRs. Estas se suponen que aparecen en T_B y se comportan de manera dinámica e incorrelacionadas entre sí hasta disminuir a los 400 K. Por debajo de esta temperatura las interacciones aumentan y forman una fase coherente vidriosa. La observación de una forma de mariposa

en la dispersión difusa se pensaba que era una señal de nano regiones polares y de comportamiento de relaxor. A pesar de que el comportamiento del PMN se adapta cualitativamente a esta descripción, los PNRs no son una descripción completa pues no incluye la naturaleza del proceso de relajación [19], [58]. Además, se ha observado la forma de mariposa en sistemas ferroeléctricos [13], [40] como el $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ cerca de la temperatura de Curie, lo que sugiere las PNRs no son una causa necesaria del comportamiento de relaxor.

Otro modelo alternativo consiste en suponer que el PMN desarrolla un estado formado por multi dominios de tamaño nanométrico. Se ha propuesto [60] que CAs congelados son los responsables de que no se forme un estado ferroeléctrico, sino que el sistema se parte en dichos dominios. Posteriormente, en [55] se le dio un significado al patrón de mariposa al diseñar simulaciones de dinámica molecular sobre el PMN para explicar los resultados de varios experimentos recientes de dispersión difusa [11, 13, 40], que ponían en duda el modelo de PNRs. A partir de las simulaciones se pudo construir promedios temporales de los desplazamientos de los átomos de plomo así como los ángulos entre dipolos $\text{Pb} - \text{O}_2$. Se determinó que un modelo de multi-dominios y carente de una matriz no polar puede explicar mejor estos resultados que el modelo tradicional de PNRs. Estos dominios polares tendrían un tamaño del orden de 2 – 10 nm. Este modelo identifica tres escalas de temperatura importantes. Por encima de T_B se encuentra la fase paraeléctrica donde existen dipolos orientados aleatoriamente. Por debajo de T_B , y por encima de T^* se da la fase de relaxor dinámico donde los dipolos forman una red de desplazamientos correlacionados que cambian de orientación con mayor lentitud. Por debajo de T^* pero encima de T_f el material relaxor ya presenta formas identificables con grandes correlaciones internas, aunque siguen persistiendo variaciones en la dirección de la polarización y hay una gran densidad de paredes con diferencia de ángulo pequeña. Por debajo de T_f aparece la fase "congelada", en que las regiones tienen una correlación muy fuerte y la orientación de la polarización cambia en un tiempo del orden de nanosegundos. Todos estos cambios se asemejan mucho a los ocurridos con el agua cuando se convierte en nieve (slush).

En general, aún no se ha podido desarrollar un modelo exhaustivo para los materiales relaxores basados en plomo como el PMN, a pesar de que se han propuesto varios enfoques analíticos, como el modelo del enlace esférico aleatorio - campo aleatorio

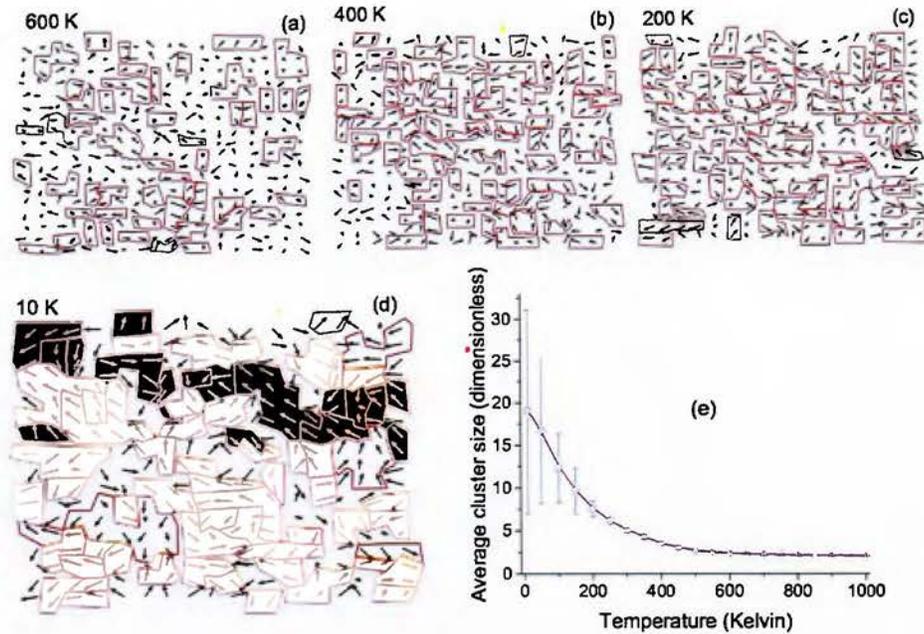


Figure 4.14: Patrones de modos locales en un plano para diferentes valores de temperatura, en los paneles (a)-(d), y dependencia de la temperatura del tamaño promedio de las nano regiones polares, cuando PMN sin desorden es enfriado sin un campo externo (e). Tomado del modelo de [1].

(SRBRF)[42].

En [1] se desarrolló un método numérico atomista que reprodujo las propiedades del PMN y que arrojó información sobre la descripción microscópica de esta sistema relaxor. Para ello se desarrolló un Hamiltoniano efectivo (H_{eff}) que dependía de (1) el modo blando local en la celda unitaria \mathbf{u}_i , (2) los desplazamientos locales adimensionales de Nb/Mg \mathbf{v}_i , (3) el tensor de esfuerzo homogéneo η_H . La figura 4.14 (a) - (d) muestra imágenes instantáneas de los patrones dipolares en un plano para diferentes valores de temperatura, cuando el sistema es enfriado en la ausencia de un campo externo. Los dominios de polarización aparecen delimitados por una línea roja, y fueron determinados numéricamente mediante un algoritmo bayesiano. En (e) se muestra el tamaño esperado promedio de los dominios en función de la temperatura.

En este modelo, se encuentra que las propiedades ferroeléctricas de los materiales relaxores se originan debido a (1) el campo eléctrico aleatorio que se origina debido a la presencia de iones aleatorios de Mg y Nb que pertenecen a columnas diferentes de la tabla periódica, pero forman parte de la misma subestructura dentro de la red,

(2) la condensación simultánea de varios puntos k fuera del centro como resultado de interacciones específicas de corto alcance y antiferroeléctricas entre dipolos con plomo en sus centros e (3) interacciones del tipo ferroeléctricas[1].

5 Modelo Variacional sin desorden

5.1 Hamiltoniano modelo

Se considera una red cúbica y se escogen las coordenadas de los modos normales que describen los desplazamientos locales (Q_{ix}, Q_{iy}, Q_{iz}) en la celada unitaria i que está asociada con el modo TO blando, la condensación de lo cual conlleva la transición FE [43].

Se considera el Hamiltoniano,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i\lambda} \Pi_{i\lambda}^2 + \frac{\kappa}{2} \sum_{i\lambda} Q_{i\lambda}^2 + \frac{\gamma_1}{4} \sum_{i\lambda} Q_{i\lambda}^4 + \frac{\gamma_2}{4} \sum_{i,\lambda \neq \lambda'} Q_{i\lambda}^2 Q_{i\lambda'}^2 - \frac{1}{2} \sum_{ij\lambda\lambda'} v_{ij}^{\lambda\lambda'} Q_{i\lambda} Q_{j\lambda'} - \sum_{i\lambda} E_\lambda^0 Q_{i\lambda}, \quad (5.1)$$

donde $\lambda, \lambda' = x, y, z$. $\Pi_{i\lambda}$ es el momento conjugado de $Q_{i\lambda}$; E_λ^0 es el campo eléctrico aplicado; y $v_{ij}^{\lambda\lambda'}$ es el tensor de interacción dipolar con la siguiente transformada de Fourier,

$$v_q^{\lambda\lambda'} = \left[a_3 - a_4 |q|^2 \right] \delta_{\lambda\lambda'} - 3a_3 \frac{q_\lambda q_{\lambda'}}{|q|^2}, \quad (5.2)$$

donde $|q|^2 = \sum_{\lambda=x,y,z} q_\lambda^2$, a_4 es una constante que depende de la estructura de la red. κ es la rigidez de la red y γ_1 y γ_2 son coeficientes anarmónicos.

El propósito de esta sección es describir la solución variacional del Hamiltoniano modelo de la ecuación (5.1).

Se considera la distribución de probabilidad de prueba,

$$\rho^{tr} = \frac{1}{Z^{tr}} e^{-\beta H^{tr}}, \quad (5.3)$$

donde H^{tr} es el Hamiltoniano de un oscilador armónico cúbico,

$$H^{tr} = \frac{1}{2} \sum_{i\lambda} \Pi_{i\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij,\lambda\lambda'} (Q_{i\lambda} - A_{i\lambda}) (\mathcal{D}_{i-j})^{\lambda\lambda'} (Q_{j\lambda'} - A_{j\lambda'}), \quad (5.4)$$

y Z^{tr} su normalización,

$$Z^{tr} = \text{Tre}^{-\beta H^{tr}} = \left(\prod_{q,\alpha} \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \Omega q \alpha}{2} \right) \right]^{-1} \right), \quad (5.5)$$

donde $\mathcal{D}_{i-j} \equiv \mathcal{D}^{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ es una componente de la matriz dinámica y $\Omega_{q\lambda}$ son las frecuencias de los modos blandos con vector de onda q . $\Omega_{q\lambda}^2$ son los autovalores de la transformada de Fourier de la matriz dinámica $(\mathcal{D}_q)^{\lambda\lambda'} = \sum_{\mathbf{R}_{ij}} (\mathcal{D}_{i-j})^{\lambda\lambda'} e^{iq \cdot \mathbf{R}_{ij}}$.

A es la componente λ del parámetro de orden en el sitio i - promediada sobre el desorden térmico y composicional,

$$A_{i\lambda} = \overline{\langle Q_{i\lambda} \rangle} = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\prod_{i=1}^N \prod_{\lambda=x,y,z} dh_{i\lambda} \right) P(\{h_{i\lambda}\}) \text{Tr} \{ \rho^{tr} Q_{i\lambda} \}. \quad (5.6)$$

Las fluctuaciones cuadradas promediadas entre las componentes de modos blandos locales $Q_{i\lambda}$ y $Q_{j\lambda'}$ promediadas sobre el desorden se dan a continuación,

$$(\eta_{i-j})^{\lambda\lambda'} = \overline{\langle (Q_{i\lambda} - \langle Q_{i\lambda} \rangle) (Q_{j\lambda'} - \langle Q_{j\lambda'} \rangle) \rangle} = \frac{1}{N} \sum_q (\eta_q)^{\lambda\lambda'} e^{-iq \cdot \mathbf{R}_{ij}}, \quad (5.7)$$

donde

$$(\eta_q)^{\lambda\lambda'} = \sum_{\bar{\lambda}} (b_q^+)_{\lambda\bar{\lambda}} (b_q)_{\bar{\lambda}\lambda'} (\tilde{\eta}_q)_{\bar{\lambda}}, \quad (\tilde{\eta}_q)_{\bar{\lambda}} = \frac{1}{2\Omega_{q\bar{\lambda}}} \coth \left(\frac{\beta\Omega_{q\bar{\lambda}}}{2} \right). \quad (5.8)$$

$(\tilde{\eta}_q)_{\bar{\lambda}}$ es una transformación unitaria que convierte $(D_q)^{\lambda\lambda'}$ a su presentación diagonal. Luego, se calcula la energía libre $\bar{F} = \overline{\langle H \rangle} + T \overline{\langle k_B \ln \rho^{tr} \rangle}$ usando la distribución de probabilidad (5.3). El resultado es el siguiente,

$$\begin{aligned} \bar{F} = & \frac{1}{2} \sum_{q\lambda} \Omega_{q\lambda}^2 \tilde{\eta}_{q\lambda} + \frac{\kappa}{2} \sum_{i\lambda} [A_{i\lambda}^2 + \eta_{ii}^{\lambda\lambda}] + \frac{\gamma_1}{4} \sum_{i\lambda} \left[3 (\eta_{ii}^{\lambda\lambda})^2 + 6\eta_{ii}^{\lambda\lambda} A_{i\lambda}^2 + A_{i\lambda}^4 \right] \\ & + \frac{\gamma_2}{4} \sum_{i,\lambda \neq \lambda'} \left[2 (\eta_{ii}^{\lambda\lambda'})^2 + \eta_{ii}^{\lambda\lambda} \eta_{ii}^{\lambda'\lambda'} + \eta_{ii}^{\lambda\lambda} A_{i\lambda'}^2 + 4\eta_{ii}^{\lambda\lambda'} A_{i\lambda} A_{i\lambda'} + \eta_{ii}^{\lambda'\lambda'} A_{i\lambda}^2 + A_{i\lambda}^2 A_{i\lambda'}^2 \right] \\ & - \frac{1}{2} \sum_{ij,\lambda\lambda'} v_{ij}^{\lambda\lambda'} [A_{i\lambda} A_{j\lambda'} + \eta_{ij}^{\lambda\lambda'}] - \sum_{i\lambda} E_{i\lambda}^0 A_{i\lambda} \\ & - k_B T N \sum_{q\lambda} \left\{ \beta \Omega_{q\lambda}^2 \tilde{\eta}_{q\lambda} - \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \Omega_{q\lambda}}{2} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

5.1.1 Minimización de la energía libre.

Se calculan las frecuencias de los modos blandos de la matriz dinámica,

$$\begin{aligned}
 (\mathcal{D}_{i-j})_{\alpha\nu} &= \left. \frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial A_{i\alpha} \partial A_{j\nu}} \right|_{A_{i\alpha}=A_\alpha, A_{j\nu}=A_\nu} \\
 &= \left[\kappa + (3\gamma_1 - \gamma_2) (A_\alpha^2 + \eta_0^{\alpha\alpha}) + \gamma_2 \sum_{\lambda=1}^3 (A_\lambda^2 + \eta_0^{\lambda\lambda}) \right] \delta_{\alpha\nu} \delta_{ij} \\
 &\quad + 2\gamma_2 (A_\alpha A_\nu + \eta_0^{\alpha\nu}) \delta_{ij} - v_{ij}^{\alpha\nu}, \quad (5.10)
 \end{aligned}$$

Al aplicar la transformada de Fourier, se obtiene,

$$\begin{aligned}
 (\mathcal{D}_q)_{\alpha\nu} &= \left[\kappa + (3\gamma_1 - \gamma_2) (A_\alpha^2 + \eta_0^{\alpha\alpha}) + \gamma_2 \sum_{\lambda=1}^3 (A_\lambda^2 + \eta_0^{\lambda\lambda}) \right] \delta_{\alpha\nu} \\
 &\quad + 2\gamma_2 (A_\alpha A_\nu + \eta_0^{\alpha\nu}) - v_q^{\alpha\nu}, \quad (5.11)
 \end{aligned}$$

donde $\eta_0^{\alpha\nu}$ se da en la ecuación (5.17). La diagonalización de $(\mathcal{D}_q)_{\alpha\nu}$ da las frecuencias de los fonones blandos $(\Omega_{q\lambda})^2$.

Minimizando la energía libre con respecto a $A_{i\lambda}$ da el siguiente resultado,

$$\sum_{\nu=1}^3 \left[(\mathcal{D}_{q=0})_{\alpha\nu} - 2 \left((\gamma_1 - \gamma_2) A_\alpha^2 + \gamma_2 \sum_{\lambda=1}^3 A_\lambda^2 \right) \delta_{\alpha\nu} \right] A_\nu = E_\alpha^0 A_\alpha, \quad (\alpha = 1, 2, 3). \quad (5.12)$$

Al escribir la ecuación (5.12) se ha usado la propiedad de que la sumatoria $\sum_{i\lambda} v_{ij}^{\alpha\lambda}$ no depende del origen i ($v_{ij}^{\alpha\lambda}$ es invariante con respecto a traslaciones). $(\mathcal{D}_{q=0})_{\alpha\nu}$ depende de la dirección en que se tome $q \rightarrow 0$ debido a que $v_q^{\alpha\lambda}$ no es analítica. Para cada tipo de distorsión (tetragonal o romboédrica) se escoge la dirección en que la energía libre es mínima.

Las ecuaciones (5.11) y (5.12) son el punto de partido del análisis. Se consideran las fases cúbicas paraeléctricas y las fases ferroeléctricas romboédricas y tetragonales.

Los parámetros del modelo son $\kappa, \gamma_1, \gamma_2, a_3, a_4$. Para los propósitos de este trabajo, se han elegido los valores de $\kappa, \gamma_1, \gamma_2, a_3, a_4$ como aquellos que son típicos de óxidos perovskitas [44] en la ausencia de desorden composicional, i.e., cuando $\Delta = 0$. Sus valores son dados en el cuadro 5.1 de la sección de métodos. Se elige $T_c^0 = 736 \text{ K}$ y

una constante de Curie-Weiss de $C_{CW}^0 = 1.35 \times 10^5$ K, que es típica en materiales ferroeléctricos convencionales. Dependiendo de la escogencia de coeficientes anarmónicos, la fase ferroeléctrica de baja temperatura predicha por el Hamiltoniano (5.1) en la ausencia de desorden composicional tiene simetría tetragonal ($\gamma_1 < \gamma_2$) o romboédrica ($\gamma_1 > \gamma_2$). [43] En este trabajo, se ha escogido $\gamma_1 > \gamma_2$, debido a que se va a estudiar la transición FE inducida por un campo de los materiales relaxores, la cual es usualmente un cambio de fase estructural de cúbica a romboédrica.

5.2 Fase cúbica

Para la fase cúbica, no hay orden de largo alcance ($A_x = A_y = A_z = 0$) y, por simetría, $\eta_0 \equiv \eta_0^{xx} = \eta_0^{yy} = \eta_0^{zz}$, $\eta_0^{xy} = \eta_0^{xz} = \eta_0^{yz} = 0$ [43]. Así que, la matriz dinámica tiene la forma,

$$(\mathcal{D}_q)_{\lambda\lambda'} = [\kappa + (3\gamma_1 + 2\gamma_2)\eta_0] \delta_{\lambda\lambda'} + (v_q)_{\lambda\lambda'}. \quad (5.13)$$

Para una dirección arbitraria de q la diagonalización de $(\mathcal{D}_q)_{\lambda\lambda'}$ da un modo TO doblemente degenerado Ω_q^\perp , y un modo longitudinal óptico (LO) singular Ω_q^\parallel , dado de la forma,

$$(\Omega_q^\parallel)^2 = (\Omega_q^\perp)^2 + 3a_3, \quad (5.14a)$$

$$(\Omega_q^\perp)^2 = (\Omega_0^\perp)^2 + a_4 |q|^2, \quad (5.14b)$$

donde,

$$(\Omega_0^\perp)^2 = -\omega_0^2 + (3\gamma_1 + 2\gamma_2)\eta_0, \quad (5.15)$$

es la frecuencia de modo TO de zona-centro y $\omega_0 \equiv \sqrt{a_3 - \kappa}$. Para la simetría cúbica, la matriz de transformación \mathbf{b}_q que diagonaliza la matriz dinámica (5.13) toma la forma,

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} -\sin \phi & \cos \theta \cos \phi & \cos \phi \sin \theta \\ \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix},$$

donde θ y ϕ son los ángulos azimutal y polar, usuales en coordenadas esféricas.

Se calculan las fluctuaciones η_0 en la ecuación (5.16),

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} \eta_0^{xx} & \eta_0^{xy} & \eta_0^{xz} \\ \dots & \eta_0^{yy} & \eta_0^{yz} \\ \dots & \dots & \eta_0^{zz} \end{pmatrix} &= \frac{1}{N} \sum_q \begin{pmatrix} \eta_q^{xx} & \eta_q^{xy} & \eta_q^{xz} \\ \dots & \eta_q^{yy} & \eta_q^{yz} \\ \dots & \dots & \eta_q^{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{N} \sum_q \mathbf{b}_q \begin{pmatrix} \eta_q^\perp & 0 & 0 \\ 0 & \eta_q^\perp & 0 \\ 0 & 0 & \eta_q^\parallel \end{pmatrix} \mathbf{b}_q^T \\
&= \frac{1}{N} \sum_q \begin{pmatrix} \eta_q^\perp c_\phi^2 c_\theta^2 + \eta_q^\parallel s_\theta^2 c_\phi^2 + \eta_q^\perp s_\phi^2 & -(\eta_q^\perp - \eta_q^\parallel) c_\phi s_\theta^2 s_\phi & (\eta_q^\parallel - \eta_q^\perp) c_\theta c_\phi s_\theta \\ \dots & \eta_q^\perp c_\phi^2 + (\eta_q^\parallel c_\theta^2 + \eta_q^\parallel s_\theta^2) s_\phi^2 & (\eta_q^\parallel - \eta_q^\perp) c_\theta s_\theta s_\phi \\ \dots & \dots & \eta_q^\parallel c_\theta^2 + \eta_q^\perp s_\theta^2 \end{pmatrix},
\end{aligned} \tag{5.16}$$

donde $s_\phi \equiv \sin \phi$, $c_\phi \equiv \cos \phi$, $s_\theta \equiv \sin \theta$, $c_\theta \equiv \cos \theta$ y,

$$\eta_q^\perp = \frac{1}{2\Omega_q^\perp} \coth \left(\frac{\beta\Omega_q^\perp}{2} \right), \tag{5.17a}$$

$$\eta_q^\parallel = \frac{1}{2\Omega_q^\parallel} \coth \left(\frac{\beta\Omega_q^\parallel}{2} \right). \tag{5.17b}$$

Se reemplazan las sumatorias por integrales sobre una esfera de vector de onda Q ,

$$\frac{1}{N} \sum_q \rightarrow \frac{1}{(4\pi/3)Q^3} \int_0^Q dq q^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi.$$

Calculando las integrales angulares, se llega al resultado de,

$$\begin{pmatrix} \eta_0^{xx} & \eta_0^{xy} & \eta_0^{xz} \\ \dots & \eta_0^{yy} & \eta_0^{yz} \\ \dots & \dots & \eta_0^{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{Q^3} \int_0^Q dq q^2 \begin{pmatrix} 2\eta_q^\perp + \eta_q^\parallel & 0 & 0 \\ 0 & 2\eta_q^\perp + \eta_q^\parallel & 0 \\ 0 & 0 & 2\eta_q^\perp + \eta_q^\parallel \end{pmatrix}.$$

Así que,

$$\eta_0 \equiv \eta_0^{xx} = \eta_0^{yy} = \eta_0^{zz} = \frac{1}{Q^3} \int_0^Q dq q^2 (2\eta_q^\perp + \eta_q^\parallel). \tag{5.18}$$

Las ecuaciones (5.14), (5.15), (5.17), (5.18) determinan la dependencia de las frecuencias de los modos TO y LO con respecto a la temperatura para la fase cúbica.

5.3 Fase romboédrica

Para la fase romboédrica, se asume que el parámetro de orden es homogéneo a lo largo de la diagonal del cubo, $A_x^2 = A_y^2 = A_z^2 \equiv \frac{1}{3}A^2$. También, por simetría, $\eta_0^{11} \equiv \eta_0^{xx} = \eta_0^{yy} = \eta_0^{zz}$, $\eta_0^{12} \equiv \eta_0^{xy} = \eta_0^{xz} = \eta_0^{yz}$ [43]. La matriz dinámica es la siguiente,

$$(\mathcal{D}_q)_{\alpha\alpha} = \kappa + (3\gamma_1 + 2\gamma_2) \left(\frac{1}{3}A^2 + \eta_0^{11} \right) - v_q^{\alpha\alpha}, \quad \alpha = x, y, z. \quad (5.19)$$

$$(\mathcal{D}_q)_{\alpha\nu} = 2\gamma_2 \left(\frac{1}{3}A^2 + \eta_0^{12} \right) - v_q^{\alpha\nu}, \quad \alpha \neq \nu. \quad (5.20)$$

Primero se identifican las frecuencias de los modos blandos. Los modos puramente longitudinales y transversales se obtienen para vectores de onda en la dirección de (111) y el plano transversal a ella. Para $\mathbf{q} \perp (1, 1, 1)$ la diagonalización de la matriz dinámica da dos frecuencias de modos TO diferentes, Ω_{01}^\perp y Ω_{03}^\perp y una frecuencia LO $\Omega_{01}^\perp + 3a_3$ en el centro de la zona. Para $\mathbf{q} \parallel (1, 1, 1)$ hay una frecuencia de modo TO doblemente degenerada Ω_{01}^\perp y una frecuencia de modo LO, $\Omega_{03}^\perp + 3a_3$ en el centro de la zona. Ω_{01}^\perp y Ω_{03}^\perp se dan a continuación,

$$\left(\Omega_{01}^\perp \right)^2 = -\omega_0^2 + (3\gamma_1 + 2\gamma_2) \left(\frac{1}{3}A^2 + \eta_0^{11} \right) - 2\gamma_2 \left(\frac{1}{3}A^2 + \eta_0^{12} \right), \quad (5.21a)$$

$$\left(\Omega_{03}^\perp \right)^2 = -\omega_0^2 + (3\gamma_1 + 2\gamma_2) \left(\frac{1}{3}A^2 + \eta_0^{11} \right) + 4\gamma_2 \left(\frac{1}{3}A^2 + \eta_0^{12} \right). \quad (5.21b)$$

Mientras que se pueden derivar expresiones exactas para las dispersiones de fonones a partir de la matriz dinámica (5.19), estas son muy elaboradas y no muestran información útil. En lugar de eso, se calculan a partir de teoría de perturbaciones. La base sin perturbar sería la fase cúbica, y así, haciendo la diferencia de frecuencias $\Omega_{03}^\perp - \Omega_{01}^\perp$ el parámetro para expandir. También es conveniente escribir el vector de onda como $\mathbf{q} = q_L \hat{q}_L + q_{T1} \hat{q}_{T1} + q_{T2} \hat{q}_{T2}$, donde $\{\hat{q}_L, \hat{q}_{T1}, \hat{q}_{T2}\}$ es un sistema de coordenadas basado en la regla de la mano derecha donde \hat{q}_L es a lo largo de la dirección de (111) y $\hat{q}_{T1,2}$ es transversal a ella. El resultado sería el siguiente,

$$(\Omega_{q1})^2 = \left(\Omega_{01}^\perp \right)^2 + a_4 |\mathbf{q}|^2, \quad (5.22a)$$

$$(\Omega_{q2})^2 = \left(\Omega_{01}^\perp \right)^2 + a_4 |\mathbf{q}|^2 + \left[\left(\Omega_{03}^\perp \right)^2 - \left(\Omega_{01}^\perp \right)^2 \right] \frac{q_T^2}{|\mathbf{q}|^2}, \quad (5.22b)$$

$$(\Omega_{q3})^2 = \left(\Omega_{01}^\perp \right)^2 + a_4 |\mathbf{q}|^2 + 3a_3 + \left[\left(\Omega_{03}^\perp \right)^2 - \left(\Omega_{01}^\perp \right)^2 \right] \frac{q_L^2}{|\mathbf{q}|^2}, \quad (5.22c)$$

donde $q_T^2 = q_{T1}^2 + q_{T2}^2$ y con una matriz de transformación dada por,

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\sin \phi & \cos \theta \cos \phi & \cos \phi \sin \theta \\ \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix},$$

Para un campo aplicado $(E_0/\sqrt{3})(1,1,1)$, la minimización de la energía libre con respecto al parámetro de orden produce el siguiente resultado,

$$\left[(\mathcal{D}_0)_{11} + 2 (\mathcal{D}_0)_{12} - \frac{2}{3} (\gamma_1 + 2\gamma_2) A^2 \right] A = E_0,$$

lo cual puede expresarse en términos de la frecuencia del modo blando como sigue,

$$\left[\Omega_{03}^2 - \frac{2}{3} (\gamma_1 + 2\gamma_2) A^2 \right] A = E_0. \quad (5.23)$$

Ahora se calculan η_0^{xx} y η_0^{xy} .

$$\begin{pmatrix} \eta_0^{xx} & \eta_0^{xy} & \eta_0^{xz} \\ \dots & \eta_0^{yy} & \eta_0^{yz} \\ \dots & \dots & \eta_0^{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{N} \sum_q \mathbf{b}_q \begin{pmatrix} \eta_{q1} & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{q2} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{q3} \end{pmatrix} \mathbf{b}_q^T,$$

donde

$$\begin{aligned} \eta_{q1} &= \frac{1}{2\Omega_{q1}} \coth \left(\frac{\beta\Omega_{q1}}{2} \right), \\ \eta_{q2} &= \frac{1}{2\Omega_{q2}} \coth \left(\frac{\beta\Omega_{q2}}{2} \right), \\ \eta_{q3} &= \frac{1}{2\Omega_{q3}} \coth \left(\frac{\beta\Omega_{q3}}{2} \right). \end{aligned} \quad (5.24a)$$

Luego, se procede a reemplazar las sumatorias por integrales al rededor de una esfera de vector de onda Q , tal y como se hizo en la sección anterior y se calculan las integrales sobre ϕ . El resultado es el siguiente,

$$\eta_0^{11} = \eta_0^{xx} = \eta_0^{yy} = \eta_0^{zz} = \frac{1}{Q^3} \int_0^Q dq q^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{1}{2} (\eta_{q1} + \eta_{q2} + \eta_{q3}), \quad (5.25a)$$

$$\begin{aligned} \eta_0^{12} = \eta_0^{xy} = \eta_0^{xz} = \eta_0^{yz} &= \frac{1}{Q^3} \int_0^Q dq q^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{1}{8} \times \\ &(-2\eta_{q1} + \eta_{q2} + \eta_{q3} - 3 [\eta_{q2} - \eta_{q3}] \cos 2\theta). \end{aligned} \quad (5.25b)$$

Las ecuaciones (5.21)-(5.25) determinan la dependencia del parámetro de orden A y las frecuencias de los modos TO y LO con respecto a la temperatura en la fase romboédrica.

5.4 Funciones de correlación de las fluctuaciones de la polarización

En esta sección se derivan expresiones analíticas para las funciones de correlación del estado de CAs. La dependencia espacial de las funciones de correlación de fluctuaciones de polarización G , se dan mediante las transformadas de Fourier de las fluctuaciones de polarización $\eta_q^{\lambda\lambda'}$ dadas en la ecuación (5.24). En el límite clásico y en la fase cúbica, se calcula $G_{\lambda\lambda}(r)$ para distancias mayores que la longitud de correlación ξ , reemplazando sumatorias por integrales. Se obtienen los siguientes resultados,

$$G_{\lambda\lambda}(r) = \begin{cases} \frac{4\pi^2\xi}{v_{BZ}a_4} \left(\frac{k_B T}{\xi^2}\right) \left(\frac{r}{\xi}\right)^{-3} + \mathcal{O}\left(e^{-r/\xi}\right), & r \parallel \lambda, \\ -\frac{2\pi^2\xi}{v_{BZ}a_4} \left(\frac{k_B T}{\xi^2}\right) \left(\frac{r}{\xi}\right)^{-3} + \mathcal{O}\left(e^{-r/\xi}\right), & r \perp \lambda, \end{cases}, \quad \lambda = x, y, z,$$

$$G_{\lambda\lambda'}(r) = 0, \quad \lambda \neq \lambda',$$

donde v_{BZ} es el volumen de la zona de Brillouin. Como se expone en el texto, estas correlaciones decrecen como ley de potencia para largas distancia ($r \gg \xi$) y son anisótropas. Hay que notar que las correcciones a las leyes de potencia son exponencialmente pequeñas.

5.5 Parámetros del modelo

El cuadro 5.1 da los parámetros usados en este trabajo, como se explica en el texto.

Table 5.1: Parámetros de modelo usados en este trabajo. Se escoge el vector de onda de corte como $Q = 2\pi/a$.

$\omega_0^2 \equiv v_0 - \kappa(\text{meV}^2)$	$a_4(\text{meV}^2 \text{Å}^2)$	$\gamma_1(\text{meV}^3)$	$\gamma_2(\text{meV}^3)$	$v_0 (= a_3)(\text{meV}^2)$
21	3500	272	200	5071

5.6 Resultados

La gráfica de la izquierda de figura 5.1 muestra como es la relación de la frecuencia de modo TO de zona centro 5.15 en función de la temperatura y de T_c . Por debajo de T_c aparecen los modos asociados a la fase romboédrica, y por encima de esta, aparece el modo asociado a la fase cúbica. La gráfica de la derecha de 5.1 muestra como cambia la polarización en función de la temperatura, donde hay una transición en T_c a una fase ferroeléctrica.

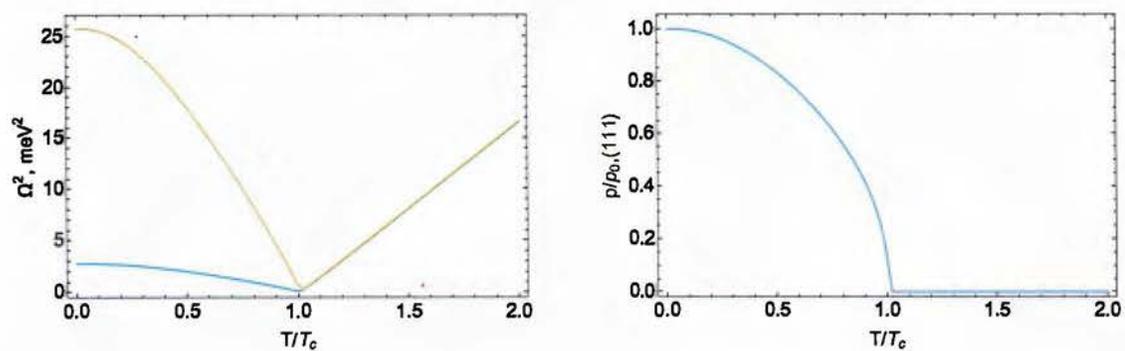


Figure 5.1: Relación entre la frecuencia del modo TO de zona-centro y la temperatura. Relación entre la polarización y la temperatura.

6 Teoría de la ferroelectricidad de los materiales relaxores

6.1 Hamiltoniano modelo

Se considera una red cúbica y se escogen las coordenadas de los modos normales que describen los desplazamientos locales (Q_{ix}, Q_{iy}, Q_{iz}) en la celada unitaria i que está asociada con el modo TO blando, la condensación de lo cual conlleva la transición FE [43].

Se considera el Hamiltoniano,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i\lambda} \Pi_{i\lambda}^2 + \frac{\kappa}{2} \sum_{i\lambda} Q_{i\lambda}^2 + \frac{\gamma_1}{4} \sum_{i\lambda} Q_{i\lambda}^4 + \frac{\gamma_2}{4} \sum_{i,\lambda \neq \lambda'} Q_{i\lambda}^2 Q_{i\lambda'}^2 - \frac{1}{2} \sum_{ij\lambda\lambda'} v_{ij}^{\lambda\lambda'} Q_{i\lambda} Q_{j\lambda'} - \sum_{i\lambda} E_\lambda^0 Q_{i\lambda} - \sum_{i\lambda} h_{i\lambda} Q_{i\lambda}, \quad (6.1)$$

donde $\lambda, \lambda' = x, y, z$. $\Pi_{i\lambda}$ es el momento conjugado de $Q_{i\lambda}$; E_λ^0 es el campo eléctrico aplicado; y $v_{ij}^{\lambda\lambda'}$ es el tensor de interacción dipolar con la siguiente transformada de Fourier,

$$v_q^{\lambda\lambda'} = \left[a_3 - a_4 |q|^2 \right] \delta_{\lambda\lambda'} - 3a_3 \frac{q_\lambda q_{\lambda'}}{|q|^2}, \quad (6.2)$$

donde $|q|^2 = \sum_{\lambda=x,y,z} q_\lambda^2$, a_4 es una constante que depende de la estructura de la red. κ es la rigidez de la red $\gamma_{1,2}$ son coeficientes anarmónicos.

Para los CAs aplacados, se escoge una distribución de probabilidad Gaussiana de promedio nulo, y variancia Δ ,

$$\overline{h_{i\lambda}} = 0, \quad \overline{h_{i\lambda} h_{j\lambda'}} = \Delta^2 \delta_{ij} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (6.3)$$

En la ausencia de desorden composicional, este es un modelo mínimo estándar para la ferroelectricidad en perovskitas cúbicas. [43].

6.2 Métodos

El propósito de esta sección es describir la solución variacional del Hamiltoniano modelo de la ecuación (6.1). Se considera la distribución de probabilidad de prueba,

$$\rho^{tr} = \frac{1}{Z^{tr}} e^{-\beta H^{tr}}, \quad (6.4)$$

donde H^{tr} es el Hamiltoniano de un oscilador armónico cúbico desplazado en un campo aleatorio $h_{i\lambda}$,

$$H^{tr} = \frac{1}{2} \sum_{i\lambda} \Pi_{i\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij,\lambda\lambda'} (Q_{i\lambda} - A_{i\lambda}) (\mathcal{D}_{i-j})^{\lambda\lambda'} (Q_{j\lambda'} - A_{j\lambda'}) - \sum_{i\lambda} h_{i\lambda} Q_{i\lambda}, \quad (6.5)$$

y Z^{tr} su normalización,

$$Z^{tr} = \text{Tre}^{-\beta H^{tr}} = \left(\prod_{q,\alpha} \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \Omega_{q\alpha}}{2} \right) \right]^{-1} \right) \times e^{\frac{\beta}{2} \sum_{ij,\lambda\lambda'} h_{i\lambda} (\mathcal{D}_{i-j}^{-1})^{\lambda\lambda'} h_{j\lambda'} + \beta \sum_{i\lambda} h_{i\lambda} A_{i\lambda}}, \quad (6.6)$$

donde $\mathcal{D}_{i-j}^{\lambda\lambda'} \equiv \mathcal{D}^{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ es una componente de la matriz dinámica y $\Omega_{q\lambda}$ son las frecuencias de los modos blandos con vector de onda \mathbf{q} . $\Omega_{q\lambda}^2$ son los autovalores de la transformada de Fourier de la matriz dinámica $(\mathcal{D}_q)^{\lambda\lambda'} = \sum_{\mathbf{R}_{ij}} (\mathcal{D}_{i-j})^{\lambda\lambda'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij}}$.

$A_{i\lambda}$ es la componente λ - del parámetro de orden en el sitio i - promediada sobre el desorden térmico y composicional,

$$A_{i\lambda} = \overline{\langle Q_{i\lambda} \rangle} = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\prod_{i=1}^N \prod_{\lambda=x,y,z} dh_{i\lambda} \right) P(\{h_{i\lambda}\}) \text{Tr} \{ \rho^{tr} Q_{i\lambda} \}. \quad (6.7)$$

Las fluctuaciones cuadradas promediadas entre las componentes de modos blandos locales $Q_{i\lambda}$ y $Q_{j\lambda'}$ promediadas sobre el desorden se dan a continuación,

$$(\eta_{i-j})^{\lambda\lambda'} = \overline{\langle (Q_{i\lambda} - \langle Q_{i\lambda} \rangle) (Q_{j\lambda'} - \langle Q_{j\lambda'} \rangle) \rangle} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} (\eta_{\mathbf{q}})^{\lambda\lambda'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij}}, \quad (6.8)$$

donde

$$(\eta_{\mathbf{q}})^{\lambda\lambda'} = \sum_{\bar{\lambda}} (b_{\mathbf{q}}^+)_{\lambda\bar{\lambda}} (b_{\mathbf{q}})_{\bar{\lambda}\lambda'} (\tilde{\eta}_{\mathbf{q}})_{\bar{\lambda}}, \quad (\tilde{\eta}_{\mathbf{q}})_{\bar{\lambda}} = \frac{1}{2\Omega_{\mathbf{q}\bar{\lambda}}} \coth \left(\frac{\beta \Omega_{\mathbf{q}\bar{\lambda}}}{2} \right). \quad (6.9)$$

$(\tilde{\eta}_{\mathbf{q}})_{\bar{\lambda}}$ es una transformación unitaria que convierte $(D_{\mathbf{q}})^{\lambda\lambda'}$ a su presentación diagonal.

Es conveniente definir la siguiente matriz,

$$\zeta_{ij}^{\lambda\lambda'} = \sum_{k\nu} (\mathcal{D}_{ik}^{-1})^{\lambda\nu} (\mathcal{D}_{jk}^{-1})^{\lambda'\nu} = \sum_{k\nu} (\mathcal{D}_{ik}^{-1})^{\lambda\nu} (\mathcal{D}_{kj}^{-1})^{\nu\lambda'}, \quad (6.10)$$

La transformada de Fourier de $\zeta_{ij}^{\lambda\lambda'}$ es la siguiente,

$$(\zeta_{i-j})^{\lambda\lambda'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} (\zeta_{\mathbf{q}})^{\lambda\lambda'} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{ij}}, \quad (6.11)$$

donde,

$$(\zeta_{\mathbf{q}})^{\lambda\lambda'} = \sum_{\bar{\lambda}} (b_{\mathbf{q}}^{\dagger})_{\lambda\bar{\lambda}} (b_{\mathbf{q}})_{\bar{\lambda}\lambda'} (\bar{\zeta}_{\mathbf{q}})_{\bar{\lambda}}, \quad (\bar{\zeta}_{\mathbf{q}})_{\bar{\lambda}} = (\mathcal{D}_{\mathbf{q}}^{-1})_{\bar{\lambda}} (\mathcal{D}_{\mathbf{q}}^{-1})_{\bar{\lambda}} = \left(\frac{1}{\Omega_{\mathbf{q}}^2} \right)^2. \quad (6.12)$$

Luego, se calcula la energía libre $\bar{F} = \overline{\langle H \rangle} + T \overline{\langle k_B \ln \rho^{tr} \rangle}$ usando la distribución de probabilidad (6.4). El resultado es el siguiente,

$$\begin{aligned} \bar{F} = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \Omega_{\mathbf{q}\lambda}^2 \bar{\eta}_{\mathbf{q}\lambda} + \frac{\kappa}{2} \sum_{i\lambda} [A_{i\lambda}^2 + \psi_{ii}^{\lambda\lambda}] + \frac{\gamma_1}{4} \sum_{i\lambda} \left[3 (\psi_{ii}^{\lambda\lambda})^2 + 6\psi_{ii}^{\lambda\lambda} A_{i\lambda}^2 + A_{i\lambda}^4 \right] \\ & + \frac{\gamma_2}{4} \sum_{i,\lambda \neq \lambda'} \left[2 (\psi_{ii}^{\lambda\lambda'})^2 + \psi_{ii}^{\lambda\lambda} \psi_{ii}^{\lambda'\lambda'} + \psi_{ii}^{\lambda\lambda} A_{i\lambda'}^2 + 4\psi_{ii}^{\lambda\lambda'} A_{i\lambda} A_{i\lambda'} + \psi_{ii}^{\lambda'\lambda'} A_{i\lambda}^2 + A_{i\lambda}^2 A_{i\lambda'}^2 \right] \\ & - \frac{1}{2} \sum_{ij,\lambda\lambda'} v_{ij}^{\lambda\lambda'} [A_{i\lambda} A_{j\lambda'} + \psi_{ij}^{\lambda\lambda'}] - \Delta^2 \sum_{i\lambda} (\mathcal{D}_{ii}^{-1})^{\lambda\lambda} - \sum_{i\lambda} E_{i\lambda}^0 A_{i\lambda} \\ & - k_B T N \sum_{\mathbf{q}\lambda} \left\{ \beta \Omega_{\mathbf{q}\lambda}^2 \bar{\eta}_{\mathbf{q}\lambda} - \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \Omega_{\mathbf{q}\lambda}}{2} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.13)$$

donde Ψ son las fluctuaciones de polarización inducidas por la temperatura y el desorden

$$\psi_{ij}^{\lambda\lambda'} \equiv \eta_{ij}^{\lambda\lambda'} + \Delta^2 \zeta_{ij}^{\lambda\lambda'}. \quad (6.14)$$

6.2.1 Minimización de la energía libre.

Se calculan las frecuencias de los modos blandos de la matriz dinámica,

$$\begin{aligned} (\mathcal{D}_{i-j})_{\alpha\nu} &= \left. \frac{\partial^2 \overline{\langle H \rangle}}{\partial A_{i\alpha} \partial A_{j\nu}} \right|_{A_{i\alpha}=A_{\alpha}, A_{j\nu}=A_{\nu}} \\ &= \left[\kappa + (3\gamma_1 - \gamma_2) (A_{\alpha}^2 + \psi_0^{\alpha\alpha}) + \gamma_2 \sum_{\lambda=1}^3 (A_{\lambda}^2 + \psi_0^{\lambda\lambda}) \right] \delta_{\alpha\nu} \delta_{ij} \\ &\quad + 2\gamma_2 (A_{\alpha} A_{\nu} + \psi_0^{\alpha\nu}) \delta_{ij} - v_{ij}^{\alpha\nu} \end{aligned} \quad (6.15)$$

Al aplicar la transformada de Fourier, se obtiene,

$$(\mathcal{D}_q)_{\alpha\nu} = \left[\kappa + (3\gamma_1 - \gamma_2) (A_\alpha^2 + \psi_0^{\alpha\alpha}) + \gamma_2 \sum_{\lambda=1}^3 (A_\lambda^2 + \psi_0^{\lambda\lambda}) \right] \delta_{\alpha\nu} + 2\gamma_2 (A_\alpha A_\nu + \psi_0^{\alpha\nu}) - v_q^{\alpha\nu}, \quad (6.16)$$

donde $\psi_0^{\alpha\nu}$ se da en la ecuación (6.14). La diagonalización de $(\mathcal{D}_q)_{\alpha\nu}$ da las frecuencias de los fonones blandos $(\Omega_{q\lambda})^2$.

Minimizando la energía libre con respecto a $A_{i\lambda}$ da el siguiente resultado,

$$\sum_{\nu=1}^3 \left[(\mathcal{D}_{q=0})_{\alpha\nu} - 2 \left((\gamma_1 - \gamma_2) A_\alpha^2 + \gamma_2 \sum_{\lambda=1}^3 A_\lambda^2 \right) \delta_{\alpha\nu} \right] A_\nu = E_\alpha^0 A_\alpha, \quad (\alpha = 1, 2, 3). \quad (6.17)$$

Al escribir la ecuación (6.17) se ha usado la propiedad de que la sumatoria $\sum_{i\lambda} v_{ij}^{\alpha\lambda}$ no depende del origen i ($v_{ij}^{\alpha\lambda}$ es invariante con respecto a traslaciones). $(\mathcal{D}_{q=0})_{\alpha\nu}$ depende de la dirección en que se tome $q \rightarrow 0$ debido a que $v_q^{\alpha\lambda}$ no es analítica. Para cada tipo de distorsión (tetragonal o romboédrica) se escoge la dirección en que la energía libre es mínima.

Las ecs. (6.16) y (6.17) son el punto de partido del análisis. Se consideran las fases cúbicas paraeléctricas y las fases ferroeléctricas romboédricas y tetragonales.

Los parámetros del modelo son $\kappa, \gamma_1, \gamma_2, a_3, a_4$ y Δ . Para los propósitos de este trabajo, se han elegido los valores de $\kappa, \gamma_1, \gamma_2, a_3, a_4$ como aquellos que son típicos de óxidos perovskitas [44] en la ausencia de desorden composicional, i.e., cuando $\Delta = 0$. Sus valores son dados en el cuadro 6.1 de la sección de métodos. La elección da $T_c^0 = 736$ K y una constante de Curie-Weiss de $C_{CW}^0 = 1.35 \times 10^5$ K, que es típica en materiales ferroeléctricos convencionales. Dependiendo de la escogencia de coeficientes anarmónicos, la fase ferroeléctrica de baja temperatura predicha por el Hamiltoniano (6.1) en la ausencia de desorden composicional tiene simetría tetragonal ($\gamma_1 < \gamma_2$) o romboédrica ($\gamma_1 > \gamma_2$). [43] En este trabajo, se ha escogido $\gamma_1 > \gamma_2$, debido a que se va a estudiar la transición FE inducida por un campo de los materiales relaxores, la cual es usualmente un cambio de fase estructural de cúbica a romboédrica.

6.3 Fase cúbica

Para la fase cúbica, no hay orden de largo alcance ($A_x = A_y = A_z = 0$) y, por simetría, $\psi_0 \equiv \psi_0^{xx} = \psi_0^{yy} = \psi_0^{zz}$, $\psi_0^{xy} = \psi_0^{xz} = \psi_0^{yz} = 0$ [43]. Así que, la matriz dinámica tiene la forma,

$$(\mathcal{D}_q)_{\lambda\lambda'} = [\kappa + (3\gamma_1 + 2\gamma_2) \psi_0] \delta_{\lambda\lambda'} + (v_q)_{\lambda\lambda'}. \quad (6.18)$$

Para una dirección arbitraria de q la diagonalización de $(\mathcal{D}_q)_{\lambda\lambda'}$ da un modo TO doblemente degenerado Ω_q^\perp , y un modo LO singular Ω_q^\parallel , dado de la forma,

$$(\Omega_q^\parallel)^2 = (\Omega_q^\perp)^2 + 3a_3, \quad (6.19a)$$

$$(\Omega_q^\perp)^2 = (\Omega_0^\perp)^2 + a_4 |q|^2, \quad (6.19b)$$

donde,

$$(\Omega_0^\perp)^2 = -\omega_0^2 + (3\gamma_1 + 2\gamma_2) \psi_0, \quad (6.20)$$

es la frecuencia de modo TO de zona-centro y $\omega_0 \equiv \sqrt{a_3 - \kappa}$. Para la simetría cúbica, la matriz de transformación b_q que diagonaliza la matriz dinámica (6.18) toma la forma,

$$b = \begin{pmatrix} -\sin \phi & \cos \theta \cos \phi & \cos \phi \sin \theta \\ \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix},$$

donde θ y ϕ son los ángulos azimutal y polar, usuales en coordenadas esféricas.

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \psi_0^{xx} & \psi_0^{xy} & \psi_0^{xz} \\ \dots & \psi_0^{yy} & \psi_0^{yz} \\ \dots & \dots & \psi_0^{zz} \end{pmatrix} &= \frac{1}{N} \sum_q \begin{pmatrix} \psi_q^{xx} & \psi_q^{xy} & \psi_q^{xz} \\ \dots & \psi_q^{yy} & \psi_q^{yz} \\ \dots & \dots & \psi_q^{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{N} \sum_q b_q \begin{pmatrix} \psi_q^\perp & 0 & 0 \\ 0 & \psi_q^\perp & 0 \\ 0 & 0 & \psi_q^\parallel \end{pmatrix} b_q^T \\ &= \frac{1}{N} \sum_q \begin{pmatrix} \psi_q^\perp c_\theta^2 c_\phi^2 + \psi_q^\parallel s_\theta^2 c_\phi^2 + \psi_q^\perp s_\phi^2 & -(\psi_q^\perp - \psi_q^\parallel) c_\phi s_\theta^2 s_\phi & (\psi_q^\parallel - \psi_q^\perp) c_\theta c_\phi s_\theta \\ \dots & \psi_q^\perp c_\phi^2 + (\psi_q^\parallel c_\theta^2 + \psi_q^\parallel s_\theta^2) s_\phi^2 & (\psi_q^\parallel - \psi_q^\perp) c_\theta s_\theta s_\phi \\ \dots & \dots & \psi_q^\parallel c_\theta^2 + \psi_q^\perp s_\theta^2 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (6.21)$$

donde $s_\phi \equiv \sin \phi$, $c_\phi \equiv \cos \phi$, $s_\theta \equiv \sin \theta$, $c_\theta \equiv \cos \theta$ y,

$$\psi_q^\perp = \frac{1}{2\Omega_q^\perp} \coth\left(\frac{\beta\Omega_q^\perp}{2}\right) + \frac{\Delta^2}{(\Omega_q^\perp)^4}, \quad (6.22a)$$

$$\psi_q^\parallel = \frac{1}{2\Omega_q^\parallel} \coth\left(\frac{\beta\Omega_q^\parallel}{2}\right) + \frac{\Delta^2}{(\Omega_q^\parallel)^4}. \quad (6.22b)$$

Se reemplazan las sumatorias por integrales sobre una esfera de vector de onda Q ,

$$\frac{1}{N} \sum_q \rightarrow \frac{1}{(4\pi/3)Q^3} \int_0^Q dq q^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi.$$

Calculando las integrales angulares, se llega al resultado de,

$$\begin{pmatrix} \psi_0^{xx} & \psi_0^{xy} & \psi_0^{xz} \\ \dots & \psi_0^{yy} & \psi_0^{yz} \\ \dots & \dots & \psi_0^{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{Q^3} \int_0^Q dq q^2 \begin{pmatrix} 2\psi_q^\perp + \psi_q^\parallel & 0 & 0 \\ 0 & 2\psi_q^\perp + \psi_q^\parallel & 0 \\ 0 & 0 & 2\psi_q^\perp + \psi_q^\parallel \end{pmatrix}.$$

Así que,

$$\psi_0 \equiv \psi_0^{xx} = \psi_0^{yy} = \psi_0^{zz} = \frac{1}{Q^3} \int_0^Q dq q^2 (2\psi_q^\perp + \psi_q^\parallel). \quad (6.23)$$

Las ecuaciones (6.19), (6.20), (6.22), (6.23) determinan la dependencia de las frecuencias de los modos TO y LO con respecto a la temperatura y el desorden para la fase cúbica.

6.4 Fase romboédrica

Para la fase romboédrica, se asume que el parámetro de orden es homogéneo a lo largo de la diagonal del cubo, $A_x^2 = A_y^2 = A_z^2 \equiv \frac{1}{3}A^2$. También, por simetría, $\psi_0^{11} \equiv \psi_0^{xx} = \psi_0^{yy} = \psi_0^{zz}$, $\psi_0^{12} \equiv \psi_0^{xy} = \psi_0^{xz} = \psi_0^{yz}$ [43]. La matriz dinámica es la siguiente,

$$(\mathcal{D}_q)_{\alpha\alpha} = \kappa + (3\gamma_1 + 2\gamma_2) \left(\frac{1}{3}A^2 + \psi_0^{11} \right) - v_q^{\alpha\alpha}, \quad \alpha = x, y, z. \quad (6.24)$$

$$(\mathcal{D}_q)_{\alpha\nu} = 2\gamma_2 \left(\frac{1}{3}A^2 + \psi_0^{12} \right) - v_q^{\alpha\nu}, \quad \alpha \neq \nu. \quad (6.25)$$

Primero se identifican las frecuencias de los modos blandos. Los modos puramente longitudinales y transversales se obtienen para vectores de onda en la dirección de (111) y el plano transversal a ella. Para $q \perp (1,1,1)$ la diagonalización de la matriz dinámica da dos frecuencias de modos TO diferentes, Ω_{01}^\perp y Ω_{03}^\perp y una frecuencia LO

$\Omega_{01}^\perp + 3a_3$ en el centro de la zona. Para $q \parallel (1, 1, 1)$ hay una frecuencia de modo TO doblemente degenerada Ω_{01}^\perp y una frecuencia de modo LO $\Omega_{03}^\perp + 3a_3$ en el centro de la zona. Ω_{01}^\perp y Ω_{03}^\perp se dan a continuación,

$$\left(\Omega_{01}^\perp\right)^2 = -\omega_0^2 + (3\gamma_1 + 2\gamma_2) \left(\frac{1}{3}A^2 + \psi_0^{11}\right) - 2\gamma_2 \left(\frac{1}{3}A^2 + \psi_0^{12}\right), \quad (6.26a)$$

$$\left(\Omega_{03}^\perp\right)^2 = -\omega_0^2 + (3\gamma_1 + 2\gamma_2) \left(\frac{1}{3}A^2 + \psi_0^{11}\right) + 4\gamma_2 \left(\frac{1}{3}A^2 + \psi_0^{12}\right). \quad (6.26b)$$

Mientras que se pueden derivar expresiones exactas para las dispersiones de fonones a partir de la matriz dinámica (6.24), estas son muy elaboradas y no muestran información útil. En lugar de eso, se calculan a partir de teoría de perturbaciones. La base sin perturbar sería la fase cúbica, y así, haciendo la diferencia de frecuencias $\Omega_{03}^\perp - \Omega_{01}^\perp$ el parámetro para expandir. También es conveniente escribir el vector de onda como $q = q_L \hat{q}_L + q_{T1} \hat{q}_{T1} + q_{T2} \hat{q}_{T2}$, donde $\{\hat{q}_L, \hat{q}_{T1}, \hat{q}_{T2}\}$ es un sistema de coordenadas basado en la regla de la mano derecha donde \hat{q}_L es a lo largo de la dirección de (111) y $\hat{q}_{T1,2}$ es transversa a ella. El resultado sería el siguiente,

$$\left(\Omega_{q1}\right)^2 = \left(\Omega_{01}^\perp\right)^2 + a_4 |q|^2, \quad (6.27a)$$

$$\left(\Omega_{q2}\right)^2 = \left(\Omega_{01}^\perp\right)^2 + a_4 |q|^2 + \left[\left(\Omega_{03}^\perp\right)^2 - \left(\Omega_{01}^\perp\right)^2 \right] \frac{q_T^2}{|q|^2}, \quad (6.27b)$$

$$\left(\Omega_{q3}\right)^2 = \left(\Omega_{01}^\perp\right)^2 + a_4 |q|^2 + 3a_3 + \left[\left(\Omega_{03}^\perp\right)^2 - \left(\Omega_{01}^\perp\right)^2 \right] \frac{q_L^2}{|q|^2}, \quad (6.27c)$$

donde $q_T^2 = q_{T1}^2 + q_{T2}^2$ y con una matriz de transformación dada por,

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\sin \phi & \cos \theta \cos \phi & \cos \phi \sin \theta \\ \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix},$$

Para un campo aplicado $(E_0/\sqrt{3})(1, 1, 1)$, la minimización de la energía libre con respecto al parámetro de orden produce el siguiente resultado,

$$\left[(\mathcal{D}_0)_{11} + 2(\mathcal{D}_0)_{12} - \frac{2}{3}(\gamma_1 + 2\gamma_2) A^2 \right] A = E_0,$$

lo cual puede expresarse en términos de la frecuencia del modo blando como sigue,

$$\left[\Omega_{03}^\perp{}^2 - \frac{2}{3}(\gamma_1 + 2\gamma_2) A^2 \right] A = E_0. \quad (6.28)$$

Ahora se calculan ψ_0^{xx} y ψ_0^{xy} .

$$\begin{pmatrix} \psi_0^{xx} & \psi_0^{xy} & \psi_0^{xz} \\ \dots & \psi_0^{yy} & \psi_0^{yz} \\ \dots & \dots & \psi_0^{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{N} \sum_q \mathbf{b}_q \begin{pmatrix} \psi_{q1} & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{q2} & 0 \\ 0 & 0 & \psi_{q3} \end{pmatrix} \mathbf{b}_q^T$$

donde

$$\begin{aligned} \psi_{q1} &= \frac{1}{2\Omega_{q1}} \coth\left(\frac{\beta\Omega_{q1}}{2}\right) + \frac{\Delta^2}{\Omega_{q1}^4}, \\ \psi_{q2} &= \frac{1}{2\Omega_{q2}} \coth\left(\frac{\beta\Omega_{q2}}{2}\right) + \frac{\Delta^2}{\Omega_{q2}^4}, \\ \psi_{q3} &= \frac{1}{2\Omega_{q3}} \coth\left(\frac{\beta\Omega_{q3}}{2}\right) + \frac{\Delta^2}{\Omega_{q3}^4}. \end{aligned} \quad (6.29a)$$

Luego, se procede a reemplazar las sumatorias por integrales al rededor de una esfera de vector de onda Q , tal y como se hizo en la sección anterior y se calculan las reales sobre ϕ . El resultado es el siguiente,

$$\psi_0^{11} = \psi_0^{xx} = \psi_0^{yy} = \psi_0^{zz} = \frac{1}{Q^3} \int_0^Q dq q^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{1}{2} (\psi_{q1} + \psi_{q2} + \psi_{q3}), \quad (6.30a)$$

$$\begin{aligned} \psi_0^{12} = \psi_0^{xy} = \psi_0^{xz} = \psi_0^{yz} &= \frac{1}{Q^3} \int_0^Q dq q^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{1}{8} \times \\ &(-2\psi_{q1} + \psi_{q2} + \psi_{q3} - 3[\psi_{q2} - \psi_{q3}] \cos 2\theta). \end{aligned} \quad (6.30b)$$

Las ecuaciones (6.26)-(6.30) determinan la dependencia del parámetro de orden A y las frecuencias de los modos TO y LO con respecto a la temperatura y el desorden en la fase romboédrica.

6.5 Funciones de correlación de las fluctuaciones de la polarización

En esta sección se derivan expresiones analíticas para las funciones de correlación del estado de CAs. La dependencia espacial de las funciones de correlación de fluctuaciones de polarización $G_{\lambda\lambda'}(\mathbf{r})$, se dan mediante las transformadas de Fourier de las fluctuaciones de polarización $\psi_q^{\lambda\lambda'}$ dadas en la ecuación (6.21). En el límite clásico y en la fase cúbica, se calcula $G_{\lambda\lambda'}(\mathbf{r})$ para distancias mayores que la longitud de correlación

ξ , reemplazando sumatorias por integrales. Se obtienen los siguientes resultados,

$$G_{\lambda\lambda}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{4\pi^2\xi}{v_{BZ}a_4} \left(\frac{k_B T}{\xi^2} + \frac{\Delta^2}{a_4} \right) \left(\frac{r}{\xi} \right)^{-3} + \mathcal{O}\left(e^{-r/\xi}\right), & \mathbf{r} \parallel \boldsymbol{\lambda}, \\ -\frac{2\pi^2\xi}{v_{BZ}a_4} \left(\frac{k_B T}{\xi^2} + \frac{\Delta^2}{a_4} \right) \left(\frac{r}{\xi} \right)^{-3} + \mathcal{O}\left(e^{-r/\xi}\right), & \mathbf{r} \perp \boldsymbol{\lambda}, \end{cases}, \quad \lambda = x, y, z,$$

$$G_{\lambda\lambda'}(\mathbf{r}) = 0, \quad \lambda \neq \lambda',$$

donde v_{BZ} es el volumen de la zona de Brillouin. Como se expone en el texto, estas correlaciones decrecen como ley de potencia para largas distancia ($r \gg \xi$) y son anisótropas. Hay que notar que las correcciones a las leyes de potencia son exponencialmente pequeñas.

6.6 Parámetros del modelo

El cuadro 6.1 da los parámetros usados en este trabajo, como se explica en el texto.

Table 6.1: Parámetros de modelo usados en este trabajo. Se escoge el vector de onda de corte como $Q = 2\pi/a$.

$\omega_0^2 \equiv v_0 - \kappa(\text{meV}^2)$	$a_4(\text{meV}^2 \text{ \AA}^2)$	$\gamma_1(\text{meV}^3)$	$\gamma_2(\text{meV}^3)$	$v_0 (= a_3)(\text{meV}^2)$
21	3500	272	200	5071

7 Resultados

Primero se presentan los resultados en la ausencia de campos eléctricos aplicados. La figura 7.1 muestra el diagrama de fase calculado de temperatura-desorden donde se han identificado tres regiones de acuerdo a la intensidad de los CAs. Para CAs débiles, el orden ferroeléctrico de largo alcance se impone en una temperatura de transición $T_c < T_c^0$ y es acompañado por un estado de CAs desordenados metaestable hasta $T = 0$. Para un desorden composicional moderado, el estado CAs se vuelve estable para todas las temperaturas y el estado polar de largo alcance es ahora metaestable. Para un desorden composicional intenso, únicamente el estado CAs existe.

Al comparar el diagrama de fase con aquel del material relaxor PMN-PT y asumiendo que el FE PTO convencional es cercano a $\Delta = 0$ con $T_c/T_c^0 \simeq 1$, entonces el PMN se encuentra en la región de desorden débil con $T_c/T_c^0 \simeq 0.3$ y $\Delta^2/v_0^{3/2} \simeq 0.7 \times 10^{-2}$, como se muestra en la figura 7.1 (a). Esto significa que mientras que el estado base del material relaxor PMN-PT es FE, los estados en el lado de la barrera de fases morfotrópicas con deficiencias de Ti se encuentran atrapados en un estado de CAs desordenados metaestable debajo de la línea de transición de fase. Más adelante se va a corroborar que esto es respaldado por las longitudes de correlación y susceptibilidades de este modelo.

La dependencia de la frecuencia del fonón TO de la zona-centro, Ω_0^\perp , y el parámetro de orden A , en la temperatura y el desorden, asociados con los estados FE y CAs son mostrados en la figura 7.2 (a) y (b) respectivamente. Mientras que el modo TO se ablanda y condensa en T_c^0 para el caso puro, como era de esperarse, en el estado CAs permanece finito hasta temperatura cero para cualquier cantidad de desorden composicional. La dependencia de la temperatura de los estados metaestables (en líneas punteadas) se muestra para completar la información.

Ahora se discuten las fluctuaciones de la polarización. Para el estado de CAs, el modelo da las siguientes fluctuaciones cuadradas promedio transversas al vector de

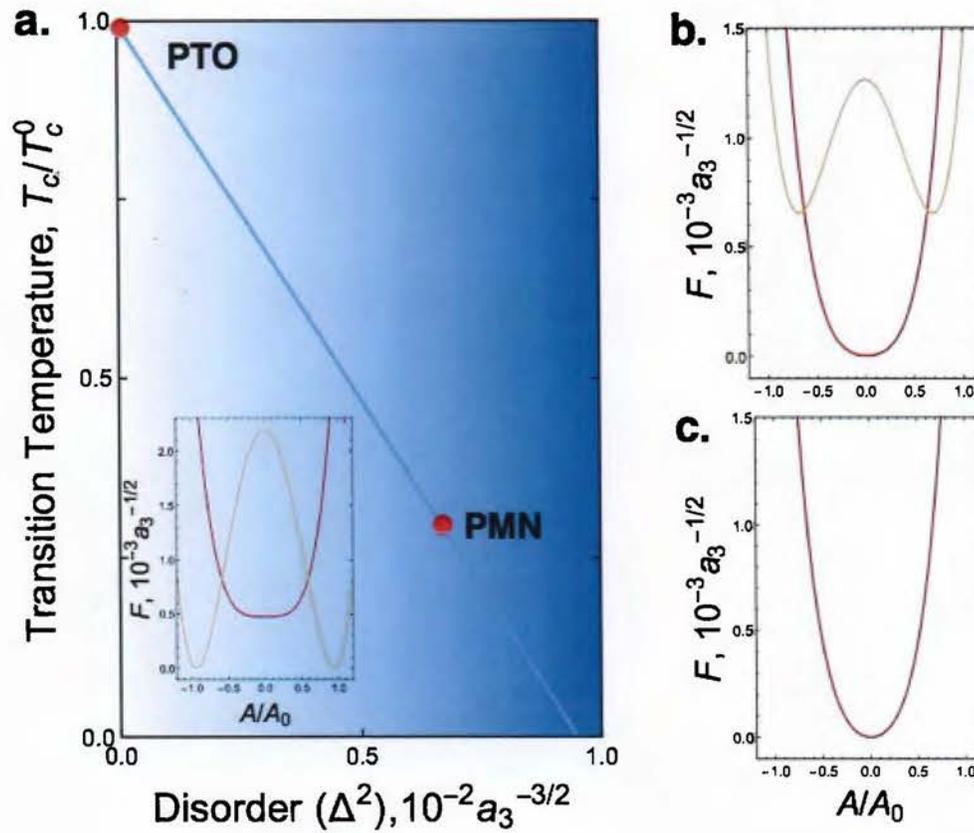


Figure 7.1: Diagrama de fase calculado en la ausencia de un campo eléctrico aplicado. Los recuadros muestran las energías libres de los estados con CAs (en amarillo) y ferroeléctrico (en rojo) a temperatura nula. En b) $\Delta^2/a_3^{3/2} = 2.0 \times 10^{-2}$ y c) $\Delta^2/a_3^{3/2} = 3.0 \times 10^{-2}$. Tomado de [4].

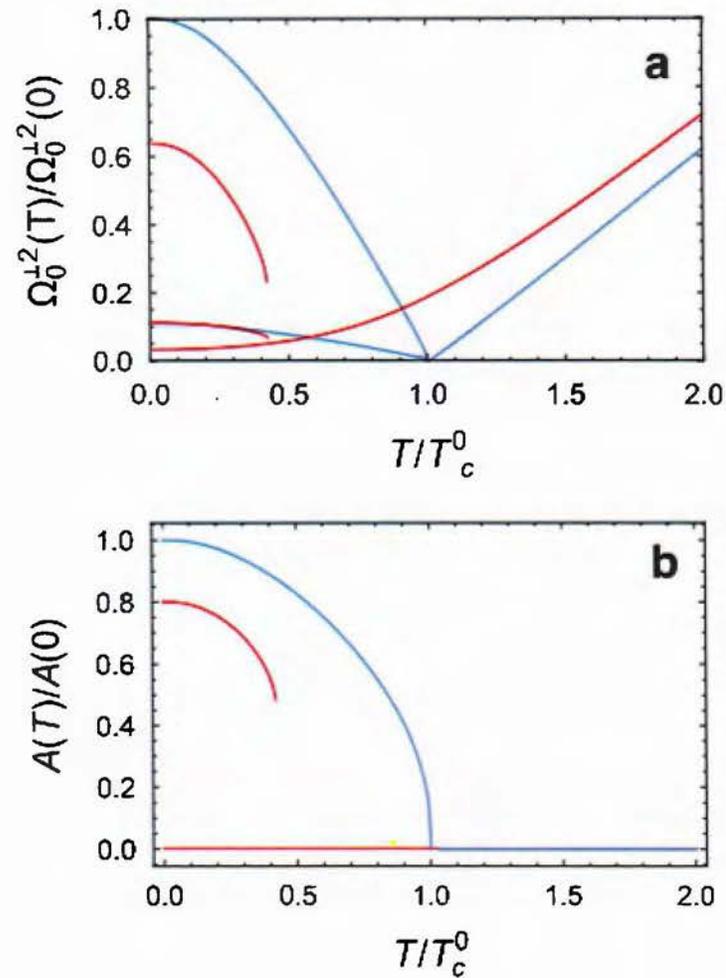


Figure 7.2: (a) El cuadrado de las frecuencias del fonón. (b) Polarización espontánea a lo largo (111). Aquí $\Delta^2/a_3^{3/2} = 0$ (azul), 3.0×10^{-2} , (rojo). Las líneas sólidas y punteadas corresponden a los estados estables y metaestables, respectivamente. Aquí, $\Omega_0^{\perp}(0)$ y $A(0)$ corresponden a las frecuencias TO y el parámetro de orden para ferroeléctricos puros a temperatura cero. Tomado de [4].

onda q ,

$$\overline{\langle Q_q^{\perp 2} \rangle} = \frac{1}{2\Omega_q^{\perp}} \coth \left(\frac{\beta\Omega_q^{\perp}}{2} \right) + \frac{\Delta^2}{\Omega_q^{\perp 4}}, \quad \Omega_q^{\perp 2} \propto \xi^{-2} + |q|^2, \quad (7.1)$$

donde se identifica ξ como la longitud de correlación y es dada por la frecuencia del fonón TO de zona-centro,

$$\xi = \sqrt{a_4}/\Omega_0^{\perp}. \quad (7.2)$$

En la ausencia de desorden ($\Delta = 0$) y en el límite clásico ($\beta\Omega_{q\lambda} \ll 1$), la ecuación (7.1) reproduce las fluctuaciones de un ferroeléctrico puro [54]. En el límite clásico, la ecuación (7.1) se convierte en una Lorentziana más una Lorentziana al cuadrado. Mientras que esto es análogo al conocido resultado del modelo de Ising para CAs [6], se va a mostrar que las funciones de correlación se comportan muy diferente en el espacio real. La distribución del vector de onda predicha por la ecuación (7.1) ha sido recientemente observada en experimentos de dispersión de rayos X [15] y ha sido importante señalar que las fluctuaciones cuánticas describen correctamente el factor de estructura observado a bajas temperaturas [27]. Para las fluctuaciones en Q_q^{\parallel} se observa que tienen una forma similar a aquellas en la ecuación (7.1) excepto que la frecuencia TO es reemplazada por otra que corresponde al modo longitudinal $\Omega_q^{\parallel 2} \propto \xi^{-2} + |q|^2 + C^2$, donde C es una constante relacionada con el campo depolarizado [54], la cual hace a estas fluctuaciones significativamente más pequeñas que aquellas encontradas en Q_q^{\perp} .

La figura 7.3 muestra la dependencia calculada de la longitud de correlación ξ con respecto a la temperatura en el estado CAs para varios valores de intensidad del desorden (ver ecuación (7.2)). En la ausencia de desorden, ξ diverge conforme se aproxima a la transición ferroeléctrica, como es esperado. En la presencia de desorden, la longitud de correlación del estado de campo aleatorio permanece finita para todas las temperaturas. Para $T = 0$ escala con el desorden según $\xi \propto 1/\Delta^2$. Esta es la escala de longitud mínima en la cual los dominios aparecen espontáneamente.

Mediante un procedimiento estándar [54], se puede mostrar que la susceptibilidad dieléctrica estática es dada por $\chi = \frac{3}{4\pi} \frac{v_0}{a_4} \xi^2$. La dependencia de la temperatura y el desorden de la constante dieléctrica resultante $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$, se muestran en los recuadros de la figura 7.3. Se encuentra que el modelo se ajusta cualitativa y cuantitativamente con las mediciones de la longitud de correlación [28] y la constante dieléctrica estática

[35] en los PMN cuando $0.5 \lesssim \Delta^2/v_0^{3/2} \lesssim 0.7$. Esto es consistente con la identificación de la región pobre en Ti del PMN-PT en el diagrama de fase (ver figura 7.1) y cuando el estado CAs es metaestable.

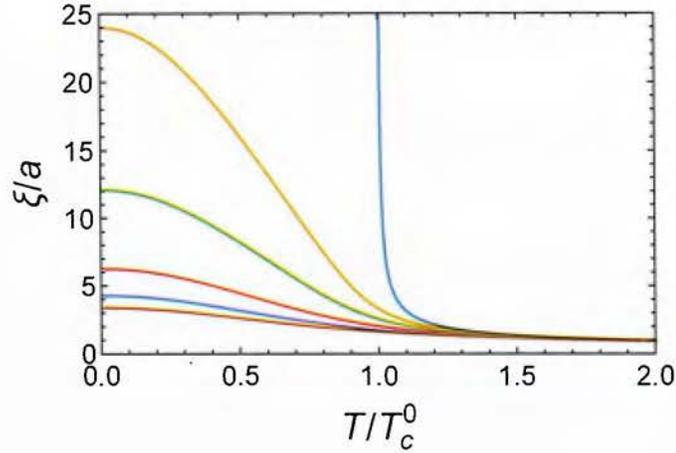


Figure 7.3: Longitud de correlación de las fluctuaciones de polarización. Aquí, $\Delta^2/a_3^{3/2} = 0$ (azul), 0.5×10^{-2} (anaranjado), 1.0×10^{-2} (verde), 2.0×10^{-2} (rojo), 3.0×10^{-2} (púrpura), 4.0×10^{-2} (marrón). Tomado de [4].

Ahora se discute la dependencia espacial de las fluctuaciones de polarización. La figura 7.4 muestra las funciones de correlación $G_{\lambda\lambda'}(\mathbf{r}) = \overline{Q_{r\lambda}Q_{0\lambda'}}$ de la polarización calculadas en la ecuación (7.1).

La dependencia espacial de las fluctuaciones de la polarización es similar entre compuestos puros y compuestos con desorden. Son ligeramente anisótropas y positivas a lo largo de la dirección longitudinal ($\mathbf{r} \parallel \boldsymbol{\lambda}$) y cambian de signo a lo largo de la dirección transversal ($\mathbf{r} \perp \boldsymbol{\lambda}$) como se muestra en las figuras 7.4 (a) and 7.4 (b), respectivamente. Para distancias cortas comparadas con la longitud de correlación ξ , decaen exponencialmente y luego adquieren un comportamiento de potencia ($\propto r^{-3}$) para $r \gg \xi$, ver recuadro en figura 7.4 (a). Hay que notar que también aumentan conforme la temperatura decae, pero no alcanzan el orden de largo alcance ya que su longitud de correlación ξ permanece finita para todas las temperaturas. Esto está en claro contraste con las correlaciones para un compuesto puro donde aunque son anisótropas, siguen siendo más fuerte cerca de la transición FE y luego se van debilitando, como se muestra en las figuras 7.4 (c) y 7.4 (d). Las correlaciones entre componentes ($\lambda \neq \lambda'$) del estado de CAs son idénticamente iguales a cero como era de esperarse de la simetría cúbica.

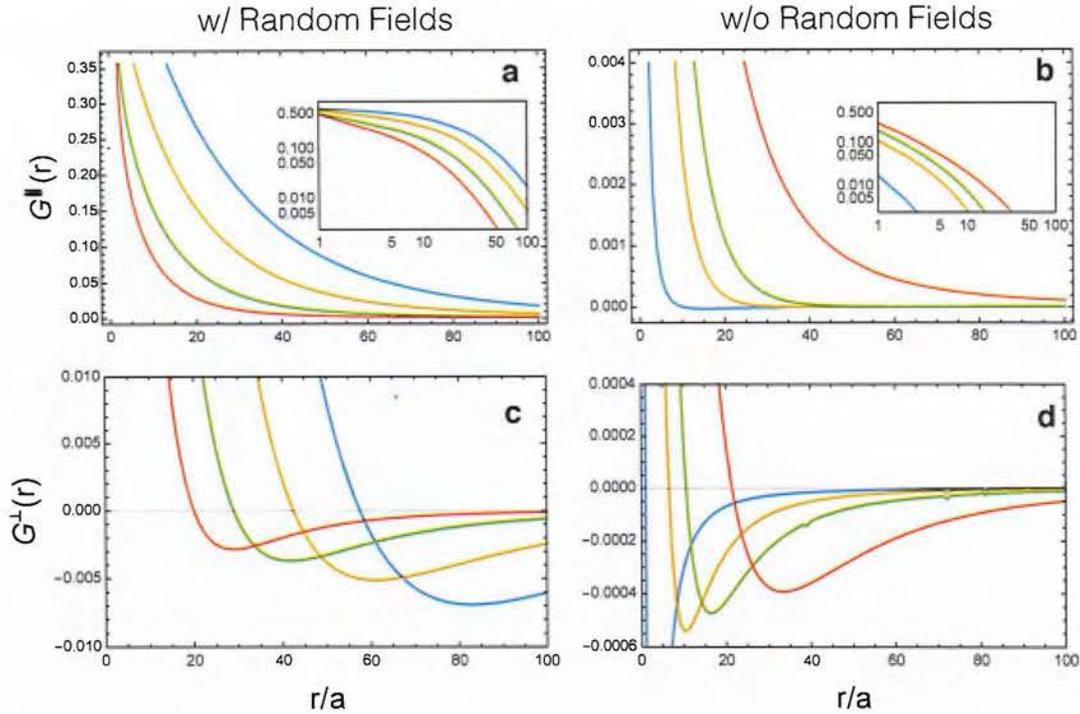


Figure 7.4: Componentes longitudinal (a-b) y transversal (c-d) de las funciones de correlación. Aquí, $T/T_c^0 = 0.0$ (azul), 0.5 (amarillo), 0.8 (verde), 1.1 (rojo). Tomado de [4].

Un trabajo teórico previo en el material relaxor 75 %PMN-25 %PT permitió encontrar correlaciones anisótropas [56].

Ahora se describen los resultados en la presencia de un campo aplicado. La figura 7.5, muestra la dependencia en la temperatura del parámetro de orden para una cantidad pequeña de desorden y varias intensidades de campo. Para campos eléctricos aplicados débiles ($0 < E_0/\Delta \lesssim 0.4 \times 10^{-3}$), la polarización del estado CAs crece para temperaturas decrecientes sin incluir una transición FE. Para intensidades de campo moderadas ($0.4 \times 10^{-3} \lesssim E_0/\Delta \lesssim 1.0 \times 10^{-2}$), una transición de primer orden ocurre tal y como es mostrado en la discontinuidad en el parámetro de orden. La discontinuidad se va volviendo cada vez más débil conforme aumenta la intensidad del campo hasta que alcanza un punto crítico donde la transición se hace de segundo orden. Para campos intensos aplicados ($E_0/\Delta \gtrsim 1.0 \times 10^{-2}$), la transición es debilitada. Este comportamiento está de acuerdo con los experimentos con PMN-PT [34].

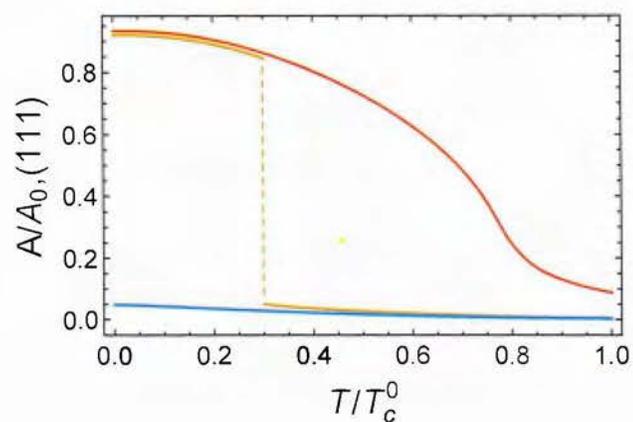


Figure 7.5: Dependencia de la temperatura en el parámetro de orden para varias intensidades de campos eléctricos aplicados. Una transición de FE a estado relaxor es inducida para campos eléctricos moderados. ($E_0/\Delta = 0.5 \times 10^{-3}$, línea anaranjada). Al incrementar la intensidad del campo ($E_0/\Delta = 1.2 \times 10^{-2}$, línea roja) el sistema se acerca a un punto crítico, como se observa en los experimentos.[34]. Aquí $\Delta^2/v_0^{3/2} = 0.7 \times 10^{-2}$ y A_0 es el parámetro de orden a temperatura cero para el compuesto puro. Tomado de [4].

Bibliografía

- [1] A. Al-Barakaty, S. Prosandeev, D. Wang, B. Dkhil, and L. Bellaiche. Finite-temperature properties of the relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ from atomistic simulations. *Phys. Rev. B*, 91:214117, Jun 2015. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.214117>, doi:10.1103/PhysRevB.91.214117.
- [2] A. Al-Zein, J. Hlinka, J. Rouquette, and B. Hehlen. Soft Mode Doublet in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Relaxor Investigated with Hyper-Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 105:017601, Jun 2010. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.017601>, doi:10.1103/PhysRevLett.105.017601.
- [3] P. W. Anderson. Qualitative considerations on the statistics of the phase transition in BaTiO_3 -type ferroelectrics. In *A Career In Theoretical Physics*, pages 61–69. World Scientific, 2004.
- [4] J. R. Arce-Gamboa and G. G. Guzmán-Verri. Random electric field instabilities of relaxor ferroelectrics. *npj Quantum Materials*, 2(1):28, 2017. URL: <https://doi.org/10.1038/s41535-017-0032-9>.
- [5] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid state physics (holt, rinehart and winston, new york, 1976). page 403, 2005.
- [6] D. P. Belanger and A. P. Young. The random field Ising model. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 100(1-3):272–291, 1991. URL: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(91\)90825-U](https://doi.org/10.1016/0304-8853(91)90825-U), doi:10.1016/0304-8853(91)90825-U.
- [7] A. J. Bell. Calculations of dielectric properties from the superparaelectric model of relaxors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(46):8773, 1993. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/5/i=46/a=015>.
- [8] Z.-G. Bokov, A. A. and Ye. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *Journal of Materials Science*, 41(1):31–52, 2006. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-5915-7>, doi:10.1007/s10853-005-5915-7.

- [9] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Hewat, and A. Morell. X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Solid State Chemistry*, 91(2):350–361, 1991. URL: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90090-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90090-5).
- [10] M. Born and K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon press, 1954.
- [11] A. Bosak, D. Chernyshov, S. Vakhrushev, and M. Krisch. Diffuse scattering in relaxor ferroelectrics: true three-dimensional mapping, experimental artefacts and modelling. *Acta Crystallographica Section A*, 68(1):117–123, Jan 2012. URL: <https://doi.org/10.1107/S0108767311040281>, doi:10.1107/S0108767311040281.
- [12] V. Bovtun, S. Kamba, A. Pashkin, M. Savinov, P. Samoukhina, I. P. Petzelt, J. and. Bykov, and M. D. Glinchuk. Central-peak components and polar soft mode in relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Crystals. *Ferroelectrics*, 298(1):23–30, 2004. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190490423057>, doi:10.1080/00150190490423057.
- [13] R. G. Burkovsky, Y. A. Bronwald, A. V. Filimonov, A. I. Rudskoy, D. Chernyshov, A. Bosak, J. Hlinka, X. Long, Z.-G. Ye, and S. B. Vakhrushev. Structural heterogeneity and diffuse scattering in morphotropic lead zirconate-titanate single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 109:097603, Aug 2012. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.097603>, doi:10.1103/PhysRevLett.109.097603.
- [14] P. Chandra and P. B. Littlewood. A landau primer for ferroelectrics. In *Physics of ferroelectrics*, pages 69–116. Springer, 2007.
- [15] D. Chernyshov, V. Dyadkin, and A. Bosak. Diffuse scattering in lead-based relaxors: synchrotron experiments, data, and models. *Phase transitions*, 88(3):264–272, 2015. doi:10.1080/01411594.2014.983508.
- [16] W. Cochran. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. *Phys. Rev. Lett.*, 3:412–414, Nov 1959. doi:10.1103/PhysRevLett.3.412.
- [17] W. Cochran. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. *Advances in Physics*, 9(36):387–423, 1960. doi:10.1080/00018736000101229.

- [18] E. V. Colla, E. Y. Koroleva, N. M. Okuneva, and S. B. Vakhrushev. Low-frequency dielectric response of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(13):3671, 1992. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/4/i=13/a=026>.
- [19] R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, and G. M. Rotaru. Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics. *Advances in Physics*, 60(2):229–327, 2011. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2011.555385>, doi:10.1080/00018732.2011.555385.
- [20] K. H. Fischer. Spin glasses (i). *physica status solidi (b)*, 116(2):357–414. doi:10.1002/pssb.2221160202.
- [21] S. Fishman and A. Aharony. Random field effects in disordered anisotropic antiferromagnets. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(18):L729, 1979. URL: <http://stacks.iop.org/0022-3719/12/i=18/a=006>.
- [22] P. Ganesh, E. Cockayne, M. Ahart, R. E. Cohen, B. Burton, Russell J. Hemley, Yang Ren, Wenge Yang, and Z.-G. Ye. Origin of diffuse scattering in relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 81:144102, Apr 2010. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.144102>, doi:10.1103/PhysRevB.81.144102.
- [23] A. E. Glazounov and A. K. Tagantsev. Direct evidence for vogel-fulcher freezing in relaxor ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, 73(6):856–858, 1998. doi:10.1063/1.122024.
- [24] N. Goldenfeld. *Lectures On Phase transitions And The Renormalization Group*. Perseus Publishing Co., Reading, Massachusetts, 1992.
- [25] Y. Guo, H. Luo, D. Ling, H. Xu, T. He, and Z. Yin. The phase transition sequence and the location of the morphotropic phase boundary region in $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$ single crystal. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(2):L77, 2003. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/15/i=2/a=110>.
- [26] G. G. Guzmán-Verri, P. B. Littlewood, and C. M. Varma. Paraelectric and ferroelectric states in a model for relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 88:134106, Oct 2013. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.134106>, doi:10.1103/PhysRevB.88.134106.

- [27] G. G. Guzmán-Verri and C. M. Varma. Structure factor of a relaxor ferroelectric. *Phys. Rev. B*, 91:144105, Apr 2015. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.144105>, doi:10.1103/PhysRevB.91.144105.
- [28] S. N. Gvasaliya, B. Roessli, R. A. Cowley, P. Huber, and S. G. Lushnikov. Quasi-elastic scattering, random fields and phonon-coupling effects in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *J. Phys. Cond. Matt.*, 17(27):4343, 2005. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=27/a=010>.
- [29] J. Harada, J. D. Axe, and G. Shirane. Determination of the normal vibrational displacements in several perovskites by inelastic neutron scattering. *Acta Crystallographica Section A*, 26(6):608–612. doi:10.1107/S0567739470001547.
- [30] B. Hehlen, M. Al-Sabbagh, A. Al-Zein, and J. Hlinka. Relaxor ferroelectrics: back to the single-soft-mode picture. *Phys. Rev. Lett.*, 117:155501, Oct 2016. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.155501>, doi:10.1103/PhysRevLett.117.155501.
- [31] J. Hlinka, J. Petzelt, S. Kamba, D. Noujni, and T. Ostapchuk. Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics. *Phase Transitions*, 79(1-2):41–78, 2006. doi:10.1080/01411590500476438.
- [32] Y. Imry and S.K. Ma. Random-field instability of the ordered state of continuous symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 35:1399–1401, Nov 1975. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.35.1399>, doi:10.1103/PhysRevLett.35.1399.
- [33] F. Jona and G. Shirane. *Ferroelectric crystals*, volume 1. Pergamon, 1962.
- [34] Z. Kutnjak, J. Petzelt, and R. Blinc. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. *Nature*, 441(7096):956–959, 2006. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature04854>, doi:10.1038/nature04854.
- [35] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipič, and R. Pirc. Glassy freezing in relaxor ferroelectric lead magnesium niobate. *Phys. Rev. B*, 57:11204–11211, May 1998. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.11204>, doi:10.1103/PhysRevB.57.11204.

- [36] M. E. Manley, J. W. Lynn, D. L. Abernathy, E. D. Specht, O. Delaire, A. R. Bishop, R. Sahul, and J. D. Budai. Phonon localization drives polar nanoregions in a relaxor ferroelectric. *Nature communications*, 5, 2014. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4683>.
- [37] Y. Nahas, S. Prokhorenko, I. Kornev, and L. Bellaiche. Topological point defects in relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.*, 116:127601, Mar 2016. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.127601>, doi:10.1103/PhysRevLett.116.127601.
- [38] D. Phelan, E. E. Rodriguez, J. Gao, Y. Bing, Z. G. Ye, Q. Huang, J. Wen, G. Xu, C. Stock, M. Matsuura, et al. Phase diagram of the relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3+x\text{PbTiO}_3$ revisited: a neutron powder diffraction study of the relaxor skin effect. *Phase Transitions*, 88(3):283–305, 2015. doi:10.1080/01411594.2014.989226.
- [39] D. Phelan, C. Stock, J. A. Rodriguez-Rivera, S. Chi, J. Leão, X. Long, Y. Xie, A. Bokov, Z. G. Ye, P. Ganesh, and P. M. Gehring. Role of random electric fields in relaxors. *PNAS*, 111(5):1754–1759, 2014. URL: <http://www.pnas.org/content/111/5/1754.abstract>, doi:10.1073/pnas.1314780111.
- [40] D. Phelan, C. Stock, J. A. Rodriguez-Rivera, S. Chi, J. Leão, X. Long, Y. Xie, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, P. Ganesh, and P. M. Gehring. Role of random electric fields in relaxors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(5):1754–1759, 2014. doi:10.1073/pnas.1314780111.
- [41] R. Pirc and R. Blinc. Spherical random-bond-random-field model of relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 60:13470–13478, Nov 1999. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.13470>, doi:10.1103/PhysRevB.60.13470.
- [42] R. Pirc, R. Blinc, and V. Bobnar. Dynamics of relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 63:054203, Jan 2001. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.054203>, doi:10.1103/PhysRevB.63.054203.

- [43] E. Pytte. Theory of perovskite ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 5:3758–3769, May 1972. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.3758>, doi:10.1103/PhysRevB.5.3758.
- [44] E. Pytte and J. Feder. Theory of a structural phase transition in perovskite-type crystals. *Phys. Rev.*, 187:1077–1088, Nov 1969. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.187.1077>, doi:10.1103/PhysRev.187.1077.
- [45] K. M. Rabe, C. H. Ahn, and J. M. Triscone. *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*, volume 105. Springer Science & Business Media, 2007.
- [46] J. P. Remeika and A. M. Glass. The growth and ferroelectric properties of high resistivity single crystals of lead titanate. *Materials Research Bulletin*, 5(1):37–45, 1970. URL: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90071-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90071-1).
- [47] R. Roy. Multiple ion substitution in the perovskite lattice. *Journal of the American Ceramic Society*, 37(12):581–588, 1954. doi:10.1111/j.1151-2916.1954.tb13992.x.
- [48] G. A. Samara. The relaxational properties of compositionally disordered abo₃ perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(9):R367, 2003. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/15/i=9/a=202>.
- [49] G. Schmidt, H. Arndt, J. V. Cieminski, T. Petzsche, H.-J. Voigt, and N. N. Krainik. Field-induced phase transition in lead magnesium niobate. *Kristall und Technik*, 15(12):1415–1421. doi:10.1002/crat.19800151219.
- [50] J. F. Scott. *Ferroelectric memories*, volume 3. Springer Science & Business Media, 2000.
- [51] G. Shirane, J. D. Axe, J. Harada, and J. P. Remeika. Soft ferroelectric modes in lead titanate. *Phys. Rev. B*, 2:155–159, Jul 1970. doi:10.1103/PhysRevB.2.155.
- [52] V. A. Shuvaeva, A. M. Glazer, and D. Zekria. The macroscopic symmetry of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_xO₃ in the morphotropic phase boundary region ($x=0.25-0.5$). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(37):5709, 2005. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=37/a=009>.

- [53] G. A. Smilenskii and A. I. Agranovskaia. Dielectric polarization and losses of some complex compounds. *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 3:1380, 1958. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13992.x>.
- [54] B. A. Strukov and Levanyuk A. P. *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998.
- [55] H. Takenaka, I. Grinberg, S. Liu, and A. M. Rappe. Slush-like polar structures in single-crystal relaxors. *Nature*, 546(7658):391, 2017. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature22068>.
- [56] H. Takenaka, I. Grinberg, and A. M. Rappe. Anisotropic local correlations and dynamics in a relaxor ferroelectric. *Phys. Rev. Lett.*, 110:147602, Apr 2013. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.147602>, doi:10.1103/PhysRevLett.110.147602.
- [57] S. Tinte, B. P. Burton, E. Cockayne, and U. V. Waghmare. Origin of the Relaxor State in $\text{PbB}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_3$ Perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, 97:137601, Sep 2006. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.137601>, doi:10.1103/PhysRevLett.97.137601.
- [58] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig. Deviation from curie-weiss behavior in relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 46:8003–8006, Oct 1992. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.8003>, doi:10.1103/PhysRevB.46.8003.
- [59] D. Wang, A. A. Bokov, Z. G. Ye, J. Hlinka, and L. Bellaiche. Subterahertz dielectric relaxation in lead-free Ba (Zr, Ti) O_3 relaxor ferroelectrics. *Nature communications*, 7, 2016. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms11014>.
- [60] V. Westphal, W. Kleemann, and M. D. Glinchuk. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the “relaxor” ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 68:847–850, Feb 1992. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.847>, doi:10.1103/PhysRevLett.68.847.
- [61] X. Zhao, W. Qu, X. Tan, A. A. Bokov, and Z.-G. Ye. Electric field-induced phase transitions in (111)-, (110)-, and (100)-oriented $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ single crys-

tals. *Phys. Rev. B*, 75:104106, Mar 2007. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.104106>, doi:10.1103/PhysRevB.75.104106.