

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

SIMULACIÓN MONTECARLO DE LA HISTÉRESIS EN LOS
MATERIALES FERROELÉCTRICOS RELAXORES $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$
 $X=2, 3$.

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
FÍSICO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PRISCILA ALEJANDRA PÁEZ LÓPEZ
prisci140@gmail.com

Director: FIS. LUIS RODRIGO LASCANO LASCANO Ph.D.
luis.lascano@epn.edu.ec

QUITO, JUNIO 2017

DECLARACIÓN

Yo PRISCILA ALEJANDRA PÁEZ LÓPEZ, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.



Priscila Alejandra Páez López

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por PRISCILA ALEJANDRA PÁEZ LÓPEZ, bajo mi supervisión.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Lascano', written over a horizontal line.

Fis. Luis Rodrigo Lascano Lascano Ph.D.
Director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la salud, tanto física como intelectual para poder llevar a cabo este trabajo.

A mis maestros, por enseñarme lo que ellos saben, por iluminar mi ignorancia, por enseñarme a amar la física, por darme la curiosidad y la intriga de cómo funciona este mundo en el que vivimos.

Al Dr. Luis Lascano y al Dr. Ramon Xulvi por su guía y apoyo al realizar este trabajo. Por confiar en mi y contribuir con su conocimiento para superar los obstáculos que se presentaron y cumplir con los objetivos. Esta tesis no podría ser realizada sin su colaboración.

A mis padres, por el apoyo que recibo de ellos cada día. Sus consejos, ayuda y órdenes que en ocasiones no los vi útiles y pese al reproche me han ayudado. Por enseñarme con su ejemplo de que sí se puede ser mejor cada día. Por apoyarme en los momentos duros y por alegrarse conmigo en los felices, gracias por ayudarme a levantar cuando cometo errores, gracias por estar conmigo ante todo.

A mi hermano, por sus preguntas, chistes y consejos que siempre me inspiraron para ser mejor. Por todos los momentos que hemos compartido y por todas las dificultades que hemos sobrellevado juntos. Ninguno de los dos fuera lo que somos sin la ayuda del otro.

A mis amigos (Cris, Pipo, Andrés), que han recorrido este camino conmigo, gracias por su apoyo y buenos ánimos.

“La ciencia es un cementerio de ideas muertas, aunque de ellas puede salir la vida.”

Miguel de Unamuno

DEDICATORIA

A mis abuelos; Hilda Pérez y Antonio López, Graciela Jurado y Oswaldo Páez. Quienes con la idea de que la educación es primordial, dieron vida a dos ingenieros, y estos me la dieron a mí.

Esta tesis se dirige a los seres que educaron a mis padres, quienes incentivaron la educación como la prioridad más importante luego de Dios y la familia. Mis abuelos, quienes a pesar de no conocer la teoría de cómo funciona el mundo, con sus leyes, fórmulas, cálculos y teorías; lo comprenden a la perfección. Se dice que la mejor manera de educar a un hijo, es educando a sus padres; por eso este trabajo se dirige a ellos, a quienes formaron a mis padres para que ellos me transmitan su conocimiento y experiencia. En las siguientes páginas está el resultado del esfuerzo de aquellos ángeles, transmitido por su tercera generación.

Índice general

Resumen	XI
Abstract	XIII
1. Introducción	1
1.1. Modelo de Ising	1
1.1.1. Modelos reloj	2
1.1.2. Modelos Ising “ <i>spin-glass</i> ”	2
1.1.3. Modelos de espín clásicos	3
1.1.4. Modelos de espín con campos aleatorios	4
1.2. Teoría de Probabilidad	5
1.2.1. Definiciones básicas	5
1.2.2. Errores estadísticos	6
1.2.3. Generación de números aleatorios	6
1.3. Conceptos de mecánica estadística	7
1.3.1. Nociones básicas	7
1.3.2. Transiciones de fase	8
1.4. Simulación Montecarlo	10
1.4.1. Método de Montecarlo	10
1.4.2. Algoritmo de Metrópolis	12
1.4.3. Proceso de prueba para el modelo elegido	15
1.5. Ferroeléctricos relaxores	16
1.6. Familia Aurivillius	19

1.6.1. Titanato de Bismuto	21
2. Metodología	24
2.1. Objetivo	24
2.2. Hipótesis del sistema	24
2.3. Modelo propuesto	25
2.3.1. Campos aleatorios	25
2.3.2. Modificación del modelo de Ising	26
2.4. Algoritmo de simulación	28
2.4.1. Construcción del material	28
2.4.2. Algoritmo Montecarlo - Metrópolis	29
2.4.3. Sistema de unidades	30
2.4.4. Adquisición de datos	31
2.4.5. Diagramas de flujo de la simulación	31
3. Análisis de resultados	37
3.1. Resultados de la simulación	37
3.1.1. Influencia del volumen de las nanorregiones polares	40
3.1.2. Influencia de la intensidad del campo aleatorio	41
3.1.3. Influencia de la temperatura	43
3.1.4. Influencia del número de nanorregiones polares	44
3.2. Comparación con datos experimentales	46
3.2.1. Parámetros para material tipo P2BIT	46
3.2.2. Parámetros para material tipo P3BIT	48
3.3. Evolución de la orientación de los momentos dipolares	51
4. Conclusiones y recomendaciones	56
Bibliografía	59

Índice de figuras

1.1. Descripción esquemática del estado de un modelo de Ising en dos dimensiones, con un campo aleatorio débil a bajas temperaturas [1].	5
1.2. Esquema de la relación entre teoría, experimento y simulación computacional [2].	11
1.3. Variación de la energía interna U y de la magnetización espontánea M con el tiempo, para una simulación Montecarlo de una red cuadrada tipo Ising con campo nulo [2].	14
1.4. Mitad de la celda unitaria de la estructura cristalina del compuesto tipo Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [3].	20
1.5. Ciclos de histéresis del material P2BIT no texturado [4].	22
1.6. Ciclos de histéresis del material P3BIT no texturado [4].	23
2.1. Diagrama de flujo general del algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.	33
2.2. Datos de entrada para algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.	34
2.3. Construcción del material para algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.	34
2.4. Diagrama de flujo del algoritmo Montecarlo - Metrópolis para algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.	35
2.5. Procesamiento de datos para algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.	36
2.6. Datos de salida para algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.	36

3.1. Evolución del sistema con campo eléctrico externo nulo $\vec{E}_{ext} = 0$, $\kappa = 5$, $T = 34$, $N = 125$, $\rho = 1$, $M_v = 0.6$, $\sigma_v = 0.01$, $\alpha = 0$. Para $m_{iter} = 5 \cdot 10^3$	39
3.2. Evolución de la energía total del sistema con campo eléctrico externo nulo $\vec{E}_{ext} = 0$, $T = 34$, $N = 125$, $\rho = 1$, $M_v = 0.6$, $\sigma_v = 0.01$, $\alpha = 0$. Para $m_{iter} = 5 \cdot 10^2$	39
3.3. Ciclos de histéresis para diferentes valores de volumen de las PNRs $M_v = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, con $\vec{E}_{ext} = 2 \cdot 10^5$, $T = 200$, $N = 125$, $\rho = 1$, $\sigma_v = 0.01$, $\alpha = -5$	41
3.4. Ciclos de histéresis para diferentes valores de α , $\vec{A}_i = 10^\alpha \kappa \vec{p}_i$. $T = 34$, $\kappa = 5$, $M_v = 0.6$, $\sigma_v = 0.01$, $N = 125$	42
3.5. Ciclos de histéresis para diferentes valores de temperatura y volumen. $\alpha = 0$, $\kappa = 5$, $\sigma_v = 0.01$, $N = 125$	44
3.6. Ciclos de histéresis para diferentes valores de N . $T = 34$, $\kappa = 5$, $\alpha = 0$, $M_v = 0.6$, $\sigma_v = 0.01$	45
3.7. Ciclos de histéresis simulados para diferentes valores de temperatura. Material tipo P2BIT.	47
3.8. Ciclos de histéresis experimentales para diferentes valores de temperatura. Material P2BIT.	47
3.9. Ciclos de histéresis simulados para diferentes valores de temperatura (en unidades [°C]). Material tipo P3BIT.	50
3.10. Ciclos de histéresis experimentales para diferentes valores de temperatura (en unidades [°C]). Material P3BIT.	50
3.11. Orientación de los momentos dipolares en tres puntos del ciclo de histéresis. $T = 34$, $\kappa = 5$, $\alpha = 0$, $M_v = 0.9$, para el material tipo P2BIT.	52
3.12. Orientación de los momentos dipolares en tres puntos del ciclo de histéresis. $T = 34$, $\kappa = 5$, $\alpha = 1$, $M_v = 0.5$, para el material tipo P3BIT.	54

Índice de tablas

1.1. Comparación entre las propiedades de los ferroeléctricos normales y los ferroeléctricos relaxores [5]	18
2.1. Unidades de las cantidades utilizadas en la simulación.	30
3.1. Valores tomados para los parámetros de entrada de la simulación Montecarlo de un ferroeléctrico relaxor, en unidades de la simulación.	38
3.2. Parámetros de la simulación utilizados para el material tipo P2BIT. .	46
3.3. Parámetros de la simulación utilizados para el material tipo P3BIT. .	48

Resumen

El presente trabajo tuvo por objetivo simular el comportamiento de los ciclos de histéresis de materiales ferroeléctricos relaxores, de tal forma que nos permita tener un mejor entendimiento del comportamiento interno de estos materiales.

Para cumplir con el objetivo, se desarrolla un modelo modificado del modelo de Ising, que incluye la interacción dipolo-dipolo y la influencia de campos eléctricos aleatorios, ya que se conoce que los ferroeléctricos relaxores son materiales que tienen un desorden composicional en los sitios de la red cristalina formando nanorregiones polares en una matriz paraeléctrica. Adicionalmente, se incluyen como variables de la simulación: el volumen de las nanorregiones, el número de nanorregiones y la temperatura a la que se encuentra el sistema.

Para analizar la evolución del sistema se emplea el método de Montecarlo con el algoritmo de Metrópolis, ya que este método de muestreo permite que se encuentre la configuración del sistema para la cual se minimiza la energía total. Cada nuevo estado se genera en base al estado anterior, esto quiere decir que se analiza la probabilidad de que el sistema cambie la dirección del momento dipolar de cada nanorregión en base a la diferencia de energía que dicho cambio genera.

Se analiza la influencia de cada uno de los parámetros en el comportamiento del sistema. El volumen de las nanorregiones polares influye en el sistema de tal manera que al tener mayores volúmenes el ciclo de histéresis se aproxima a una forma cuadrada con altos valores de polarización remanente, similar a los ciclos de histéresis típicos de un ferroeléctrico normal; en cambio al tener volúmenes menores el comportamiento es de un ferroeléctrico relaxor con ciclos de histéresis delgados y bajos valores de polarización remanente. La intensidad del campo interno aleatorio también establece una diferencia entre el comportamiento tipo ferroeléctrico normal y el comportamiento tipo ferroeléctrico relaxor; teniendo el material tipo relaxor un campo aleatorio de mayor intensidad que el del material tipo ferroeléctrico normal.

Finalmente, se realiza una comparación cualitativa entre los ciclos de histéresis obtenidos por simulación y aquellos experimentales de los materiales ferroeléctricos relaxores $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (P2BIT) y $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ (P3BIT).

Abstract

The goal of this thesis is to simulate the behavior of the hysteresis loops of relaxor ferroelectric materials, so that we can get a better understanding of the internal behavior of those materials.

To meet this goal, a modified Ising model is developed, which includes the dipole-dipole interaction and the influence of random internal electric fields, since it is known that relaxor ferroelectrics are materials with compositional disorder at the crystal lattice sites. Additionally, the volume of the polar nanoregions, the number of nanoregions, and the temperature of the system are included as simulation variables.

In order to analyze the evolution of the system, the Monte Carlo method is used with the Metropolis algorithm, since this sampling method allows to find the configuration of the system which minimizes the total energy. Each new state is generated from the previous state, which means that the probability that the system flips the direction of the dipolar moment of the polar nanoregion is based on the energy difference between the initial and the final states.

The influence of each parameter on the behavior of the system is analyzed. The volume of the polar nanoregions affects the system in such a way that, when there are higher volumes, the hysteresis loop approximates a square shape with high values for the remanent polarization, similar to the hysteresis loops of a normal ferroelectric; whereas smaller volumes lead to a behavior characteristic of relaxor ferroelectrics with slim hysteresis loops and lower values of remanent polarization. The intensity of the random internal electric field also differentiates between the behavior of a normal ferroelectric from that of a relaxor ferroelectric type material; the relaxor type material having a random electric field of higher intensity than that of the normal ferroelectric type material.

Finally, a qualitative comparison is made between the simulated and the experimental hysteresis loops of the relaxor ferroelectric materials $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (P2BIT) and $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ (P3BIT).

Capítulo 1

Introducción

1.1. Modelo de Ising

Un modelo conocido para analizar sistemas de partículas que interactúan entre sí es el modelo de Ising. Este modelo fue propuesto por Lenz e investigado por Ising, su estudiante de doctorado, para estudiar la transición de fase paramagnética a ferromagnética de un material [6].

En el modelo de Ising se considera una red que contiene N nodos, donde cada nodo i tiene asociado un número $s_i = \pm 1$ denominado espín. Las propiedades macroscópicas del sistema están determinadas por la naturaleza de sus estados accesibles. Por lo tanto, es necesario saber cuál es la dependencia de la energía con la configuración de espines [7]. La energía total \mathcal{H} del modelo de Ising está dada por la ecuación 1.1:

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J} \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - B \sum_{i=1}^N s_i, \quad (1.1)$$

donde B es el producto del valor del campo magnético externo uniforme que se aplica sobre el material y el momento magnético del espín. La primera suma representa la energía de interacción de los espines y se calcula para todos los pares de primeros vecinos. La constante de interacción \mathcal{J} es una medida de la intensidad de la interacción entre primeros vecinos. La segunda suma representa la energía de interacción entre los momentos magnéticos de los espines y el campo magnético externo [7].

Una característica importante del modelo de Ising es su simplicidad. Algunas características que lo simplifican son: la energía cinética de los átomos asociada con los sitios de la red se considera irrelevante, solamente se incluye la contribución de los primeros vecinos a la energía de interacción, y los espines solamente tienen dos

posibles valores discretos.

En tal modelo es posible calcular los promedios de varias cantidades físicas. Una de éstas es la magnetización, M , dada por: $M = \sum_{i=1}^N s_i$, y la magnetización por espín $m = M/N$. Se calculan también el valor promedio $\langle M \rangle$ y la fluctuación $\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2$ [7].

1.1.1. Modelos reloj

Modelos en los cuales los espines pueden asumir un rango continuo de direcciones se presentan más adelante, pero un conjunto de modelos que pueden ser considerados como casos límites de esos modelos continuos de espines con anisotropía en dos dimensiones, son los llamados modelos “reloj” [2]. Un modelo Potts de q -estados es aquel en el cual hay un número discreto de estados para cada sitio; en el modelo reloj de q -estados los espines pueden solamente apuntar en una de las q posibles direcciones en un reloj con q horas. El Hamiltoniano respectivo se expresa en la ecuación 1.2 [2]:

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J} \sum_{i,j} S_i \cdot S_j, \quad (1.2)$$

donde la suma es sobre los primeros vecinos en todos los sitios de red. A medida que $q \rightarrow \infty$ el modelo se transforma en el modelo de espín continuo. Es posible utilizar un valor muy grande de q para aproximarse a un modelo de espín continuo en dos dimensiones.

1.1.2. Modelos Ising “*spin-glass*”

Los vidrios de espín (“*spin-glass*”) son sistemas magnéticos con interacciones competitivas que resultan en un desorden congelado, similar a lo que ocurre con el vidrio ordinario [2]. Por lo tanto, debido a que no hay orden a largo alcance, habrá orden a corto alcance dando lugar a un pico en la susceptibilidad magnética, a cierta temperatura de transición T_c . Por debajo de una temperatura de congelamiento, T_f (temperatura a la cual los espines quedan congelados de manera aleatoria), existe histéresis y una dependencia de la susceptibilidad con la frecuencia cuando se aplica un campo pequeño [2]. Estos efectos surgen cuando la geometría o las interacciones generan “frustraciones”, es decir, la inhabilidad del sistema para encontrar un estado ordenado que satisfaga a todos los vecinos que interactúan entre sí [2]. Uno de los modelos de vidrios de espín más simple, con interacciones de corto alcance,

emplea espines s_i tipo Ising, y su Hamiltoniano se muestra en la ecuación 1.3:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} s_i s_j - B \sum_i s_i, \quad (1.3)$$

donde la energía de intercambio \mathcal{J}_{ij} tiene una función de distribución $P(\mathcal{J}_{ij})$, del tipo Edwards-Anderson (ecuación 1.4):

$$P(\mathcal{J}_{ij}) = \left[2\pi(\Delta\mathcal{J}_{ij})^2 \right]^{1/2} \exp \left[\frac{-(\mathcal{J}_{ij} - \bar{\mathcal{J}}_{ij})^2}{2(\Delta\mathcal{J}_{ij})^2} \right], \quad (1.4)$$

donde $\Delta\mathcal{J}_{ij}$ es la varianza de la distribución Gaussiana, y $\bar{\mathcal{J}}_{ij}$ es la media [2].

Una complicación que surge del modelo de vidrios de espín es que la magnetización espontánea del sistema ya no es una buena elección para el parámetro de orden [2]. Una alternativa es elegir el parámetro q de Edwards-Anderson de la forma presentada en la ecuación 1.5:

$$q = \overline{\langle s_i \rangle^2} \quad (1.5)$$

donde $\langle \dots \rangle$ denota el promedio térmico y $\overline{\dots}$ indica el promedio sobre diferentes configuraciones de ensambles [2].

1.1.3. Modelos de espín clásicos

Así como el modelo de Ising es el ejemplo estándar de un modelo discreto, el modelo clásico de Heisenberg es el prototipo más común de un modelo con grados de libertad con una distribución continua. Un modelo más general, que incluye al modelo de Heisenberg como un caso especial, considera vectores de espín clásico \mathbf{S}_i como unidad de medida, los cuales interactúan por medio del Hamiltoniano dado por la ecuación 1.6 [2]:

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J} \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - D \sum_i \mathbf{S}_i^2, \quad \text{con } |\mathbf{S}_i| = 1, \quad (1.6)$$

donde el primer término es la interacción de intercambio de Heisenberg y el segundo término representa la anisotropía magnética (dependencia de las propiedades magnéticas con la dirección del campo aplicado respecto a la red cristalina [8]), con D la interacción espín-órbita.

Estos sistemas tienen un parámetro de orden con múltiples componentes y la naturaleza del Hamiltoniano determina cuáles componentes son importantes. En el caso que se de ordenamiento solamente en una dirección, por ejemplo la dirección

z , la componente en esta dirección debe tener un registro separado del de las otras componentes. En el caso isótropo, todas las componentes son equivalentes, y el parámetro de orden ($q = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$) va a ser invariante bajo una rotación global de forma que su magnitud, ecuación 1.7, es lo que importa [2].

$$m = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}, \quad \text{donde } M_\alpha = \frac{1}{N} \sum_i S_{i\alpha}. \quad (1.7)$$

1.1.4. Modelos de espín con campos aleatorios

Los vidrios de espín son sistemas magnéticos desordenados, en los cuales las interacciones están frustradas. Estos sistemas son vistos en general como ejemplo de prototipo para sólidos desordenados [2]. Para sistemas con este tipo de desorden, es necesario promediar dos veces, $[\langle \dots \rangle_T]_{\text{av}}$, es decir, primero se realiza el promedio térmico, y luego se promedia sobre la configuración de enlaces aleatorios (de acuerdo con la probabilidad $P(\mathcal{J}_{ij})$ elegida) [1]. En este caso se tiene que el parámetro de orden estaría dado por la ecuación 1.8 [1]:

$$q = [\langle S_i \rangle_T^2]_{\text{av}}. \quad (1.8)$$

El modelo de Ising con campo aleatorio es un modelo genérico para estudiar los efectos del desorden atenuado en las transiciones de fase en sólidos [1]. Se dice que un sistema presenta desorden atenuado cuando algunos de los parámetros que definen su comportamiento son variables aleatorias que no evolucionan temporalmente, es decir, están congeladas [9]. El modelo más simple que se podría considerar es uno con energía de intercambio J entre primeros vecinos, que está expuesto a un campo aleatorio \vec{B}_i , con media cero y varianza b^2 , el cual actúa en cada sitio de red i y cuyas componentes no tienen correlación alguna. Para este tipo de modelo se tiene un Hamiltoniano de la forma de la ecuación 1.9 [1]:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \vec{B}_i \cdot \vec{S}_i, \quad (1.9)$$

donde el espín \vec{S}_i tiene magnitud $|\vec{S}_i| = 1$.

En la figura 1.1 se puede ver el efecto de tener campos aleatorios arbitrarios débiles, pues se pierde el orden a largo alcance y el sistema se divide en arreglos aleatorios de dominios más grandes [1].

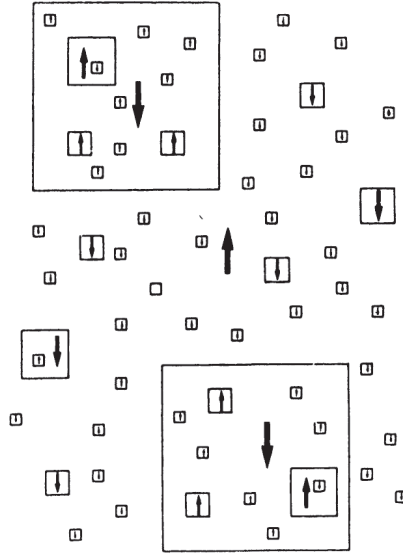


Figura 1.1. Descripción esquemática del estado de un modelo de Ising en dos dimensiones, con un campo aleatorio débil a bajas temperaturas [1].

1.2. Teoría de Probabilidad

1.2.1. Definiciones básicas

En esta sección se revisarán ciertos conceptos fundamentales de la teoría de la probabilidad.

Sea un evento elemental con un conjunto contable de resultados, A_1, A_2, \dots, A_k (por ejemplo lanzar un dado). Se asume que este evento ocurre repetidamente N veces con $N \gg 1$, y se cuenta la frecuencia, N_k , que el resultado A_k sea observado. De esta forma, en la ecuación 1.10 se define la probabilidad p_k de A_k :

$$p_k = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_k}{N}, \quad \sum_k p_k = 1 \quad (1.10)$$

Se tiene que $0 \leq p_k \leq 1$ y se adopta la notación $P(A_k) \equiv p_k$ [2].

Se define el valor esperado $\langle x \rangle$ de una variable aleatoria x_k de la forma mostrada en la ecuación 1.11:

$$\langle x \rangle \equiv \sum_k p_k x_k. \quad (1.11)$$

La varianza de una variable aleatoria se define cómo el valor esperado del cuadrado de la desviación de la variable respecto a su media. Por lo tanto la varianza

de x está dada por la ecuación 1.12:

$$\text{var}(x) = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \quad (1.12)$$

1.2.2. Errores estadísticos

Sea una cantidad A con cierta distribución estadística con valor esperado $\langle A \rangle$ y varianza σ^2 . Considerando n observaciones estadísticamente independientes A_i de esta cantidad A , se puede estimar $\langle A \rangle$ de la forma (1.13):

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i \quad (1.13)$$

con un error estándar:

$$e_{\text{error}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1.14)$$

Para estimar la varianza directamente de las observaciones es necesario considerar las desviaciones $\Delta A_i = A_i - \bar{A}$, cuya desviación cuadrática estándar está expresada en la ecuación 1.15:

$$\overline{\Delta A^2} = \overline{A^2} - \bar{A}^2 \quad (1.15)$$

El valor esperado de la ecuación 1.15 está relacionado con la varianza σ^2 de la forma que se muestra en la ecuación 1.16:

$$\langle \overline{\Delta A^2} \rangle = \sigma^2 \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (1.16)$$

Combinando las ecuaciones 1.14 y 1.16 se obtiene la fórmula para el cálculo del error estándar, ecuación 1.17:

$$e_{\text{error}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\Delta A_i)^2}{n(n-1)}} \quad (1.17)$$

1.2.3. Generación de números aleatorios

Los métodos Montecarlo de simulación son fuertemente dependientes de la producción rápida y eficiente de series de números aleatorios. Ciertos procesos físicos, por ejemplo la generación de ruido en los circuitos eléctricos, generan números aleatorios pero a una velocidad demasiado lenta para que sean un recurso efectivo de series de números aleatorios [2]. Por esta razón, las secuencias de números aleatorios se producen directamente en la computadora utilizando "software" [10]. Debido a que esos algoritmos son en realidad determinísticos, las secuencias de números

aleatorios que se producen son solamente “pseudo-aleatorias” y tienen ciertas limitaciones [2]. Las simulaciones Montecarlo están sujetas a errores sistemáticos y estadísticos que provienen de varias fuentes, algunos de estos errores se comprenden bastante bien [11]. Se sabe que una mala calidad de generación de números aleatorios puede llevar a errores sistemáticos en la simulación Montecarlo [12]. En general, las secuencias de números aleatorios deben ser uniformes, no correlacionadas, y de un periodo muy largo (no deben repetirse en intervalos bastante grandes).

1.3. Conceptos de mecánica estadística

1.3.1. Nociones básicas

Es necesario revisar algunos aspectos básicos de la mecánica estadística ya que ésta es la base para desarrollar aquí las simulaciones e interpretar los resultados.

La mecánica estadística se basa en que la función de partición contiene toda la información esencial acerca del sistema [2]. La forma general de la función de partición para un sistema clásico se presenta en la ecuación 1.18:

$$Z = \sum_{\text{todos los estados}} e^{-E_i/k_B T} \quad (1.18)$$

donde E_i es la energía cuando el sistema está en el estado i -ésimo, T es la temperatura, y k_B es la constante de Boltzman [2]. La suma en la ecuación 1.18 se hace sobre todos los estados posibles y, por lo tanto, depende del tamaño del sistema y del número de grados de libertad de cada partícula.

La probabilidad de que el sistema acceda a cierto estado particular también está determinada por la función de partición; la probabilidad de que el sistema esté en el estado i está dada por la ecuación 1.19 [2]:

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \quad (1.19)$$

El método de Montecarlo es una excelente técnica para estimar probabilidades, y se puede tomar ventaja de esta propiedad al evaluar los resultados [2].

Sea un sistema con N partículas, cada una de las cuales puede tener solamente dos estados, es decir, un modelo de Ising no-interactuante sometido a la acción de un campo magnético externo B , cuyo Hamiltoniano tiene la forma de la ecuación

1.20:

$$\mathcal{H} = -B \sum_i s_i, \quad (1.20)$$

donde $s_i = \pm 1$ son los espines [2].

La ecuación 1.19 implica que la probabilidad de que un micro estado i ocurra es P_i . Debido a que el número de microestados es enorme, es necesario considerar las probabilidades de las variables macroscópicas, tal como la energía interna U o la magnetización M . Tomando $\beta \equiv 1/k_B T$, se denota \bar{X} como el promedio de una cantidad X la cual fluctúa. El valor promedio depende de la probabilidad de cada microestado, como se puede ver en la ecuación 1.21:

$$\bar{X}(\beta) = \langle X \rangle \equiv \sum_i P_i X(i) = \frac{\sum_i X(i) e^{-\beta \mathcal{H}(i)}}{\sum_i e^{-\beta \mathcal{H}(i)}}, \quad (1.21)$$

Existen varias relaciones de fluctuación, una de ellas por ejemplo es la relación de la susceptibilidad $\chi = (\partial \langle M \rangle / \partial H)_T$ con las fluctuaciones de la magnetización $M = \sum_i s_i$, y está dada por la ecuación 1.22 [2]:

$$k_B T \chi = \partial \langle M \rangle^2 - \partial \langle M^2 \rangle = \sum_{i,j} (\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle). \quad (1.22)$$

1.3.2. Transiciones de fase

El estudio de las transiciones de fase es un tema de gran interés en una gran variedad de disciplinas científicas, y tiene un papel principal en la investigación en varios campos de la física. A pesar de que algunos enfoques bastante simples, tal como la teoría de campos, proveen un panorama intuitivo de las transiciones de fase, generalmente no pueden proveer una descripción cuantitativa para explicar la gran variedad de fenómenos que ocurren bajo diferentes condiciones y, usualmente, no abarcan realmente las características conceptuales de los procesos que ocurren en una transición de fase [2].

Parámetro de orden La característica distintiva de la mayoría de transiciones de fase es que, en cierta fase del sistema, aparece un valor diferente de cero de un “parámetro de orden”. Por ejemplo, cierta propiedad del sistema que es diferente de cero en la fase ordenada, es idénticamente igual a cero en la fase desordenada [2]. En cada sistema físico el parámetro de orden se define de manera distinta, así, en un ferromagneto el parámetro de orden es la magnetización espontánea.

Función de correlación Aunque un sistema no sea ordenado, existen regiones microscópicas en el material en las cuales las características del material estén correlacionadas. Las correlaciones se miden generalmente mediante la determinación de una función de correlación de dos puntos, tal como la ecuación 1.23:

$$\Gamma(r) = \langle \rho(0)\rho(r) \rangle, \quad (1.23)$$

donde r es la distancia espacial entre los puntos y ρ es la cantidad cuya correlación esta siendo medida [2].

Transiciones de primer orden y segundo orden Si la primera derivada de la energía libre respecto a alguna variable termodinámica es discontinua en la temperatura de transición, T_c , denominada Temperatura de Curie, la transición se denomina como transición de primer orden. En las transiciones de segundo orden la primera derivada es continua. Las transiciones a una temperatura T_c y campo B se caracterizan por singularidades en la segunda derivada de la energía libre [2].

Ergodicidad y simetría rota El principio de ergodicidad enuncia que todas las configuraciones posibles del sistema deben ser asequibles [2]. Por debajo de la temperatura de transición de fase pueden aparecer múltiples estados ordenados, bien separados en el espacio de fases. Si la transición de fase desde la fase desordenada a la ordenada está asociada con una “ruptura de simetría”, los diferentes estados de fase ordenados están relacionados por una operación de simetría aplicada al parámetro de orden (por ejemplo una inversión de signo en el parámetro de orden para un ferromagneto tipo Ising) [2]. Si se discute el comportamiento dinámico de estos sistemas, la ruptura de simetría usualmente implica pérdida de ergodicidad. Por ejemplo, en la simulación de un sistema tipo Ising, el cual puede tener todos los espines hacia arriba o todos los espines hacia abajo, es posible que se desee evitar que el sistema explore todo el espacio de fases para que solamente los valores positivos del parámetro de orden se observen. Si, en cambio, el algoritmo de simulación es completamente ergódico, entonces ambos valores positivos y negativos del parámetro de orden aparecerían y el promedio sería cero. Un peligro en las simulaciones es que algunos algoritmos especializados podrían ser inintencionalmente no-ergódicos y, en consecuencia, podrían llevar a resultados incorrectos [2].

Fluctuaciones y criterio de Ginzburg Las propiedades termodinámicas de un sistema no son perfectamente constantes, sino que fluctúan con el tiempo a medida que

el sistema explora diferentes regiones del espacio de fases. Las fluctuaciones relativas de variables termodinámicas extensivas dependen inversamente del volumen o del número de partículas y, por lo tanto, estas fluctuaciones globales desaparecen en el límite termodinámico [2]. Pero las fluctuaciones locales pueden tener consecuencias dramáticas y requieren una discusión especial.

1.4. Simulación Montecarlo

1.4.1. Método de Montecarlo

Para el modelo de Ising (sección 1.1), la dependencia de la energía con la configuración de espines (ec. 1.1) no es suficiente para determinar las propiedades del sistema que son dependientes del tiempo. Debido a que la relación 1.1 no indica cómo cambia el sistema de una configuración a otra, es necesario introducir la dinámica por separado. Esta dinámica va a ser el algoritmo de Metrópolis para el método de Montecarlo [2].

En una simulación de Montecarlo se intenta deducir la dependencia temporal de un sistema cuya variación no sigue cierta tendencia rigurosamente predeterminada (como por ejemplo las ecuaciones de movimiento de Newton), sino que es un proceso estocástico que depende de una secuencia de números aleatorios generados durante la simulación. El algoritmo de Montecarlo sigue un camino estocástico a través del espacio de fases, llevando a una secuencia de estados de los cuales se pueden determinar valores promedio de las propiedades del sistema [2].

Al considerar problemas de mecánica estadística, se puede intentar tomar muestras de una región del espacio de fases para estimar ciertas propiedades del sistema, aunque no se siga el mismo camino en el espacio de fases que llevaría la solución exacta de la dependencia temporal del modelo de dicho sistema [2]. El objetivo de la mecánica estadística es calcular los promedios térmicos de sistemas de partículas interactuantes; las simulaciones Montecarlo pueden lograr eso, si se toman en cuenta las fluctuaciones estadísticas y sus efectos en dichos sistemas [2].

Existen algunas dificultades con la simulación de Montecarlo, debido al límite de velocidad de procesamiento y la memoria de las computadoras. Es por esta razón que se requiere escribir un algoritmo de simulación eficiente, de tal forma que se minimicen la velocidad y la memoria a usar en la computadora [2].

Es necesario considerar los errores estadísticos que pueden originarse como una

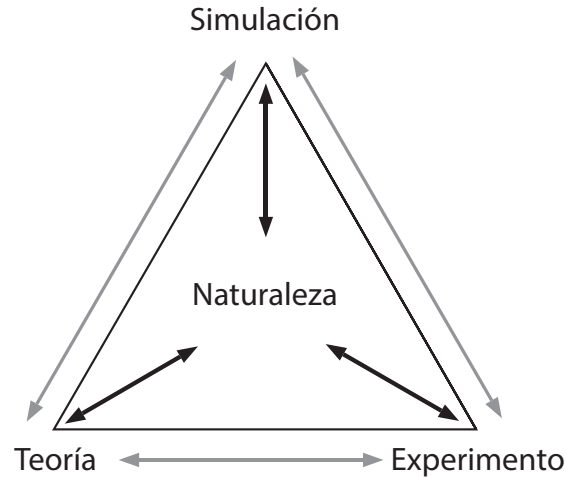


Figura 1.2. Esquema de la relación entre teoría, experimento y simulación computacional [2].

característica inherente del algoritmo de simulación, debido al número finito de casos en la muestra estadística generada.

En varios casos hay tratamientos teóricos disponibles para sistemas de los cuales aún no hay un entendimiento físico completo. En esta situación, la única forma posible de validar una solución teórica aproximada es compararla con datos generados en una simulación computacional. Se propone un Hamiltoniano que se cree tiene todas las características esenciales de la física del sistema a estudiar. Si la simulación no concuerda con el experimento se debe buscar un nuevo Hamiltoniano [2].

Una ventaja importante de las simulaciones es que efectos físicos diferentes que están presentes simultáneamente en los sistemas reales pueden aislarse y, al considerarlos por separado en la simulación, pueden proveer un mejor entendimiento del sistema. Las simulaciones de modelos simplificados del sistema pueden “activar” o “desactivar” estos efectos y, de esta forma, determinar las consecuencias particulares de cada uno de los factores contribuyentes. Es necesario entender que el objetivo de las simulaciones no es proporcionar un mejor ajuste a los datos experimentales que la teoría analítica. El propósito es comprender las propiedades físicas y los procesos tanto como sea posible, haciendo uso del control total de las condiciones “experimentales” en el “experimento simulado”, y de la posibilidad de examinar cada aspecto de la configuración del sistema a detalle. Por lo tanto, lo que se desea obtener como resultado es la explicación de los mecanismos físicos responsables de los fenómenos observados. Así, se puede ver la relación entre teoría, experimento y simulación similar a la de los vértices de un triángulo, como se esquematiza en la figura 1.2: cada una es distinta pero fuertemente conectada a las otras dos [2].

1.4.2. Algoritmo de Metrópolis

En el método clásico de Metrópolis [13], las configuraciones del sistema se generan de estadios previos utilizando una probabilidad de transición que depende de la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final. La secuencia de estados producidos sigue una trayectoria ordenada temporalmente, pero el tiempo en este caso se denomina “tiempo Montecarlo” y es no-determinístico [2].

Para modelos similares al modelo de Ising [14], el comportamiento dependiente del tiempo del modelo se describe por medio de la derivada de $P_n(t)$ (probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado n al tiempo t) $\partial P_n(t)/\partial t$, la cual en el equilibrio se iguala a cero, resultando de esto la expresión 1.24 que se denomina “balance detallado”:

$$P_n(t)W_{n \rightarrow m} = P_m(t)W_{m \rightarrow n}, \quad (1.24)$$

donde $P_n(t)$ es la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado n al tiempo t , y $W_{n \rightarrow m}$ es la tasa de transición para $n \rightarrow m$ [14].

La probabilidad de que el n -ésimo estado ocurra en un sistema clásico está dada por la ecuación 1.25, la cual se denomina distribución de Boltzman:

$$P_n(t) = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{Z}, \quad (1.25)$$

donde E_n es la energía del n -ésimo estado, T es la temperatura, y Z es la función de partición [2]. Usualmente, esta probabilidad no se puede conocer con exactitud debido al denominador; sin embargo, se puede evitar esta dificultad generando una cadena de Markov de estados, es decir, generar cada nuevo estado directamente del estado previo [2]. Si se produce el estado n -ésimo del estado m -ésimo, la probabilidad relativa es la razón entre las probabilidades individuales y, en consecuencia, el denominador se simplifica. De esta forma, solamente se necesita la diferencia de energías entre los dos estados, $\Delta E = E_n - E_m$.

Cualquier tasa de transición que satisfaga el “balance detallado” es aceptable. La tasa utilizada en física estadística es la de Metrópolis [13] (ecuación 1.26) ya que este algoritmo permite recorrer puntos en el espacio de todas las configuraciones posibles con una probabilidad proporcional al factor de Boltzman.

$$W_{m \rightarrow n} = \begin{cases} \tau_0^{-1} \exp(-\Delta E/k_B T), & \Delta E > 0 \\ \tau_0^{-1}, & \Delta E < 0 \end{cases} \quad (1.26)$$

donde τ_0 es un factor de normalización que usualmente se iguala a 1 [13]. Esta tasa

de transición asegura que si el sistema disminuye su energía al pasar al nuevo estado n , la probabilidad de transición sea uno, de lo contrario la probabilidad de transición depende del factor de Boltzman. La forma en la que se implementa el algoritmo de Metrópolis se describe a continuación:

Muestreo Metrópolis para el algoritmo de Montecarlo:

- (1) *Elegir el estado inicial*
- (2) *Elegir un sitio i aleatoriamente*
- (3) *Calcular el cambio de energía ΔE que resulta si el espín del sitio i es invertido*
- (4) *Generar un número aleatorio r tal que $0 < r < 1$*
- (5) *Si $r < \exp(-\Delta E/k_B T)$, invertir el espín, si no, dejarlo en su orientación original*
- (6) *Elegir aleatoriamente el siguiente sitio e ir al paso (3)*

Luego de haber realizado el proceso varias veces, se determinan las propiedades del sistema y se añade al promedio estadístico que se lleva registro. La medida “estándar” de tiempo Montecarlo es el “paso Montecarlo (*Monte Carlo step*) por sitio”, *MCS/sitio*. Los sitios de red a considerar se seleccionan aleatoriamente. Por lo tanto, para un sistema con N sitios, 1 MCS/sitio corresponde a la consideración de N espines elegidos al azar [2]. Nótese que es posible que ciertos espines sean elegidos más de una vez, y algunos no sean elegidos ni una vez, dentro de 1 MCS/sitio .

Con este algoritmo se generan estados con una probabilidad proporcional a la de la ecuación 1.25, una vez que el número de estados generados es lo suficientemente grande como para pasar el estado transitorio (Fig. 1.3).

Una evolución temporal típica de las propiedades del sistema se muestra en la figura 1.3. Al inicio se observa cómo la energía interna U y el parámetro de orden, la magnetización M , están cambiando, pero con diferentes escalas temporales características. Luego, el sistema llega a un rango de tiempos para los cuales está en equilibrio, y las propiedades casi no muestran fluctuaciones termodinámicas a pesar de que si hay inversión de espines. Esto se da porque el sistema puede fluctuar entre estados de igual energía y magnetización espontánea.

Luego, los promedios $\langle A \rangle = \sum_n P_n A_n$ de una variable A simplemente se vuelven promedios aritméticos de los valores obtenidos de los estados calculados previamente.

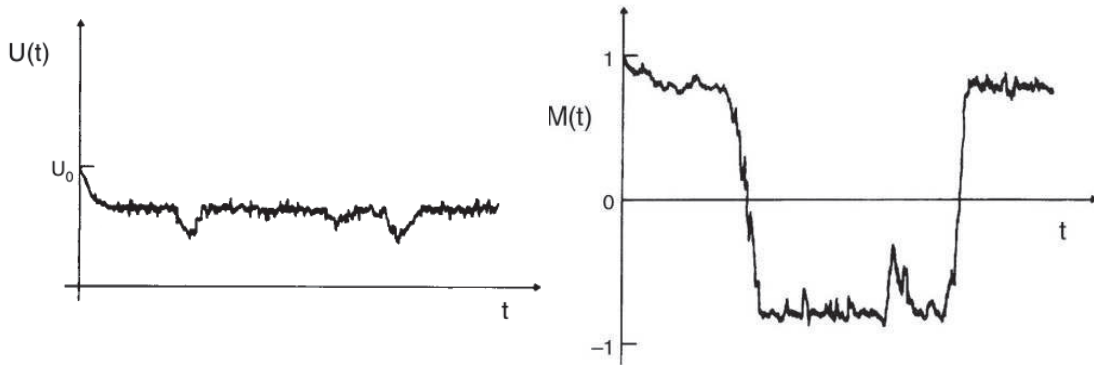


Figura 1.3. Variación de la energía interna U y de la magnetización espontánea M con el tiempo, para una simulación Montecarlo de una red cuadrada tipo Ising con campo nulo [2].

Debe tenerse en cuenta que a temperaturas bastante altas (cuando $k_B T \gg \Delta E$) el algoritmo de Metrópolis va a invertir un espín en cada intento, debido a que la probabilidad de transición se acerca a 1 para $\Delta E > 0$. En consecuencia, en un recorrido de la red, cada espín es invertido y en el siguiente recorrido todos los espines son invertidos nuevamente, de forma que el proceso se vuelve no-ergódico y el sistema va a oscilar entre dos estados [2].

El modelo de Ising formulado originalmente puede verse como un modelo de espín- S con $S = 1/2$, pero la definición puede extenderse al caso de espines de mayor grado. Para un espín $S = 1/2$ hay solamente dos estados posibles en cada sitio, mientras que para $S = 1$ hay tres posibles estados, 1, 0, y -1 . Esto quiere decir que un primer vecino puede tener tres posibles estados con diferentes energías, y las posibilidades de configuración de la red aumentan considerablemente. El modelo de espín- S puede simularse utilizando el método descrito anteriormente, con la modificación de que el “nuevo” estado al que el espín dado intenta voltear debe ser elegido de entre varias opciones utilizando otro número aleatorio [2]. Luego de esto se procede de la forma descrita previamente.

En la primera parte de la corrida de la simulación Montecarlo el sistema empieza desde un estado inicial arbitrario que no es característico del equilibrio que se desea analizar. Esta primera parte de la corrida (que describe la “relajación hacia el equilibrio”) no se considera en la estimación del promedio $\langle A \rangle$. Esto quiere decir que el primer estado considerado en el promedio no es el primer estado generado en la corrida de la simulación Montecarlo.

Es necesario omitir las primeras \mathcal{N}_0 configuraciones generadas por el proceso de simulación ya que el sistema aún no llega al equilibrio. El tiempo al que se empiezan

a considerar los valores para los promedios es $t_0 \gg \tau_A$, donde τ_A es el tiempo de relajación de la cantidad A . Es importante enfocarse en la cantidad que se relaja más lentamente (la que tiene τ_A más grande) para poder estimar correctamente el valor de t_0 . Cerca de las transiciones de fase de segundo orden, la cantidad que relaja más lentamente es usualmente el parámetro de orden de la transición (por ejemplo M), y no la energía interna.

1.4.3. Proceso de prueba para el modelo elegido

Para que los estudios de una simulación computacional sean más efectivos se debe seguir una serie de pasos que proveen una guía en el proceso de la simulación [2], y son los siguientes:

1. Primeramente debe considerarse qué problema se quiere resolver y qué método y estrategia son los más adecuados para el estudio. Es posible que no se elija el mejor modelo al principio, pero si se analiza el problema antes de empezar se puede reducir el número de comienzos en falso.
2. Luego se debe trabajar con redes pequeñas y corridas cortas. Esto es útil para obtener resultados que permitan cambiar el enfoque y para asegurarse que el programa funciona bien. Esto también permite probar rápidamente varios parámetros, para determinar los rangos que tienen un comportamiento físicamente interesante.
3. Hacer pruebas con el generador de números aleatorios. Se pueden calcular valores de ciertas propiedades y comparar los resultados del algoritmo con diferentes secuencias de números aleatorios y diferentes generadores.
4. Fijarse en las variaciones sistemáticas de los resultados con el tamaño del sistema y la longitud de la corrida. Utilizar un amplio rango de tamaños y longitudes de corridas, para luego utilizar formas de modificar la escala para analizar los datos.
5. Calcular barras de error. Estimar los errores sistemáticos y estadísticos. Esto permite evaluar qué tan apropiadas son las conclusiones que se obtienen en base a los datos de la simulación.
6. Realizar algunas corridas muy largas. Hacer esto para asegurarse de que no hay una escala temporal escondida que sea más grande que lo anticipado.

1.5. Ferroeléctricos relaxores

Es interesante notar que al igual que casi todos los avances iniciales en el estudio de los óxidos ferroeléctricos, el ímpetu por los estudios de ferroeléctricos relaxores tuvo origen en los primeros trabajos con sistemas cerámicos policristalinos [15]. En el caso de los ferroeléctricos relaxores, el avance se originó con estudios en el grupo del profesor Smolensky en el Instituto Ioffe en Leningrado (ahora San Petersburgo) sobre electrocerámicas de composición compleja con estructura perovskita. Originalmente clasificados como ferroeléctricos con transiciones de fase difusas, luego se hizo evidente que una clásica transición de fase ferroeléctrica no podía tener un máximo dieléctrico altamente disperso [15]. Hoy en día, siguiendo estudios en la Universidad Estatal de Penn, se ha adoptado internacionalmente la designación sugerida como ferroeléctricos relaxores. El nombre resalta las dos características clave, la combinación de relajación dieléctrica con una respuesta ferroeléctrica casi clásica a bajas temperaturas [15].

Los ferroeléctricos relaxores presentan propiedades similares a las de los vidrios de espín; el comportamiento relaxor en materiales que normalmente serían ferroeléctricos (FE) resulta de desorden o frustraciones inducidas composicionalmente [5]. Este comportamiento se ha visto en ferroeléctricos tipo perovskita, ABO_3 , en cristales mixtos y en ferroeléctricos de la familia Aurivillius [1, 16].

En los óxidos tipo ABO_3 , al substituir iones metálicos de diferentes tamaños, valencias y polarizabilidades en los sitios A y B, se puede introducir un alto grado de desorden de tal forma que se rompa la simetría traslacional y se evite la formación de estados ordenados a largo alcance. El movimiento dipolar de estos sistemas se congela en un estado tipo vidrio cuando se lo enfría por debajo de una temperatura dinámica de transición T_m [5].

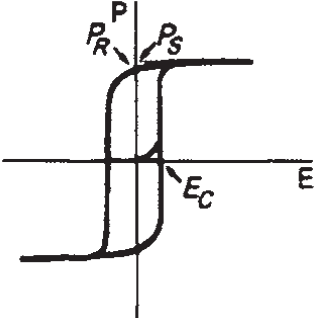
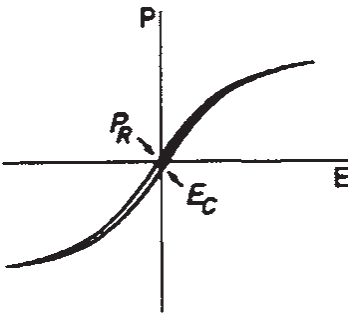
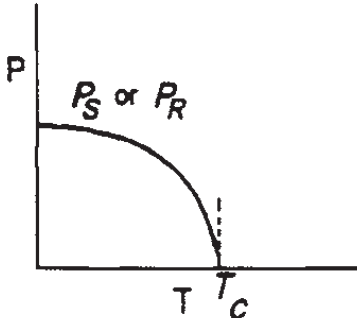
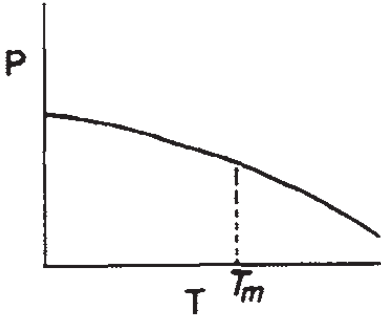
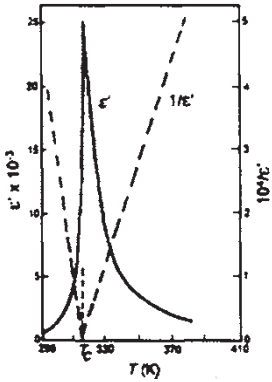
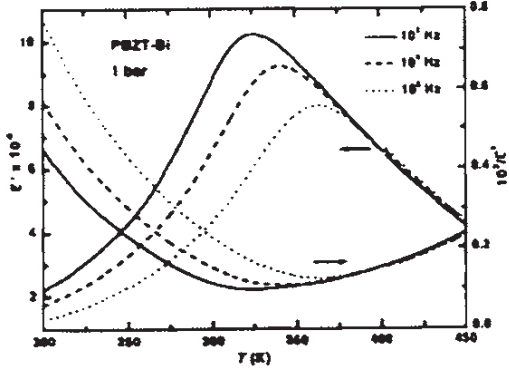
En estos cristales la presencia de una impureza dipolar en cierto sitio puede inducir dipolos en las celdas adyacentes dentro del rango de correlación de ese sitio. Se espera que el movimiento dipolar esté correlacionado, provocando la formación de nano dominios polares (*polar nano regions*, PNRs). En los experimentos, estos dominios han sido observados en ferroeléctricos relaxores a temperaturas mucho menores que la temperatura del máximo de la constante dieléctrica, $\epsilon'(T)$ [5]. La distribución de tamaños de estos dominios es tal que los grados de libertad de orientación están correlacionados dentro de cada nano región, pero no tienen correlación entre los varios dominios. A una temperatura lo suficientemente baja, el movimiento dipolar dentro de cada dominio se congela, resultando en la formación de un estado

tipo vidrio (relaxor). Este estado está caracterizado por una distribución de tiempos de relajación relacionados con los tamaños de las PNRs [5]. Dos características importantes de este estado relaxor que lo distinguen de vidrios de dipolos simples, o vidrios de espín, son la predominante existencia de las PNRs (en oposición a esencialmente dipolos o espines individuales), y la presencia de cierto grado de congelamiento cooperativo de los grados de libertad orientacionales [5]. La evidencia de estos efectos cooperativos viene de la observación de cierta polarización remanente en los ciclos de histéresis ferroeléctricos.

Para lograr entender de mejor manera las propiedades de los ferroeléctricos relaxores es útil contrastarlas con algunas de las propiedades de los ferroeléctricos normales. Esto se puede notar en la Tabla 1.1. Con mayor detalle se explican a continuación las diferencias:

1. El ciclo de histéresis ferroeléctrico es lo que distingue a un ferroeléctrico en la fase ferroeléctrica a bajas temperaturas. El valor elevado de la polarización remanente, P_R , es una manifestación de la naturaleza cooperativa del fenómeno ferroeléctrico. Por otro lado, un relaxor presenta lo que se conoce como ciclo delgado. Para campos eléctricos suficientemente fuertes, las PNRs del relaxor pueden ser orientadas resultando en una alta polarización; sin embargo, al remover el campo la mayoría de dominios adquieren nuevamente sus orientaciones aleatorias resultando en una P_R pequeña. El bajo valor de P_R es evidencia de la presencia de cierto grado de congelamiento cooperativo de la orientación de las PRNs [5]. (Tabla 1.1-1)
2. La saturación y la polarización remanente de un ferroeléctrico decrecen a medida que aumenta la temperatura y se hace cero a la temperatura de transición ferroeléctrica (T_c). Que la polarización tome el valor cero en T_c se da de forma continua para una transición de fase de segundo orden y de forma discontinua para una transición de fase de primer orden. No existen dominios polares por encima de T_c . En contraste, la polarización de un relaxor inducida por el campo eléctrico decrece suavemente a medida que se acerca a la temperatura de transición dinámica T_m , y mantiene valores finitos a temperaturas relativamente altas debido al hecho de que las PNRs siguen existiendo aún por encima de T_m [5]. (Tabla 1.1-2)
3. La variación de la susceptibilidad dieléctrica estática, o de la constante dieléctrica (ϵ'), en función de la temperatura de un ferroeléctrico presenta un pico muy delgado con ancho a mitad de altura de $\sim 10 - 20$ K [5]. La respuesta ferroeléctrica es independiente de la frecuencia en el rango de radiofrecuen-

Tabla 1.1. Comparación entre las propiedades de los ferroeléctricos normales y los ferroeléctricos relaxores [5]

	Ferroeléctricos normales	Ferroeléctricos relaxores
1	 <p>Dominios FE macroscópicos</p>	 <p>Dominios nanoscópicos (PNRs)</p>
2	 <p>Sin dominios polares por encima de T_c</p>	 <p>PNRs persisten por encima de T_m</p>
3	 <p>Transiciones con picos delgados $\epsilon'(T)$ sigue la ley de Curie-Weiss No depende de la frecuencia</p>	 <p>Picos anchos de $\epsilon'(T)$ Desviación de la ley de Curie-Weiss Fuerte dependencia de la frecuencia</p>
4	<p>Transición de 1er y 2do orden con cambio macroscópico de simetría en T_c Fuerte anisotropía óptica a través de T_c</p>	<p>No tiene transición de fase estructural a través de T_m Movimiento dipolar críticamente disminuido por debajo de T_m No anisotropía óptica a través de T_m</p>

cias. En cambio, los relaxores exhiben un pico bastante ancho en la curva de la constante dieléctrica en función de la temperatura, y una dispersión del máximo del pico T_m y de la magnitud de ϵ' por debajo de T_m dependientes de la frecuencia. A este comportamiento se le denomina “transición de fase difusa”, y se le asocia con fluctuaciones composicionales que generan varias regiones ferroeléctricas microscópicas con diferentes composiciones y temperaturas de transición. (Tabla 1.1-3)

4. La dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica en un ferroeléctrico normal sigue la ley de Curie Weiss $\epsilon' = C/(T - T_0)$ para $T > T_c$ y esto se puede observar en la relación lineal de $1/\epsilon'$ vs. T . En los ferroeléctricos relaxores se observa una fuerte desviación de esta ley para temperaturas hasta 100 grados mayores a T_m . Solamente a temperaturas muy altas se observa la respuesta lineal de $1/\epsilon'$ vs. T [5]. (Tabla 1.1-3)
5. La transición ferroeléctrica puede ser termodinámicamente de primer o segundo orden e involucra un cambio en la simetría macroscópica a la temperatura de transición, T_c . Los ferroeléctricos transparentes presentan una fuerte anisotropía óptica cerca a T_c . En cambio, en los ferroeléctricos relaxores no se da una transición de fase estructural cerca a T_m . El pico de la constante dieléctrica simplemente es una manifestación de la disminución de movimiento dipolar por debajo de T_m . Para los relaxores transparentes no hay anisotropía óptica cerca a T_m [5]. (Tabla 1.1-4)

1.6. Familia Aurivillius

Los ferroeléctricos laminares de bismuto, o tipo Aurivillius, consisten de capas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ (paralelas al plano ab de la celda unitaria) intercaladas con unidades pseudo-perovskita de $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$, donde n , denominado factor de integración, representa el número de capas tipo perovskita apiladas en el eje c [17]. Hay una gran variedad de cationes A y B permitidos, por ejemplo: Bi_2WO_6 ($n = 1$), $\text{PbBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ ($n = 2$), y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$). Se pueden formar nuevos compuestos al permitir que se apilen más bloques tipo perovskita [17] (Ver Figura 1.4).

La mayoría de la literatura relativa a ferroeléctricos relaxores constituye el estudio de perovskitas complejas a base de plomo. Por el contrario, la comprensión de los mecanismos que generan el comportamiento relaxor en los compuestos tipo Aurivillius es limitada [16]. La familia Aurivillius de óxidos se han vuelto cada vez más importante debido sus características superiores de resistencia a la fatiga de po-

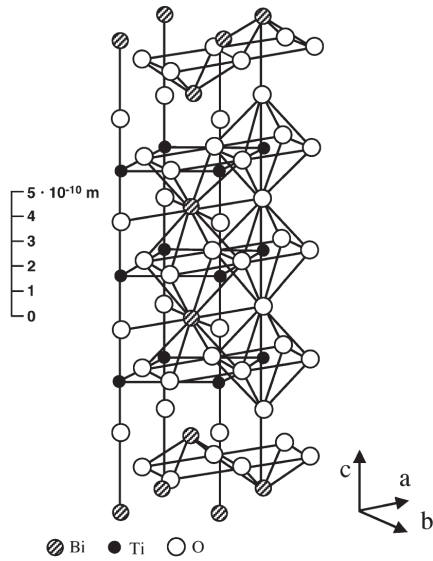


Figura 1.4. Mitad de la celda unitaria de la estructura cristalina del compuesto tipo Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [3].

larización junto con altas temperaturas de Curie, T_c , y esto los hace atractivos para aplicaciones en memorias no volátiles [16].

Un comportamiento característico de los materiales de esta familia es que algunos de ellos permiten la mezcla de cationes entre posiciones atómicas, especialmente entre el bismuto y el sitio A del bloque de perovskita [18]. Se sabe que estos materiales tienen la mayor parte del vector de polarización a lo largo del eje a de la celda unitaria, y que las vacantes de oxígeno prefieren quedarse en las capas de Bi_2O_2 , donde su efecto en la polarización se supone es mínimo, y no en el sitio del octaedro que controla la polarización [17].

Aunque la mayoría de los compuestos Aurivillius tienen transiciones de fase normales de ferroeléctrico a paraeléctrico, algunos compuestos presentan transiciones de fase difusas tipo relaxor [19, 20]. El origen del comportamiento relaxor de estos materiales se ha asociado con un desorden posicional de los cationes en los sitios A o B de los bloques de perovskita, que impiden la evolución del ordenamiento polar a largo alcance [21].

Al estudiar la estructura de los compuestos Aurivillius varios autores han reportado que estos tienen una estructura ortorrómbica con grupo espacial $A2_1am$ para bajas temperaturas, y una estructura tetragonal con grupo espacial $I4/mmm$ para altas temperaturas [22]. Realizando un refinamiento Rietveld del compuesto $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ y al realizar el análisis de los datos de difracción, se determinó que para temperaturas menores que 648 K, su grupo espacial es $A2_1am$; y para tempe-

raturas por encima de 823 K una estructura tetragonal con grupo espacial $I4/mmm$ [17].

Investigaciones acerca del comportamiento estructural, dieléctrico y relaxor del compuesto $\text{SrNaBi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ (fase de Aurivillius $n=3$) se reportan en [16]. La cerámica $\text{SrNaBi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ exhibió ciclos de histéresis ferroeléctrica a temperaturas mayores que la temperatura del máximo de la constante dieléctrica (T_m), y este comportamiento es consistente con la existencia de PNRs a una temperatura mayor que T_m en los ferroeléctricos relaxores [16, 15].

1.6.1. Titanato de Bismuto

Un ejemplo representativo de óxidos ferroeléctricos de la familia Aurivillius es el titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), que consta de 3 capas, y por lo tanto tiene $n = 3$. Su composición puede ser descrita como $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ [23].

Los materiales cerámicos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT, $n = 3$), $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (PBIT, $n = 4$), $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (P2BIT, $n = 5$) y $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ (P3BIT, $n = 6$) preparados por Lascano [4] son del tipo Aurivillius. En el caso del BIT, se tiene que la polarización espontánea en la dirección del eje c es $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y en el plano ab es $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [24].

El estudio realizado del parámetro de red c para los 4 compuestos antes mencionados mostró que, al adicionar una mol de PbTiO_3 al $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, se incrementa una unidad de perovskita a la estructura Aurivillius; de esto que el factor de integración n aumente proporcionalmente a las moles de PbTiO_3 [4]. De todos estos compuestos, el BIT y el PBIT son ferroeléctricos normales, y el P2BIT y P3BIT muestran comportamiento de ferroeléctrico relaxor. Se asocia el comportamiento relaxor de estos materiales con el aumento de las capas de perovskita y de la simetría en el plano ab . La temperatura a la que se alcanza el máximo de la constante dieléctrica para el P2BIT y P3BIT es 270°C y 225°C , respectivamente [4].

En el trabajo de Lascano [4] se obtuvieron ciclos de histéresis de polarización en función del campo eléctrico a diferentes temperaturas para los materiales previamente mencionados. Para el caso del P2BIT y P3BIT, los ciclos de histéresis en función de la temperatura se muestran en las Figuras 1.5 y 1.6.

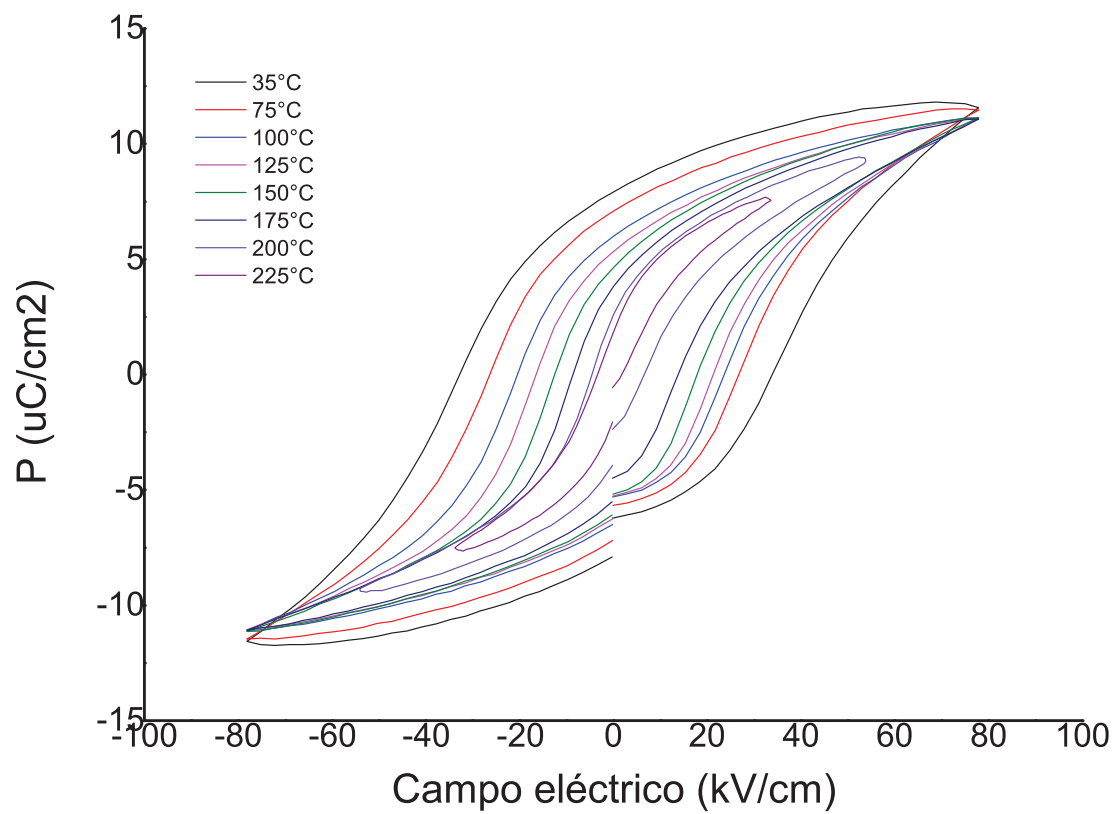


Figura 1.5. Ciclos de histéresis del material P2BIT no texturado [4].

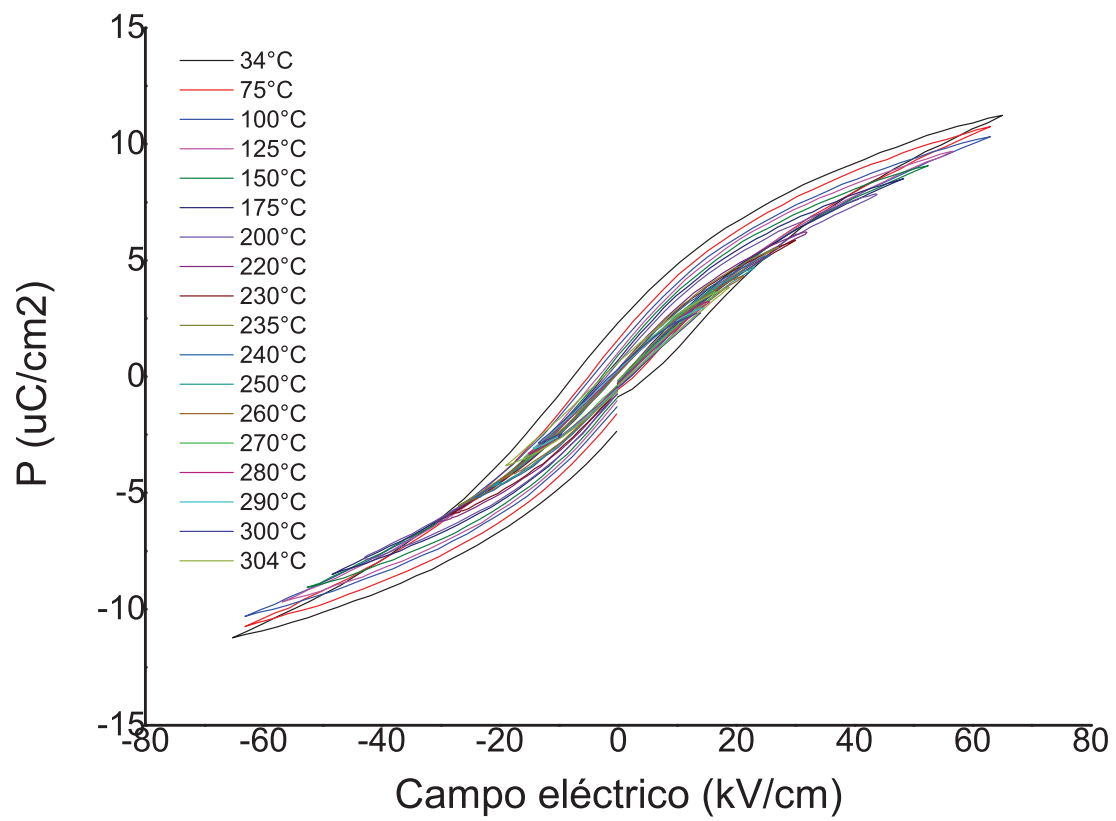


Figura 1.6. Ciclos de histéresis del material P3BIT no texturado [4].

Capítulo 2

Metodología

2.1. Objetivo

El objetivo general de este trabajo es obtener ciclos de histéresis de materiales ferroeléctricos relaxores por medio de simulación con el método Montecarlo.

Primeramente se modifica el Modelo de Ising para adaptarlo al comportamiento de un material ferroeléctrico relaxor. Luego se implementa el algoritmo de Metrópolis en el método Montecarlo para simular el material. Posteriormente se obtienen por simulación los ciclos de histéresis utilizando el modelo modificado. Finalmente, se comparan cualitativamente los resultados obtenidos en la simulación con los datos experimentales de los materiales P2BIT y P3BIT.

2.2. Hipótesis del sistema

Este trabajo se enfoca en estudiar el comportamiento de la polarización eléctrica de un material ferroeléctrico relaxor al ser sometido a un campo eléctrico externo, el cual varía desde $-E_{\text{máx}}$ hasta $E_{\text{máx}}$ y luego, de vuelta, hasta $-E_{\text{máx}}$.

Las hipótesis son las siguientes:

- El material ferroeléctrico relaxor está compuesto internamente por nano regiones polares (PNRs), las cuales tienen diferente polarización espontánea y volumen.
- Estas PNRs están dispersas de una manera aleatoria y desordenada, es decir, que no existe correlación entre sus posiciones.
- El momento dipolar de las PNRs está orientado aleatoriamente, por lo tanto

tiene una distribución aleatoria de orientaciones y valores.

- Las PNRs pueden variar su volumen, pero se mantendrá constante su ubicación espacial, a medida que la temperatura varía.
- Los momentos dipolares de las PNRs interactúan entre sí por medio de la interacción dipolo-dipolo.

2.3. Modelo propuesto

2.3.1. Campos aleatorios

Debido a que los ferroeléctricos relaxores son materiales que tienen un desorden de composición en los sitios de la red cristalina, se propone desarrollar un modelo que incluya campos eléctricos internos aleatorios. En los relaxores, las PNRs originadas de la heterogeneidad química crean campos eléctricos aleatorios en la red “huésped” [5].

Existe bastante interés en estudiar la influencia de los campos eléctricos aleatorios en el ordenamiento a largo alcance. En el trabajo de Imry y Ma [25] se demostró teóricamente que el estado ordenado de un sistema grande de dimensiones $d < 4$ es inestable a un campo eléctrico débil arbitrario, es decir, un campo mucho más débil que las interacciones que favorecen el estado ordenado [25]. Por lo tanto, durante el enfriamiento, para dicho sistema, se vuelve energéticamente favorable el separarse en dominios lo suficientemente grandes como para formar un estado de dominios a baja temperatura [5]. El tamaño de estos dominios es determinado por medio de un balance entre la energía de pared de dominio y la estadística del campo aleatorio [25].

Para sistemas con anisotropía uniaxial o cúbica, puede existir orden de largo alcance en equilibrio para tres dimensiones, si el ancho de la distribución, δ_h , del campo aleatorio no excede un valor crítico, δ_{hc} . Un estimado cuantitativo de δ_{hc} fue obtenido por Schneider and Pytte [26] para un modelo de Ising con interacción de rango infinito, con campos estadísticamente independientes del sitio y con distribución Gaussiana. En este modelo, se considera un conjunto de espines $S_i = \pm 1$ ubicados en los sitios i de la red, los cuales interactúan de tal forma que su Hamiltoniano está dado por la ecuación 2.1 [5]:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i \neq j} S_i S_j - \sum_i h_i S_i \quad . \quad (2.1)$$

Aquí J es la constante de interacción, $i \neq j$ designa la interacción entre todos los espines, y h_i son los campos aleatorios independientes.

A pesar de que en la ecuación 2.1 las cantidades S_i se denominan espines, el modelo no está restringido de ninguna forma al magnetismo. De hecho, los valores S_i pueden describir cualquier sistema microscópico de dos estados. El modelo puede describir cualquier sistema de estado sólido que tenga una transición con un estado ordenado doblemente degenerado, y contenga impurezas fijas o defectos puntuales que rompan la simetría, y no se puedan mover dentro de la escala temporal de interés [27]. Ésta es una característica de los ferroeléctricos relaxores y, en consecuencia, el modelo y sus modificaciones se pueden aplicar para modelar relaxores relativamente simples [28]. La característica importante de los relaxores es la presencia de desorden composicional y estructural, lo cual rompe la simetría traslacional y produce PNRs aleatorias. Estas PNRs son las fuentes de los campos eléctricos aleatorios que pueden suprimir el estado ferroeléctrico de orden de largo alcance, y llevar a la formación de un estado tipo vidrios dipolares con PNRs que interactúan aleatoriamente en la presencia de campos aleatorios, o a un estado ferroeléctrico dividido en nanodominios por la acción de campos aleatorios frustrados [5].

2.3.2. Modificación del modelo de Ising

Tomando como modelo el comportamiento de los materiales cerámicos tipo Aurivillius $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (P2BIT) y $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ (P3BIT) preparados por Lascano [4], se propone un modelo de Hamiltoniano que refleje las propiedades microscópicas de estos compuestos, asumiendo que el modelo presentado en la ecuación 2.1 puede aplicarse a relaxores, debido al desorden composicional y estructural que estos presentan.

Se va tomar como base el modelo de Ising en dos dimensiones (sección 1.1), y también la ecuación 2.1 que incluye campos aleatorios. Por lo que el Hamiltoniano para el ferroeléctrico relaxor queda de la forma expresada en la ecuación 2.2:

$$\mathcal{H}_{relaxor} = \sum_{i < j} J_{ij} - \sum_i E_{ext}^{\vec{}} \cdot \vec{p}_i - \sum_i \vec{A}_i \cdot \vec{p}_i \quad (2.2)$$

donde J_{ij} es la energía de interacción entre los dipolos de las PNRs, $E_{ext}^{\vec{}}$ es el campo eléctrico externo, \vec{p}_i es el momento dipolar de cada PNR, y \vec{A}_i es el campo aleatorio interno que siente cada PNR.

Se toma J_{ij} como la interacción dipolo-dipolo, ecuación 2.3 [29]:

$$J_{ij} = \kappa \vec{p}_j \cdot \left[\frac{\vec{p}_i}{r_{ij}^3} - 3\vec{r}_{ij} \cdot \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \right], \quad (2.3)$$

donde κ es un factor de escala del material, \vec{r}_{ij} es el vector de posición relativa entre \vec{p}_i y \vec{p}_j , considerados como dipolos puntuales. Desarrollando el producto punto de la ecuación 2.3, se llega a la expresión 2.4:

$$J_{ij} = \kappa \left[\frac{p_j p_i \cos \phi_{ij}}{r_{ij}^3} - \frac{3p_j r_{ij} \cos \varphi_j p_i r_{ij} \cos \varphi_i}{r_{ij}^5} \right],$$

$$J_{ij} = \kappa \left[\frac{\cos \phi_{ij} - 3 \cos \varphi_j \cos \varphi_i}{r_{ij}^3} \right] p_i p_j, \quad (2.4)$$

donde $p_i = |\vec{p}_i|$, φ_i es el ángulo entre p_i y \vec{r}_{ij} , y ϕ_{ij} es el ángulo entre p_i y p_j .

Es necesario separar la magnitud y la dirección de \vec{p}_i , para lo cual se introduce la cantidad escalar S_i , denominada como el módulo del dipolo de la PNR i -ésima. Es necesario elegir un eje principal para el sistema, el cual se toma en la dirección del unitario del campo eléctrico externo, $\hat{E}_{ext} = \vec{E}_{ext}/|E_{ext}|$. El momento dipolar \vec{p}_i se proyecta sobre el eje principal: cuando la proyección es positiva $S_i = +1$, cuando es negativa $S_i = -1$; de esta forma se tiene:

$$\vec{p}_i \cdot \hat{E}_{ext} = p_i \cos \theta_i = |p_i \cos \theta_i| S_i, \quad (2.5)$$

donde θ_i es el ángulo que forma \vec{p}_i con \vec{E}_{ext} .

Tomando el módulo de \vec{p}_i de la ecuación 2.5 en función de θ_i y de S_i , y reemplazándolo en la ecuación 2.4, se puede expresar J_{ij} de la forma presentada en la ecuación 2.6:

$$J_{ij} = \tilde{J}_{ij} S_i S_j. \quad (2.6)$$

Debe notarse que en \tilde{J}_{ij} están incluidos los módulos de \vec{p}_i . Se deja todo en función de los valores S_i , debido a que se va a estudiar el proceso de conmutar o voltear el momento dipolar.

Considerando que las magnitudes p_i están incluidas en \tilde{J}_{ij} , debe tenerse en cuenta que \tilde{J}_{ij} depende de:

- la magnitud del momento dipolar, por lo tanto del volumen de cada PNR,
- la orientación de la polarización de cada PNR, y
- la posición relativa entre las PNRs.

De manera que el Hamiltoniano debe tener el término de la interacción entre

momentos dipolares, el de interacción con el campo eléctrico externo E_{ext} , y también un término que considere el campo interno aleatorio \vec{A}_i característico de los materiales ferroeléctricos relaxores. Considerando todo lo anterior, el Hamiltoniano que describe al sistema tiene la forma presentada en la ecuación 2.7:

$$\mathcal{H}_{relaxor} = \sum_{\langle i,j \rangle} \tilde{J}_{ij} S_i S_j - \sum_{i=1}^N E_{ext} |p_i \cos \theta_i| S_i + \sum_{i=1}^N \vec{A}_i \cdot \vec{p}_i. \quad (2.7)$$

2.4. Algoritmo de simulación

Se asume que el material consta de N nano regiones polares, las cuales se encuentran distribuidas de manera aleatoria en el material; por lo tanto, sus posiciones tienen valores aleatorios que no se encuentran correlacionados entre sí. La temperatura T del sistema se ingresa como parámetro y como referencia se toman los valores de temperatura a los cuales se tomaron los datos experimentales del P2BIT y P3BIT [4]. Por otro lado, se debe calcular el momento dipolar de cada PNR, para lo cual es necesario tener el volumen v_i de cada una y su densidad de carga de polarización ρ . Los volúmenes de las PNRs se van a asignar de acuerdo con una distribución gaussiana, y el valor de ρ dependerá de las unidades tomadas para la simulación. Además se considera la densidad de polarización ρ constante.

2.4.1. Construcción del material

Para determinar el momento dipolar \vec{p}_i de cada PNR, es necesario asignar un tamaño a cada PNR. Suponiendo que la muestra es de volumen $V = L^3$ y que se tiene $N = n^3$ nano-regiones, el volumen v_i de cada PNR debe cumplir la condición $0 < v_i \leq \hat{v}_i$, con $\hat{v}_i = \text{máx } v_i = V/N$. Por facilidad se va a asumir que el volumen de las PNRs es cúbico; sea $0 \leq l_i \leq \hat{l}_i$ el lado del cubo, con $\hat{l}_i = \text{máx } l_i = L/n$. Se calcula el volumen $v_i = l_i^3$. Para el valor de v_i se toma una distribución Gaussiana con media M_v y desviación σ_v :

$$P(v_i) \propto \exp\left(-\frac{(v_i - M_v)^2}{2(\sigma_v)^2}\right). \quad (2.8)$$

Con los valores de v_i en unidades de \hat{v}_i .

Las posiciones relativas r_{ij} de las PNRs se generan aleatoriamente dentro de un cubo de lado $L - 2 \text{máx}\{l_i\}$, con distribución uniforme. Se define x_i como la componente en x de r_i , y se toma como $\hat{x}_i = \text{máx } x_i = \frac{L(n-1)}{2n}$, entonces $-1 \leq x_i \leq 1$ en

unidades de \hat{x}_i .

Para generar los valores de \vec{p}_i se separa el procedimiento en dos pasos: el primero es calcular el módulo $|\vec{p}_i|$, y el segundo el generar aleatoriamente el vector unitario $\vec{u}_p = \vec{p}_i/|\vec{p}_i|$ de la dirección de \vec{p}_i .

El valor del módulo del momento dipolar de cada PNR se calcula de la forma presentada en la ecuación 2.9. De esta forma, el módulo del momento dipolar está dado por los valores de los volúmenes v_i , y por el valor de ρ , de la forma expresada en la ecuación 2.9:

$$|\vec{p}_i| = \rho d v_i, \quad (2.9)$$

donde d es la distancia entre las cargas del momento dipolar, tomada en unidades de \hat{l}_i .

La dirección de \vec{p}_i se obtiene generando números aleatorios distribuidos uniformemente en el intervalo $[-1, 1]$ para u_{px} y u_{py} . Se descartan todos aquellos que cumplan con la condición $|\vec{u}_p| > 1$, y luego se normaliza a $|\vec{u}_p| = 1$ para obtener un vector unitario.

Los valores del campo aleatorio \vec{A}_i se supone proporcionales a $\kappa \vec{p}_i$. Por lo tanto se define un factor de proporcionalidad de la forma $\vec{A}_i = 10^\alpha \kappa \vec{p}_i$. De manera que el valor de α va a determinar el orden de magnitud de \vec{A}_i .

Con todas las variables previamente definidas, se puede calcular el valor de \tilde{J}_{ij} .

2.4.2. Algoritmo Montecarlo - Metrópolis

Como se describió anteriormente, el método de muestreo antes explicado permite que se encuentre la configuración del sistema para la cual se minimiza la energía. El ensamble canónico es el más adecuado para este caso, puesto que el sistema se encuentra en contacto con un reservorio de energía, por lo cual se puede fijar su temperatura al valor deseado.

Del algoritmo de Metrópolis se sabe que las configuraciones nuevas se generan a partir de estados previos utilizando una probabilidad de transición, que depende de la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final. Los estados producidos siguen una secuencia ordenada temporalmente, pero el tiempo se denomina "tiempo Montecarlo" (sección 1.4.2). Ya que el estado n -ésimo se produce de un estado m -ésimo ya conocido previamente, es necesario calcular la diferencia las de energías entre estos dos estados $\Delta E = E_n - E_m$.

Tabla 2.1. Unidades de las cantidades utilizadas en la simulación.

	SI	Simulación
t	[s]	[MCS/sitio]
k_B	[J/K]	[k_B]
H	[J]	[$k_B K$]
T	[K]	[$k_B K$]
\vec{p}_i	[Cm]	[\hat{p}] ^a
\vec{E}	[V/m]	[$k_B K / \hat{p}_i$]
l	[m]	[\hat{l}_i] ^b
V, v_i	[m ³]	[\hat{v}_i] ^c
ρ	[C/m ³]	[$ \hat{p}_i / \hat{l}_i^4$]
\vec{P}	[C/m ²]	[\hat{p}_i / \hat{v}_i]
κ	[Vm/C]	[$k_B K \hat{x}_i^3 / \hat{p}_i^2$] ^d

^a $\hat{p}_i = |\vec{p}_i|_{\text{máx}}$ máximo de todos los valores de \vec{p}_i .

^b $\hat{l}_i = |l_i|_{\text{máx}}$ máximo de todos los valores de l_i .

^c $\hat{v}_i = |v_i|_{\text{máx}}$ máximo de todos los valores de v_i .

^d $\hat{x}_i = |\vec{x}_i|_{\text{máx}}$ máximo de todos los valores de \vec{x}_i .

Para el caso en estudio, el estado n -ésimo es en el cual el momento dipolar \vec{p}_i de la PNR i se encuentra en su orientación aleatoria original, y el estado m -ésimo es en el cual el momento dipolar \vec{p}_i invierte su dirección. Por lo tanto, se tiene que la diferencia de energías va a ser $\Delta E = (\Delta \mathcal{H}_{relaxor})_i$. El Hamiltoniano $\mathcal{H}_{relaxor}$ representa la energía del sistema, y dado que solamente se modifica la dirección del momento dipolar de la PNR i , la variación está dada solamente por las interacciones que involucran a dicha PNR.

El cambio de energía, utilizando la ecuación 2.7, se presenta en la ecuación 2.10:

$$(\Delta \mathcal{H}_{relaxor})_i = -2 \left(\sum_{j=1}^N \tilde{J}_{ij} S_i S_j - E_{ext} |p_i \cos \theta_i| S_i + \vec{A}_i \cdot \vec{p}_i \right) \quad (2.10)$$

2.4.3. Sistema de unidades

En la Tabla 2.1 se presentan las unidades de las cantidades utilizadas en la simulación, en el Sistema Internacional de Unidades y en unidades reducidas para la simulación.

2.4.4. Adquisición de datos

Para la adquisición de datos, primeramente se recorre la red tomando un i aleatorio y se hace el intento de invertir un dipolo del sistema. Un paso de Montecarlo (*Monte Carlo step*) por PNR (*MCS/PNR*) consiste cuando se han considerado N nano regiones elegidas al azar. Ésta va a ser la unidad de tiempo.

Dado que la configuración inicial del sistema es aleatoria, debe realizarse el proceso de Montecarlo por un tiempo $t = t_{eq}$, en el cual se le permite al sistema llegar a un equilibrio termodinámico. Luego de este tiempo se inicia la toma de datos del sistema hasta $t = t_{obs}$, siendo éste el tiempo de observación. Los valores medidos van variando en función del tiempo t [*MCS/PNR*].

Como resultado de la simulación se desea obtener la polarización total del material en función del campo eléctrico. Por ello, se deben almacenar los valores de la polarización del material en función del tiempo t , ecuación 2.11 [30].

$$P(t) = \frac{1}{N} \sum_i p_i \cos \theta_i. \quad (2.11)$$

De esta forma se puede obtener la polarización total del material, como:

$$P = \overline{\langle P(t) \rangle}, \quad (2.12)$$

donde $\langle \dots \rangle$ es el promedio temporal, y debido a que este proceso se repite para varios ensambles, es decir con diferentes condiciones iniciales, se obtienen los promedios por ensamble $\overline{\dots}$ [2].

De modo que, como resultado de la simulación, se obtiene la configuración final de momentos dipolares con sus orientaciones, permitiendo calcular la polarización total del material.

2.4.5. Diagramas de flujo de la simulación

A continuación se presentan los diagramas de flujo para la simulación de un material ferroeléctrico relaxor, con el método Montecarlo y muestreo Metrópolis.

En la figura 2.1 se presenta el esquema general de toda la simulación. El programa toma primeramente los datos de entrada, para luego proceder a la construcción del material.

En la figura 2.2 se detallan los datos de entrada para la simulación. Estos son todos los parámetros necesarios para la construcción del material. Y también los

parámetros necesarios para realizar la toma de datos. Luego, en la figura 2.3, se detalla la asignación de valores para los volúmenes, momentos dipolares, posiciones y campos aleatorios de cada una de las N nanorregiones polares. Y además, en la construcción del material, se realiza el cálculo de las interacciones J_{ij} entre los momentos dipolares \vec{p}_i .

Siguiendo el esquema presentado en la figura 2.1, se continúa con el algoritmo Montecarlo-Metrópolis. El algoritmo se detalla en la figura 2.4. Éste acepta como datos de entrada el campo eléctrico \vec{E} , la energía de interacción J_{ij} , los momentos dipolares y el número de PNRs. Primeramente se elige un i aleatorio para proceder a calcular la variación de energía $(\Delta\mathcal{H})_i$. Si la variación de energía es negativa o si el factor $\exp\left(\frac{(\Delta\mathcal{H})_i}{k_B T}\right)$ es mayor que un número aleatorio entre $(0, 1)$, se realiza el cambio. De lo contrario, se mantiene la configuración inicial. Finalmente, como datos de salida, se dan los nuevos valores de \vec{p}_i y S_i .

Continuando con el proceso descrito en la figura 2.1, se comprueba si el tiempo t es mayor al tiempo de equilibración. Si no se cumple, se aumenta t y se repite el proceso de Montecarlo-Metrópolis. Luego, si el tiempo es mayor que el tiempo de equilibración, se procede a comprobar si éste es mayor que el tiempo de observación. Mientras el tiempo sea menor que el tiempo de observación se guardan los valores de $P(t)$ y se sigue aumentando el tiempo. Cuando t sea mayor que el tiempo de observación se procede a actualizar el valor del campo eléctrico. A continuación se comprueba si ya se ha realizado el proceso para la cantidad M de ensambles establecida en los datos de entrada. Si aún no se completa la cantidad de ensambles, se procede a repetir de nuevo todo el proceso descrito previamente.

Cuando se haya completado el número de ensambles, se procede al procesamiento de datos. En la figura 2.5 se detallan los promedios que se deben calcular, con sus respectivas desviaciones estándar. Y como datos de salida, figura 2.6, se obtienen: el ciclo de histéresis ferroeléctrica (polarización P en relación con el campo eléctrico E), y los archivos de datos de los promedios y las desviaciones estándar de P .

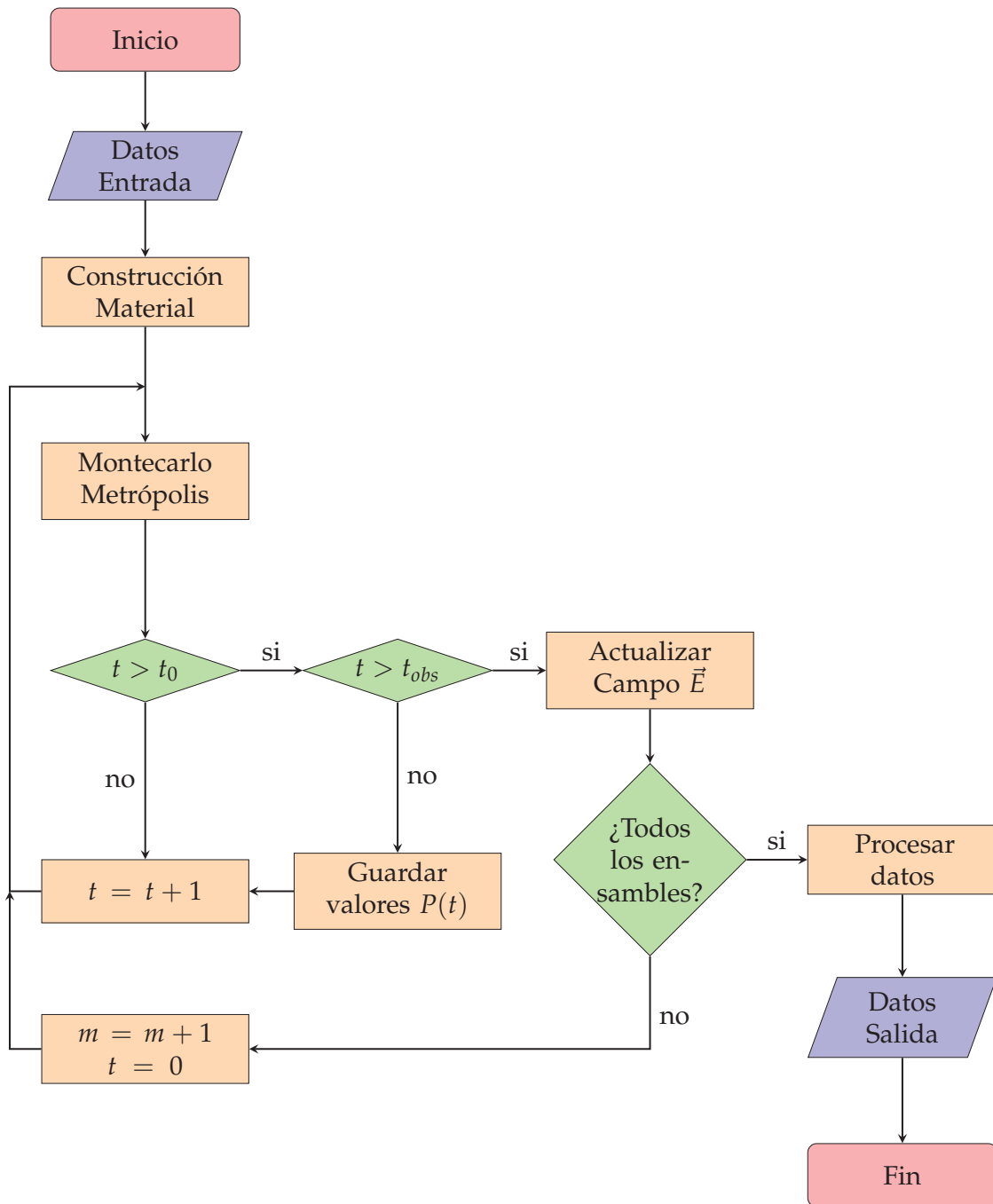


Figura 2.1. Diagrama de flujo general del algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

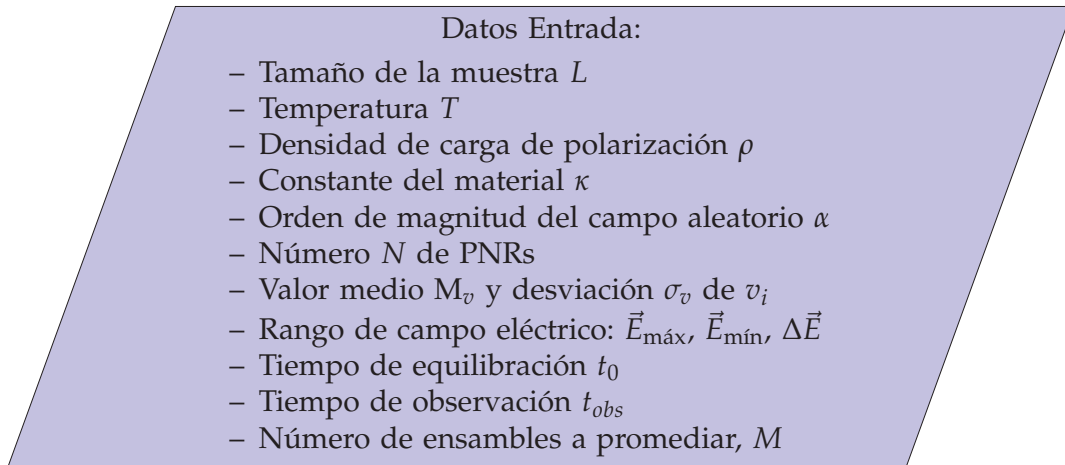


Figura 2.2. Datos de entrada para algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

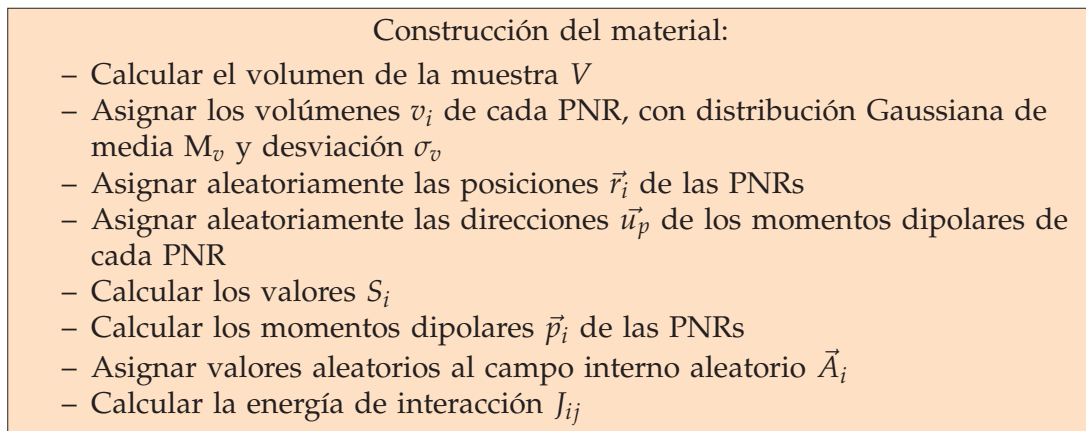


Figura 2.3. Construcción del material para algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

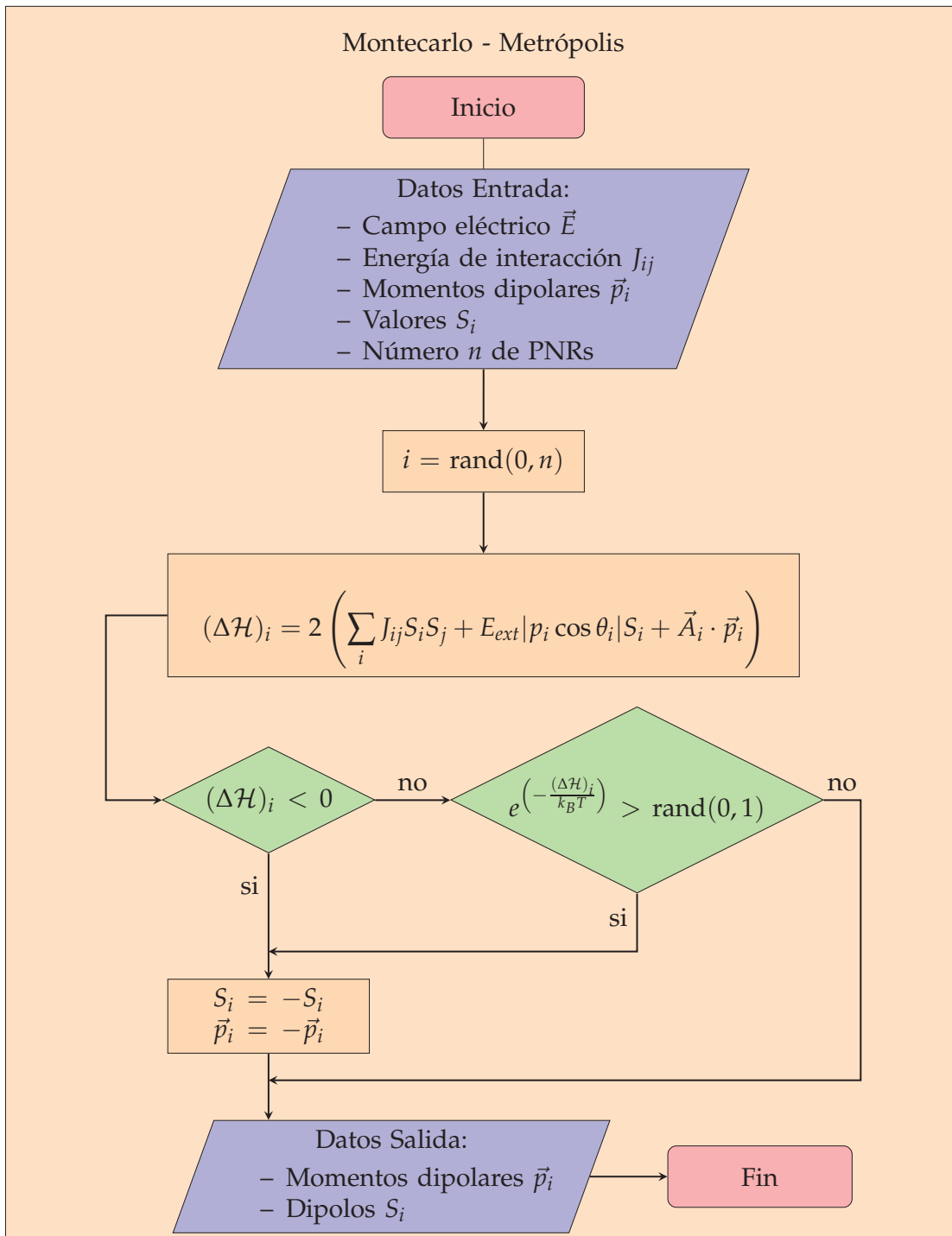


Figura 2.4. Diagrama de flujo del algoritmo Montecarlo - Metrópolis para algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

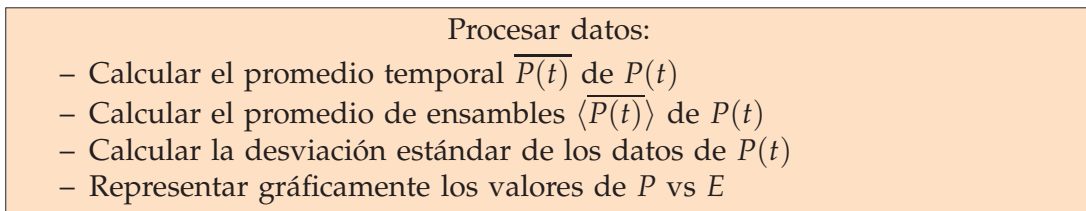


Figura 2.5. Procesamiento de datos para algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

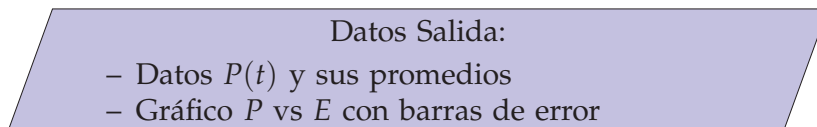


Figura 2.6. Datos de salida para algoritmo de simulación para los ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

Capítulo 3

Análisis de resultados

En este capítulo, primeramente se estudia el comportamiento del modelo a simular, analizando el efecto de tiene cada parámetro de la simulación en el comportamiento del ferroeléctrico relaxor. De esta forma se espera encontrar los parámetros que se ajusten mejor al comportamiento de los materiales P2BIT y P3BIT.

Los parámetros que se varían en la simulación son: la temperatura T , el factor de escala del material κ , el orden de magnitud del campo aleatorio interno \vec{A} , la media M_v de los volúmenes de las PNRs, la desviación estándar de dichos volúmenes σ_v , y el número de nanorregiones polares N .

La temperatura introducida para el material tipo P2BIT está en el rango $[35, 225]^\circ\text{C}$ y para el material tipo P3BIT está en el intervalo $[34, 300]^\circ\text{C}$. Éstos son los rangos de temperatura para los cuales se cuenta con datos experimentales de estos compuestos.

Ya que los valores del campo interno aleatorio son proporcionales a la multiplicación de la constante del material por el momento dipolar de cada PNR, de la forma $\vec{A}_i = 10^\alpha \kappa \vec{p}_i$, se tiene que los valores de α van a determinar los valores que se asignan al campo interno aleatorio.

En la tabla 3.1 se presentan los valores de los parámetros que se toman en la simulación.

3.1. Resultados de la simulación

En primer lugar se realizaron varias pruebas con el programa para comprobar que éste evolucione temporalmente de la manera esperada. Es decir, que se tenga

Tabla 3.1. Valores tomados para los parámetros de entrada de la simulación Montecarlo de un ferroeléctrico relaxor, en unidades de la simulación.

Parámetros	Valores
κ	-5, 0, 1, 2, 5
α	-5, 0, 5
M_v	0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9
N	$5^3, 8^3, 10^3$
T	34, 100, 150, 200, 240

un proceso de minimización de la energía total del sistema a medida que aumente el tiempo de simulación. Para esto se estudia la evolución temporal del sistema para un campo eléctrico nulo. Se definen las iteraciones totales como las iteraciones que contabilizan todos los intentos de invertir un dipolo; y las iteraciones válidas como las que contabilizan las veces que sí se invierte la dirección de los dipolos. Estas definiciones son necesarias para la optimización del tiempo de simulación. Debido a que, cuando la simulación se acerca al estado de equilibrio la cantidad de iteraciones que no hacen nada aumenta, es necesario contabilizar solamente las iteraciones que producen un cambio.

En las figuras 3.1a y 3.1b se presentan la energía y la polarización en función del número de iteraciones para el caso $N = 125, M_v = 0.6, \sigma_v = 0.01$, durante el proceso de equilibración del sistema con campo eléctrico externo nulo. Se observa claramente que se cumple el principio de minimización de la energía. En la figura 3.1a, se nota cómo a medida que aumentan el número de iteraciones, el sistema va disminuyendo su energía. En la figura 3.1b se puede observar que el valor de la polarización fluctúa alrededor de 0.02, a medida que la energía total va disminuyendo.

Debido a que los valores de la energía y la polarización fluctúan, es necesario establecer un criterio para determinar cuándo el sistema llega al estado de equilibrio. El criterio elegido es el siguiente:

Antes de iniciar la simulación se fija un número de iteraciones válidas m_{iter} . Al transcurrir la simulación, y llegar a m_{iter} , se calculan el valor medio de la energía, y la polarización, así como sus desviaciones estándar. Al llegar a $2m_{iter}$ se calculan las mismas magnitudes para el intervalo $[m_{iter}, 2m_{iter}]$, y así mismo posteriormente para el intervalo $[2m_{iter}, 3m_{iter}]$. Es decir, se tiene los siguientes 12 valores: $Em_i, \sigma_{Ei}, Pm_i, \sigma_{Pi}$, con $i = 1, 2, 3$. Posteriormente, se calculan las siguientes 12 diferencias: $Em_i - Em_j, \sigma_{Ei} - \sigma_{Ej}, Pm_i - Pm_j, \sigma_{Pi} - \sigma_{Pj}$, con $i \neq j$. Entonces se elige el máximo

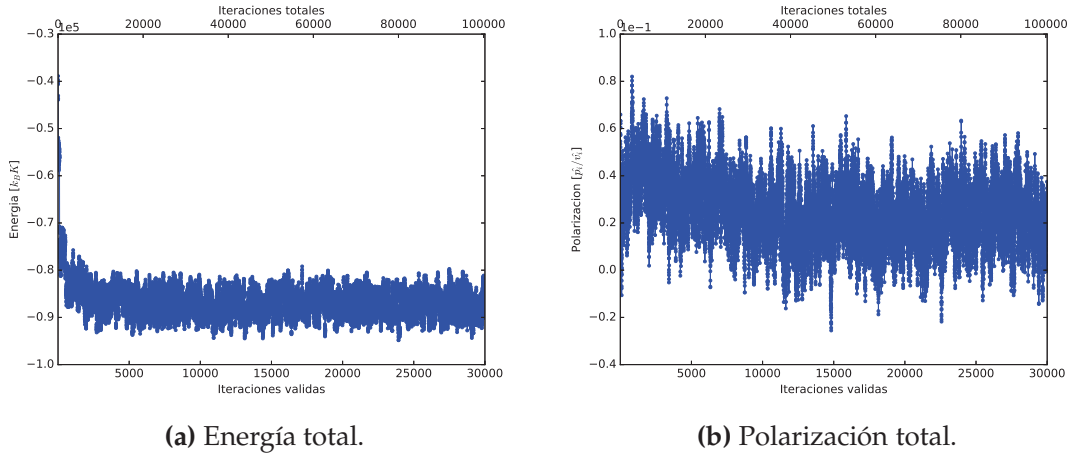


Figura 3.1. Evolución del sistema con campo eléctrico externo nulo $E_{ext}^{\vec{}} = 0$, $\kappa = 5$, $T = 34$, $N = 125$, $\rho = 1$, $M_v = 0.6$, $\sigma_v = 0.01$, $\alpha = 0$. Para $m_{iter} = 5 \cdot 10^3$.

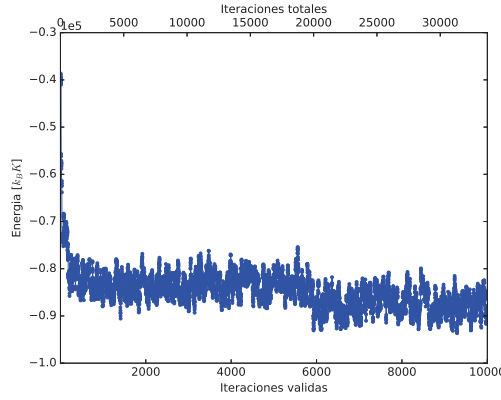


Figura 3.2. Evolución de la energía total del sistema con campo eléctrico externo nulo $E_{ext}^{\vec{}} = 0$, $T = 34$, $N = 125$, $\rho = 1$, $M_v = 0.6$, $\sigma_v = 0.01$, $\alpha = 0$. Para $m_{iter} = 5 \cdot 10^2$.

de cada uno de los dos conjuntos de diferencias $(Em_i - Em_j)$ y $(Pm_i - Pm_j)$, así como al mínimo de cada uno de los dos conjuntos de diferencias $(\sigma_{Ei} - \sigma_{Ej})$ y $(\sigma_{Pi} - \sigma_{Pj})$. A continuación se compara entre el máx $\{Pm_i - Pm_j\}$ y el mín $\{\sigma_{Pi} - \sigma_{Pj}\}$; e igualmente se compara entre el máx $\{Em_i - Em_j\}$ y el mín $\{\sigma_{Ei} - \sigma_{Ej}\}$. Cuando máx $\{Pm_i - Pm_j\} < \text{mín} \{\sigma_{Pi} - \sigma_{Pj}\} / 3$ y máx $\{Em_i - Em_j\} < \text{mín} \{\sigma_{Ei} - \sigma_{Ej}\} / 3$ se asume que el sistema ha llegado al equilibrio. De lo contrario, se calculan los valores Em , σ_E , Pm , σ_P para un nuevo intervalo $[3m_{iter}, 4m_{iter}]$ y se repite el proceso descrito anteriormente con los últimos 3 intervalos. Y así sucesivamente hasta que la condición de equilibrio se cumpla.

Para establecer el tamaño mínimo del intervalo de iteraciones, primeramente se eligió $m_{iter} = 5 \cdot 10^3$, y como se puede ver en las figuras 3.1a y 3.1b, se llegó al equilibrio luego de $1 \cdot 10^5$ iteraciones totales y $3 \cdot 10^4$ iteraciones válidas. Con el

objetivo de comparar con un tiempo de simulación menor se eligió $m_{\text{iter}} = 5 \cdot 10^2$ (véase figura 3.2), y se observó que se llegó al equilibrio luego de $3.5 \cdot 10^4$ iteraciones totales y $1 \cdot 10^4$ iteraciones válidas. Además, en los dos casos el valor medio final de la polarización y la energía fueron 0.02 y $-9.1 \cdot 10^5$ para el tiempo largo, y 0.02 y $-8.5 \cdot 10^5$ para el tiempo corto. Por lo tanto, se determinó que no es necesario hacer corridas muy largas, ya que el sistema llega al estado de equilibrio en menos de $1 \cdot 10^3$ iteraciones válidas.

Cabe notar que $1 \text{ [MCS/sitio]} = (\text{iteraciones totales})/N$. Por lo tanto, la corrida larga corresponde a $1 \cdot 10^5/125 = 800 \text{ [MCS/PNR]}$, y la corrida corta corresponde a 280 [MCS/PNR] . De este análisis se fijaron el tiempo de equilibración $t_{eq} = 40 \text{ [MCS/PNR]}$, y el tiempo de observación $t_{obs} = 120 \text{ [MCS/PNR]}$. Estos son suficientes, ya que para tiempos de simulación mayores simplemente se incrementa la carga computacional, mientras que los resultados son prácticamente los mismos que para tiempos menores.

3.1.1. Influencia del volumen de las nanorregiones polares

Como se explicó en el capítulo anterior, los valores de los volúmenes v_i de las PNRs se encuentran dentro del rango $(0, 1]$. Para esta parte del estudio, se escogieron ciertos valores dentro de este rango para poder observar la influencia de este parámetro en los ciclos de histéresis obtenidos de la simulación. Los parámetros T , κ , \vec{A}_i , dV , y N se mantuvieron fijos. Se tomaron los siguientes valores para la media de los volúmenes de las PNRs $M_v = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$. La desviación estándar elegida es $\sigma_v = 0.01$, menor que la mitad de la diferencia entre los valores de M_v ($\sigma_v < 0.2/2$), debido a que así se minimiza la superposición entre los valores de v_i de cada distribución y se puede analizar su efecto por separado.

En la figura 3.3 se presentan los ciclos de histéresis obtenidos por simulación para el mismo campo eléctrico máximo. Se observa que a medida que el volumen aumenta, el ciclo de histéresis se vuelve más ancho, la polarización de saturación y la polarización remanente aumentan. Esto se explica debido a que el momento dipolar de las PNRs es proporcional al volumen de las mismas. Entonces, si los momentos dipolares aumentan también aumenta la polarización total del sistema.

Debe tenerse en cuenta que $M_v = 1$ corresponde al caso en que los volúmenes de las PNRs son igual al máximo volumen v_i permitido dentro del volumen total de la muestra V . Es decir, en este caso las PNRs estarían prácticamente una junto a otra, ocupando todo el espacio disponible. Este caso sería similar a la distribución de do-

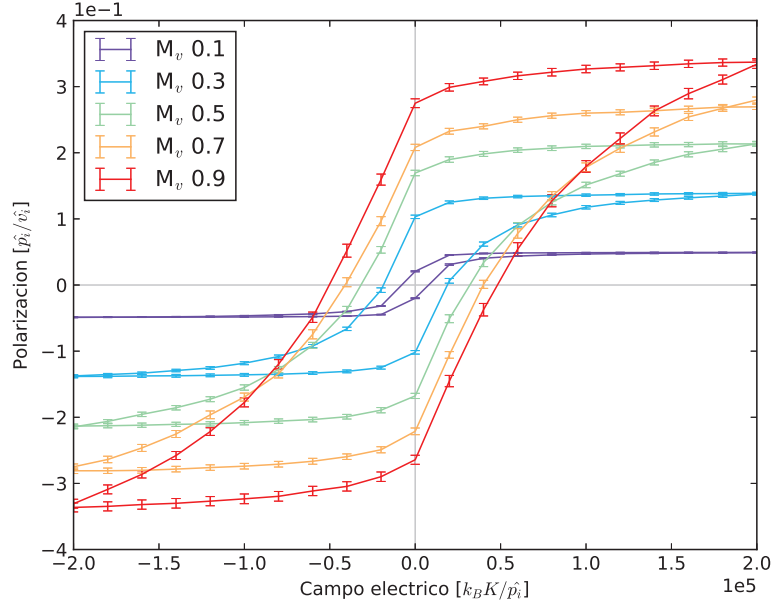


Figura 3.3. Ciclos de histéresis para diferentes valores de volumen de las PNRs $M_v = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$, con $E_{ext}^{\vec{r}} = 2 \cdot 10^5$, $T = 200$, $N = 125$, $\rho = 1$, $\sigma_v = 0.01$, $\alpha = -5$.

minios polarizados en un ferroeléctrico normal. Por tal razón, se observa que para volúmenes cercanos a este límite los ciclos de histéresis son anchos con altos valores de polarización remanente, emulando el comportamiento de los ferroeléctricos normales.

Para el caso de volúmenes pequeños, las PNRs se encuentran más separadas y están distribuidas en un tipo de matriz paraeléctrica. Los ciclos de histéresis son delgados y alargados, con valores bajos de polarización remanente. Esta es una característica de los materiales ferroeléctricos relaxores.

3.1.2. Influencia de la intensidad del campo aleatorio

Los valores del campo aleatorio \vec{A}_i se determinan en función de los momentos dipolares de las PNRs. La hipótesis para tomar así los valores es que los campos aleatorios, en los ferroeléctricos relaxores, son campos eléctricos inducidos por defectos e impurezas internas del material [31]. Es decir que el campo eléctrico interno aleatorio es inducido por los momentos dipolares de las PNRs. Por lo tanto, no podría tener valores completamente arbitrarios, sino que debe tener una relación de magnitud con los momentos dipolares de cada PNR. De allí que se tomó $\vec{A}_i = 10^\alpha \kappa \vec{p}_i$ (ver sección 2.4.1).

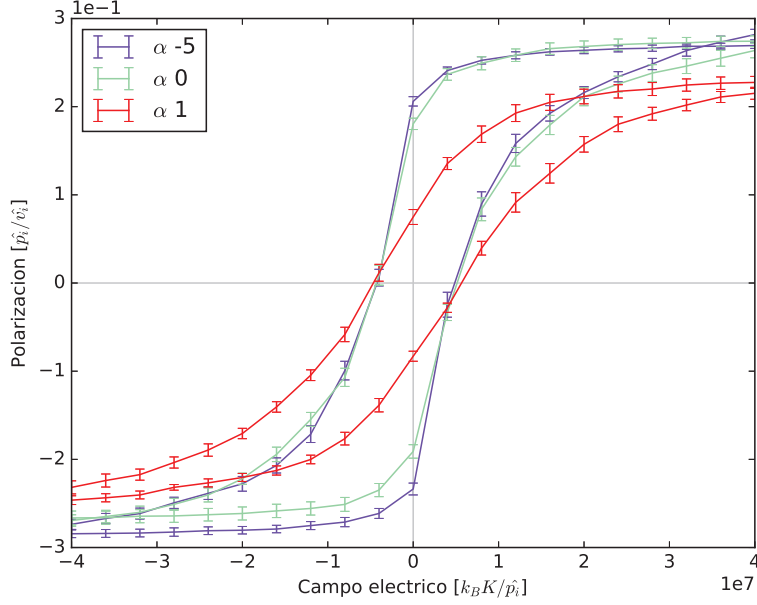


Figura 3.4. Ciclos de histéresis para diferentes valores de α , $\vec{A}_i = 10^\alpha \kappa \vec{p}_i$. $T = 34$, $\kappa = 5$, $M_v = 0.6$, $\sigma_v = 0.01$, $N = 125$.

Se eligieron 3 valores de $\alpha = -5, 0, 1$, manteniendo constantes los demás parámetros. En la figura 3.4 se presentan los ciclos de histéresis para los diferentes valores de α . Se puede observar que a medida que α aumenta, el ciclo de histéresis se vuelve alargado y disminuyen los valores de la polarización remanente y de la polarización de saturación. Es decir, al incrementar la intensidad del campo interno aleatorio, el ciclo de histéresis se acerca más a aquel de un ferroeléctrico relaxor. Cuando el campo aleatorio interno es prácticamente nulo, se observa un ciclo de histéresis característico de un ferroeléctrico normal. Esto concuerda con los resultados encontrados en otros estudios [31, 32], en donde se presentan resultados sobre este comportamiento del ciclo de histéresis cuando se considera la influencia de un campo eléctrico interno aleatorio.

Los valores del campo eléctrico local aleatorio no pueden ser muy grandes. Con $\alpha > 2$ predomina el efecto del campo aleatorio interno y no se consigue variar el valor promedio de la polarización total, a pesar que el valor de la energía total del sistema sí se minimiza. En la presencia de campos eléctricos internos aleatorios \vec{A}_i , los momentos dipolares de las PNRs tienden a quedar fijos en orientaciones aleatorias, mientras que las interacciones electrostáticas con el campo eléctrico externo intentan mantener al sistema en un estado ordenado. Por esta razón, cuando \vec{A}_i en el sitio i es lo suficientemente fuerte, el momento dipolar en este sitio permanece pa-

ralelo al campo aleatorio. Y por esta razón, cuando se tiene campos aleatorios muy fuertes, no se logra obtener un estado ordenado de los momentos dipolares.

La energía electrostática en este modelo tiene dos términos, el primero es la contribución del campo eléctrico externo y el segundo es la contribución del campo interno aleatorio. El efecto observado por el orden de magnitud del campo eléctrico aleatorio se puede explicar teniendo en cuenta que éste introduce un desorden en el sistema. Por esta razón, al disminuir el campo eléctrico externo, el sistema no conserva la polarización total inducida por el mismo, sino que los dipolos se desordenan debido a la acción de el campo aleatorio interno y, entonces, la polarización total disminuye rápidamente.

3.1.3. Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura sobre el sistema está determinada por el factor $\exp(-\Delta H_i/k_B T)$, ya que en el algoritmo de Montecarlo este factor establece la probabilidad de que se invierta la dirección del momento dipolar \vec{p}_i cuando el cambio de energía es mayor que cero, $\Delta H_i > 0$. El cambio de dirección se da si $\exp(-\Delta H_i/k_B T) > rand$, donde $rand$ es un número aleatorio en el intervalo $[0, 1)$.

Se sabe que la función $\exp(-x)$ se encuentra entre los valores $[0, 1)$ cuando x se encuentra en el rango $[0, +\infty]$. Cuando $x = 0$ el valor de la función es uno, $\exp(0) = 1$, y cuando $x \rightarrow \infty$ el valor de la función tiende a cero, $\exp(-x) \rightarrow 0$.

En el caso analizado se tiene que $x = \Delta H_i/k_B T$. Por lo tanto, para que x tome el valor cero, sería necesario que $k_B T$ sea mucho mayor que el cambio de energía ΔH_i , y en ese caso, el factor de probabilidad de transición siempre sería mayor que el número aleatorio $rand$, es decir, siempre que se intente invertir la dirección de los momentos dipolares se aceptaría el cambio. Por otro lado, para que x tome el valor ∞ , sería necesario que $k_B T$ sea mucho menor que el cambio de energía ΔH_i ; en este caso, siempre que se intente invertir la dirección de los momentos dipolares, se rechazaría el cambio. Los dos casos mencionados previamente son los casos extremos, los cuales ilustran cómo depende de la temperatura T la evolución del sistema: para temperaturas relativamente altas siempre hay una inversión de la dirección de los momentos dipolares, lo que no ocurre para temperaturas relativamente bajas.

La temperatura puede considerarse muy alta o muy baja, siempre dependiendo de los valores de energía que tenga el sistema. Se puede analizar el efecto que tiene ir aumentando la temperatura y disminuyendo el volumen de las PNRs. En la figura

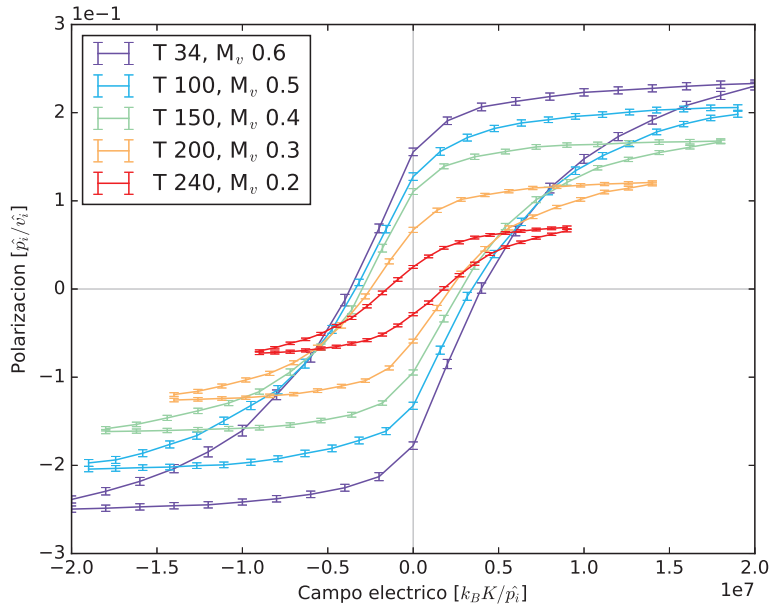


Figura 3.5. Ciclos de histéresis para diferentes valores de temperatura y volumen. $\alpha = 0$, $\kappa = 5$, $\sigma_v = 0.01$, $N = 125$.

3.5 se presenta la variación de los ciclos de histéresis para diferentes temperaturas y volúmenes. Para temperaturas bajas y volúmenes grandes, se observa cómo aumenta la polarización de saturación y la polarización remanente. Por el contrario, para temperaturas altas y volúmenes pequeños se observan ciclos más alargados con bajos valores de polarización remanente y polarización de saturación, acercándose a lo observado para un ferroeléctrico relaxor. Esto se da debido a que a medida que aumenta la temperatura del sistema, éste tiene más energía térmica para mover a los momentos dipolares, y por lo tanto, disminuir la cantidad de dipolos que se alinean con el campo eléctrico externo.

3.1.4. Influencia del número de nanorregiones polares

El valor que toma N determina la cantidad de PNRs que se consideran. En todos los análisis anteriores se ha tomado $N = 125$, dado que con este número de PNRs se puede observar el comportamiento del material, sin que la carga computacional de la simulación sea muy grande. Pero es necesario variar los valores de N para poder analizar si éstos influyen en los resultados obtenidos.

En la figura 3.6 se presentan los ciclos de histéresis para tres valores de N , éstos son 125, 512, 1000, manteniendo constantes todos los demás parámetros. La razón

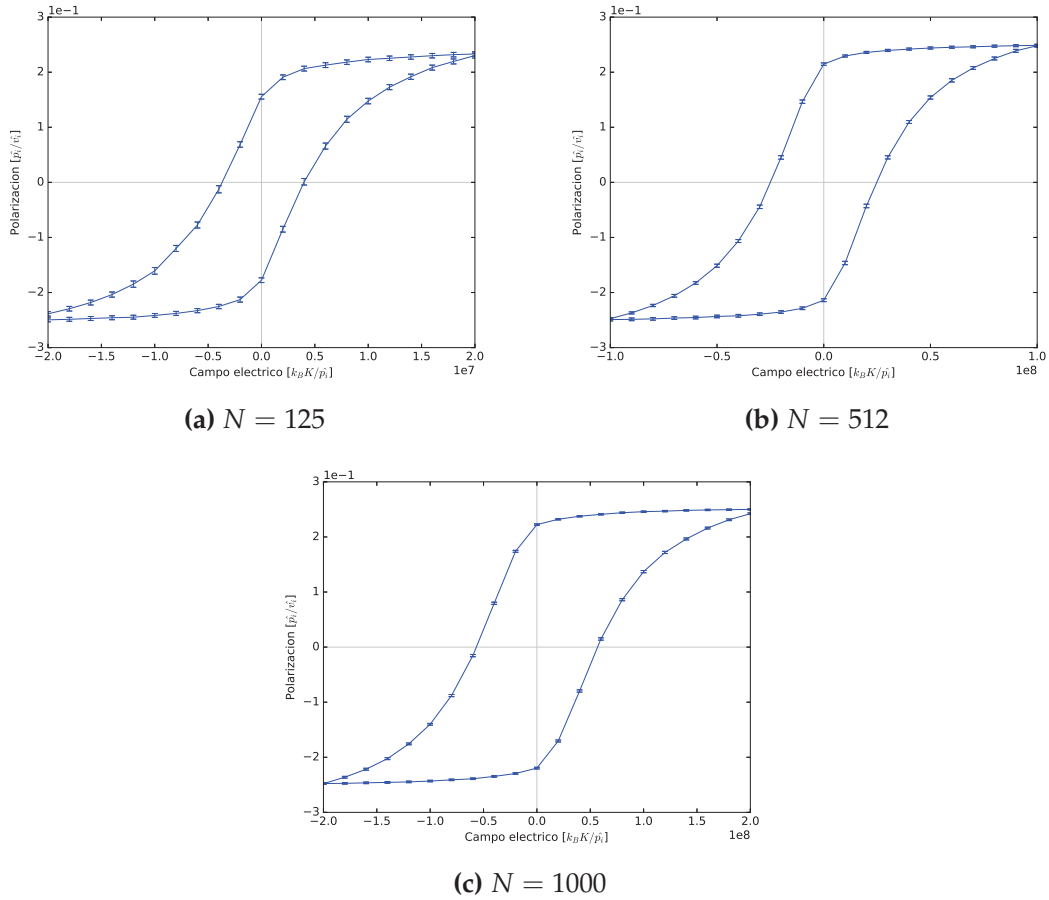


Figura 3.6. Ciclos de histéresis para diferentes valores de N . $T = 34$, $\kappa = 5$, $\alpha = 0$, $M_v = 0.6$, $\sigma_v = 0.01$.

por la cual se presentan en tres gráficos por separado es que, al aumentar el valor de N aumenta también el valor del campo de saturación. En la figura 3.6a se observa que el campo de saturación es $2 \cdot 10^7$ para $N = 125$. En la figura 3.6b, por otro lado, el campo de saturación es $1 \cdot 10^8$ para $N = 512$. Y en la figura 3.6c se tiene que el campo de saturación es $2 \cdot 10^8$ para $N = 1000$. El valor del campo de saturación va aumentando con la misma proporción que aumentan los valores de N . Es decir, para los dos primeros valores de N se tiene que $125/512 = 0.2$, y la relación entre los valores de los campos de saturación es $(2 \cdot 10^7)/(1 \cdot 10^8) = 0.2$. Para el segundo y tercer valor de N , en cambio, la proporción en la que aumenta N es $512/1000 = 0.5$, y esta misma proporción se da para los valores de los campos de saturación $(1 \cdot 10^8)/(2 \cdot 10^8) = 0.5$.

Se puede notar que el valor de la polarización de saturación, para los tres casos antes citados, es el mismo. Pero el valor de la polarización remanente aumenta a

medida que se aumenta el número de PNRs.

Para el caso de menor N se observa un ciclo un poco alargado, mientras que para un valor mayor de N el ciclo tiende a ser más cuadrado. Por lo tanto, se podría tener en cuenta que cuando N es relativamente grande, se encuentra una mayor cantidad de PNRs en el material, y en consecuencia no quedaría mucho espacio libre entre ellas. En cambio, cuando N es 125 las PNRs dentro del material se encontrarían bastante separadas entre sí. Es decir, se tienen nano regiones polares separadas por una matriz paraeléctrica, que es el modelo más aceptado para un relaxor. Esto explica por qué cuando N aumenta el comportamiento del material se asemeja más a un ferroeléctrico normal que a un ferroeléctrico relaxor. De esta forma, puede notarse que el efecto de aumentar el valor de N es similar al que tiene aumentar el volumen de las PNRs.

3.2. Comparación con datos experimentales

Una vez que se comprende el efecto que tiene cada parámetro de la simulación en el comportamiento de los ciclos de histéresis, se procede a buscar los parámetros de simulación que describan el comportamiento de los materiales ferroeléctricos relaxores P2BIT y P3BIT.

Para esto se realizaron una serie de simulaciones con una combinación de los parámetros previamente presentados. A continuación se presentan los resultados obtenidos que mejor se ajustan al comportamiento cualitativo de cada uno de los materiales de interés.

3.2.1. Parámetros para material tipo P2BIT

En la figura 3.7 se presentan los ciclos de histéresis en función de la temperatura obtenidos de la simulación, para un sistema que simula el comportamiento cualitativo de un material tipo P2BIT. Los parámetros utilizados para este sistema se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de la simulación utilizados para el material tipo P2BIT.

κ	ρ	α	N	σ_v
5	1	0	125	0.01

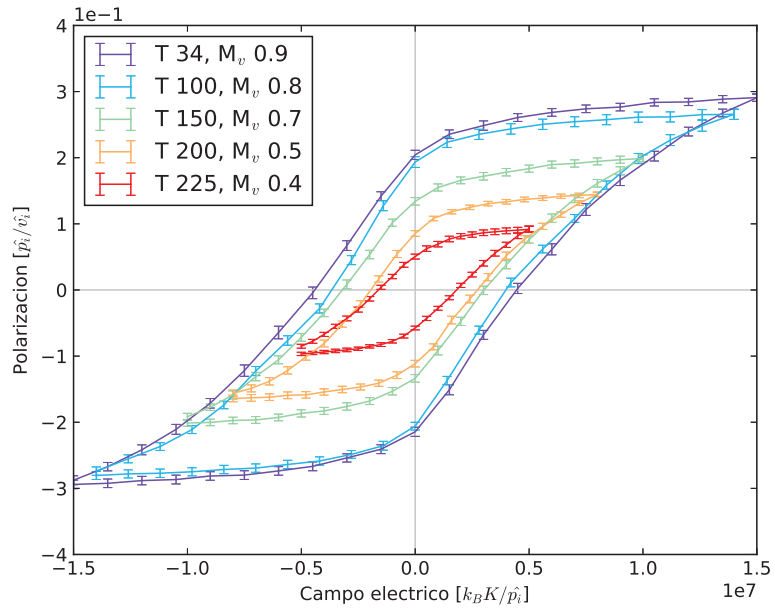


Figura 3.7. Ciclos de histéresis simulados para diferentes valores de temperatura. Material tipo P2BIT.

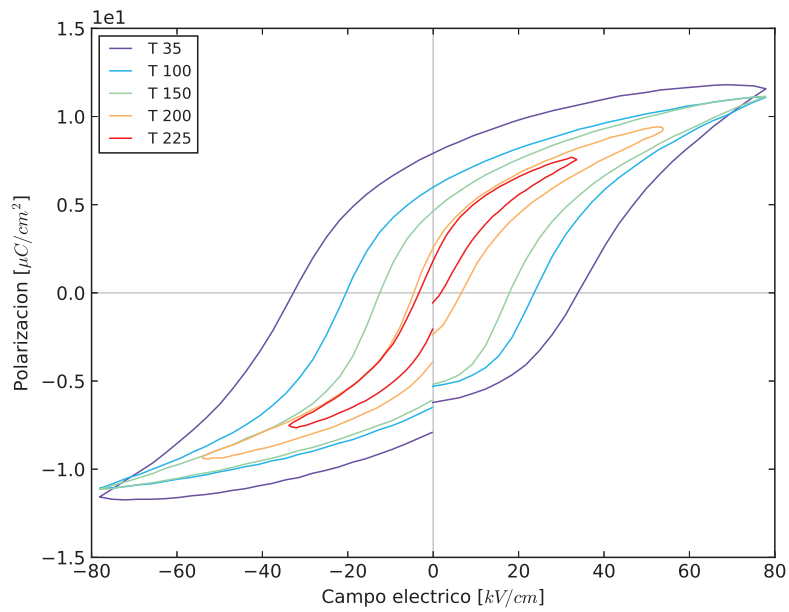


Figura 3.8. Ciclos de histéresis experimentales para diferentes valores de temperatura. Material P2BIT.

Para este tipo de material se tiene que a medida que la temperatura va disminuyendo, los volúmenes de las PNRs deben aumentar. El rango de volúmenes va desde 0.4 a una temperatura $T = 225$, hasta 0.9 a una temperatura $T = 34$. Esto se puede explicar si se considera que a medida que la temperatura va disminuyendo las PNRs se agrupan y forman nuevas PNRs de mayor tamaño, lo cual en la simulación se explica con el aumento de tamaño de las PNRs, lo que también resulta en el aumento del valor del momento dipolar.

Cuando la temperatura disminuye desde una temperatura alta, los momentos dipolares que aparecen se empiezan a agrupar formando nano regiones polares, PNRs, que al principio son de tamaños pequeños. Si la temperatura sigue disminuyendo, las PNRs formadas previamente se agrupan y en consecuencia su tamaño aumenta. A medida que aumentan de tamaño las nano regiones también aumentan las fuerzas de interacción entre ellas, debido al aumento del momento dipolar, por lo que al remover el campo eléctrico externo pueden mantener un estado ordenado. Este efecto se ve reflejado en un valor relativamente alto de polarización remanente.

El valor de $\alpha = 0$ indica que la intensidad del campo aleatorio es del mismo orden de magnitud que los valores $\kappa \vec{p}_i$. Es decir que los campos aleatorios internos no son muy fuertes, pero sí están presentes e influyen en el comportamiento del sistema. Esto le permite al sistema tener una polarización remanente no mucho menor a su polarización de saturación.

Basándonos en todo el análisis previo, se nota que el material tipo P2BIT es del tipo relaxor debido a que cuenta con la presencia de campos internos aleatorios. Pero, al mismo tiempo, se tienen que los volúmenes de las PNRs no son muy pequeños, lo cual indica un comportamiento que tiende a ser semejante al de los ferroeléctricos normales.

3.2.2. Parámetros para material tipo P3BIT

En la figura 3.9 se presentan los ciclos de histéresis en función de la temperatura obtenidos de la simulación, para un material tipo P3BIT. Los parámetros utilizados para este material se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Parámetros de la simulación utilizados para el material tipo P3BIT.

κ	ρ	α	N	σ_v
5	1	1	125	0.01

Este material tiene un comportamiento típicamente de ferroeléctrico relaxor, puesto que los ciclos de histéresis son alargados, delgados y presentan bajos valores de polarización remanente.

A medida que la temperatura aumenta, los volúmenes de las PNRs deben disminuir. Para una temperatura $T = 34$ los volúmenes de las PNRs tienen un valor medio $M_v = 0.5$. Cuando la temperatura aumenta hasta $T = 300$ los volúmenes disminuyen a un valor medio $M_v = 0.35$. Se nota que a temperaturas bajas los volúmenes de las PNRs en el material tipo P3BIT no llegan a ser tan grandes como los volúmenes del material tipo P2BIT a las mismas temperaturas. Esto muestra que a pesar de que la temperatura sea bastante baja, las PNRs no crecen lo suficiente como para llenar todo el espacio disponible. Es decir que en este material no se llega a un estado parecido al de un ferroeléctrico normal.

Las PNRs en general son pequeñas, y por lo tanto, sus momentos dipolares tienen también valores menores. Considerando las interacciones electrostáticas de los momentos dipolares con los campos aleatorios internos, se puede explicar que el sistema regrese a un estado desordenado a medida que se remueve el campo eléctrico externo. Esto se debe a que cuando el campo eléctrico externo disminuye, las PNRs tienden a alinearse con el campo interno aleatorio volviendo de esta forma al estado desordenado. Entonces, no se puede conservar una polarización total alta. De igual manera, la polarización de saturación de este tipo de material es menor que la del material tipo P2BIT.

Los valores del campo interno aleatorio en el material tipo P3BIT son un orden de magnitud mayores que los del material tipo P2BIT. En este material ferroeléctrico relaxor se tiene la presencia de fuertes campos internos aleatorios. Estos campos internos actúan de tal forma que introducen un desorden en los momentos dipolares, impidiendo que se logre mantener un estado ordenado cuando se aplica un campo eléctrico externo. Por esta razón los ciclos de histéresis de el P3BIT son delgados y alargados con bajos valores de polarización remanente.

Se calculó el valor medio de la distancia entre las nanorregiones para los dos tipos de materiales analizados previamente. Para el material tipo P2BIT se obtuvo una media para la separación entre las PNRs de 2.63, y para el caso del material tipo P3BIT el valor obtenido fue de 3.38. Estos valores corresponden a una temperatura $T = 34$. Es claro que las nanorregiones en la simulación del material tipo P3BIT, tienen una distancia entre ellas mayor a la distancia que tienen entre sí las PNRs del

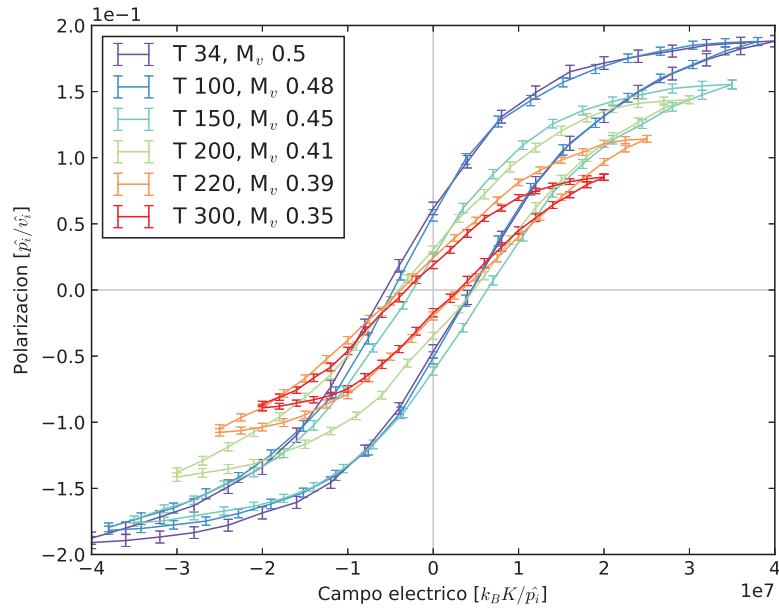


Figura 3.9. Ciclos de histéresis simulados para diferentes valores de temperatura (en unidades [°C]). Material tipo P3BIT.

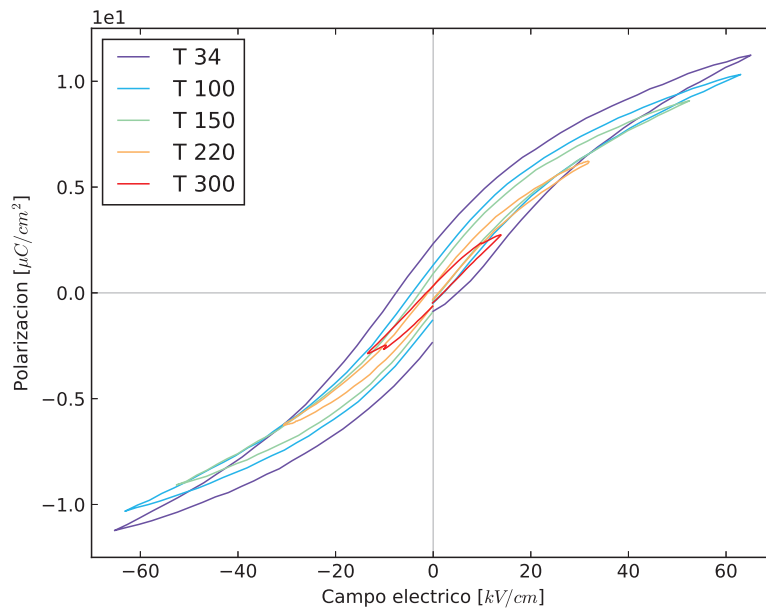


Figura 3.10. Ciclos de histéresis experimentales para diferentes valores de temperatura (en unidades [°C]). Material P3BIT.

material tipo P2BIT.

Se calcularon el valor medio y la desviación estándar de las interacciones para los dos tipos de materiales. El valor medio de las interacciones para el material tipo P2BIT fue $[\tilde{J}_{ij}]_{av} = 0.311$ con una desviación estándar $[\tilde{J}_{ij}]_{std} = 13.37$. El valor medio de las interacciones para el material tipo P3BIT fue $[\tilde{J}_{ij}]_{av} = 0.09$ con una desviación estándar $[\tilde{J}_{ij}]_{std} = 6.06$. Los valores del material tipo P3BIT son mayores a los valores obtenidos para el material tipo P2BIT, lo cual sugiere que el material tipo P2BIT tiene un carácter ferroeléctrico mayor; mientras que los valores para el material tipo P3BIT muestran un menor carácter ferroeléctrico normal. Esto concuerda con la característica de relaxor del material tipo P3BIT.

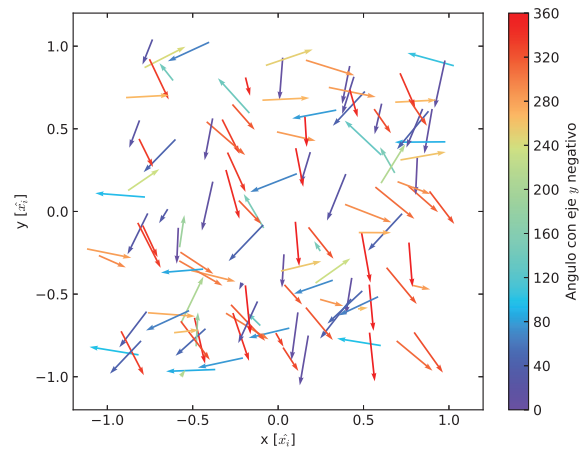
3.3. Evolución de la orientación de los momentos dipolares

Se representan gráficamente los momentos dipolares de los dos sistemas analizados en tres puntos del ciclo de histéresis. El primer punto del ciclo de histéresis es con el campo de saturación negativo y la polarización de saturación negativa. El segundo punto es con el campo de saturación positivo y la polarización de saturación positiva. El tercer punto es con campo eléctrico nulo y polarización remanente positiva. Es necesario tener en cuenta que los momentos dipolares están graficados en una escala que permita visualizar con claridad sus tamaños y orientaciones, no están dibujados en escala real ya que en ese caso serían demasiado pequeños para ser apreciados.

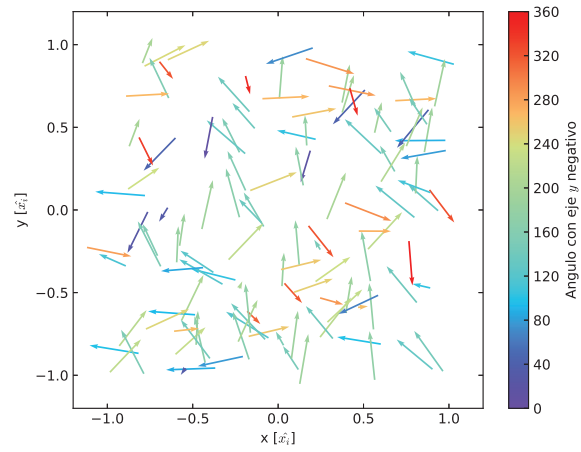
A cada momento dipolar se le asigna un color dependiendo de su orientación, esto ilustra en las barras de color de las figuras 3.11 y 3.12. Los colores dependen del ángulo que forme el momento dipolar con el eje y negativo. Por lo tanto, los colores en la gama del morado y el rojo se les asigna a los momentos dipolares que están orientados hacia abajo (ángulos 0° - 90° y 270° - 360°). En cambio, los colores en la gama del verde y azul claro se les asigna a los momentos dipolares orientados hacia arriba (ángulos 90° - 270°).

En la figura 3.11 se presentan los mapas para las orientaciones de los momentos dipolares del sistema tipo P2BIT. La figura 3.11 corresponde al ciclo de histéresis a temperatura $T = 34$ y con volumen $M_v = 0.9$.

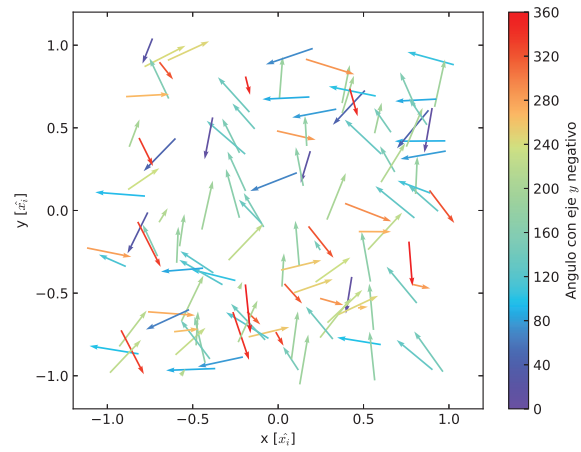
Para el primer punto de análisis (Fig. 3.11a) del ciclo de histéresis se tiene el siste-



(a) Polarización de saturación negativa.



(b) Polarización de saturación positiva.



(c) Polarización de remanente positiva.

Figura 3.11. Orientación de los momentos dipolares en tres puntos del ciclo de histéresis. $T = 34$, $\kappa = 5$, $\alpha = 0$, $M_v = 0.9$, para el material tipo P2BIT.

ma bajo la influencia de un campo eléctrico externo negativo. Se nota que la mayoría de las flechas tienen ángulos entre 0° - 90° y 270° - 360° , indicando que están alineadas con el campo en la dirección negativa del eje y . Algunos momentos dipolares no se encuentran alineados con el campo eléctrico externo y esto se debe a la influencia de la energía térmica y de los campos internos aleatorios. Se puede notar que a temperatura baja se tiene la mayoría de momentos dipolares alineados con la dirección del campo eléctrico externo (Fig. 3.11a).

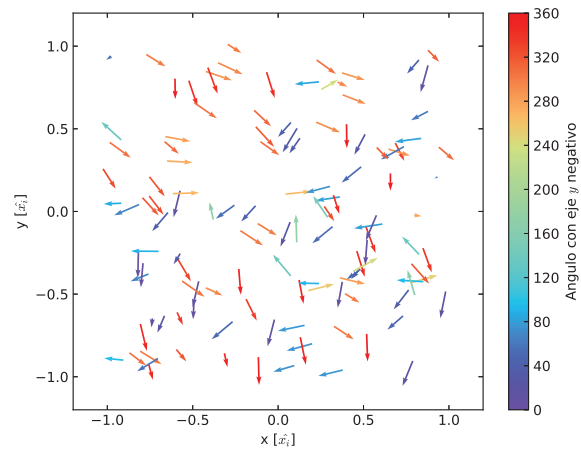
El segundo punto del análisis corresponde al caso opuesto al primer punto. En ese punto del ciclo de histéresis el sistema está bajo la influencia de un campo eléctrico externo positivo (Fig. 3.11b). Debe notarse que los tamaños relativos no han cambiado, con respecto a los de la figura 3.11a. Esto se debe a que solamente se ha dado la reorientación de los momentos dipolares, no se ha cambiado su magnitud. Se observa que los ángulos de las flechas corresponden a ángulos entre 90° y 270° , es decir que la mayoría de momentos dipolares se encuentran alineados con el campo eléctrico externo positivo. Se puede observar que ciertos momentos dipolares no se encuentran alineados con el campo eléctrico externo, debido a la influencia de los campos internos aleatorios y la energía térmica del sistema.

Finalmente, el tercer punto del ciclo de histéresis (Fig. 3.11c) corresponde a el punto de polarización remanente positiva, que es cuando se retira el campo aplicado al sistema. Se observa que una gran cantidad de momentos dipolares se encuentra orientada en la dirección positiva del eje y , lo cual explica el valor positivo de la polarización remanente. Se puede notar que algunos momentos dipolares no se encuentran en un estado ordenado, ya que debido a la influencia de los campos internos aleatorios, estos momentos dipolares se alinean aleatoriamente en la dirección del campo local. Esto hace que el sistema pierda el orden impuesto previamente por el campo eléctrico externo.

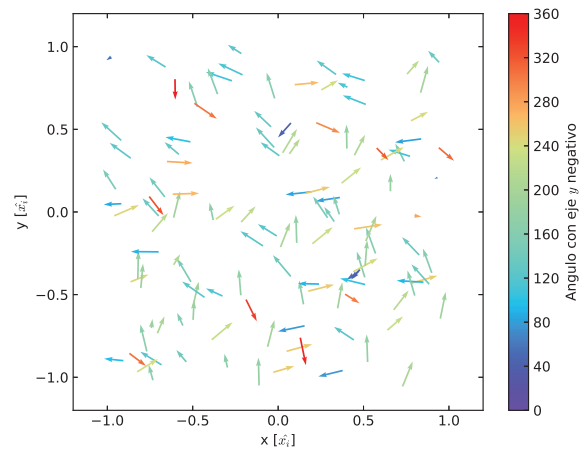
En la figura 3.12 se presentan los mapas para las orientaciones de los momentos dipolares del sistema tipo P3BIT, correspondientes a la temperatura $T = 34$ y con volumen $M_v = 0.5$.

Se observa que los tamaños relativos de los momentos dipolares a una temperatura baja (Fig. 3.12) son pequeños comparados con los momentos dipolares del sistema tipo P2BIT a la misma temperatura.

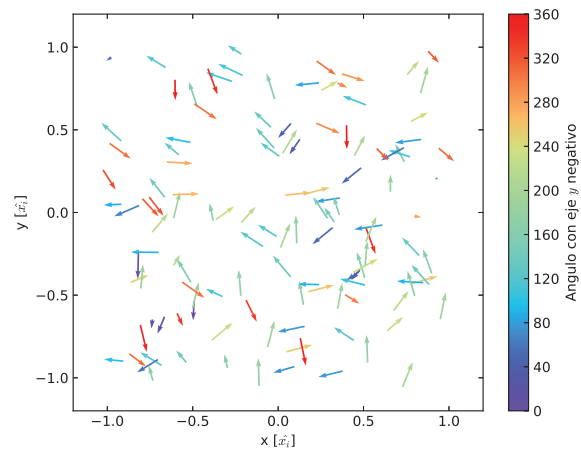
En el primer punto del análisis del ciclo de histéresis (Fig. 3.12a), el sistema se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico externo negativo. Se observa que la orientación de los momentos dipolares está mayormente en la dirección negativa del



(a) Polarización de saturación negativa.



(b) Polarización de saturación positiva.



(c) Polarización de remanente positiva.

Figura 3.12. Orientación de los momentos dipolares en tres puntos del ciclo de histéresis. $T = 34$, $\kappa = 5$, $\alpha = 1$, $M_v = 0.5$, para el material tipo P3BIT.

eje y . Pero se nota que hay un cantidad considerable de momentos dipolares orientados en direcciones aleatorias. Esto demuestra la influencia de los campos aleatorios internos fuertes en este sistema, los cuales introducen un grado de desorden y por lo tanto no permiten que todos los momentos dipolares se alineen con la dirección del campo eléctrico externo. Debido a esto se puede notar que la polarización de saturación en este sistema es menor a la del sistema tipo P2BIT.

En el segundo punto (Fig. 3.12b) el sistema se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico externo positivo, igual en magnitud al campo eléctrico externo negativo del primer punto del análisis. Los tamaños relativos de los momentos dipolares no cambian ya que éstos simplemente se reorientan. Se observa que la mayoría de momentos dipolares se encuentran orientados en la dirección del campo eléctrico externo, pero existe una pequeña cantidad de momentos dipolares que se encuentran orientados aleatoriamente. Este efecto es el mismo que se observó previamente en el primer punto, y se debe, igualmente, a la acción de los campos internos aleatorios.

Por último, en el tercer punto del análisis (Fig. 3.12c) el sistema no está sometido a un campo eléctrico externo. En esta parte del ciclo de histéresis el sistema se encuentra en el punto de polarización remanente positiva, luego de remover el campo eléctrico externo positivo aplicado en el punto previo del análisis. Se nota que la cantidad de momentos dipolares que se encuentran alineados en la dirección positiva del eje y no es mucho mayor que la cantidad de dipolos que se encuentran en un estado desordenado, ya que, por la acción de los campos internos aleatorios, el sistema vuelve a un estado desordenado al remover el campo eléctrico externo que les mantenía ordenados a la mayor parte de momentos dipolares. Debido a esto se observa que en el sistema tipo P3BIT la polarización remanente es bastante baja.

Capítulo 4

Conclusiones y recomendaciones

El comportamiento de los ciclos de histéresis de los materiales ferroeléctricos relaxores se simuló tomando como base el Hamiltoniano del modelo de Ising, considerando la interacción dipolo-dipolo, y se añadió la influencia de un campo eléctrico interno aleatorio, el cual se supuso proporcional al momento dipolar de cada nanorregión.

Al analizar la influencia del volumen de las nanorregiones polares se encuentra que para nanorregiones de menor volumen de se tiene un comportamiento más relaxor, mientras que para nanorregiones de mayor volumen se tiene un comportamiento más parecido a un ferroeléctrico normal. Para volúmenes cercanos al volumen máximo admitido los ciclos de histéresis son anchos con altos valores de polarización remanente, emulando un comportamiento similar al de los ferroeléctricos normales. Por otro lado al tener volúmenes de menor tamaño las nanorregiones se encuentran más separadas y distribuidas en un tipo de matriz paraeléctrica, siendo esta una descripción de la estructura interna de los ferroeléctricos relaxores, por lo que los ciclos de histéresis son delgados y alargados con bajos valores de polarización remanente.

Al analizar la influencia de campos eléctricos internos aleatorios se obtuvieron resultados que muestran la diferencia entre los materiales ferroeléctricos normales y los materiales ferroeléctricos relaxores. En ausencia de campos internos aleatorios se observa que el material tiene un comportamiento típico de un ferroeléctrico normal, y la influencia de campos internos aleatorios provoca el comportamiento tipo relaxor. Cuando la intensidad de los campos aleatorios internos es del mismo orden de magnitud que el campo que sería producido por los momentos dipolares de cada nanorregión, éste se considera un campo no muy intenso, y el comportamiento

de ferroeléctrico relaxor existe pero aún es similar al comportamiento de un material ferroeléctrico normal. En cambio la presencia de campos internos aleatorios de un orden de magnitud mayor provoca un comportamiento típico de ferroeléctrico relaxor, con ciclos de histéresis delgados y alargados.

Para temperaturas bajas y volúmenes grandes, se observa un aumento para la polarización de saturación y la polarización remanente. Por el contrario, para temperaturas altas y volúmenes pequeños los ciclos de histéresis son más alargados con bajos valores de polarización remanente y polarización de saturación, acercándose a lo observado para un ferroeléctrico relaxor.

En el análisis de la influencia del número de nanorregiones polares, se observa que para el caso de menor número de nanorregiones éstas se encuentran bastante separadas entre sí y, por lo tanto, se asemejan más al modelo aceptado para un ferroeléctrico relaxor; y esto se ve reflejado en un ciclo de histéresis alargado. En cambio, cuando hay un mayor número de nanorregiones éstas no tienen mucho espacio libre entre sí, por lo que éste comportamiento se asemeja al de un ferroeléctrico normal con un ciclo de histéresis que tiende a ser más cuadrado.

Materiales con ciclos de histéresis ferroeléctrica del tipo P2BIT tienen nanorregiones polares de volúmenes mayores y campos internos aleatorios no muy intensos, de tal forma que su comportamiento es de ferroeléctrico relaxor pero tiene cierto parecido a un ferroeléctrico normal. Materiales con ciclos de histéresis del tipo P3BIT están bajo la influencia de campos aleatorios internos más fuertes, un orden de magnitud mayores al material tipo P2BIT, y tienen nanorregiones polares de menor volumen, de esta forma se observa los ciclos de histéresis típicos de un ferroeléctrico relaxor, que son delgados y alargados.

Se recomienda realizar un ajuste cuantitativo entre los ciclos de histéresis simulados y los experimentales, basándose en hipótesis físicas microscópicas $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (P2BIT) y $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ (P3BIT).

Se recomienda también estudiar un sistema de spin continuo, en el cual se les permita a los momentos dipolares de cada nanorregión reorientarse en cualquier dirección, ya que este comportamiento se considera más cercano al comportamiento real de las nanorregiones. Será útil estudiar el efecto que tiene considerar que las posiciones de las nanorregiones también varíen aleatoriamente al variar la temperatura, en lugar de mantenerlas fijas.

Se recomienda considerar la energía de Landau la cual describe la contribución de volumen si el sistema tiene una distribución uniforme de polarización. Esta ener-

gía está dada por una función polinomial par con respecto a la polarización. Los coeficientes del polinomio aseguran que la energía de Landau tenga un carácter multi-pozos de potencial, y son dependientes del material. Se recomienda considerar la contribución de la energía de gradiente, ya que la presencia de paredes de dominio introduce una energía adicional, debido a la pérdida de ganancia de energía al formarse un estado base polarizado.

De contarse con los recursos computacionales necesarios, convendrá realizar simulaciones con una mayor cantidad de nanorregiones y considerando las interacciones elásticas, para analizar el efecto que esto tiene en los resultados obtenidos de la simulación.

Bibliografía

- [1] Kurt. Binder and Walter. Kob. *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*. World Scientific Publishing Company, 1 edition, 2005. ISBN 9812565108.
- [2] David. P. Landau and Kurt. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, New York, NY, USA, 4 edition, 2014. ISBN 9781107074026.
- [3] T. Jardiel, A. C. Caballero, and M. Villegas. Aurivillius ceramics: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based piezoelectrics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(1352):511–518, 2008. doi: 10.2109/jcersj2.116.511.
- [4] Luis Lascano. *Propiedades ferroeléctricas de materiales cerámicos con estructura Aurivillius de composición $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$, $x=0,1,2y3$* . Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, Octubre 2000.
- [5] George A. Samara. Ferroelectricity revisited - advances in materials and physics. volume 56 of *Solid State Physics*, pages 239–458. Academic Press, 2001. doi: 10.1016/S0081-1947(01)80020-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194701800205>.
- [6] Stephen G. Brush. History of the lenz-ising model. *Rev. Mod. Phys.*, 39:883–893, Oct 1967. doi: 10.1103/RevModPhys.39.883. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.39.883>.
- [7] Harvey. Gould, Jan. Tobochnik, and Wolfgang. Christian. *An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems*. Addison-Wesley, 3 edition, 2006. ISBN 0805377581.
- [8] MIT OpenCourseWare. Hysteresis in ferromagnetic materials. 3.024 Electronic, Optical and Magnetic Properties of Materials Spring 201: Lecture 25, 2012. URL <http://ocw.mit.edu>.

- [9] D. P. Landau. Vectorisation of monte carlo programs for lattice models using supercomputers. In Dr. Kurt Binder, editor, *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*, volume 71 of *Topics in Applied Physics*, chapter 2. Springer Berlin Heidelberg, 1992. ISBN 978-3-662-02857-5.
- [10] D. Knuth. *Seminumerical Algorithms*, volume 2 of *The Art of Computer Programming*. Addison-Wesley Professional, 3 edition, 1997. ISBN 0-201-89684-2.
- [11] Alan M. Ferrenberg, D. P. Landau, and K. Binder. Statistical and systematic errors in monte carlo sampling. *Journal of Statistical Physics*, 63(5):867–882, 1991. ISSN 1572-9613. doi: 10.1007/BF01029988. URL 10.1007/BF01029988.
- [12] Michael N. Barber, R. B. Pearson, Doug Toussaint, and John L. Richardson. Finite-size scaling in the three-dimensional ising model. *Phys. Rev. B*, 32:1720–1730, Aug 1985. doi: 10.1103/PhysRevB.32.1720. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.32.1720>.
- [13] Nicholas. Metropolis, Arianna. W. Rosenbluth, Marshall. N. Rosenbluth, Augusta. H. Teller, and Edward. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953. doi: 10.1063/1.1699114. URL 10.1063/1.1699114.
- [14] K. Kawasaki. *Kinetics of Ising Models*, volume 2 of *Phase Transitions and Critical Phenomena*, chapter 11. Academic Press, 1972. ISBN 012220302X.
- [15] L. E. Cross. Relaxor ferroelectrics. In *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*, Springer Series in Materials Science, chapter 5, pages 131–155. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1 edition, 2008. ISBN 978-3-540-68683-5. doi: 10.1007/978-3-540-68683-5_5. URL 10.1007/978-3-540-68683-5_5.
- [16] Sunil Kumar; Diego A. Ochoa; José Eduardo García; Kalidindi B. R. Varma. Relaxor ferroelectric behavior and structural aspects of $\text{SrNaBi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(4):1339–1342, 2012. doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04954.x.
- [17] A. Peláiz-Barranco and Y. González-Abreu. Ferroelectric ceramic materials of the aurivillius family. *Journal of Advanced Dielectrics*, 03(04):1330003, 2013. doi: 10.1142/S2010135X1330003X.

- [18] M. Mahesh Kumar and Z.-G. Ye. Dielectric and electric properties of donor- and acceptor-doped ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. *Journal of Applied Physics*, 90(2): 934–941, 2001. doi: 10.1063/1.1383267.
- [19] A. L. Kholkin, M. Avdeev, M. E. V. Costa, J. L. Baptista, and S. N. Dorogovtsev. Dielectric relaxation in ba-based layered perovskites. *Applied Physics Letters*, 79(5):662–664, 2001. doi: 10.1063/1.1386616. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/79/5/10.1063/1.1386616>.
- [20] Susan M. Blake, Mark J. Falconer, Mark McCreedy, and Philip Lightfoot. Cation disorder in ferroelectric aurivillius phases of the type $\text{Bi}_2\text{ANb}_2\text{O}_9$ (a=ba, sr, ca). *J. Mater. Chem.*, 7:1609–1613, 1997. doi: 10.1039/A608059F.
- [21] C. Miranda, M.E.V. Costa, M. Avdeev, A.L. Kholkin, and J.L. Baptista. Relaxor properties of ba-based layered perovskites. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10-11):1303 – 1306, 2001. ISSN 0955-2219. doi: 10.1016/S0955-2219(01)00006-1.
- [22] D. Nuzhnyy, S. Kamba, P. Kužel, S. Veljko, V. Bovtun, M. Savinov, J. Petzelt, H. Amorín, M. E. V. Costa, A. L. Kholkin, Ph. Boullay, and M. Adamczyk. Dynamics of the phase transitions in bi-layered ferroelectrics with aurivillius structure: Dielectric response in the terahertz spectral range. *Phys. Rev. B*, 74: 134105, Oct 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.74.134105.
- [23] C.M. Bedoya-Hincapié, E. Restrepo-Parra, J.C. Ria no Rojas, J.J. Olaya-Flores, and J.E. Alfonso. Monte carlo simulation of ferroelectric properties in bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) thin films. *Computational Materials Science*, 62:131 – 135, 2012. ISSN 0927-0256. doi: 10.1016/j.commatsci.2012.05.023. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025612002947>.
- [24] J. F. Dorrian, R. E. Newnham, D. K. Smith, and M. I. Kay. Crystal structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Ferroelectrics*, 3, 1972. doi: 10.1080/00150197108237680.
- [25] Yoseph Imry and Shang-keng Ma. Random-field instability of the ordered state of continuous symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 35: 1399–1401, Nov 1975. doi: 10.1103/PhysRevLett.35.1399. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.35.1399>.
- [26] T. Schneider and E. Pytte. Random-field instability of the ferromagnetic state. *Phys. Rev. B*, 15:1519–1522, Feb 1977. doi: 10.1103/PhysRevB.15.1519. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.15.1519>.

- [27] T. Nattermann and J. Villain. Random field ising systems: A survey of current theoretical views. *Phase Transitions*, 11(1-4):5–51, 1988. doi: 10.1080/01411598808245480.
- [28] M. D. Glinchuk and V. A. Stephanovich. Random fields influence on dynamic properties of disordered ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 169(1):281–291, 1995. doi: 10.1080/00150199508217340.
- [29] Hong. Gui, Binglin. Gu, and Xiaowen. Zhang. Distribution of relaxation times in perovskite type relaxor ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 78(3):1934–1939, 1995. doi: 10.1063/1.360231.
- [30] Zhi-Rong. Liu, Bing-Lin. Gu, and Xiao-Wen. Zhang. Effects of ac field amplitude on the dielectric susceptibility of relaxors. *Phys. Rev. B*, 62:1–4, Jul 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.62.1.
- [31] Shuai Wang, Min Yi, and Bai-Xiang Xu. A phase-field model of relaxor ferroelectrics based on random field theory. *International Journal of Solids and Structures*, 83:142 – 153, 2016. ISSN 0020-7683. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.01.007>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002076831600010X>.
- [32] Yang-Bin. Ma, Karsten. Albe, and Bai-Xiang. Xu. Lattice-based monte carlo simulations of the electrocaloric effect in ferroelectrics and relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 91:184108, May 2015. doi: 10.1103/PhysRevB.91.184108.