

# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTIMACIÓN, POR SIMULACIÓN COMPUTACIONAL, DE LA  
DISPERSIÓN DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN ENTRE  
NANORREGIONES POLARES EN LOS MATERIALES  
FERROELÉCTRICOS RELAXORES  $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ,  $x = 2, 3$

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

ÓSCAR ANDRÉS NÁJERA OCAMPO

najera.oscar@gmail.com

Director: DR. LUIS LASCANO

luis.lascano@epn.edu.ec

QUITO, AGOSTO 2012

## DECLARACIÓN

Yo ÓSCAR ANDRÉS NÁJERA OCAMPO, 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.

---

Óscar Andrés Nájera Ocampo

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por ÓSCAR ANDRÉS NÁJERA OCAMPO, bajo mi supervisión

---

Dr. Luis Lascano  
Director del Proyecto

## **AGRADECIMIENTOS**

A todos quienes hicieron posible este trabajo y a quienes estuvieron pendientes paso a paso de su realización. En especial a mis padres quienes me han apoyado y soportado todo este tiempo.

A la comunidad de Open Source por brindarme los paquetes `GSL`[11] y `SciPy`[19] que resultaron de inmensa ayuda al desarrollar este trabajo.

## **DEDICATORIA**

A mis padres y abuelos

**Óscar Nájera**

# Índice general

<b>1</b>	<b>Revisión Bibliográfica</b>	<b>1</b>
1.1	Ferroelectricidad . . . . .	1
1.2	Ferroeléctricos relaxores . . . . .	3
1.2.1	Generalidades . . . . .	3
1.2.2	Las transiciones de fase del ferroeléctrico relaxor . . . . .	6
1.3	Los materiales $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ , $x = 2, 3$ . . . . .	9
1.4	El modelo de Ising modificado para vidrios de espín . . . . .	11
1.4.1	El modelo de Ising convencional . . . . .	11
1.4.2	El modelo de Edwards-Anderson para vidrios de espín . . . . .	12
1.4.3	El modelo SRBRF: <i>Spherical random-bond-random-field</i> (esférico de enlaces aleatorios y campos aleatorios) . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Metodología</b>	<b>16</b>
2.1	Objetivos . . . . .	16
2.2	Suposiciones físicas del sistema . . . . .	16
2.2.1	Condicionamiento . . . . .	16
2.2.2	Modelo propuesto . . . . .	17
2.3	Algoritmo del programa de simulación . . . . .	21
2.3.1	Estructura . . . . .	21
2.3.2	Muestreo del sistema usando el algoritmo de Metropolis - Monte Carlo . . . . .	22
2.3.3	Sistema de unidades reducidas . . . . .	24
2.3.4	El campo externo . . . . .	25
2.3.5	Ejecución . . . . .	25
2.3.6	Adquisición y procesamiento de datos . . . . .	26
2.4	Diagrama de flujo del programa de simulación . . . . .	28

<b>3</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>30</b>
3.1	Pruebas y Calibración . . . . .	30
3.2	Resultados de la Simulación . . . . .	34
3.2.1	Polarización . . . . .	34
3.2.2	Susceptibilidad . . . . .	35
3.3	Influencia de la conductividad del material . . . . .	41
3.4	Ajuste con datos experimentales . . . . .	42
3.4.1	Función Interfase . . . . .	43
3.4.2	Ajuste de los datos experimentales . . . . .	44
3.4.3	Ajuste de los datos de la simulación . . . . .	46
3.5	Parámetros físicos obtenidos . . . . .	47
3.5.1	Cuantificación de las interacciones entre PNRs . . . . .	48
3.5.2	Distancia entre PNRs y momento dipolar . . . . .	49
3.5.3	Comportamiento microscópico del relaxor como vidrio dipolar . . .	52
<b>4</b>	<b>Conclusiones y Recomendaciones</b>	<b>59</b>

# Índice de figuras

1.1	Propiedades eléctricas de un ferroeléctrico normal . . . . .	3
1.2	Dependencia esquemática de la constante dieléctrica y de la polarización espontánea de un ferroeléctrico relaxor . . . . .	4
1.3	Lazo de histéresis para un ferroeléctrico relaxor . . . . .	5
1.4	Esquema de transición de fases del ferroeléctrico relaxor . . . . .	6
1.5	Esquema de la transición de fase $ES^3$ . . . . .	8
1.6	Estructura Aurivillus para el $Bi_4Ti_3O_{12}$ . . . . .	9
1.7	Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas para el P2BIT y P3BIT . . . . .	10
1.8	Comportamiento de un sistema en el modelo SRBRF . . . . .	15
2.1	Esquema 2D de un ferroeléctrico relaxor . . . . .	18
2.2	Esquema de la distribución de energías de interacción efectivas $\widetilde{J}_{ij}$ entre PNRs . . . . .	20
2.3	Diagrama de Flujo del algoritmo empleado en la simulación . . . . .	29
3.1	Comportamiento de la simulación sin campo externo . . . . .	31
3.2	Comportamiento de la simulación con campo externo . . . . .	32
3.3	Polarización espontánea a campo nulo . . . . .	35
3.4	Susceptibilidad Dieléctrica al variar el periodo del campo alterno . . . . .	36
3.5	Susceptibilidad Dieléctrica al variar la amplitud del campo alterno . . . . .	38
3.6	Susceptibilidad Dieléctrica al variar el grado de ferroelectricidad del material . . . . .	40
3.7	Susceptibilidad compleja en función de la temperatura . . . . .	42
3.8	Ajustes de los datos experimentales . . . . .	45
3.9	Susceptibilidad dieléctrica para el P3BIT, en simulaciones con distinta cantidad de regiones polares simuladas . . . . .	51
3.10	Comportamiento de la susceptibilidad y la polarización espontánea del P2BIT en simulación . . . . .	53
3.11	Comportamiento de la susceptibilidad y la polarización espontánea del P3BIT en simulación . . . . .	53



3.12	Fracción de PNRs congeladas y polarización espontánea del P2BIT en simulación . . . . .	54
3.13	Fracción de PNRs congeladas y polarización espontánea del P3BIT en simulación . . . . .	54
3.14	Histograma de permanencia de los dipolos para alguna orientación dada en el P2BIT . . . . .	56
3.15	Histograma de permanencia de los dipolos para alguna orientación dada en el P3BIT . . . . .	57
3.16	Histograma de la polarización local de las regiones polares en el P2BIT . .	57
3.17	Histograma de la polarización local de las regiones polares en el P3BIT . .	58

# Índice de tablas

3.1	Parámetros seleccionados para las primeras simulaciones . . . . .	34
3.2	Parámetros de los ajustes de los datos experimentales . . . . .	45
3.3	Nuevos parámetros seleccionados para las simulaciones . . . . .	47
3.4	Parámetros de la simulación que representan la mejor descripción del experimento . . . . .	47
3.5	Valores representantes en la interacción entre PNRs . . . . .	48
3.6	Distancia entre PNRs y momento dipolar . . . . .	50
3.7	Temperaturas características de la transición de fase del ferroeléctrico relaxor	55

# Notación básica

## Abreviaturas

PNR(s)	Región(es) polar(es) a nano escala
FLB	Ferroeléctrico laminar de bismuto
BIT	$Bi_4Ti_3O_{12}$
P2BIT	$Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$
P3BIT	$Pb_3Bi_4Ti_6O_{21}$
PT	$PbTiO_3$
PMN	$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$
SRBRF	Esférico de enlaces aleatorios y campos aleatorios

## Símbolos

$T_C$	Temperatura de Curie
$T_m$	Temperatura del máximo de susceptibilidad
$T_d$	Temperatura de Burns
$T_f$	Temperatura de congelamiento
$\vec{P}_s$	Polarización espontánea macroscópica
$\vec{P}_r$	Polarización remanente
$\langle ij \rangle$	Conjunto direccionado de enlaces entre <i>espines</i> interactuantes
$(ij) = \{(i \rightarrow j); (j \rightarrow i)\}$	Dupla de enlaces direccionados para un par de regiones interactuantes
$\langle X \rangle$	Promedio térmico o de ensambles de la variable $X$
$\bar{X}$	Promedio temporal de la variable $X$
$[X]_{av}$	Promedio o valor esperado de la variable aleatoria $X$
$[X]_{sd}$	Desviación estándar de la variable aleatoria $X$

# Resumen

Se ha desarrollado un modelo tipo Ising para analizar a los ferroeléctricos relaxores dentro del concepto de vidrios dipolares. Este modelo es resuelto por medio de simulaciones numéricas usando el método de muestreo de Metrópolis-MonteCarlo y sus resultados proveen sorprendente calidad y concordancia con el comportamiento real de estos materiales, pese a lo simplificado del modelo.

Se han tomado como caso de estudio particular los materiales cerámicos no texturados P2BIT y P3BIT, que son parte de los ferroeléctricos laminares de bismuto y exhiben el comportamiento relaxor. Las simulaciones han sido comparadas al comportamiento real de estos materiales, por medio de una función interfase adecuada.

En los materiales reales P2BIT y P3BIT el origen del comportamiento relaxor proviene del incremento de simetría en la estructura cristalina del material al incrementar la cantidad de PT en el compuesto. En la simulación, el comportamiento relaxor proviene del incremento en la simetría de las interacciones entre PNRs, al reducir el grado de participación ferroeléctrica  $\rho$  en las interacciones e incrementar su dispersión  $\Delta J$ . De esto se concluye que la simetría de la red cristalina está crítica y directamente ligada con la simetría de las interacciones entre las PNRs, y el incremento en estas simetrías implica el incremento de las interacciones competitivas ferroeléctricas y anti-ferroeléctricas las cuales frustran los ordenamientos de largo alcance y promueven así el comportamiento característico del relaxor.

El más reciente código desarrollado en este trabajo puede ser descargado libremente desde:

<https://github.com/Titan-C/relaxor>

# Abstract

An Ising-like model is developed in order to analyze relaxor ferroelectrics under the scope of dipole-glasses. The presented model is numerically solved through MonteCarlo simulations and its results provide outstanding quality and accordance with the real material behavior, despite the strong simplifications used within the model.

As a case study the real ceramic materials P2BIT and P3BIT, which belong to the bismuth layered ferroelectrics and exhibit relaxor behavior, were compared and described with the simulation results.

Within the real materials, the P2BIT and P3BIT, the source of the relaxor behavior originates from the increased symmetry in the crystal structure of the material by incrementing the amount of PT in the compound. Within the simulation, the relaxor behavior originates from the increase in symmetry of the interactions between PNRs by reducing the degree of ferroelectrical participation  $\rho$  and the increase of dispersion  $\Delta J$  of the interactions. By this is concluded that the symmetry of the crystal lattice is critically linked to the symmetry of interactions between PNRs and that the increase in these symmetries implies increasing of the competitive anti- and ferroelectric interactions, which frustrate long range ordering and promote the relaxor behavior.

The latest code used in this work can be freely downloaded from:

<https://github.com/Titan-C/relaxor>

# Capítulo 1

## Revisión Bibliográfica

En este capítulo se presenta de breve manera los conceptos necesarios para la comprensión y elaboración del presente trabajo. Se aborda el tema de la ferroelectricidad en los dieléctricos y se pasa al estudio de los ferroeléctricos relaxores, haciendo un especial énfasis en su comportamiento y en su particular transición de fase difusa. También se describen los dos materiales reales específicos que se analizan en este trabajo por medio del modelo teórico elaborado en el mismo, y que se fundamenta en los modelos desarrollados para vidrios de espín y ferroeléctricos relaxores, modelos que también serán presentados en este capítulo.

El estudio de los ferroeléctricos relaxores es de gran interés en la actualidad debido a su gran importancia en aplicaciones tecnológicas pues, muestran sobresalientes propiedades dieléctricas, electroelásticas y electroópticas relacionadas con su compleja estructura a nano escala. Se los emplea ya en capacitores, actuadores y transductores, pero su uso más atractivo es para los dispositivos de memoria de acceso aleatorio no volátil(NVRAM) [10, 23, 36].

### 1.1 Ferroelectricidad

El estado ferroeléctrico está asociado a la pérdida de simetría en la estructura cristalina del material. Se trata de una distorsión tetragonal, por ejemplo, de la celda unitaria cúbica, provocada por el desplazamiento de los iones, que separa los centros relativos de las distribuciones de cargas. Entonces, un momento dipolar eléctrico neto aparece en la celda unitaria, provocando una polarización espontánea  $\vec{P}_s$  en el material. Esta transición de fase paraeléctrica - ferroeléctrica ocurre espontáneamente a una temperatura  $T_C$ , al enfriar el material[31, 36], llamada temperatura de Curie.

---

En el caso de los ferroeléctricos, subconjunto de los dieléctricos, la polarización  $\vec{P}$  se relaciona con el campo eléctrico  $\vec{E}$  a través del tensor de segundo rango de susceptibilidad dieléctrica  $\chi$ , como lo expresa la ecuación (1.1):

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (1.1)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío<sup>1</sup>. Más comúnmente usada es la constante dieléctrica o permitividad relativa  $\varepsilon_r = 1 + \chi$ , pues permite relacionar el desplazamiento eléctrico con el campo eléctrico  $\vec{E}$  a través de la permitividad dieléctrica del material  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$  del siguiente modo:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j = \varepsilon_0 E_i + P_i \quad (1.2)$$

En el ferroeléctrico normal, la constante dieléctrica en función de la temperatura,  $\varepsilon_r(T)$ , exhibe un pico agudo cerca de  $T_C$ , ver la figura 1.1a. En la fase paraeléctrica, a temperaturas por encima de  $T_C$ ,  $\varepsilon_r(T)$  obedece la ley de Curie-Weiss, (1.3):

$$\varepsilon_r(T) - 1 = \chi = \frac{C}{T - T_0} \quad (1.3)$$

donde  $C$  es la constante de Curie, específica del material, y  $T_0$  es otra constante también específica del material. La transición de fase del estado paraeléctrico al ferroeléctrico es usualmente de primer orden. No obstante, si  $T_C$  coincide con  $T_0$  cuando  $1/\varepsilon_r$  tiende a cero, entonces una transición de fase de segundo orden ocurre cuando la temperatura tiende a  $T_C$  al enfriar el material.

En la fase ferroeléctrica la polarización del material puede ser invertida bajo la acción de un campo eléctrico externo siguiendo un lazo de histéresis. La figura 1.1b muestra este comportamiento. El ferroeléctrico es sometido a la acción de un campo externo que fuerza su polarización hasta alcanzar una polarización de saturación  $P_{sat}$ , al anular el campo una polarización remanente  $P_r$  se mantiene en el material. Se necesita de un campo coercitivo  $E_C$  en dirección opuesta para anular la polarización e invertirla.

---

<sup>1</sup> $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{Nm^2}$  en en sistema internacional de unidades

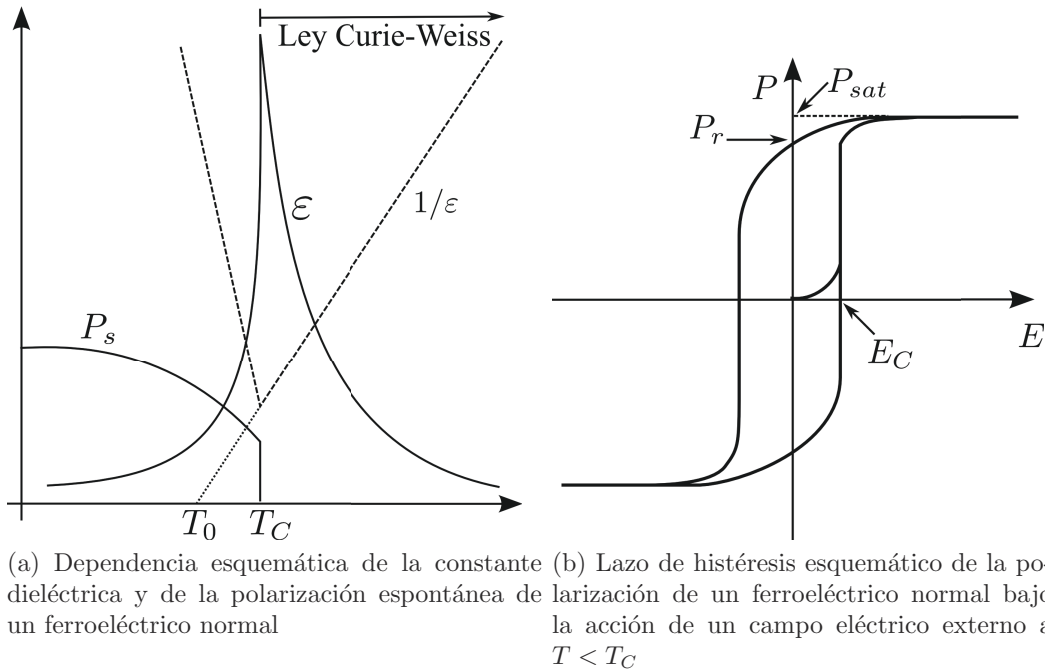


Figura 1.1: Propiedades eléctricas de un ferroeléctrico normal[23]

## 1.2 Ferroeléctricos relaxores

### 1.2.1 Generalidades

En contraste con los ferroeléctricos normales, los ferroeléctricos relaxores muestran una fuerte dependencia de la frecuencia del campo externo[27], en el comportamiento de su constante dieléctrica en función de la temperatura, ver la figura 1.2. Allí se observa que la temperatura del máximo de la constante dieléctrica,  $T_m$ , depende de la frecuencia  $f$  del campo de medición empleado. En lugar de una aguda transición de fase como en los ferroeléctricos normales, una transición de fase difusa ocurre en un rango de temperatura por debajo de  $T_m$ .

Los relaxores se clasifican en dos clases: aquellos que presentan una transición de fase difusa relaxor-ferroeléctrico, figura 1.2a, los cuales debido a su alto grado de ferroelectricidad presentan una polarización espontánea macroscópica  $\vec{P}_s$ . Se les asigna, por tanto, una temperatura de Curie  $T_C$  para caracterizar la temperatura de transición a la fase ferroeléctrica, y tal que  $T_C < T_m$ . Los relaxores canónicos, figura 1.2b, conforman la segunda clase, y manifiestan la dispersión de la frecuencia característica del relaxor, pero no presentan una polarización espontánea macroscópica.  $T_f$  es una temperatura característica de esta clase de relaxores;  $T_f$  indica la temperatura de congelamiento a partir de la cual



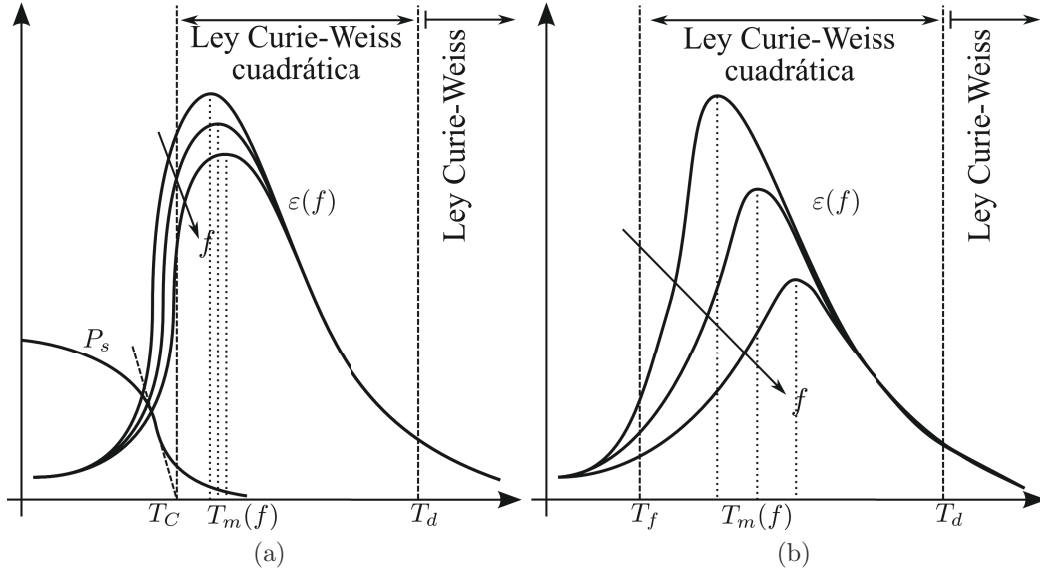


Figura 1.2: Dependencia esquemática de la constante dieléctrica y de la polarización espontánea de un ferroeléctrico relaxor[23]: (a) para relaxores con una transición de fase difusa relaxor-ferroeléctrico, (b) para relaxores canónicos que no presentan una polarización espontánea

regiones nano-métricas con polarización local pasan a un estado no ergódico, se congelan, y son incapaces de variar su dirección de polarización de manera espontánea. En estos relaxores canónicos se puede obtener una polarización espontánea, o mejor dicho remanente  $\vec{P}_r$ , al aplicarles un campo eléctrico externo.

La figura 1.3 muestra el lazo de histéresis característico de un ferroeléctrico relaxor para  $T < T_m$ , la polarización remanente es significativamente menor que la de un ferroeléctrico normal, a pesar de que es posible conseguir polarizar fuertemente al sistema al someterlo a campos eléctricos externos fuertes. Para los relaxores la ley de Curie-Weiss solo es válida a altas temperaturas, por encima de la llamada temperatura de Burns  $T_d$ , temperatura bajo la cual regiones con polarización espontánea local se nuclean. Entre  $T_d$  y  $T_m$  la constante dieléctrica se puede aproximar por la siguiente relación cuadrática [23]:

$$\varepsilon_r - 1 = \chi = \frac{C'}{(T - T_0')^2} \quad (1.4)$$

El origen del comportamiento del ferroeléctrico relaxor proviene de su compleja estructura local. A temperaturas muy por encima de  $T_m$  **regiones polares a nanoescala** (PNRs en adelante) se encuentran dispersas en la todavía matriz paraeléctrica del material. La formación de las PNRs es comúnmente atribuida a un desorden composicional bloquea-

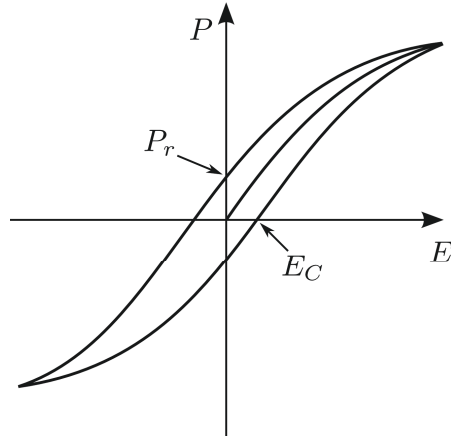


Figura 1.3: Lazo de histéresis para un ferroeléctrico relaxor

do (“quenched”), producidas por limitadas fluctuaciones espaciales de las concentraciones de los iones que ocupan sitios de red equivalentes, y aparecen entonces fluctuaciones locales de  $T_C$ [5, 27]. De este modo se puede considerar a las PNRs como regiones de elevada  $T_C$ , pues son las primeras en pasar al estado ferroeléctrico al ser enfriadas por debajo de la temperatura de Burns,  $T_d$ [6].

El desorden composicional no justifica la dispersión de la frecuencia. Para explicar la dispersión, inicialmente se propuso el modelo superparaeléctrico asignando a las PNRs un tiempo de relajación  $t = t_0 \exp(E_b/k_B T)$ , con  $E_b$  una barrera energética entre los diferentes estados de orientación dipolar [23]. Este modelo asume que las PNRs alternan su dirección y originan la dispersión con la frecuencia de la permitividad del material, mas no se asume interacción entre las PNRs. Modelos posteriores se fundamentan en dos conceptos básicos. El primer concepto considera a las PNRs como una fluctuación de fases, donde el material contiene a estas PNRs de baja simetría en una matriz de alta simetría, y da origen a los modelos de vidrios dipolares [23]. Estos modelos no pueden explicar la transición de fase de relaxor ergódico a ferroeléctrico bajo la influencia de un campo eléctrico externo [5]. El segundo concepto considera en el material dominios nanométricos de baja simetría separados por paredes de dominio de espesor similar a los nano-dominios, y da origen a los modelos de movimiento de paredes de dominio y a los de campos aleatorios [23]. En estos modelos el sistema se particiona en pequeños nano-dominios similares a las PNRs a temperaturas bajo  $T_C$  en lugar de desarrollar ordenamientos ferroeléctricos de largo alcance [5].

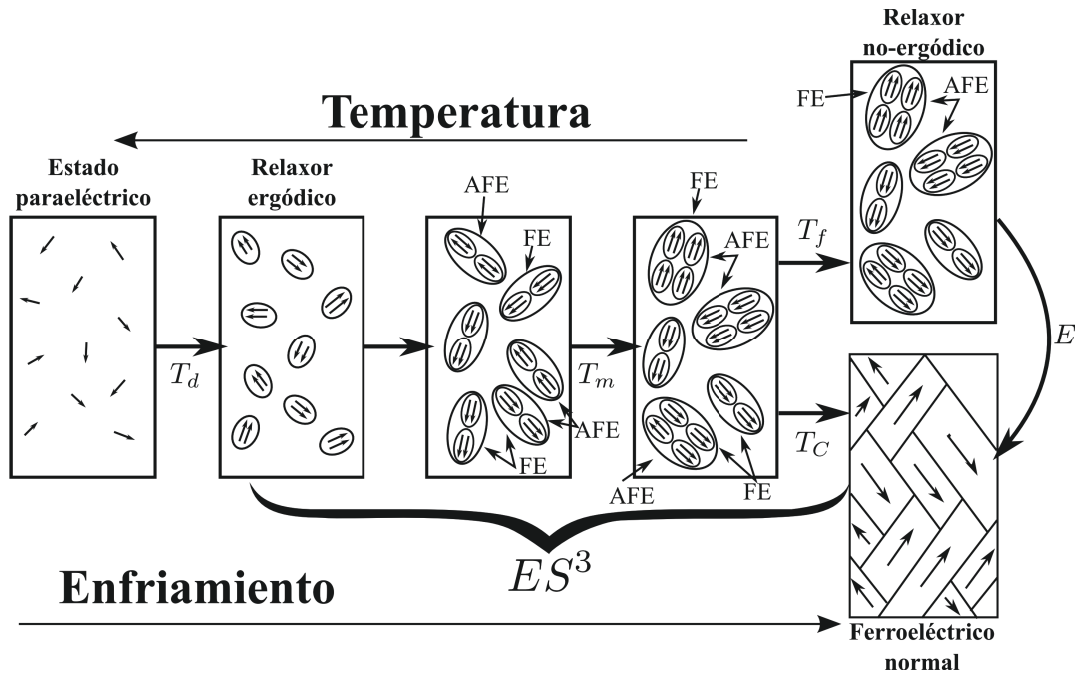


Figura 1.4: Esquema de transición de fases del ferroléctrico relaxor, en un proceso de enfriamiento del material [5, 23, 32, 35]. Las siglas FE son para marcar la presencia de interacciones ferroeléctricas y AFE son para interacción anti-ferroeléctricas

### 1.2.2 Las transiciones de fase del ferroléctrico relaxor

Los ferroléctricos relaxores son una clase de los cristales desordenados<sup>2</sup> y poseen peculiar estructura y propiedades. A altas temperaturas existen en una fase paraeléctrica no-polar, la cual es similar en muchos aspectos a la fase paraeléctrica de los ferroléctricos normales. La figura 1.4 muestra un esquema de las transiciones de fase que experimenta el relaxor. Al enfriar el material por debajo de  $T_d$  se forman las PNRs o regiones polares precursoras [6]; a pesar de que esto no representa un cambio estructural macroscópico del cristal [5], las PNRs cambian el comportamiento del cristal tan drásticamente que se considera una nueva fase, y marca el ingreso del material a la fase de **relaxor ergódico**.

A temperaturas cercanas a  $T_d$  las PNRs son dinámicas y su comportamiento es ergódico. Al enfriar el sistema, las PNRs crecen y se vuelven abundantes cerca de  $T_m$ . Por debajo de  $T_m$  su dinámica se retarda fuertemente y para temperaturas suficientemente bajas,  $T_f$  (por lo menos cien grados bajo  $T_d$ [5, 6, 33]), las PNRs en relaxores **canónicos** se congelan en estados no ergódicos manteniendo la simetría cúbica del cristal, o pueden experimentar una transición de fase difusa a un estado ferroléctrico alrededor de  $T_C$ . El enlentamiento y

<sup>2</sup>Sólidos moleculares en los cuales el ordenamiento cristalino de largo alcance coexiste con un desorden estructural bloqueado[34]

---

congelamiento de la dinámica de las PNRs se asocia al máximo de la constante dieléctrica en dependencia con la temperatura, y a la dispersión característica observada en todas las frecuencias de medición. Se puede llevar a un relaxor de su estado no ergódico, a través de una transición irreversible, a un estado de ferroeléctrico normal al someterlo a la acción de un campo eléctrico externo [5] (ver figura 1.4).

La distribución desordenada de diferentes iones en lugares equivalentes de la red cristalina del material es la característica estructural esencial de los relaxores. A muy altas temperaturas, por encima de los 1500[K] en muchos compuestos de estructura perovskita [5], los iones se pueden difundir en el material alterando el orden composicional y llevarlo incluso a presentar el comportamiento de un ferroeléctrico normal al ser enfriado lentamente desde estas muy altas temperaturas, pero bajo  $T_d$  el orden o desorden composicional queda congelado[5]. El orden-desorden composicional en los relaxores es heterogéneo, es decir, que pequeñas regiones en estados ordenados se encuentran dentro de la matriz desordenada y esto se cree propicia la formación de las PNRs, en lugar de un ordenamiento polar de largo alcance al alcanzar la temperatura de Curie [33]. Adicionalmente, el tamaño de estas PNRs les permite invertir su dirección de polarización térmicamente [33].

Las PNRs presentan fases mixtas, con zonas de interacciones ferroeléctricas y antiferroeléctricas, como se ve en la figura 1.4, atribuidas también al desorden químico del material[32]. La interacción competitiva entre el comportamiento ferroeléctrico y el antiferroeléctrico, dentro de la PNR y también entre PNRs, origina un comportamiento global no cooperativo en el cual localmente algunas regiones prefieren acoplamientos ferroeléctricos, antiferroeléctricos o ferroelásticos<sup>3</sup> entre sus regiones vecinas[32]. Este comportamiento competitivo es el que frustra el ordenamiento de largo alcance del cristal, y propicia el enlentamiento hasta el congelamiento de la dinámica de las PNRs[32].

Los relaxores no tienen una temperatura de Curie  $T_C$  obvia, pero  $T_m$  es su característica. La polarización espontánea  $\vec{P}_s$  no desaparece abruptamente en  $T_C$ , y la polarización remanente muestra una fuerte dependencia con la historia térmica y eléctrica del material[33]. Las PNRs interactúan entre si y con el campo eléctrico externo y se ha verificado[15, 35] que, debido a su aleatoriedad de tamaño, posición y dirección de polarización, los tiempos de relajación para la conmutación de su polarización tienen una distribución difusa, y de manera cualitativa (por simplicidad en cálculos teóricos) se le asigna una distribución gaussiana que está en función de la temperatura [21]. A temperaturas  $T > T_m$  los tiempos de relajación de todos los dipolos son más cortos que el tiempo

---

<sup>3</sup>La ferroelasticidad es el fenómeno en el cual el material exhibe una deformación mecánica espontánea[34]

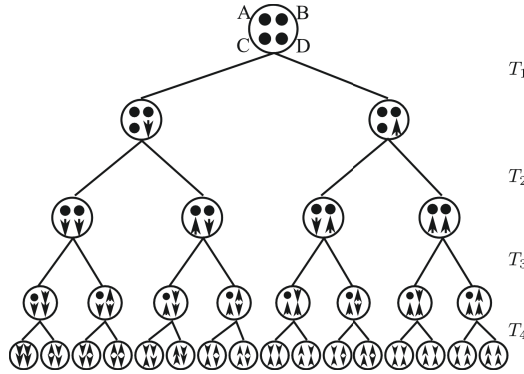


Figura 1.5: Esquema de la transición de fase  $ES^3$  en un modelo compuesto por cuatro dipolos ( $A, B, C, D$ ). Se asume que los dipolos  $A, B, C, D$  se congelan en secuencia a  $T_4 < T_3 < T_2 < T_1$ .

de experimentación, entonces todos conmutan dinámicamente entre sus varias direcciones de polarización, por lo cual el sistema es ergódico y está en equilibrio. Al reducir la temperatura la conmutación de polarización de las PNRs se enlenta, algunas no pueden seguir al campo externo y se las denomina “lentas”, y algunas de ellas incluso se congelan en alguna dirección de polarización y se las denomina “congeladas”. Es entonces cuando el sistema pierde ergodicidad y su espacio ergódico se reduce. Los procesos de enlentamiento y congelamiento, originados en las interacciones competitivas entre nano-regiones, ocurren continuamente conforme el sistema se enfría. Entonces el sistema experimenta una reducción de su espacio ergódico en sucesión, que lo desvía del equilibrio termodinámico paso a paso. A esta transición de fase se la llama  $ES^3$  (“*Ergodic Space Shrinking in Sucesion*”) [35].

La transición  $ES^3$  tiene dos características fundamentales que serán ejemplificadas por medio de la figura 1.5, la cual es un material simplificado de cuatro dipolos. La primera característica es que la fracción de dipolos congelados, es decir que experimentan la transición de fase y pierden ergodicidad, se incrementa continuamente al decrecer la temperatura y cada dipolo tiene su propia temperatura de congelamiento. Como segunda característica es que en cada instancia a la que un nuevo dipolo se congela la transición de fase bifurca sus caminos en el espacio de fases en sucesión, y el camino que toma la transición, es decir, la dirección en la cual un dipolo se congela queda determinada por el estado actual del sistema y el campo externo aplicado, justificando la crítica dependencia del comportamiento del relaxor con su historia [35].

El comportamiento del ferroeléctrico relaxor es análogo al de los vidrios de espín descubiertos mucho antes en el estudio de sistemas magnéticos. Las características de los vidrios de espín, y de cualquier comportamiento vítreo en general, es la existencia de una

temperatura de congelamiento que está determinada por el comportamiento visco-elástico en tiempos de observación experimentales [32]. En los vidrios de espín, en particular, la temperatura de congelamiento se determina por la permeabilidad magnética en dependencia con la frecuencia[2]. El congelamiento de los momentos magnéticos en los vidrios de espín surge de las interacciones competitivas, del tipo ferromagnéticos y anti-ferromagnético, entre clústeres cercanos evitando así un ordenamiento de largo alcance[32]. De todo esto es claro, debido a la analogía en el comportamiento de los ferroeléctricos relaxores y de los vidrios de espín, que la modelización de estos sistemas sea análoga. Por lo cual en este trabajo se mencionarán modelos desarrollados para ambos sistemas.

### 1.3 Los materiales $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ , $x = 2, 3$

La familia de los óxidos laminares de bismuto fue descubierta por Bengt Aurivillius y es caracterizada por la fórmula general  $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ , donde  $A$  es un ión mono-, di-, o trivalente que permite coordinación de dodecaedro,  $B$  es un elemento de transición habilitado para coordinación de octaedro y  $m$  es un entero que representa el número de octaedros  $BO_6$  en  $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  entre las capas de  $(Bi_2O_2)^{2+}$ [10]. La figura 1.6 ejemplifica más claramente la estructura Aurivillius para el material BIT( $Bi_4Ti_3O_{12}$ ), donde los bloques pseudoperovskita están entre dos capas de  $(Bi_2O_2)^{2+}$ . En esta estructura, múltiples compuestos presentan transiciones ferroeléctricas de tipo desplazativo. Estos ferroeléctricos laminares de bismuto (FLB) son de gran interés debido a sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas, ya que poseen altas temperaturas de Curie y una gran anisotropía en sus parámetros de piezoelectricidad a diferencia de los ferroeléctricos de

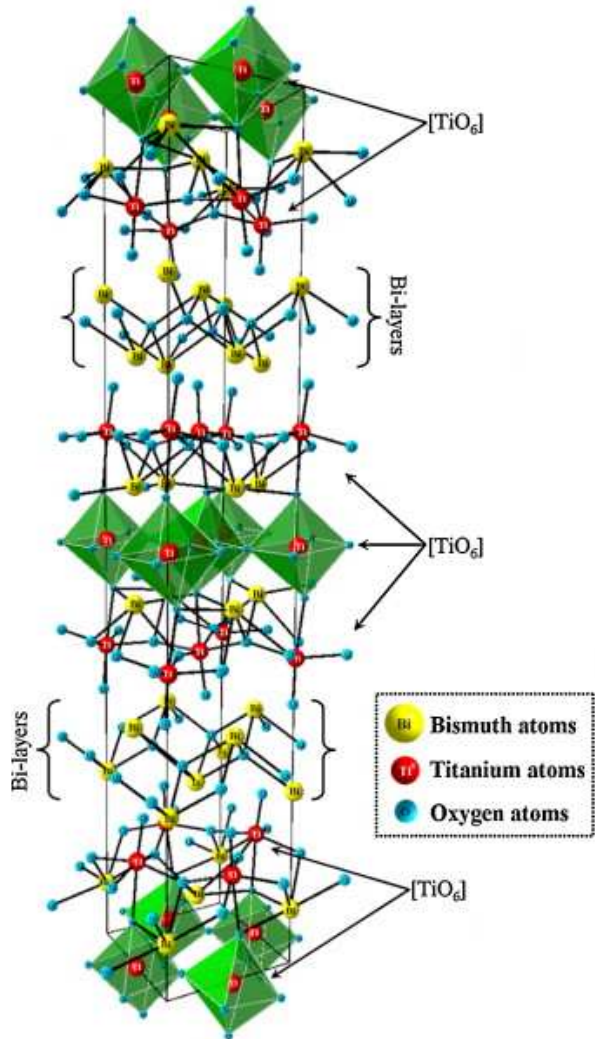


Figura 1.6: Estructura Aurivillius para el  $Bi_4Ti_3O_{12}$  [28]

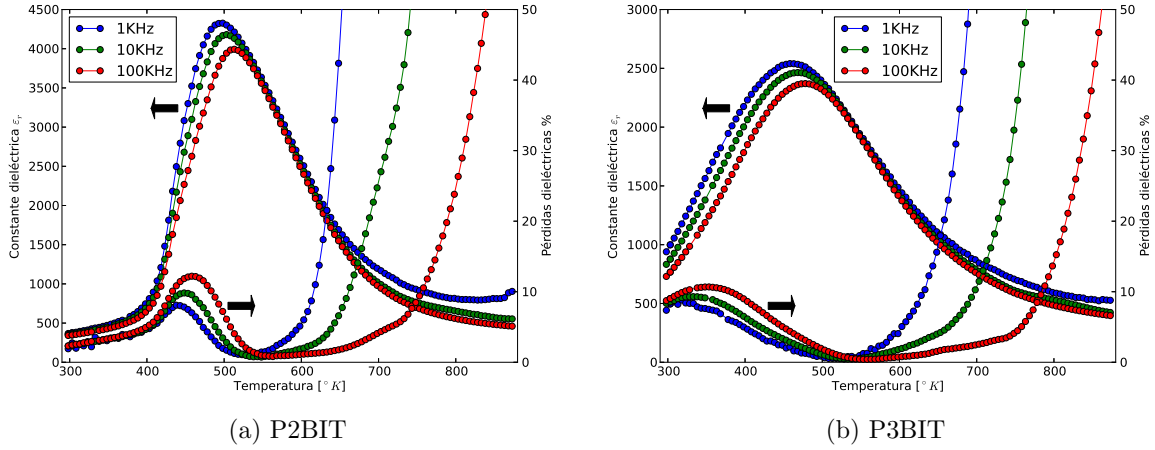


Figura 1.7: Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas en dependencia de la temperatura a diferentes frecuencias para los materiales[10]: (a) P2BIT y (b) P3BIT

estructura perovskita[20, 10]. Los FLB, debido a sus propiedades, resultan muy atractivos para dispositivos electroópticos, sensores de presión y para el desarrollo de memorias no volátiles ferroeléctricas de acceso aleatorio(NV-FerAM). Sin embargo, las aplicaciones tecnológicas de los FLB se ven por el momento limitadas debido a la conductividad relativamente alta que presentan estos materiales[20].

En este trabajo se emplean mediciones experimentales de los materiales cerámicos no texturados P2BIT( $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ) y P3BIT( $Pb_3Bi_4Ti_6O_{21}$ ) procesados en el trabajo de Fernández[10] y Luis Lascano[20]. Estos materiales mantienen la estructura Aurivillius pues se forman al añadir el compuesto PT( $PbTiO_3$ ) de estructura perovskita al compuesto BIT, es decir, que pueden verse como BIT+ $x$ PT con  $x = 2; 3$ . La figura 1.7 muestra, para ambos materiales, su respuesta de la constante dieléctrica y el porcentaje de pérdidas en dependencia con la temperatura<sup>4</sup>. Se aprecia un claro comportamiento relaxor de estos materiales, puesto que se observa la transición de fase difusa y la dispersión con la frecuencia del máximo de la constante dieléctrica. También se puede apreciar que las pérdidas dieléctricas son bajas en la región de la transición de fase de relaxor ergódico a ferroeléctrico normal. Estas pérdidas se asocian a la corriente piroeléctrica que presenta el material durante la transición. No obstante, a altas temperaturas las pérdidas por la

<sup>4</sup>El analizador empleado en el experimento entrega valores de capacidad  $C$ , y conductancia  $G$  para la frecuencia  $f$  del campo eléctrico aplicado. La constante dieléctrica es una magnitud compleja  $\epsilon_r^* = \epsilon' + i\epsilon''$ , si se coloca al material en un condensador plano-paralelo de area  $A$  y separación de los electrodos  $d$ , se calcula la parte real  $\epsilon' = C(\omega)/C_0$  y las pérdidas  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' = G(\omega)/\omega C(\omega)$ , donde  $\omega = 2\pi f$  y  $C_0 = \epsilon_0 A/d$

---

conducción intrínseca de los FLB son sumamente elevadas. Podría decirse que el P2BIT, fig. 1.7a, presenta un comportamiento de relaxor altamente ferroeléctrico mientras que el P3BIT, fig. 1.7b, es notablemente un relaxor canónico, si comparamos el comportamiento de la constante dieléctrica que presentan con el de la figura 1.2. El incremento del fenómeno relaxor parece estar asociado con la heterogeneidad estructural en las microregiones del material, que se originan en el aumento de capas de perovskita en la estructura Aurivillius como en el incremento de la simetría en los planos basales de la red cristalina [10], al incrementar el contenido de PT en el compuesto.

## 1.4 El modelo de Ising modificado para vidrios de espín

El modelo de Ising presenta el modelo más simple de un sistema que exhibe una transición de fase. El modelo fue propuesto por Wilhelm Lenz y resuelto por su alumno Ernst Ising en 1925, estudiando sistemas ferromagnéticos para el caso unidimensional, aunque para este caso la transición de fase no ocurre [18]. Para dimensiones superiores la transición de fase se manifiesta, pero el modelo solo ha llegado a ser resuelto analíticamente para el caso bidimensional y sujeto a múltiples restricciones. Adicionalmente, empleando la teoría de campo medio se han llegado a presentar soluciones analíticas útiles para el Modelo de Ising en varias dimensiones [26].

### 1.4.1 El modelo de Ising convencional

El modelo de Ising se expresa a través del siguiente Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j=1}^N J_{ij} S_i S_j - H \sum_{i=1}^N S_i \quad (1.5)$$

Aquí  $J_{ij}$  son las *constantes de intercambio*,  $H$  es el campo externo normalizado. Las variables del Hamiltoniano para este caso son los *espines*  $S_i = \pm 1$  localizados en  $N$  lugares dentro de una red regular en un espacio de dimensión  $d$ [1]. En su trabajo, Ising no incluyó un Hamiltoniano tan elaborado como el que se expresa en (1.5), pero sí las condiciones del sistema donde los dipolos magnéticos (ahora *espines*) solo tenían permitido alternar su dirección. Además, que la fuerza (ahora *constantes de intercambio*) que influye sobre estos dipolos debía ser recíproca y decaer rápidamente con la distancia, de tal modo que solo se necesita considerar la interacción entre dipolos vecinos [18]. Se llama modelo



---

de Ising convencional cuando se usa el siguiente Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - H \sum_{i=1}^N S_i \quad (1.6)$$

donde  $\langle ij \rangle$ , de acuerdo con la teoría de grafos, denota el conjunto direccionado de enlaces entre *espines* interactuantes<sup>5</sup>, y  $J_{ij}$  se ha transformado en un valor único y constante  $J$ . Una particularidad del modelo convencional es que los *espines* se tornan equivalentes y, por tanto, la cantidad  $\langle S_i \rangle$  (promedio térmico) resulta independiente de  $i$ [26]. Esto permite concluir la posibilidad de encontrar una orientación espacial global, es decir, encontrar a los *espines* alineados uniformemente.

### 1.4.2 El modelo de Edwards-Anderson para vidrios de espín

En el estudio de sistemas magnéticos se encuentra que no siempre las interacciones son del mismo tipo, por ejemplo, existen casos en que se manifiestan interacciones ferromagnéticas y anti-ferromagnéticas dentro del mismo material. Una ilustración de este caso es el esquema de la figura 1.4 para los ferroeléctricos relaxores. En estos casos no se puede encontrar una orientación espacial uniforme, como mencionada en la sección anterior, debido a la competencia entre los tipos de interacciones. Cuando las interacciones son competitivas sucede que los *espines* quedan aleatoriamente congelados, siendo más específicos, aleatoriamente en el espacio pero congelados en el tiempo [26, 34].

En un cristal los átomos conformantes del material se ubican ordenadamente en puntos de red regularmente espaciados, formando estructuras con determinada simetría y periodicidad. En un vidrio, por otro lado, este comportamiento no se cumple, pues la ubicación de los átomos es aleatoria en el espacio. No obstante la configuración es estacionaria, pues los estados de desorden espacial aparentemente no varían en el tiempo [26]. Es este comportamiento el que lleva a definir los vidrios de espín, estado en el cual los espines se encuentran aleatoriamente congelados.

Si se supone que la interacción  $J_{ij}$  cambia entre cada par de enlaces ( $ij$ ) el Hamiltoniano

---

<sup>5</sup>Un grafo  $\mathcal{G}(\mathcal{V}, \mathcal{B})$  se compone de  $N$  vértices o nodos  $\mathcal{V}$  y un conjunto de aristas o enlaces  $\mathcal{B}$  que son los que conectan a los nodos[9].  $\langle ij \rangle \in \mathcal{B}$  contiene los enlaces entre nodos adyacentes, y al ser direccionado considera *repetición* en los enlaces entre estos nodos. En un ejemplo más concreto, si el sistema consta de dos únicos nodos interactuantes  $\mathcal{V} = \{1; 2\}$  entonces  $\langle i, j \rangle = (12) = \{(1 \rightarrow 2); (2 \rightarrow 1)\}$ , donde (12) es la dupla de enlaces del par de nodos interactuantes

---

que caracteriza al sistema en ausencia de un campo externo es [26]:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (1.7)$$

Se ve que (1.7) no es muy diferente de (1.5), y las variables del Hamiltoniano todavía son del tipo Ising ( $S_i = \pm 1$ ). No obstante, para este caso cada  $J_{ij}$  es independiente, pero obedece a una distribución de probabilidad  $P(J_{ij})$ . Usualmente se usan el *modelo Gaussiano* o el *modelo  $\pm J$*  como típicas distribuciones para  $P(J_{ij})$ . Sus formas explícitas son [26]:

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi J^2}} \exp\left(-\frac{(J_{ij} - J_0)^2}{2J^2}\right) \quad (1.8)$$

$$P(J_{ij}) = p\delta(J_{ij} - J) + (1 - p)\delta(J_{ij} + J) \quad (1.9)$$

La ecuación (1.8) es una distribución Gaussiana con media  $J_0$  y varianza  $J^2$ , mientras que en (1.9)  $J_{ij}$  es  $J > 0$  con probabilidad  $p$ ; ó  $-J$  con probabilidad  $1 - p$ .

La aleatoriedad en  $J_{ij}$  tiene múltiples orígenes dependiendo del problema específico que se trate. En los vidrios de espín la orientación de los espines en los átomos está aleatoriamente distribuida[34], resultando en aleatoriedad en las interacciones. En tal caso es imposible identificar la localización de cada átomo con la respectiva orientación de su espín y, por tanto, para el tratamiento teórico se debe incluir una distribución de probabilidad para  $J_{ij}$ . Es en esta situación que (1.7) se llama el *modelo de Edwards-Anderson*. Cabe resaltar que la aleatoriedad en la ubicación de los átomos es despreciable para las propiedades macroscópicas de los vidrios de espín comparada con la aleatoriedad en las interacciones [26]. Esto se debe a que una vez estructurado el sistema, así sea aleatoriamente, los átomos fuertemente interactuantes (ceranos) llegan a presentar los comportamientos cooperativos o competitivos y esto en regiones contiguas. Por esto  $J_{ij}$  está aleatoriamente distribuida en cada par de *enlaces* ( $ij$ ) de acuerdo con una distribución de probabilidad como (1.8) o (1.9). Cabe tomar en cuenta que en un inicio este modelo no se encontraba tan formalizado como ahora, y solo se empleaba una distribución gaussiana con media cero [2], es decir (1.8) cuando  $J_0 = 0$ .

---

### 1.4.3 El modelo SRBRF: *Spherical random-bond-random-field* (esférico de enlaces aleatorios y campos aleatorios)

Al ser el comportamiento de los ferroeléctricos relaxores similar al de los vidrios de espín en cuanto a las interacciones competitivas dentro del material, a los procesos de congelamiento de los dipolos, y a la transición de fase difusa, se pueden aprovechar los modelos anteriormente presentados para modelar a los ferroeléctricos relaxores. En los relaxores se forman regiones polares a nanoescala (clúster) y éstas interactúan entre sí, pero a diferencia de los espines estas regiones pueden aumentar su tamaño y por tanto su momento dipolar. R. Blinc [3] deseó incluir esta característica y propuso un modelo con cierta similitud al modelo de Edwards-Anderson, en él que ya no se trabaja con las variables de espín de Ising ( $S_i = \pm 1$ ), en cambio, se usa un parámetro de orden adimensional vectorial  $\vec{S}_i$ . Esta variable debe cumplir con ciertas reglas, pues para ser considerada parámetro de orden debe ser proporcional al momento dipolar eléctrico del clúster en consideración, es decir, al número de celdas unitarias dentro de este con el mismo ordenamiento. Adicionalmente, debe satisfacer la relación de clausura, ya que  $\vec{S}_i$  sigue una distribución continua, pero es necesario limitarla de modo que respete los grados de libertad asignados al sistema. La clausura es denominada condición esférica debido a su similitud con la fórmula analítica de una hiperesfera. Estas restricciones para  $\vec{S}_i$  se reflejan en las siguientes relaciones [3, 30]:

$$\vec{S}_i = \left( \frac{3}{[n^2]_{av}} \right)^{1/2} \frac{\vec{M}_i}{|\vec{m}_0(i)|} \quad \sum_{i=1}^N \vec{S}_i^2 = 3N \quad (1.10)$$

donde  $N$  es el número de PNRs presentes en el material,  $\vec{m}_0(i)$  es la contribución de una celda unitaria al momento dipolar  $\vec{M}_i$  del clúster  $i$  debido a los desplazamientos de sus iones; tal momento dipolar entonces es  $\vec{M}_i = n_i \vec{m}_0(i)$  con  $n_i$  el número de celdas polarizadas en el clúster  $i$ . Finalmente  $[n^2]_{av} = (1/N) \sum_{i=1}^N n_i^2$ . Con estas definiciones se ve que (1.10) es consistente y cumple con las condiciones antes propuestas. Este es el modelo SRBRF, el mismo que para los ferroeléctricos relaxores queda determinado por el siguiente Hamiltoniano [3]:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \vec{h}_i \cdot \vec{S}_i - \sum_i \vec{E} \cdot \vec{S}_i \quad (1.11)$$

donde se asume que las interacciones  $J_{ij}$  están aleatoriamente frustradas y son de rango infinito, su distribución de probabilidad tiene media  $J_0/N$  y una desviación estándar  $J/\sqrt{N}$ ,  $\vec{h}_i$  es un campo local aleatorio de media cero y varianza  $\Delta$ , y  $\vec{E}$  es el campo

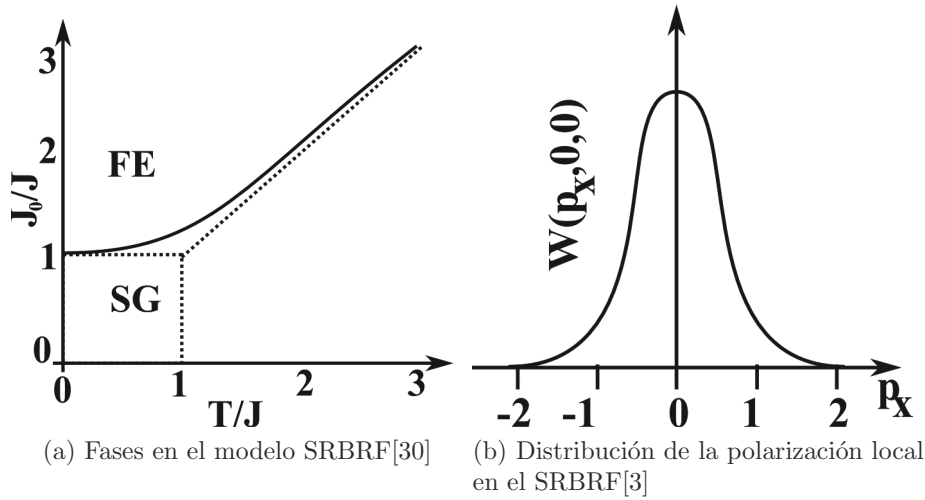


Figura 1.8: Comportamiento de un sistema en el modelo SRBRF

eléctrico externo.

El modelo (1.11), sujeto a (1.10), fue reestructurado y presentado nuevamente por R. Pirc [30], incluyendo una solución analítica del modelo a través del Método de Réplica para el sistema en equilibrio. Entre las observaciones importantes de este modelo son las fases en las que el sistema se puede encontrar. La figura 1.8a muestra el diagrama de fases para un sistema descrito por el modelo SRBRF cuando el campo local aleatorio es nulo. Si  $J_0 < J$  para bajas temperaturas, el sistema se comporta como un **vidrio esférico** (SG) sin un ordenamiento de largo alcance. El comportamiento de vidrio implica que el sistema no varía su configuración en el tiempo, ésta se congela. La categoría de esférico se debe a los múltiples estados en los que el sistema se puede congelar obedeciendo la condición esférica, a diferencia de los **vidrios dipolares**<sup>6</sup> que únicamente se congelan en sus direcciones discretas propias del sistema. Cuando  $J_0 > J$  el material experimenta una transición hacia un ferroeléctrico (FE) heterogéneo, con una polarización espontánea distinta de cero y un ordenamiento de largo alcance. La línea continua marca una transición de segundo orden a la fase ferroeléctrica mientras que la línea entrecortada marca la transición difusa entre las fases de relaxor ergódico a altas temperaturas a vidrio esférico a bajas temperaturas. Otra observación de este modelo es que la distribución de la polarización local obedece una distribución gaussiana, fig. 1.8b, para toda temperatura, y su varianza depende del ordenamiento global del sistema, incrementándose conforme el sistema se ordena[30].

<sup>6</sup>Los vidrios dipolares son los análogos eléctricos a los vidrios de spin magnéticos, su principal similitud es la naturaleza aleatoria de sus interacciones competitivas [34]

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1 Objetivos

El objetivo general del presente trabajo es caracterizar a un ferroeléctrico relaxor, específicamente a los compuestos P2BIT y P3BIT, en base al del modelo de Ising modificado que se presenta en la sección 2.2.2. El primer paso es implementar el modelo propuesto dentro de un programa computacional para así simular el comportamiento de un material relaxor. Los resultados de la simulación deben mostrarse concordantes con el ya conocido comportamiento del ferroeléctrico relaxor. Obtenido el comportamiento deseado, se perseguirá obtener de la simulación curvas de la susceptibilidad dieléctrica del material en función de la temperatura del sistema, las cuales serán ajustadas a los datos experimentales. Una vez encontrada la relación entre el material real y aquel simulado, se estimará el valor de la dispersión de la energía de interacción entre las nanorregiones polares para los compuestos ferroeléctricos relaxores P2BIT y P3BIT. Aprovechando la información adicional de la simulación en cuanto al estado microscópico del sistema, se entregará información sobre la temperatura de Curie y de congelamiento de los materiales, además de realizar un estudio sobre la polarización local de los mismos.

### 2.2 Suposiciones físicas del sistema

#### 2.2.1 Condicionamiento

El modelo que se empleará para estudiar los procesos dinámicos de congelamiento del relaxor se basa en las siguientes hipótesis, las que están fundamentadas en hechos experimentales y en cálculos teóricos[4, 5, 6, 16, 22, 33]:

- 
- Existen grandes cantidades de regiones polares ordenadas a nanoescala(PNR) con diferentes volúmenes y dispersas en una matriz desordenada.
  - Ocurre una polarización espontánea en estas nano-regiones ordenadas cuando la temperatura decrece por debajo de  $T_d$ , que se encuentra varios cientos de grados sobre  $T_m$ . Esta afirmación es una generalización de los relaxores PMN<sup>1</sup>, considerando que la homogeneidad estructural local de las nano-regiones es la causa del desplazamiento cooperativo de los iones para producir un momento dipolar neto en sus celdas unitarias.
  - La polarización local, es decir de las PNRs, se orientan aleatoriamente a lo largo de múltiples ejes polares.

Además, durante la simulación sólo se permitirá a las PNRs alternar la dirección de su polarización. Es decir, que para cada una de las PNRs se mantendrán constantes su volumen, su orientación y su ubicación espacial para todo el rango de temperaturas, y bajo la influencia de campos externos débiles a los que se someterá al material en la simulación. Esta suposición es sumamente fuerte y se encuentra por fuera del comportamiento real del material pues se conoce de observaciones experimentales que las PNRs crecen, se reorientan y se desplazan dentro del material, dependiendo de las condiciones de temperatura y campo externo al que es sometido el material. En casos de campos fuertes, esto ya no es válido, pues las PNRs crecerán a volúmenes más grandes y la aleatoriedad de sus orientaciones desaparece[23].

## 2.2.2 Modelo propuesto

Un esquema bidimensional de la estructura de un ferroeléctrico relaxor se presenta en la figura (2.1), las elipses representan a las nanorregiones polares de variadas formas y volúmenes. Las flechas representan las direcciones y magnitudes de la polarización espontánea presente dentro de las regiones. Al considerar la interacción entre los pares de nanorregiones polares(PNR) se asumirá que se tratan de dipolos puntuales, incluso sabiendo que esta consideración no es óptima. La interacción entre dos dipolos puntuales  $\vec{\mu}_1$  y  $\vec{\mu}_2$ (en el vacío) es[14]:

$$J_{ij} = -\vec{\mu}_j \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{3\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij}}{r^5} \vec{r}_{ij} - \frac{\vec{\mu}_i}{r^3} \right)$$

---

<sup>1</sup>El PMN ( $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ) es el ferroeléctrico relaxor más estudiado y tiene una estructura cristalina perovskita

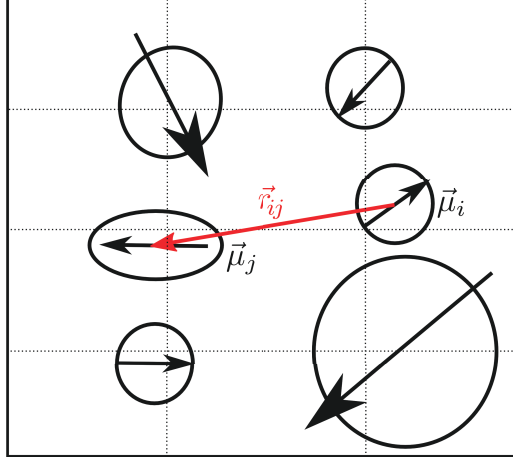


Figura 2.1: Esquema 2D de un ferroléctrico relaxor, mostrando dentro del material las regiones polares con volumen, forma, ubicación y dirección de polarización aleatorias. Cada PNR se encuentra asignada a un único punto de la red asumida en la simulación.

$$J_{ij} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3 \cos \varphi_i \cos \varphi_j - \cos \phi}{r^3} \mu_i \mu_j \quad (2.1)$$

donde  $\vec{r}_{ij}$  es el vector que une a  $\vec{\mu}_i$  con  $\vec{\mu}_j$  y  $r$  su módulo,  $\varphi_i$  y  $\varphi_j$  son los ángulos entre  $\vec{\mu}_i$  con  $\vec{r}_{ij}$  y  $\vec{\mu}_j$  con  $\vec{r}_{ij}$ , y  $\phi$  es el ángulo entre los dos momentos dipolares.

Adicionalmente, se necesita hacer una distinción entre la magnitud y la dirección de los momentos dipolares; para ello, se introduce una nueva cantidad  $\sigma_i$ , que se define para cada PNR. Su valor se determina primero definiendo un eje principal, el cual puede ser uno de los ejes principales de la red o la dirección del campo externo. Si la proyección del momento dipolar  $\vec{\mu}_i$  sobre este eje es positiva, entonces  $\sigma_i$  toma el valor +1, caso contrario -1, es decir,

$$\mu_i \cos \theta_i = |\mu_i \cos \theta_i| \sigma_i \quad (2.2)$$

donde  $\theta_i$  es el ángulo entre  $\vec{\mu}_i$  con el eje principal escogido. Con  $\sigma_i = \pm 1$  se puede introducir un parámetro de energía efectiva  $\widetilde{J}_{ij}$  para la energía de intercambio  $J_{ij}$  de la ecuación (2.1), de modo que se cumpla[16]:

$$\frac{1}{2} J_{ij} = \widetilde{J}_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (2.3)$$

Para ésta ecuación se han incorporado las magnitudes de los  $|\vec{\mu}_i|$  presentes en  $J_{ij}$  directamente en  $\widetilde{J}_{ij}$ , pues son valores constantes. Por otro lado sus direcciones deben ser expresadas explícitamente por las variables tipo Ising  $\sigma_i$ . El factor de  $\frac{1}{2}$  se incluye por conveniencia para facilitar la posterior formulación del Hamiltoniano, entre otros cálculos y procedimientos necesarios en la simulación. De las ecuaciones (2.1) y (2.3) se observa

---

que el parámetro de energía efectiva  $\widetilde{J}_{ij}$  está determinado por las siguientes variables aleatorias: a) los volúmenes  $y$ , por lo tanto, la magnitud del momento dipolar eléctrico, b) las orientaciones de polarización de las PNR y c) la ubicación relativa entre ellas. Recordando el modelo de Edwards-Anderson, se sabe que cuando la aleatoriedad de las interacciones proviene de una configuración aleatoria, se pueden representar estas interacciones a través de una distribución de probabilidad (sección 1.4.2). Entonces, en lugar de evaluar la energía de interacción efectiva  $\widetilde{J}_{ij}$  proveniente de variables aleatorias, se puede considerar directamente una distribución de probabilidad para esta energía, es decir  $P(\widetilde{J}_{ij})$ [26].

De las condiciones establecidas en la sección 2.2.1, aquí se asume que las distribuciones de las variables aleatorias (volúmenes, orientación, etc) necesarias para calcular  $\widetilde{J}_{ij}$  permanecen invariantes en todo el rango de temperaturas y bajo la influencia de campos externos débiles. Es por estas razones que variaciones temporales en  $P(\widetilde{J}_{ij})$  son ignoradas y se considera una única distribución estática. El desarrollo presentado hasta este punto sigue los trabajos de Gui[15, 16] y Liu[22], quienes escogieron para  $P(\widetilde{J}_{ij})$  una distribución gaussiana. Debido a que por lo general, una variable aleatoria influenciada por muchos factores de incertidumbre se comporta según una distribución gaussiana, dichos autores la centraron en cero en consideración a la simetría de las interacciones ferroeléctrica y anti-ferroeléctrica que presentaría un sistema de configuración aleatoria[16, 22].

Para este trabajo se decidió no asumir tal simetría e incluir un grado de participación ferroeléctrica a la interacción entre PNRs, en consideración a la distinta intensidad del comportamiento ferroeléctrico en los relaxores canónicos comparados con los relaxores de alta ferroelectricidad[23], y también en espera de que esta diferencia sea el reflejo del distinto comportamiento de los materiales P2BIT y P3BIT en estudio[10]. Se adopta entonces para  $P(\widetilde{J}_{ij})$  una distribución gaussiana desplazada una magnitud  $\rho > 0$ , para introducir una mayor participación de las interacciones ferroeléctricas en el material. Este criterio fue posteriormente ratificado al conocer el modelo SRBRF[3, 30] y dentro de la formalización del modelo de Edwards-Anderson[26], de modo que se puede adoptar la distribución de la ecuación (1.8) expresándola como:

$$P(\widetilde{J}_{ij}) \propto \exp\left(-\frac{(\widetilde{J}_{ij} - \rho)^2}{2(\Delta J)^2}\right) \quad (2.4)$$

donde  $\Delta J$  es la desviación estándar de la distribución y  $\rho$  su media, es decir la dispersión de la energía de interacción entre las PNRs y el grado de participación ferroeléctrica del sistema respectivamente.

La figura 2.2 ejemplifica el grado de participación ferroeléctrica en la energía de interac-



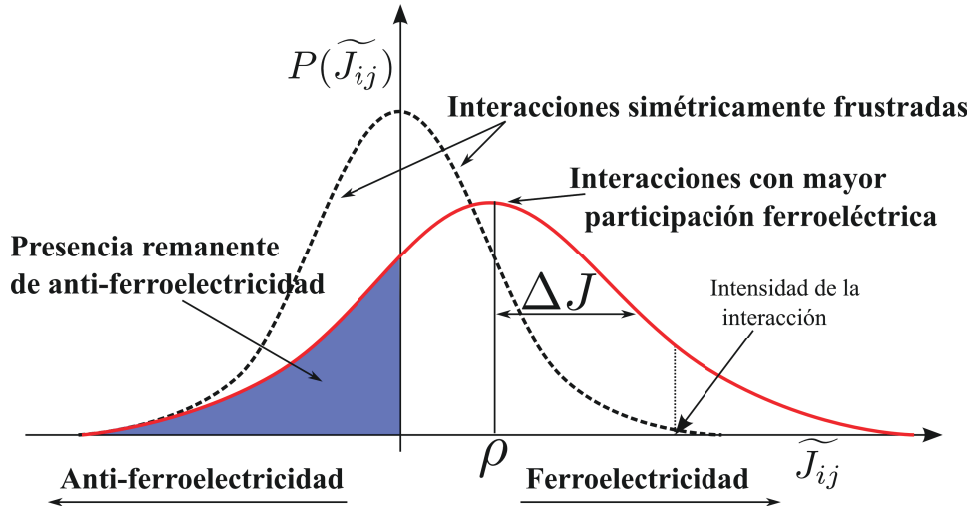


Figura 2.2: Esquema de la distribución de energías de interacción efectivas  $\widetilde{J}_{ij}$  entre PNRs

ción efectiva  $\widetilde{J}_{ij}$  entre PNRs. Cuando la media es nula ( $\rho = 0$ ) implica que las interacciones ferroeléctricas y anti-ferroeléctricas se encuentran simétricamente frustradas, y existe un severo comportamiento competitivo en el material debido a la balanceada preferencia de las interacciones hacia al comportamiento ferroeléctrico como el antiferroeléctrico. Cuando la media es distinta de cero,  $\rho \neq 0$ , existe una preferencia hacia un tipo de comportamiento específico, por ejemplo, ferroeléctrico si  $\rho > 0$ , pues una mayor parte de las interacciones son de este tipo y la participación de las interacciones opuestas es menor. La intensidad de las interacciones está determinada por su valor absoluto, es decir por  $|\widetilde{J}_{ij}|$ , ya sean del tipo ferroeléctricas o anti-ferroeléctricas. Mientras mayor sea el valor de  $\Delta J$ , hay más posibilidad de contar con interacciones más intensas dentro del material y a su vez más simétricamente distribuidas. Es por esto que se necesita contar con el valor de  $\Delta J$  y  $\rho$  para estudiar el comportamiento del material.

Cuando las interacciones son simétricamente participantes ( $\rho = 0$ ), un valor pequeño de  $\Delta J$  implica que las interacciones son débiles y el sistema es de fácil influencia por un campo externo. Por otro lado, un valor elevado de  $\Delta J$  significa que interacciones más intensas también se presentan en el material, que existe una severa competencia entre éstas de modo que comportamientos cooperativos son fuertemente frustrados al igual que la interacción con el campo externo. El caso  $\rho = 0$  y  $\Delta J$  de magnitud considerable representa el comportamiento de ferroeléctrico relaxor canónico por parte del material.

Al analizar el caso de interacciones no simétricas ( $\rho \neq 0$ ) los valores pequeños de  $\Delta J$  favorecen el comportamiento cooperativo del sistema, permitiendo alcanzar ordenamiento de largo alcance; en cambio los valores grandes de  $\Delta J$  facilitan la inclusión de interac-

---

ciones competitivas que a su vez frustran el ordenamiento de largo alcance del material y frustran la interacción con el campo externo. El caso  $\rho > 0$  y  $\Delta J \rightarrow 0$  representa el comportamiento de ferroeléctrico normal por parte del material.

La influencia de la dispersión  $\Delta J$  en la energía efectiva de interacción en cuanto a la interacción con el campo eléctrico externo es correspondiente a lo anunciado en los casos anteriores. Para ejemplificar esta acción se recuerda los lazos de histéresis del ferroeléctrico normal, fig. 1.1b, y del relaxor, fig. 1.3. Cuando  $\Delta J$  es pequeño el sistema obedece un comportamiento definido, en este caso el ferroeléctrico normal, y sigue al campo con relativa facilidad, el sistema es fácilmente polarizable si iniciamos sin polarización, mantiene una alta polarización remanente y ligeras variaciones en la magnitud del campo tienen un severo impacto en el comportamiento del sistema, por ejemplo, en la pendiente de lazo de histéresis en el punto del campo coercitivo. Cuando  $\Delta J$  es grande el sistema tiene dificultad en adoptar su comportamiento global, obedece el comportamiento de relaxor, no es fácilmente polarizable, su polarización remanente es baja y leves cambios en la magnitud del campo resultan en leves variaciones de la polarización del sistema, usando el mismo ejemplo anterior, esto también se lo observa en la pendiente del lazo de histéresis en el punto del campo coercitivo.

Finalmente, el ferroeléctrico relaxor es modelado aquí como un sistema consistente de dipolos similares a los de Ising en una red regular con interacciones distribuidas aleatoriamente, de modo que su Hamiltoniano es:

$$\mathcal{H}_{modelo} = - \sum_{\langle ij \rangle} \widetilde{J}_{ij} \sigma_i \sigma_j - E_{ext} \widehat{\mu} \sum_i \frac{|\mu_i \cos \theta_i|}{\widehat{\mu}} \sigma_i \quad (2.5)$$

donde  $\widehat{\mu}$  es la máxima proyección de los momentos dipolares sobre el eje principal, y  $E_{ext}$  el campo eléctrico externo.

## 2.3 Algoritmo del programa de simulación

### 2.3.1 Estructura

Dado que el objetivo de este trabajo es simular el comportamiento del ferroeléctrico relaxor, es necesario realizar una simulación tridimensional del material ajustándolo al modelo antes presentado, ecuación (2.5). Se asume que el material tiene  $N$  PNRs distribuidas aleatoriamente en el material. De la teoría desarrollada para los modelos de Ising, se sabe que el comportamiento del sistema depende no solo de la energía de interacción sino también

---

de la red que se emplee, pues ésta nos describe la dimensión del sistema y el número de coordinación de cada vértice[25].

El primer término de la ecuación (2.5) requiere de esta información;  $\widetilde{J}_{ij}$  contiene la interacción entre cada par de PNRs y  $\langle ij \rangle$  es el conjunto de enlaces entre regiones interactuantes. Dada la naturaleza eléctrica de las interacciones cada PNR interactúa con todas las demás; no obstante, se acudirá a la más común de las simplificaciones dentro del modelo de Ising, considerar solo la interacción entre los primeros vecinos de cada PNR. Esta simplificación es muy razonable pues, como vemos de la ecuación (2.1), la interacción dipolar decae como  $1/r^3$ , convirtiendo la interacción entre regiones más alejadas despreciable. Como se explicó anteriormente, las PNRs se distribuyen aleatoriamente dentro del material. Por tanto, cada PNR podría tener tantas otras PNRs vecinas como le sea volumétricamente posible. La segunda simplificación consiste en regularizar este comportamiento, cada PNR tendrá solo 6 primeros vecinos con los cuales interactúe. Esto equivale a asignar a cada PNR un punto de la red simulada que corresponde a una red cúbica simple. Esto no quiere decir que las PNRs se encuentren igualmente espaciadas, sino solo es una consideración sobre la topología del sistema, donde existe un registro de los primeros vecinos de cada PNR, correspondientes a las relaciones espaciales tridimensionales arriba, abajo, enfrente, detrás, izquierda y derecha (ver la figura 2.1). Bajo estas consideraciones se elabora el conjunto  $\langle ij \rangle$ . Para asignar  $\widetilde{J}_{ij}$  sobre el conjunto  $\langle ij \rangle$  de las PNRs interactuantes se obedece la distribución (2.4).

El segundo término de la ecuación (2.5), referente a la interacción entre el sistema con un campo externo, requiere información sobre el momento dipolar de las PNRs, es decir sobre  $|\mu_i \cos \theta_i|/\widehat{\mu}$ . Debido a que este término está normalizado, y la orientación y magnitud de cada PNR son aleatorias, en la simulación se reemplaza ese factor por un término  $M_i$  que obedece una distribución uniforme.

### 2.3.2 Muestreo del sistema usando el algoritmo de Metropolis - Monte Carlo

Una vez definido el arreglo del material a simular es necesario conseguir que se encuentre en configuraciones adecuadas, de representatividad física. De la mecánica estadística se conoce que un sistema en equilibrio termodinámico se caracteriza por una máxima entropía o un mínimo en los varios potenciales termodinámicos. La máxima entropía implica que el sistema puede adoptar la mayor cantidad de microestados (configuraciones) posibles. En equilibrio termodinámico, el estado macroscópico más probable es aquel que corresponde al mayor número de microestados consistentes, y se postula que todos los microestados

---

que tienen la misma energía total aparecen con la misma probabilidad[13].

Para el estudio del sistema se usa el ensamble canónico, pues éste permite la interacción del sistema con un baño térmico. De esta manera se puede calibrar la temperatura del sistema a conveniencia. Al solo fijar la temperatura del sistema y no su energía interna, el sistema puede asumir distintos microestados  $k$  con diferentes energías  $E_k$ , obedeciendo una distribución de probabilidad específica. La distribución de probabilidad empleada es la de Boltzmann[13, 24]:

$$\mathcal{P}_k \propto \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

donde  $\mathcal{P}_k$  es la probabilidad de encontrar al sistema en un determinado microestado  $k$  con energía  $E_k$  a una cierta temperatura  $T$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann. De la ecuación (2.6) se ve que los estados de menor energía son más probables, pero que a mayores temperaturas la probabilidad para estados de altas energías se incrementa, es decir, que más estados se vuelven accesibles. El sistema es capaz de fluctuar entre varios estados energéticos con una probabilidad proporcional a (2.6).

Dada la configuración del sistema, se puede evaluar su energía a partir de su propio Hamiltoniano (2.5). No obstante, el objetivo principal es encontrar configuraciones a las que el sistema pueda acceder al encontrarse en un baño térmico a temperatura  $T$  y en un campo externo  $E_{ext}$ . Para un tratamiento teórico se requiere, según la mecánica estadística, calcular la función de partición  $Z$  del sistema y evaluar los potenciales termodinámicos para poder ponderar o encontrar las configuraciones del sistema. Este método es muy tedioso, complicado, costoso, y no siempre se contará con las suficientes herramientas matemáticas para encontrar una solución. De hecho, muchos sistemas estadísticos aún se encuentran sin solución. Por otro lado, podemos aprovechar la capacidad de cálculo numérico de las computadoras usando el muestreo de Metropolis[24] para encontrar las configuraciones del sistema bajo las condiciones a las que es sometido. Este método permite que el sistema *evolucione* en favor de reducir su energía y se establezca en el equilibrio térmico para largos *tiempos*. Durante el proceso las PNRs del sistema intentan alternar su dirección de polarización siguiendo la probabilidad  $W$ [22]:

$$W = \begin{cases} 1 & \text{si } \delta\mathcal{H}_i \leq 0 \\ \exp\left(-\frac{\delta\mathcal{H}_i}{k_B T}\right) & \text{si } \delta\mathcal{H}_i > 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

donde  $\delta\mathcal{H}_i$  es el cambio de energía involucrado al voltear la PNR  $i$ ; empleando la aproxi-

---

mación sobre los primeros vecinos al calcular el hamiltoniano (2.5), este cambio es:

$$\delta\mathcal{H}_i = 4 \sum_j \widetilde{J}_{ij} \sigma_i \sigma_j + 2E_{ext} |\mu_i \cos \theta_i| \sigma_i \quad (2.8)$$

Cabe resaltar que este método no realiza la evolución temporal de un sistema de un estado inicial hasta su equilibrio térmico. Por el contrario, evoluciona al sistema en su espacio de fases a través de configuraciones aleatorias guiadas por la probabilidad  $W$  (relaciones 2.7). Cada nueva configuración generada, incluso si no es distinta de la anterior, es grabada bajo el propósito de realizar los promedios térmicos de los ensambles.

### 2.3.3 Sistema de unidades reducidas

Comúnmente, al trabajar en simulaciones por computadora no se puede tratar a los sistemas en el Sistema Internacional de Unidades(SI). Esto se debe, por lo general, a la compatibilidad entre el orden de magnitud de las cantidades físicas tratadas y las operaciones de punto flotante que puede realizar el computador. Cuando se usan unidades reducidas, todos los valores numéricos dentro de la simulación tienen el orden de magnitud uno. Esto facilita la detección de errores en la simulación, puesto que los valores extremos se vuelven escasos; adicionalmente, este orden de magnitud evita los errores de punto flotante ocasionados por la limitada precisión del procesador.

En la simulación no se necesita de un amplio sistema de unidades, pues se trabaja con pocas magnitudes físicas. Es necesario poder describir magnitudes de energía, temperatura, campo eléctrico y momento dipolar eléctrico. La distribución de probabilidad de las interacciones (ecuación 2.4) es gaussiana y se encuentra bien caracterizada por los dos primeros cumulantes, es decir, la media  $\rho$  y la desviación estándar  $\Delta J$ [30]. Entonces es adecuado normar a la energía en unidades de la magnitud  $\Delta J$ . Así es posible medir la temperatura en unidades de  $\Delta J/k_B$ , pues resulta conveniente para incorporarla en la ecuación (2.7). En la ecuación (2.5) se ve que  $\widehat{\mu}$  ya es una unidad de normalización, y se la puede usar como unidad del momento dipolar eléctrico; a partir de eso el campo eléctrico se mide en unidades de  $\Delta J/\widehat{\mu}$ .

Aunque anteriormente se dijo que el método empleado en la simulación no realiza una evolución temporal del sistema y, por tanto, no sería necesaria una unidad de tiempo, resulta de todas maneras apropiado poder registrar una correspondencia secuencial entre los estados por los cuales el sistema evoluciona. Durante la simulación se evalúa la posibilidad de alternar la dirección de cada dipolo presente en el arreglo en secuencia. Se define entonces como la unidad de avance *temporal* un paso de Monte Carlo por PNR

---

[*MCS/PNR*], que consiste en  $N$  intentos de volteo debido a la presencia de  $N$  PNRs en la red, es decir, el intervalo entre cada nueva configuración generada y grabada del sistema.

Al culminar el trabajo, se estimarán los valores respectivos en unidades reales a los que las unidades definidas corresponden.

### 2.3.4 El campo externo

Usualmente en los modelos tipo Ising bajo influencia de un campo externo se utilizan campos constantes; para un campo eléctrico constante basta colocar un valor escalar constante en  $E_{ext}$  (ecuación 2.5). No obstante, el fenómeno que se pretende estudiar, el de relajamiento, no tiene lugar con campos constantes. La fuerte dispersión de frecuencia que presentan los ferroeléctricos relaxores requiere necesariamente la aplicación de campos eléctricos alternos.

Como ya se ha definido una unidad de paso, o de *tiempo*, se puede modelar un campo que varíe en el tiempo. Para este trabajo se adopta la siguiente formulación para el campo eléctrico externo:

$$E_{ext} = E_0 \exp\left(2\pi i \frac{t}{\tau}\right) \quad (2.9)$$

donde  $t$  es el *tiempo real* o el número de paso,  $E_0$  y  $\tau$  son la amplitud y el periodo del campo externo, respectivamente.

### 2.3.5 Ejecución

Inicialmente el programa recibe varios parámetros de entrada para realizar la simulación. Inicia recibiendo el tamaño de la arista  $L$  de la red sobre la cual se ubican las PNRs, para representar así al material, entonces se genera un arreglo cúbico simple con  $L^3$  puntos de red, el cual es sometido a condiciones de borde periódicas. En este trabajo se elige  $L = 16$ , es decir, se trabaja con 4096 PNRs, que es un número lo suficientemente grande como para obtener buenos resultados en la simulación, y no demasiado grande como para volverse incalculable en una computadora personal. También es el valor usado en las referencias[16, 15, 22] que posteriormente se considerarán para verificar la calidad de la simulación.

Dentro de la simulación, muchos procesos requieren se generen grandes cantidades de números aleatorios y la calidad y confiabilidad de los resultados de la simulación dependen directamente de la calidad y aleatoriedad de los números generados. Por esta razón no se puede usar el generador de números aleatorios de la librería estándar de C/C++,

---

lenguaje en que se desarrolla la simulación, ya que resulta muy predecible. Afortunadamente se cuenta de manera libre con la librería de cálculo científico GSL [11], la cual contiene robustos algoritmos para generar números aleatorios. Para este trabajo se utiliza el algoritmo de Tausworthe, que es el computacionalmente más económico y de calidad suficiente para utilizarlo en experimentos científicos [11]. Para mejorar la aleatoriedad de los números generados, la semilla que inicia al algoritmo de Tausworthe corresponde al instante al que se ejecuta la simulación. Es aquí que se usa el algoritmo de Box-Muller, también implementado en GSL, para obtener números aleatorios gaussianamente distribuidos que son necesarios para asignar valores a  $\widetilde{J}_{ij}$  según lo requiere la distribución (2.4). El momento dipolar normado  $|\mu_i \cos \theta_i|/\widehat{\mu}$  se asigna directamente desde el generador de números aleatorios según una distribución uniforme en el intervalo  $[0, 1]$  e igualmente se completa la variable de dipolo  $\sigma_i = \pm 1$  de manera aleatoria, para iniciar con un sistema con polarización neta nula. Para el algoritmo de Metrópolis - MonteCarlo, la probabilidad de Boltzmann (2.6) es comparada con un número aleatorio generado según una distribución uniforme en el intervalo  $[0, 1]$ .

El último conjunto de parámetros a ingresar corresponde a los condicionantes del experimento: el intervalo de temperatura  $T$ , la amplitud del campo externo  $E_0$  y su periodo  $\tau$ . Una vez con el sistema listo y las condiciones del experimento fijas se realiza la simulación usando el método descrito en la sección 2.3.2. Primero se ejecuta la simulación durante  $t_{eq} = 350[MCS/PNR]$  para conseguir ubicar al sistema en un estado de equilibrio termodinámico; pasada esta cantidad de pasos se comienza a registrar datos sobre el estado del sistema durante  $t_{obs} = n\tau[MCS/PNR]$  con  $n \in \mathbb{N}$  tal que  $n\tau$  sea cercano a 3000. Así se ejecuta para cada temperatura especificada y en un proceso de enfriamiento. Finalmente se repite la ejecución reasignando a  $\widetilde{J}_{ij}$  y a  $|\mu_i \cos \theta_i|/\widehat{\mu}$  nuevos valores, pero respetando las mismas distribuciones de probabilidad antes asignadas con el propósito de generar un nuevo ensamble para el mismo sistema. A lo largo del trabajo se realizó un promedio sobre 12 ensambles por simulación, con la finalidad de representar adecuadamente al sistema y, porque este número es suficiente para permitir obtener las curvas de los resultados con suficiente suavidad.

### 2.3.6 Adquisición y procesamiento de datos

En este trabajo existen tres cantidades que se desean obtener, éstas corresponden a la polarización global del material, a su susceptibilidad dieléctrica, y a la cantidad de polarización congelada.

La primera variable a almacenar es la polarización global normada instantánea dada

por:

$$P(t) = \frac{1}{N} \sum_i \frac{|\mu_i \cos \theta_i|}{\hat{\mu}} \sigma_i(t) \quad (2.10)$$

Esta variable siempre es almacenada durante la simulación pues se trata de un único valor real, por cada paso de la simulación, y es indistinto del tamaño del arreglo ( $L^3$ ). Si comparamos con la definición  $\vec{P} = 1/V \sum e_i \vec{r}_i$  de la polarización[14], ésta refleja una densidad de momento dipolar eléctrico y tiene unidades de momento dipolar eléctrico por unidad de volumen, o de carga por unidad de superficie. Entonces  $P(t)$  en (2.10) no es completamente adimensional como se intuye del factor de normalización, su unidad es  $[\hat{\mu}/PNR]$ . Esto implica necesariamente que se debe asociar un volumen a  $\hat{\mu}$  o a  $N$ . Aquí se hará a  $N$ , asignando un peso con unidades de volumen a cada PNR. Por facilidad, éste peso será el mismo para todas las PNRs, y será explícitamente considerado después del ajuste de datos simulados y experimentales (ver sección 3.4.3 y 3.5.2). Nótese que este volumen asignado no es el volumen de la PNR sino, el volumen disponible para cada PNR dentro de la red de simulación.

Un vez culminadas varias ejecuciones de la simulación se pueden evaluar los promedios de los ensambles y obtener información sobre la polarización y la susceptibilidad del material simulado. La polarización global del sistema se obtiene usando:

$$P = \langle \overline{P(t)} \rangle \quad (2.11)$$

donde  $\langle \dots \rangle$  denota el promedio sobre ensambles y  $\overline{\dots}$  el promedio temporal. La susceptibilidad se calcula a partir de la relación que existe entre el campo externo y la polarización de material  $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$  para dieléctricos lineales[14]. Entonces la susceptibilidad del material se calcula según:

$$\chi = \left\langle \frac{1}{t_{obs} E_0} \int_{t_0}^{t_0+t_{obs}} P(t) \exp\left(2\pi i \frac{t}{\tau}\right) dt \right\rangle \quad (2.12)$$

En la ecuación 2.12 se observa que en lugar de realizar promedios temporales como en (2.11), se realiza un tratamiento similar al de una transformada de Fourier; esto tiene mucho sentido pues se está analizando el comportamiento de la polarización para determinada frecuencia del campo externo. En el SI la susceptibilidad es adimensional, en la simulación  $\chi$  tiene unidades de  $[\hat{\mu}^2/(\Delta J \cdot PNR)]$  pues no se realiza esta separación, pero es compatible con las unidades de  $\varepsilon_0$ .

Finalmente se almacenan los dipolos tipo Ising  $\sigma_i = \pm 1$ . Se lleva un registro del estado de cada dipolo  $\sigma_i(t)$  en cada paso durante todo el transcurso de la simulación. Al finalizar la simulación se realiza el promedio temporal individual de estas magnitudes  $\overline{\sigma_i}$ . Si  $|\overline{\sigma_i}| = 1$



---

significa que el dipolo jamás alternó su dirección durante el experimento, es decir, estaba congelado. Para obtener la fracción de dipolos congelados  $f_{dc}$  en el material se debe realizar el siguiente promedio de ensambles:

$$f_{dc} = \frac{1}{nN} \sum_{\substack{i \in N \times n \\ t.q. |\bar{\sigma}_i|=1}} |\bar{\sigma}_i| \quad (2.13)$$

El almacenamiento de las cantidades  $\sigma_i(t)$  es sumamente costoso debido a que se registra el estado de cada dipolo en cada paso, por tanto, solo se lo realiza en ejecuciones para las cuales es indispensable conocer esta magnitud. Es decir, que no se lo realiza cuando se ejecutan las diversas simulaciones en busca de encontrar una con el conjunto de parámetros que se ajuste al experimento, sino que una vez identificados esos parámetros se reejecutará la simulación almacenando los datos de  $\sigma_i(t)$ , para así estimar la polarización congelada del sistema.

## 2.4 Diagrama de flujo del programa de simulación

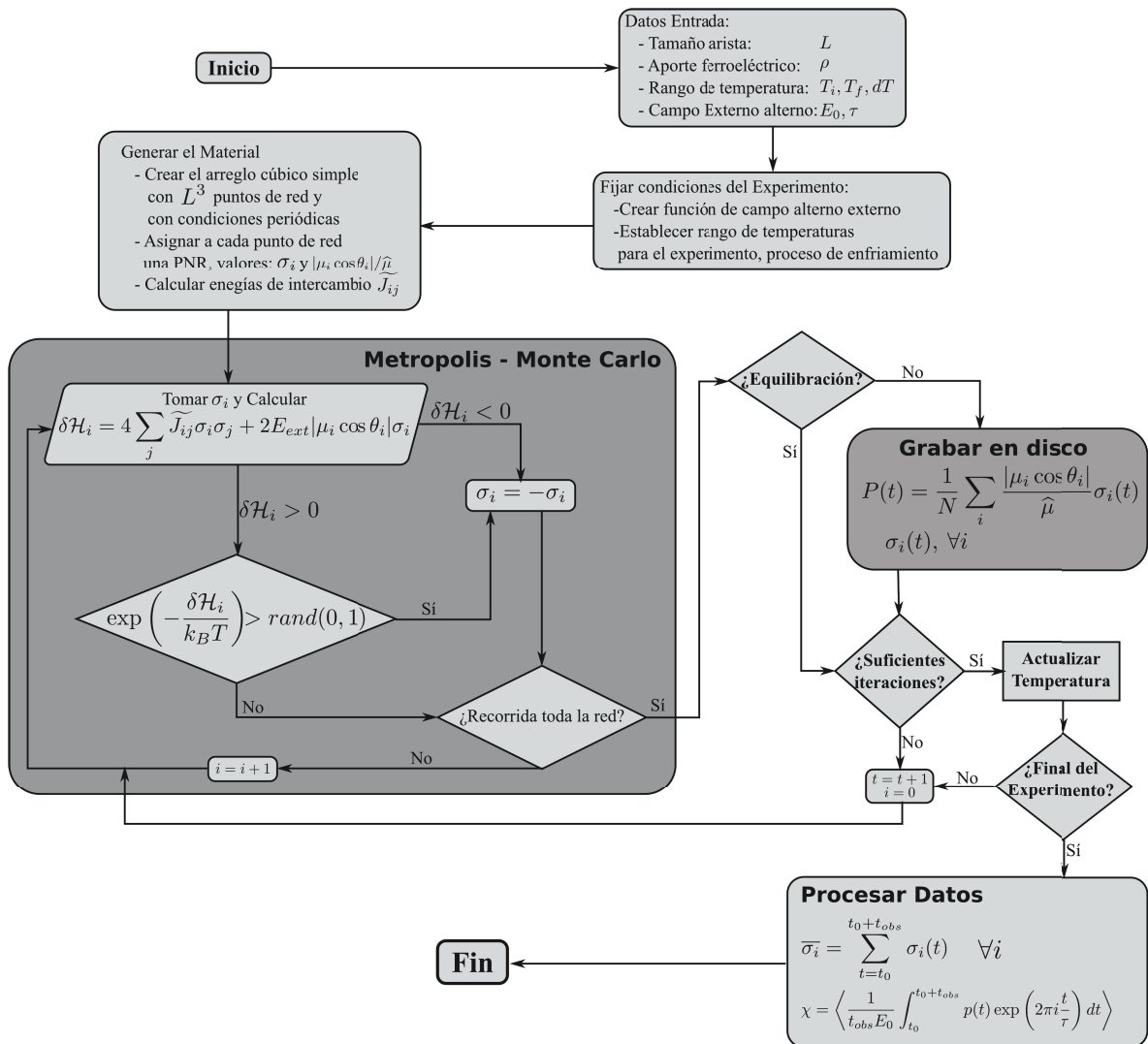


Figura 2.3: Diagrama de Flujo del algoritmo empleado en la simulación

# Capítulo 3

## Resultados y Discusión

### 3.1 Pruebas y Calibración

Inicialmente se debe verificar que la simulación entregue resultados acordes con el comportamiento real del relaxor (sección 1.2). Simulaciones que usan modelos similares al propuesto y que, en un inicio, guiaron el desarrollo del modelo usado en el presente trabajo, fueron realizadas por Gui[15, 16] y Lui[22], y han servido aquí como guía para fijar muchas condiciones de la simulación y para comparar resultados.

Primero se debe validar la simulación, es decir, verificar que el algoritmo de *Metropolis-MonteCarlo* lleve efectivamente al sistema simulado al estado de equilibrio y que los datos extraídos obedezcan al comportamiento real del material. Como ya se ha indicado, el material simulado es un arreglo de  $N = 4092 = 16^3$  PNRs asignadas a los vértices de una red cúbica simple sujeta a condiciones de borde periódicas, recordar figura la 2.1.

Dado que el sistema es asignado inicialmente a una configuración aleatoria o totalmente polarizada, que son improbables, es sumamente necesario realizar un proceso durante el cual se permita al sistema evolucionar hasta su estado de equilibrio. Este proceso se debe realizar cada vez que se inicie la simulación o se cambie la temperatura. Solo después de este periodo se iniciará la adquisición de datos.

La primera prueba se realiza para sistemas sin la influencia de un campo externo, pues se necesita verificar el comportamiento *libre* o espontáneo del material. La figura 3.1 muestra el comportamiento de dos simulaciones de materiales diferenciados únicamente por su grado de participación ferroeléctrica  $\rho$  en su energía de interacción  $\widetilde{J}_{ij}$ , y libres de la influencia de un campo externo. El objetivo de esta evaluación es comprobar la estabilidad de la simulación al mantener el sistema a una temperatura fija, y verificar la correcta evolución del sistema en favor de estados de menor energía al reducir su temperatura.

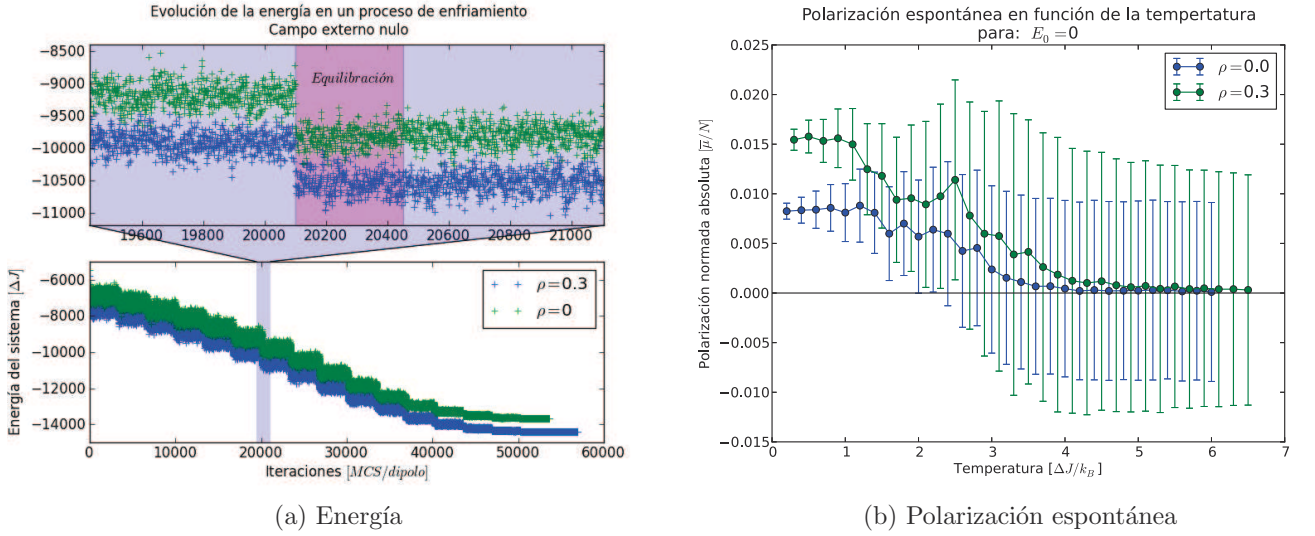


Figura 3.1: Proceso de enfriamiento sin campo externo. El sistema se mantiene  $3350[MCS/PNR]$  para cada temperatura, los primeros  $350[MCS/PNR]$  son plenamente para el proceso de equilibración. La polarización espontánea se manifiesta para  $T < 4[\Delta J/k_B]$

En la figura 3.1a se muestra el historial de la energía interna de los dos sistemas considerados y se observa el evidente éxito del comportamiento de la simulación. En ambos sistemas la energía interna del material oscila de manera estable para cada temperatura, tal como enuncia la mecánica estadística, las fluctuaciones de la energía interna de un sistema deben manifestarse en el ensamble canónico. Al reducir la temperatura del sistema en intervalos  $\Delta T = 0,4[\Delta J/k_B]$ , seleccionados convenientemente para hacer visible el descenso de la energía interna del sistema durante esta evaluación, se observa que el sistema sí evoluciona hacia estados de menor energía. La cantidad de pasos asignados a la equilibración,  $350[MCS/PNR]$ , bastan en su totalidad y pudieran ser mucho menos debido a que el sistema parece reaccionar casi instantáneamente al cambio de temperatura.

La figura 3.1b muestra el valor absoluto de la polarización espontánea  $|P_s|$  de los sistemas en evaluación durante el proceso de enfriamiento. En esta figura se incluye información sobre la dispersión de la polarización, o *error*, puesto que es una medida de la actividad de conmutación de la polarización de las PNRs que siempre mantienen la misma magnitud de su polarización local espontánea. Se observa que a altas temperaturas la polarización espontánea promedio del material es nula, puesto que el material fluctúa constantemente su polarización local. Además, los materiales simulados presentan un transición de fase, ya que aparece una polarización espontánea macroscópica para temperaturas menores que  $T_c \approx 4[\Delta J/k_B]$ . Esta polarización espontánea aumenta conforme el material es enfriado y

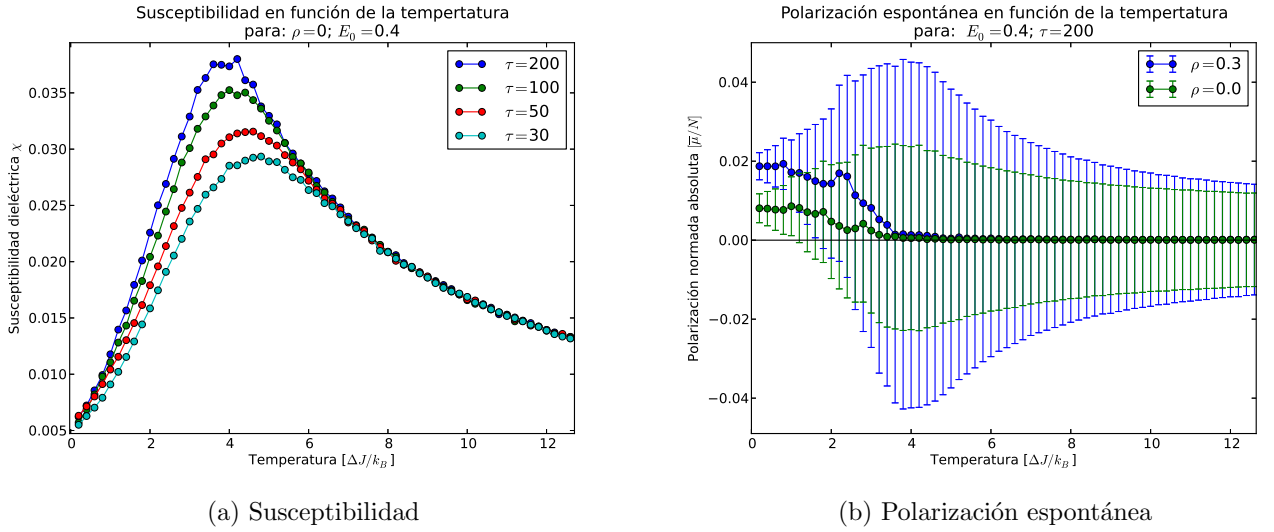


Figura 3.2: Comportamiento de la simulación en procesos de enfriamiento con campo externo alterno

es mayor para el material más ferroeléctrico; no obstante, es notorio que para un sistema con interacciones simétricas,  $\rho = 0$ , también existe una polarización espontánea. Al analizar la dispersión de la polarización, se observa que ésta permanece constante mientras la polarización neta es nula y, a partir de la temperatura de transición, la dispersión se reduce. Este resultado es una clara evidencia de que a bajas temperaturas el sistema tiene una menor cantidad de estados accesibles, tal y como se observa también en el historial de la energía interna, figura 3.1a, cuya fluctuación se reduce a bajas temperaturas.

Dado el exitoso comportamiento presentado por la simulación, se procede a evaluarla bajo la influencia de un campo eléctrico alterno. El comportamiento también es el esperado según se observa en la figura 3.2a, que corresponde al material con  $\rho = 0$  sometido a campos eléctricos externos de distintas frecuencias e igual amplitud. Analizando la figura 3.2a durante el proceso de enfriamiento, se ve cómo la susceptibilidad del material aumenta conforme se reduce la temperatura hasta alcanzar un máximo suave y luego vuelve a decrecer. Todas las curvas de susceptibilidad son iguales a altas temperaturas, pero la temperatura del máximo y su valor son distintas para cada frecuencia de campo aplicado, respetando el característico comportamiento del relaxor.

La figura 3.2b muestra un muy interesante comportamiento de la polarización y de su dispersión, para dos materiales de distinto grado de ferroelectricidad pero bajo la influencia del mismo campo externo. Incluso bajo la influencia del campo externo la polarización espontánea mantiene el comportamiento observado en la figura 3.1b. No obstante, la dis-

---

persión de la polarización presenta otro comportamiento, pues crece en el entorno de la transición de fase, esto es debido a que describe la actividad de conmutación de la polarización de las PNRs del material en su interacción con el campo externo. Además, se ve que a mayor grado de participación ferroeléctrica del material, mayor es la magnitud de la polarización espontánea, y también es mayor la respuesta del material al campo externo, debido a que es mayor la amplitud de las barras de error que acompañan al valor de la polarización del material de mayor ferroelectricidad. Además, la fluctuación, *actividad*, de la polarización en el material se incrementa conforme se lo enfría hasta alcanzar un máximo antes de la transición de fase, para después reducirse nuevamente. Corroborando así el hecho que la susceptibilidad tiene su máximo en este rango.

Es importante notar que el comportamiento de la susceptibilidad del material simulado no es el mismo que presenta Liu[22]. En su trabajo, el máximo ocurre a temperaturas más bajas debido a una errónea evaluación de la variación de la energía del sistema en el muestreo por Metropolis-MonteCarlo. Al momento de incluir el parámetro efectivo  $\widetilde{J}_{ij}$  para la energía de intercambio en el Hamiltoniano (2.5), que se evalúa sobre todas las PNRs vecinas incluyendo repetición, es necesario incluir el factor  $\frac{1}{2}$  en la ec. (2.3). El error ocurre al evaluar el cambio en la energía interna del sistema al alternar la polarización de una PNR, lo que resulta notorio al comparar la ec. (2.8) con los trabajos de Gui[16] y Lui[22]. Cuando se evalúa esta magnitud, se lo hace únicamente sobre la PNR involucrada con sus primeras vecinas, se debe incluir un factor de 4 en lugar de 2 pues  $\widetilde{J}_{ij}$  incluye ya un factor de  $\frac{1}{2}$ . El efecto de este error no es perceptible si se analiza el comportamiento de la polarización congelada[16] o de la susceptibilidad[22], debido a que el comportamiento es el deseado. No obstante el error se manifiesta al momento de visualizar la *evolución* de la energía del sistema en el proceso de enfriamiento. Este historial no es adecuadamente escalonado como en la figura 3.1a, sino que muestra un pozo a medianamente bajas temperaturas, implicando que la energía del sistema decrece conforme el sistema se enfría para luego volver a aumentar.

Una vez obtenidos los resultados esperados sobre el comportamiento de la simulación, y resueltas las discordancias con los trabajos tomados de referencia, a través de múltiples revisiones teóricas, cálculos analíticos y validaciones numéricas de la estabilidad y corrección de los algoritmos, se continúa con el análisis del comportamiento físico del sistema simulado.

---

## 3.2 Resultados de la Simulación

Esta sección está dedicada a analizar el efecto que tienen los diferentes parámetros que se pueden fijar dentro de la simulación sobre el comportamiento del material. Durante la simulación se realizaron múltiples ejecuciones del mismo experimento generando cada vez una nueva configuración para el material simulado, de esta manera se cuenta con el comportamiento de múltiples sistemas para realizar el promedio de ensambles y se puede obtener así un buen representante. A lo largo de este trabajo se evaluaron 12 ensambles por simulación, que resultan suficientes para entregar las curvas de los resultados con suficiente suavidad. Cabe resaltar que los ensambles fueron simulados en serie, ya que el estado y el comportamiento del relaxor es estrictamente dependiente de su historial (sección 1.2.2).

Después de múltiples simulaciones de prueba, en las que se validaba el comportamiento y estabilidad de éstas, varias otras en las que se procuraba reproducir los resultados de las referencias, y otras más para evaluar el nuevo comportamiento de la simulación debido a las modificaciones propias realizadas a los modelos de referencia, se ganó una fuerte intuición sobre el comportamiento del material simulado ante la influencia de distintos parámetros. Entonces se inició el primer proceso de simulación, en el cual se evaluaron todos los sistemas posibles generados por los parámetros mostrados en la tabla 3.1, en procesos de enfriamiento:  $T_i \xrightarrow{\Delta T} T_f$ . En las siguientes secciones se presenta el estudio de estos resultados.

Tabla 3.1: Parámetros seleccionados para las primeras simulaciones

Parámetro	Rango o valores
Temperatura	$T_i = 14; T_f = 0,1; \Delta T = -0,2$
Amplitud Campo externo	$E_0 = \{0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.7; 0.9; 1.1; 1.3; 1.5; 2; 3\}$
Grado de Ferroelectricidad	$\rho = \{0; 0.1; 0.2; 0.3; \dots; 1\}$
Periodo Campo externo	$\tau = \{10; 30; 50; 100; 250; 500; 1000; 1500; 2000\}$

### 3.2.1 Polarización

Recordando las figuras 3.1b y 3.2b se sabe que estos materiales simulados presentan una polarización espontánea a temperaturas bajas. Adicionalmente, cuanto más ferroeléctrico sea el material mayor es la polarización espontánea que pueda alcanzar. Es muy interesante ver que en ambas figuras la temperatura de transición es la misma,  $T_c \approx 4[\Delta J/k_B]$ , indistinta de la presencia del campo externo alterno o del grado de participación ferroeléctrica del material.

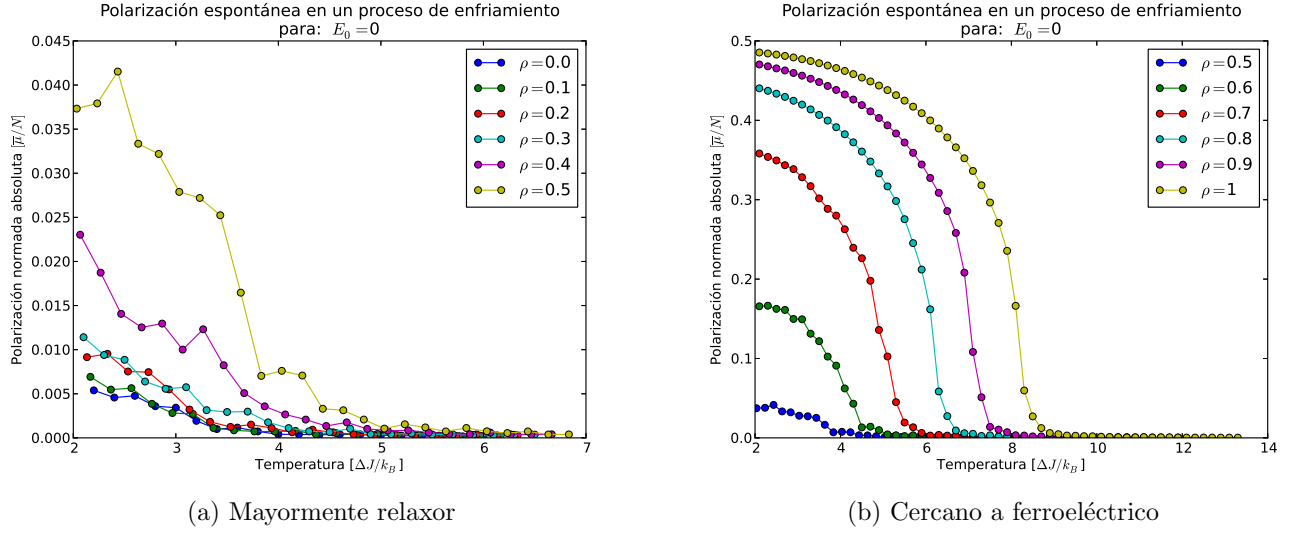


Figura 3.3: Polarización espontánea a campo nulo

Este comportamiento motiva realizar un análisis más profundo del comportamiento de la polarización espontánea. Para tal fin se simularon materiales de diferentes grados de participación ferroeléctrica  $\rho$ , libres de la influencia de un campo externo. Se simularon materiales con  $\rho \in [0; 1]$ , un rango mayor no es necesario pues del modelo SRBRF, sección 1.4.3, se sabe que si el cociente  $\rho/\Delta J > 1$  el comportamiento del material debe corresponder a un ferroeléctrico normal. En la figura 3.3 se muestra el comportamiento de la polarización espontánea para todos los sistemas simulados y se los ha distribuido en dos categorías: aquellos que presentan su transición de fase en  $T_c \approx 4[\Delta J/k_B]$  y alcanzan una polarización espontánea leve se los muestra en la figura 3.3a, y corresponden al conjunto de materiales de comportamiento mayormente ferroeléctrico relaxor canónico ( $\rho \lesssim 0,5$ ); y los materiales con un grado de participación ferroeléctrica  $\rho \gtrsim 0,5$  que exhiben un comportamiento cercano al de un ferroeléctrico normal, pues se observa en la figura 3.3b que estos materiales alcanzan una polarización espontánea más alta con transiciones de fases cada vez más abruptas y a temperaturas mayores que  $4[\Delta J/k_B]$ .

### 3.2.2 Susceptibilidad

La susceptibilidad es la magnitud de mayor interés en este estudio, pues describe la respuesta del material ante campos externos y es donde realmente se manifiesta la mayor versatilidad del ferroeléctrico relaxor. Dentro de la simulación existen 3 parámetros que condicionan la respuesta dieléctrica del material, son el grado de ferroelectricidad del ma-



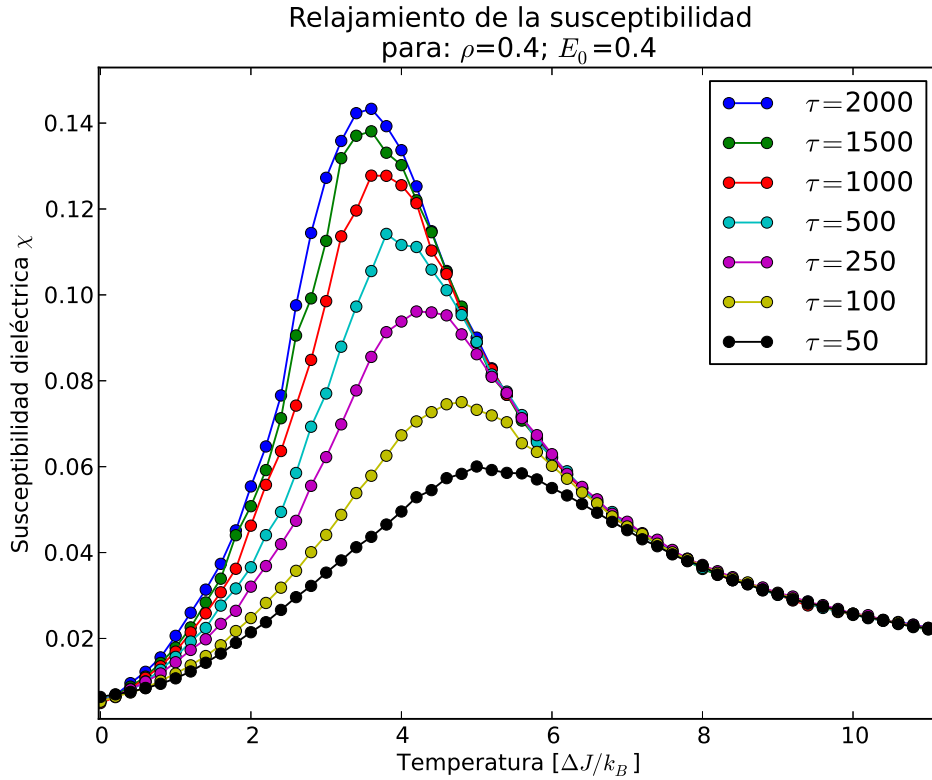


Figura 3.4: Susceptibilidad Dieléctrica al variar el periodo del campo alterno

terial  $\rho$ , la amplitud del campo externo  $E_0$  y su periodo de oscilación  $\tau$ .

La dispersión con la frecuencia de la respuesta dieléctrica del relaxor es su característica más notable. Se han fijado entonces el grado de ferroelectricidad del material y la amplitud del campo externo aplicado en la simulación, para poder evaluar su comportamiento con campos de distintas frecuencias. En la figura 3.4 se observa que el máximo de susceptibilidad decrece al reducir el periodo de oscilación del campo externo (aumentar su frecuencia) y a su vez se desplaza a temperaturas más altas. El máximo también se ensancha conforme aumenta la frecuencia del campo externo; se observa también que las curvas a altas temperaturas están unificadas y a bajas temperaturas se intersecan nuevamente.

Este comportamiento está completamente de acuerdo con el experimental [5], y nos permite reconocer que el fenómeno de relajación se obtiene enteramente al modelar el sistema como un conjunto de PNRs cuya dirección de polarización puede ser alternada por procesos de activación térmica, que son los que se reproducen con el método de Metropolis-MonteCarlo. Entonces, se puede explicar el comportamiento de relajación usando el concepto de dipolos lentos. Las PNRs del sistema, alternan su orientación libremente a altas

---

temperaturas y son también capaces de desobedecer la guía del campo externo, por tanto, el material presenta la misma respuesta dieléctrica a altas temperaturas al margen de la frecuencia del campo. Conforme se enfría el sistema, la influencia del campo externo es mayor, pues el sistema no dispone de suficiente energía para oponerse al campo, entonces la susceptibilidad del material aumenta, hasta que en el sistema se manifiestan las PNRs lentas, que ya no son capaces de seguir la variación del campo externo. Las interacciones competitivas ferroeléctricas y anti-ferroeléctricas entre regiones dificultan el proceso de conmutación de la polarización local en las PNRs, reduciendo su posibilidad de obedecer la guía del campo externo, y al ser las interacciones aleatoriamente distribuidas, no todas las regiones enfrentan la misma oposición, dando lugar a la aparición de regiones rápidas, lentas y congeladas. Cuando el campo tiene largos periodos de oscilación, las PNRs cuentan con más oportunidades para alternar su polarización y seguir al campo; por lo tanto la susceptibilidad se incrementa mientras la temperatura decrece hasta alcanzar un máximo. Si la oscilación del campo es de periodos cortos, la cantidad de PNRs capaces de seguir la variación del campo es muy reducida y, entonces, la susceptibilidad no puede alcanzar valores tan altos al enfriar el material, por lo cual su máximo de susceptibilidad es menor y ocurre a temperaturas más altas. Debido a que la inversión de la polarización es un proceso de activación térmica, conforme se enfría el sistema la fracción de regiones lentas aumenta y otras regiones incluso se congelan volviéndose incapaces de obedecer al campo externo, por esta razón la susceptibilidad del sistema se reduce nuevamente en lugar de mantenerse en un valor de saturación. A muy bajas temperaturas, el material presentaría la misma fracción de PNRs lentas y, por tanto, las curvas de susceptibilidad se unifican nuevamente.

Se ha simulado también aquí la respuesta del material a distintas amplitudes del campo externo mientras se mantienen fijos su periodo y el grado de ferroelectricidad. En la figura 3.5 se presenta la respuesta de susceptibilidad obtenida por la simulación, en la cual se ve que el máximo de susceptibilidad se recorre hacia menores temperaturas al incrementar la amplitud del campo externo. Adicionalmente, la respuesta dieléctrica del material se reduce, en general, al incrementar la amplitud del campo, el máximo se ensancha y la convexidad de la curva cambia en la fase ferroeléctrica.

Este comportamiento resultante no concuerda por completo con el experimental [12]. El corrimiento del máximo de susceptibilidad a menores temperaturas está de acuerdo con el comportamiento real, pues el creciente campo externo facilita a las PNRs antes lentas o congeladas a alternar su dirección de polarización desplazando la transición de fase al estado ferroeléctrico a menores temperaturas. No obstante, la participación de más

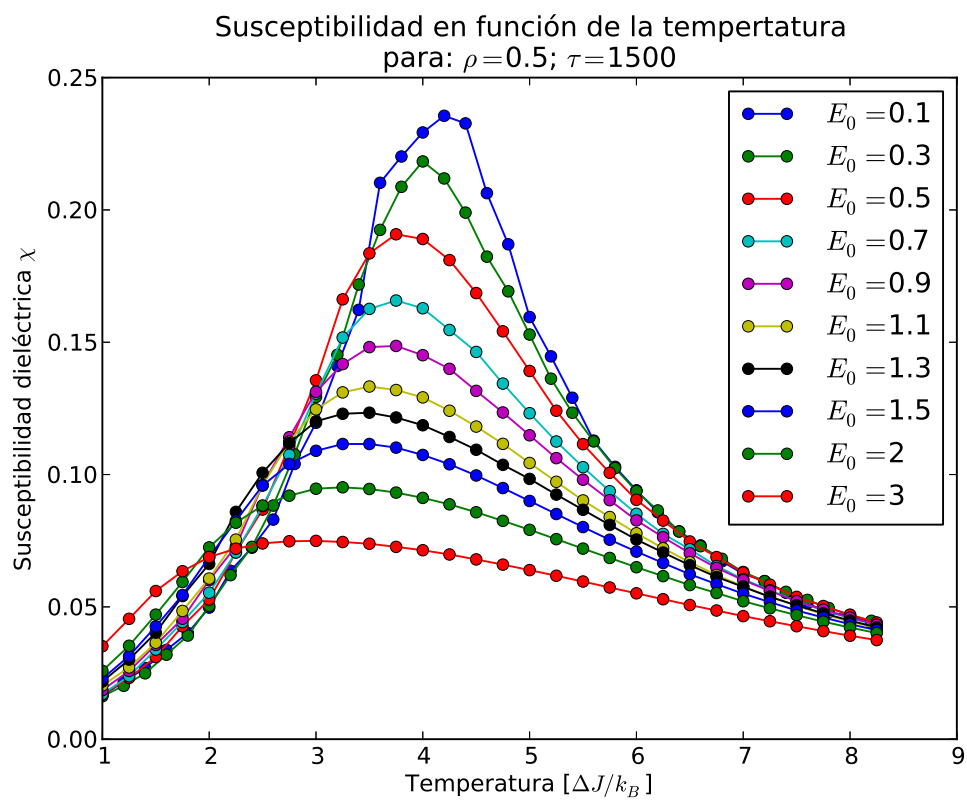


Figura 3.5: Susceptibilidad Dieléctrica en función de la temperatura al variar la amplitud del campo alterno

---

regiones gracias al incremento en la amplitud del campo externo, que permite a las PNRs lentas y congeladas alternar su dirección de polarización, debe también dar lugar a un aumento de la susceptibilidad, resultado que la simulación no obtiene.

La reducción, en general, de la susceptibilidad con el aumento de la intensidad del campo es discordante con el comportamiento real de material, pero el mismo resultado es obtenido por Lui en su trabajo [22]. Esto refleja una falencia en el modelo y en el método utilizados, pues son sumamente simplificados. La explicación a esta discrepancia del modelo con la realidad la provee Glazounov [12], manifestando que el fenómeno de relajación está controlado por la dinámica de dominios en lugar de alternaciones de la polarización espontánea térmicamente activadas. Glazounov encontró que en los procesos de activación térmica al incrementar la amplitud del campo, las PNRs antes lentas y congeladas efectivamente incrementan su contribución a la susceptibilidad del material, pero la respuesta de las PNRs rápidas se satura a campos fuertes disminuyendo su contribución a la susceptibilidad. Entonces, al contabilizar los aportes de cada PNR a la susceptibilidad resulta que, en total, se reduce al incrementar la amplitud del campo externo; debido a que las PNRs rápidas son las que controlan la respuesta dieléctrica y éstas se ven saturadas a campos altos [12]. Si se considera, en cambio, la dinámica de paredes de dominio, resulta que aquellas paredes cuyo tiempo de respuesta era insuficiente para seguir la guía del campo mejoran su respuesta al incrementar la amplitud del campo externo, y aquellas paredes que antes ya obedecían al campo externo no resultan afectadas en su dinámica; por tanto, la respuesta dieléctrica del material aumenta al incrementar la amplitud del campo externo; que es el comportamiento real del material y así se justifican las conclusiones de Glazounov[12].

El modelo empleado en este trabajo para el estudio de los ferroeléctricos relaxores es del tipo de activación térmica en vidrios dipolares. A luz de lo anteriormente discutido, este modelo es incapaz de reproducir el aumento de la susceptibilidad correspondiente al aumento del campo eléctrico externo. No obstante, el desplazamiento del máximo de susceptibilidad a menores temperaturas es adecuadamente representado al igual que el incremento en la participación de las PNRs antes lentas y congeladas al incrementar la amplitud del campo externo. Esto se aprecia claramente en la figura 3.5, al estudiar la temperatura del máximo de susceptibilidad y el cambio de convexidad de la curva de susceptibilidad en la fase ferroeléctrica. Entendida la discrepancia de la simulación con la realidad se deben considerar nuevos criterios al analizar los resultados. A pesar de que la modulación de la susceptibilidad provocada por el campo externo es correcta en cuanto a la ubicación del máximo de susceptibilidad y al cambio de forma en la fase ferroeléctrica,

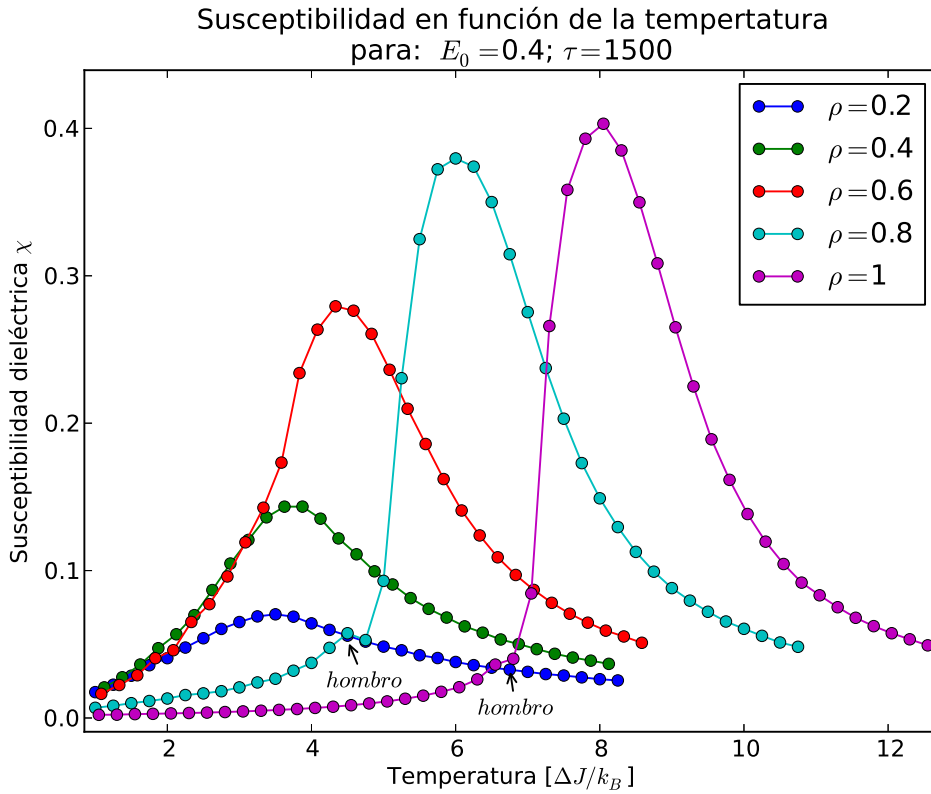


Figura 3.6: Susceptibilidad Dieléctrica en función de la temperatura al variar el grado de ferroelectricidad del material

el valor de la susceptibilidad ya no es confiable y, por lo tanto, convierte en poco confiable la información extraída para sus valores en unidades S.I.

Por otra parte, el grado de ferroelectricidad del material es una característica intrínseca de éste, y también influye de manera notable en su susceptibilidad. Para estudiar esto, se somete al material simulado a un campo externo único en amplitud y periodo, y se varía el grado de participación ferroeléctrica del material. En la figura 3.6 se ve que al incrementar la ferroelectricidad del material su susceptibilidad se incrementa de manera drástica, y su máximo se recorre a temperaturas más altas. El máximo de susceptibilidad también es más agudo, lo que resulta muy concordante cuando se revisa la polarización espontánea neta del sistema en la figura 3.3b, pues la transición es también más brusca, acercándose al comportamiento del un ferroeléctrico normal [23]. El descenso de la susceptibilidad después del máximo resulta sumamente brusco en la fase ferroeléctrica de los materiales de alta ferroelectricidad  $\rho > 0,8$  y adicionalmente presenta un *hombro*, como se resalta en la figura 3.6 y que se estudiará en la siguiente sección.

---

### 3.3 Influencia de la conductividad del material

La susceptibilidad eléctrica es un parámetro que describe la respuesta de polarización eléctrica de un material ante la aplicación de un campo eléctrico. Al analizar la susceptibilidad en un ferroeléctrico es importante considerar las pérdidas dieléctricas del material, éstas se las incluye al considerar una parte imaginaria en la susceptibilidad del mismo. En un experimento real se mide el desplazamiento de cargas libres, es decir, una corriente eléctrica que proviene de una conductividad real del material, y que se relaciona con la parte imaginaria de su constante dieléctrica. En la simulación, el tratamiento es sencillo, basta con trabajar a la susceptibilidad como una magnitud compleja, como se ve en la ec.(2.12). Esta magnitud llevará el registro de las pérdidas dieléctricas que presente el material simulado.

La figura 3.7 presenta el resultado de la susceptibilidad real y compleja de dos materiales simulados, con diferente grado de ferroelectricidad, en un proceso de enfriamiento. La figura 3.7a corresponde a un sistema con  $\rho = 0,4$ ;  $E_0 = 0,4$ ; y  $\tau = 1500$ ; se observa que la susceptibilidad real del material mantiene el comportamiento presentado en la sección anterior; adicionalmente, se ha incluido allí la magnitud del error asociado a cada valor, proveniente de la dispersión de las mediciones en cada ensamble simulado. Es muy notorio que a altas y bajas temperaturas el sistema tiene un comportamiento estable y por tanto el error en las medidas de susceptibilidad es mínimo. No obstante, en la región de transición no solo la susceptibilidad aumenta sino también el error que la acompaña. Este comportamiento es comprensible considerando que cada ensamble es distinto y la transición del ferroeléctrico relaxor es estrictamente dependiente del material y de su historial. Cada ensamble tiene distintas interacciones entre sus PNRs, entonces una distinta fracción de dipolos se enlentarán y congelarán ocasionando un comportamiento ligeramente distinto de la susceptibilidad en el material. La figura 3.7a también muestra el comportamiento de la parte imaginaria de la susceptibilidad, no se incluyen en ella las barras de error para facilitar la visualización, pero tienen el mismo comportamiento que en la parte real, son significantes en la región de transición. La parte imaginaria provendría de las PNRs lentas que retrasan su respuesta de polarización cuando el campo se anula; en la realidad, esta polarización neta ocasiona la diferencia de potencial en el material que originaría la corriente piroeléctrica. La presencia de pérdidas dieléctricas, evidenciadas por una corriente, reducen la confiabilidad de las mediciones de susceptibilidad y, como se puede observar en la figura 3.7a, es posible también asociar el error en las mediciones reales de la susceptibilidad con las mediciones de pérdidas dieléctricas o, en su caso, con los valores de la parte imaginaria de la susceptibilidad. Es interesante notar que si bien la simulación

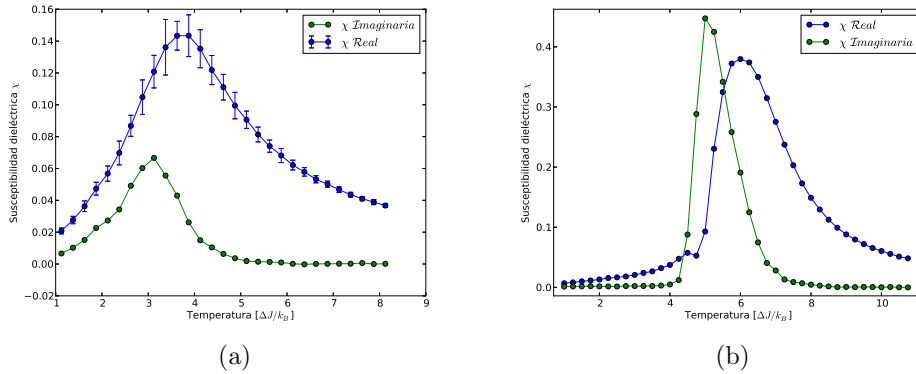


Figura 3.7: Susceptibilidad compleja en función de la temperatura para: (a)  $\rho = 0,4$ ;  $E_0 = 0,4$ ; y  $\tau = 1500$  (b)  $\rho = 0,8$ ;  $E_0 = 0,4$ ; y  $\tau = 1500$

representa a un material netamente dieléctrico, es capaz de considerar la presencia de la correspondiente corriente piroeléctrica, pero a su vez no presenta las pérdidas por conductividad propia del material a alta temperatura, como la poseen los materiales reales P2BIT y P3BIT [20].

La figura 3.7b muestra cómo las pérdidas dieléctricas pueden ocasionar incluso anomalías en el comportamiento regular del relaxor, se observa un *hombro* en la curva de susceptibilidad real cuando la parte imaginaria alcanza su máximo. Este comportamiento se manifiesta en relaxores de alta ferroelectricidad como lo podemos apreciar en la figura 3.6 y en materiales reales como el PBIT [20].

### 3.4 Ajuste con datos experimentales

Al abordar el objetivo de ajustar los resultados de susceptibilidad de la simulación con aquellos del experimento surge un nuevo problema metodológico: comúnmente se ajusta el conjunto de datos adquiridos durante el experimento con una función analítica proveniente de la teoría elaborada. No obstante, el modelo teórico propuesto aquí es resuelto de manera numérica y se obtiene otro conjunto de datos como solución. Ahora se deben comparar dos conjuntos de datos que, adicionalmente, no se encuentran siquiera en el mismo sistema de unidades. Se ve entonces la necesidad de contar con una función analítica que actúe de interfase entre los dos conjuntos de datos, experimentales y simulados. De esta manera los datos de susceptibilidad son comparados de manera individual con esta función.

---

### 3.4.1 Función Interfase

Al momento de buscar o construir la función de interfase, la opción más intuitiva es usar una interpolación sobre los datos experimentales, pues se obtendría una exacta representación de las mediciones reales, pero únicamente en el dominio descrito por el experimento. Luego, los datos de la simulación pueden ser comparados con la interpolación y así se garantizaría que éstos efectivamente correspondan al comportamiento real del material. No obstante, interpolar los datos experimentales para generar la función de interfase no es la opción más apropiada en este caso. Esto debido a que no entrega ninguna información fuera del dominio del experimento, es una función definida por intervalos y, entonces, con un número muy elevado de parámetros totales necesarios para describirla, aumentando así su incertidumbre. Esto dificulta la comparación con la simulación, donde se cuenta con datos de temperatura hasta el cero absoluto y, al tratarse de datos en distintos sistemas de unidades, tener una función definida por intervalos dificulta aún más la conversión de unidades. Se ha tomado entonces de guía el trabajo de Christopoulos sobre ajustar modelos a datos experimentales [7], para imponer las condiciones siguientes sobre las cuales, en este trabajo, se seleccionará la función de interfase:

1. La misma función debe ajustarse a todos los datos experimentales y simulados de susceptibilidad
2. Los ajustes deben siempre obedecer el fenómeno de relajación
3. Debe ser suave y continua en  $x \in (0, +\infty)$
4. Debe usar el menor número de parámetros[7]
5. Debe ser definida positiva en  $x \in (0, +\infty)$
6. Solo puede alcanzar un valor extremo en  $x \in (0, +\infty)$ , correspondiente al máximo de susceptibilidad

Para seleccionar la mejor función se aprovechó el trabajo desarrollado por el proyecto *pyeq2*[29](una extensión del proyecto *SciPy* [19]); este software se elaboró para realizar ajustes de datos a curvas o superficies y cuenta, al momento de realizar este trabajo, con una base de datos de 14380 funciones sobre las cuales se pueden realizar ajustes de datos. Después de ajustar los datos experimentales a cada una de las funciones disponibles en esta



---

base de datos<sup>1</sup> y organizar los resultados según la mejor calidad de ajuste, se compararon manualmente los mejores resultados y se seleccionó como función de interfase a la siguiente:

$$f : (0; +\infty) \rightarrow (0; +\infty)$$
$$f(x) = \frac{a(x - b)}{x^2 + cx + d} \quad (3.1)$$

En todo caso, para cumplir con todas las condiciones anotadas anteriormente, esta función es sometida a ciertas restricciones adicionales que garanticen el comportamiento deseado. Se evita que la función se anule evitando que su numerador sea cero, es decir:  $a \neq 0$  en todo caso y siempre que  $x^2 + cx + d \neq 0$  para evitar indeterminaciones; también  $x \neq b$  con el mismo tipo de restricción en el denominador,  $b^2 + cb + d \neq 0$ . Se garantiza la continuidad de la función eliminando valores nulos en el denominador, es decir bajo la condición  $c^2 < 4d$ . La función es definida positiva en el intervalo deseado si  $a > 0$ , y se puede garantizar la existencia de un único valor extremo y que además corresponda a un máximo si  $b \leq 0$  y  $-2\sqrt{d} < c < 0$ .

### 3.4.2 Ajuste de los datos experimentales

Los datos de la constante dieléctrica de los compuestos P2BIT y P3BIT, obtenidos experimentalmente por L. Lascano [10, 20], y que se presentan en las figuras 1.7a y 1.7b, son los que se ajustan en este estudio.

Se sabe que, sección 3.3, al fluir una corriente a través del material ocurren pérdidas, ya sean por la transición de fase y la corriente piroeléctrica o por un comportamiento conductor del material, se reduce así la confiabilidad de las mediciones de susceptibilidad. Los datos de pérdidas dieléctricas del experimento son, entonces, transformados a un factor de peso que se asigna individualmente a cada valor medido de la constante dieléctrica, de tal modo que, al realizar el ajuste de los datos experimentales con la función de interfase por el método de mínimos cuadrados, se priorice el ajuste sobre los datos de mayor confiabilidad. El resultado se presenta en la figura 3.8, se ve que el comportamiento del ajuste sí cumple con todas las condiciones exigidas. También se nota cómo a altas temperaturas las curvas de ajuste tienden a unificarse en lugar de seguir el comportamiento de los datos, gracias

---

<sup>1</sup>El software provee una utilidad para automatizar el proceso y realizar el ajuste sobre todas las funciones disponibles. Esto, a costa de que el software incluirá sus criterios de convergencia y condiciones iniciales, las cuales pueden ser no óptimas en todos los casos según los datos entregados y la función a ajustar.

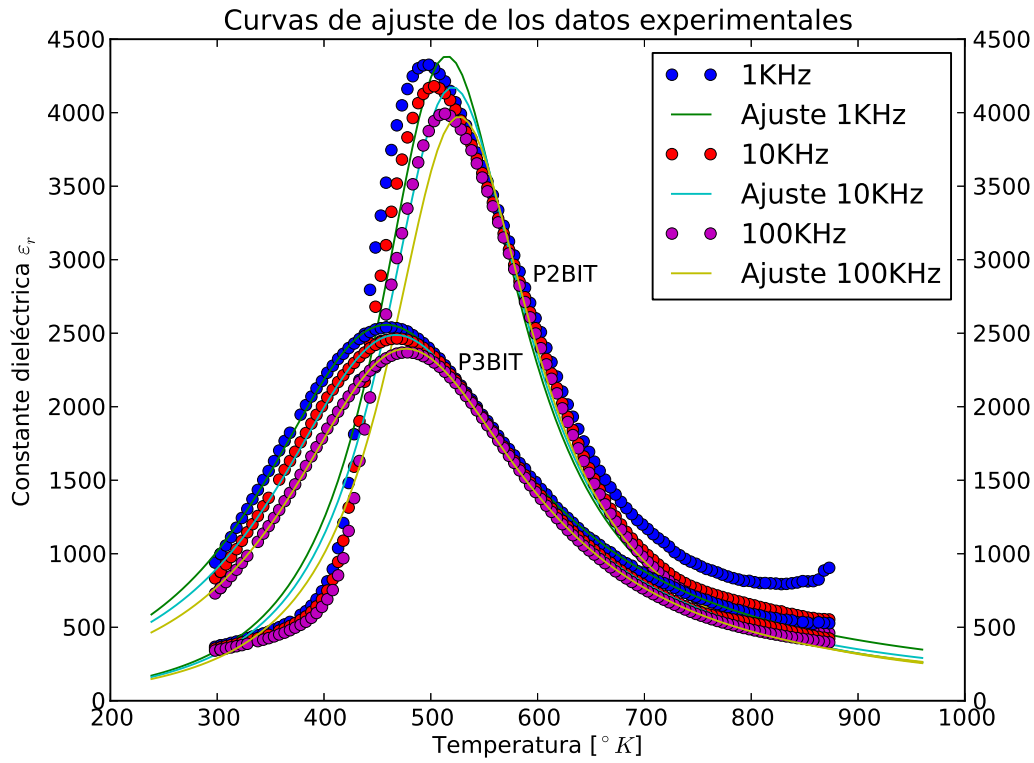


Figura 3.8: Ajustes de los datos experimentales para los materiales P2BIT y P3BIT.

a la ponderación de confiabilidad asignada. En este caso, se fuerza al ajuste a tener un comportamiento netamente dieléctrico del material, tal como se visualiza en la figura 3.4 relacionada con el comportamiento revelado por la simulación. Cabe resaltar que la función (3.1) no tiene ningún sustento teórico, se trata de un ajuste empírico para aproximar la forma general de la relación investigada y, por tanto, los parámetros encontrados en el ajuste tampoco proveen información fenomenológica del proceso [7].

Tabla 3.2: Parámetros de los ajustes de los datos experimentales

Material	Frecuencia [Hz]	$a$	$b$	$c$	$d$	$r^2$
P2BIT	1K	57113.6473	0.0	-1017.0470	265262.5576	0.9508
	10K	56000.5837	0.0	-1027.3946	270821.5706	0.9700
	100K	53489.7856	-6.602e-13	-1039.8409	277360.7714	0.9802
P3BIT	1K	89373.2238	-174.5394	-882.1767	216377.5533	0.9988
	10K	61164.4066	-348.4960	-910.2810	227054.6363	0.9989
	100K	51037.7249	-403.1370	-932.1157	235847.6586	0.9993

En la tabla 3.2 se resumen los valores de los parámetros de los ajustes realizados a los

---

datos experimentales. La calidad de los ajustes no solo la apreciamos de la figura 3.8, sino también de la magnitud  $r^2$  que es muy cercana a 1. El valor numérico obtenido para cada uno de los parámetros  $a, b, c, d$ , solo muestra características del comportamiento analítico de la función.

### 3.4.3 Ajuste de los datos de la simulación

Para ajustar los resultados de susceptibilidad obtenidos de la simulación se deben incluir ciertos coeficientes a la función de interfase, pues debido a los diferentes sistemas de unidades se deben escalar el dominio y el rango de la función. El ajuste proporcionará la correspondencia entre el sistema de unidades propias de la simulación con las unidades S.I. utilizadas en el experimento. La nueva función a la que se ajustarán los datos simulados es:

$$f : (0; +\infty) \rightarrow (0; +\infty)$$

$$f(T) \cdot \frac{\hat{\mu}^2}{V\varepsilon_0\Delta J} = \frac{a(T\frac{\Delta J}{k_B} - b)}{(T\frac{\Delta J}{k_B})^2 + cT\frac{\Delta J}{k_B} + d} \quad (3.2)$$

En este caso, si se compara la ec. (3.2) con la ec.(3.1), solo se ha explicitado el sistema de unidades reducidas de la simulación, que corresponde al factor de escala, o la transformación lineal entre las unidades de la simulación y las de experimento. Los coeficientes  $a, b, c, d$  están fijos y corresponden a los parámetros del ajuste sobre los datos experimentales de cada material. La transformación de escalas del eje horizontal, correspondiente a la temperatura, se realiza de  $[\frac{\Delta J}{k_B}]$  a  $[K]$ , ambas son temperaturas absolutas. Para el eje vertical es un poco más complicado, pues se tratan distintas magnitudes. La simulación entrega datos de la susceptibilidad  $\chi$  en su sistema de unidades propias  $[\frac{\hat{\mu}^2}{\Delta J}]$ , pero en el experimento se mide la constante dieléctrica  $\varepsilon_r$  que es adimensional en el S.I., y contiene información de la susceptibilidad a través de la siguiente relación  $\varepsilon_r = 1 + \chi$ . Usando la aproximación  $\varepsilon_r \approx \chi$ , pues  $1 \ll \chi$  en el experimento [10], se pueden comparar ambas magnitudes. Considerando que  $\varepsilon_0$  es el factor en el S.I. que tiene las unidades de la constante dieléctrica, también se lo debe incluir dentro del ajuste. Adicionalmente, se debe incluir explícitamente el volumen  $V$  proveniente del peso volumétrico asignado a cada PNR (ver sección 2.3.6). Es claro ver entonces que el factor  $\frac{\hat{\mu}^2}{V\varepsilon_0\Delta J}$  hace la transformación entre las magnitudes de susceptibilidad del experimento y de la simulación.

Para finalmente realizar el ajuste simulación-experimento se emplea un método de “fuerza bruta” [8] y luego se lo afina manualmente. Se inicia generando un numeroso con-

junto de distintas simulaciones con múltiples combinaciones de los parámetros  $\rho, E_0, \tau$ , que son todas las permutaciones de todos los parámetros mostrados en la tabla 3.1. Luego se realizan los ajustes de cada simulación respecto a la ecuación (3.2) y se ordenan según la magnitud  $r^2$ . Al ver la tendencia de los ajustes, y que éstos sí presentan consistencia lógica, se afinó el conjunto de búsqueda partiendo de los valores que presentaron mejores resultados en las simulaciones descritas en la sección 3.2. Los nuevos valores propuestos de los parámetros se presentan en la tabla 3.3 y se usan para realizar nuevas simulaciones. Realizando nuevamente el ajuste sobre este nuevo conjunto de simulaciones, los resultados finales se presentan en la tabla 3.4. No se realizaron más iteraciones de este método en busca de mejor precisión ya que no resulta práctico, pues se observa para los valores encontrados de los parámetros  $\rho, E_0, \tau$  que el error asociado es mayor que la precisión otorgada por el conjunto de búsqueda, entonces futuras búsquedas no pueden mejorar la precisión del ajuste. Los valores de la tabla 3.4 con sus respectivos errores provienen al realizar el promedio de los 10 mejores ajustes de las simulaciones con la función (3.2) y que corresponden a ajustes con una calidad de  $r^2 > 0,994$  para el P3BIT y de  $r^2 > 0,988$  para el P2BIT.

Tabla 3.3: Nuevos parámetros seleccionados para las simulaciones

Parámetro	Rango o valores
Temperatura	$T_i = 9; T_f = 2,7; \Delta T = -0,1$
Amplitud Campo externo	$E_0 = \{0.05; 0.075; 0.10; 0.125; 0.15; \dots ; 0.35\}$
Ferroelectricidad	$\rho = \{0.55; 0.56; 0.57; 0.58; \dots ; 0.85\}$
Periodo Campo externo	$\tau = \{900; 1000; 1200; 1500; 1700; 1900; 2000; 2200\}$

Tabla 3.4: Parámetros de la simulación que representan la mejor descripción del experimento

	P2BIT	P3BIT	Unidad
$\Delta J$	$97 \pm 4$	$107 \pm 2$	$k_B [K]$
$\rho$	$0,70 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,01$	$\Delta J$
$E_0$	$0,15 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,04$	$\Delta J / \hat{\mu}$
$\hat{\mu}^2$	$7,0 \pm 0,5$	$8,8 \pm 0,4$	$10^5 V \varepsilon_0 k_B [K]$
$\tau$	$1900 \pm 400$	$1900 \pm 300$	$MCS / PNR$

### 3.5 Parámetros físicos obtenidos

Los resultados obtenidos presentan una gran consistencia interna, resultó sumamente directo encontrar combinaciones de parámetros adecuados para caracterizar a los materiales

reales. La modulación de la respuesta dieléctrica que ofrecen los parámetros  $\rho, E_0, \tau$  resultó ser unívoca; como se ha mostrado en la sección 3.2.2, cada uno de estos parámetros influye en el comportamiento del material de una manera característica.

### 3.5.1 Cuantificación de las interacciones entre PNRs

La principal magnitud de estudio en este trabajo corresponde a la energía de interacción efectiva  $\widetilde{J}_{ij}$  entre PNRs, puesto que es la que en efecto caracteriza el comportamiento del ferroeléctrico relaxor. En el modelo empleado,  $\widetilde{J}_{ij}$  obedece una distribución gaussiana, (sec. 2.2.2), y está bien caracterizada por su media  $\rho$  y su desviación estándar  $\Delta J$ . Estos parámetros son los de mayor confiabilidad en este trabajo, pues se obtuvieron directamente de la transformación lineal entre los ejes de temperatura del experimento y de la simulación. Es decir,  $\Delta J$  y  $\rho$  solo dependen de la temperatura y de la amplitud del máximo de susceptibilidad, cuyo comportamiento fue adecuado en todas las simulaciones. Los valores de  $\Delta J$  y de  $\rho$  se presentaron en la tabla 3.4 y ahora se los transformará a las unidades estándar del S.I., para caracterizar formalmente la energía de interacción entre PNRs<sup>2</sup>  $J_{ij}$ . Los valores obtenidos se presentan en la tabla 3.5, tanto para el valor promedio,  $[J_{ij}]_{av}$ , como para la dispersión,  $[J_{ij}]_{sd}$ , de la energía de interacción entre PNRs.

Tabla 3.5: Valores representantes en la interacción entre PNRs

	P2BIT	P3BIT	Unidad
$[J_{ij}]_{av} = 2\rho$	$11,7 \pm 0,8$	$10,7 \pm 0,4$	$[meV]$
$[J_{ij}]_{sd} = 2\Delta J$	$16,7 \pm 0,7$	$18,4 \pm 0,3$	$[meV]$

El valor de la ferroelectricidad media  $[J_{ij}]_{av}$  es consistente para cada uno de los materiales, ya que muestra que el P2BIT es más ferroeléctrico que el P3BIT. Este resultado ya se conocía inicialmente del comportamiento experimental de estos materiales [10] y era evidente solo al observar las curvas de susceptibilidad correspondientes, figs. 1.7a y 1.7b, y compararlas con la de la figura 1.2. Al recordar la figura 2.2, el incremento en el grado de ferroelectricidad del material reduce a su vez la simetría en las interacciones entre PNRs. Esto implica que el material real a mayor grado de ferroelectricidad presenta una menor simetría en sus interacciones y a su vez presenta una menor simetría en su red cristalina [20], lo que está en favor de presentar un comportamiento más ferroeléctrico. La dispersión de la energía de interacción,  $[J_{ij}]_{sd}$ , muestra el rango a considerar de interacciones entre regiones polares, para contar con suficiente representación de las mismas.  $[J_{ij}]_{sd}$  muestra,

<sup>2</sup>Recordar la relación entre estas las distintas magnitudes  $J_{ij}$  y  $\widetilde{J}_{ij}$  en las ecuaciones (2.3) y (2.4)

---

además, la simetría en las interacciones presentes, ya que a valores más altos obliga a considerar más interacciones anti-ferroeléctricas. A mayor simetría en las interacciones, se promueve el comportamiento característico del relaxor, ya que se incluye una mayor cantidad de interacciones competitivas, las cuales frustran un ordenamiento de largo alcance en el material. Es por esta razón que la mayor dispersión en su energía de interacción la presenta el material P3BIT, el cual presenta un comportamiento más cercano al de un relaxor canónico, ver figura 1.2.

Finalmente, cabe resaltar que incluso siendo estos resultados los más representativos y confiables en este trabajo, todavía se encuentran limitados por las simplificaciones teóricas propias del modelo. A pesar de que los resultados provistos por la simulación son de magnífica calidad, la caracterización del material por medio de los valores provistos por la energía de interacción media entre las PNRs y por su dispersión es válida siempre y cuando se mencione que se están considerando a los materiales P2BIT y P3BIT como vidrios dipolares con un número fijo de PNRs, que son invariantes en su volumen, ubicación y orientación de polarización. Simplificación que resulta muy adecuada considerando la calidad de los resultados presentados.

### 3.5.2 Distancia entre PNRs y momento dipolar

El segundo grupo de magnitudes en estudio corresponde al espaciamiento entre PNRs,  $d_{PNR}$ , y al momento dipolar máximo proyectado sobre el eje principal  $\hat{\mu}$ . Estos datos no son de mucha confiabilidad, pues provienen de la transformación de escalas del eje de la susceptibilidad tanto del experimento como de la simulación. Como se indicó en la sección 3.2.2, la susceptibilidad del material simulado no presentaba la amplitud adecuada al variar la magnitud del campo externo. Esto implica que al momento de realizar la transformación de escala, ésta recibió una amplificación adicional para compensar el comportamiento deficiente de la simulación. Cuando el valor  $E_0$  de la amplitud del campo externo obtenido del ajuste se iguala a valor de la amplitud del campo real utilizado en el experimento se puede despejar las magnitudes buscadas; pero esto es también una fuente de error pues el valor de  $E_0$  no reproducía adecuadamente los resultados en la simulación en cuanto a los valores de la susceptibilidad. Luego de este análisis previo de confiabilidad sobre las magnitudes a presentar, se obtienen los valores presentados en la tabla 3.6 para la distancia entre las PNRs y para el momento dipolar máximo.

Al recordar la estructura del sistema simulado, se sabe que se trata de una red cúbica simple en la cual a cada punto de red se asigna una PNR, sin que esto implique que las PNRs se encuentran equivalentemente espaciadas, sean del mismo tamaño o tengan la

Tabla 3.6: Distancia entre PNRs y momento dipolar

	P2BIT	P3BIT	Unidad
$d_{PNR}$	$70 \pm 20$	$130 \pm 20$	[nm]
$\hat{\mu}$	$1,81 \pm 0,02$	$4,67 \pm 0,04$	$10^{-25}[C \cdot m]$

misma orientación de polarización. La red de simulación es solo una consideración de la topología del sistema (revisar el esquema de la figura 2.1). Adicionalmente, a cada PNR o nodo de red se le asignó un peso volumétrico uniforme que, visto de otro modo, corresponde al volumen disponible para cada PNR. La raíz cúbica de este volumen es el valor de  $d_{PNR}$ , y es la separación esperada entre PNRs vecinas. Es conocido de los experimentos de microscopía electrónica y de difracción de rayos-X que para el ferroeléctrico relaxor de estructura cristalina perovskita el diámetro de sus PNRs se encuentra entre  $5 - 50[nm]$ [4, 5, 17, 33], que comparando con el resultado de la tabla 3.6, implica que existe suficiente espacio para colocar a las PNRs debidamente espaciadas y, que es lo suficientemente corta para que presenten una interacción relevante entre ellas. Se observa además que el espaciamiento entre PNRs es mayor para el P3BIT, que para el P2BIT, lo que resulta muy favorable pues, se sabe del experimento, que el P3BIT tiene una estructura cristalina más simétrica [20] lo que reduce la formación de regiones polares y, por tanto, es evidente que éstas se encuentren más espaciadas.

El valor de  $\hat{\mu}$  corresponde a la máxima proyección del momento dipolar de una PNR sobre el eje principal de la red simulada. Como los momentos dipolares para las PNRs fueron asignados usando una distribución uniforme, el valor medio esperado para el momento dipolar de una PNR es  $\hat{\mu}/2$ . Al comparar el valor de  $\hat{\mu}$  de la tabla 3.6 con el único valor de referencia encontrado [33], donde Viehland obtuvo para el PLZT<sup>3</sup> que el valor medio del momento dipolar de las PNRs es  $3 \cdot 10^{-27}[C \cdot m]$  y que la temperatura de congelamiento<sup>4</sup> es  $T_f = 60[^\circ C] = 333[K]$ , tal vez el valor encontrado aquí para  $\hat{\mu}/2$  resulta muy elevado a pesar de que como se verá en la siguiente sección, los materiales P2BIT y P3BIT presentan mayor ferroelectricidad que el PLZT, y temperaturas de congelamiento y de Curie también más altas.

Un último estudio que se realizará en esta sección se refiere a la densidad o empaqueta-

<sup>3</sup>Se trata de un ferroeléctrico relaxor de estructura perovskita proveniente de dopar al PZT( $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ) con  $La$

<sup>4</sup>Viehland denomina en su trabajo como temperatura de congelamiento aquella a la cual la polarización remanente desaparece, similar a lo que en este trabajo se denomina temperatura de Curie. Aquí la temperatura de congelamiento es cuando las PNRs quedan bloqueadas y ya no conmutan su polarización. Dado que los ferroeléctricos relaxores tienen una transición de fase difusa es realmente difícil marcar estas temperaturas características del material y en muchos casos están sujetas a convenciones.

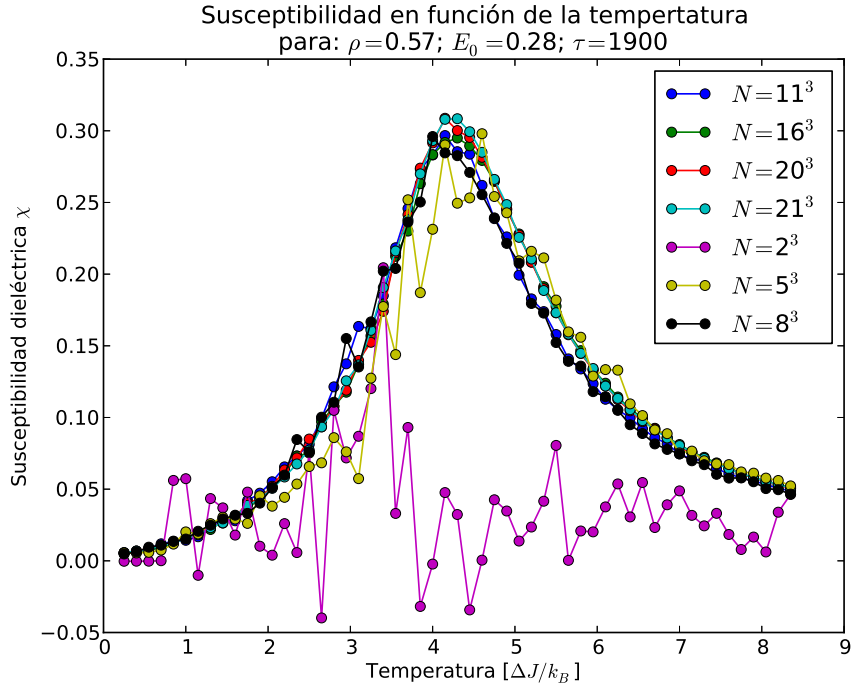


Figura 3.9: Susceptibilidad dieléctrica para el P3BIT, en simulaciones con distinta cantidad de regiones polares simuladas

miento de las PNRs dentro de la simulación. En este trabajo se simularon  $N = 16^3$  PNRs en un arreglo cúbico simple sujeto a condiciones de borde periódicas, y surge la interrogante a la luz de los resultados anteriores, si estos podrían ser mejorados empaquetando más PNRs en la simulación, para obtener estructuras más densas donde las PNRs se encuentren más cerca entre sí. En la figura 3.9 se presenta el comportamiento de la simulación para el material descrito como *P3BIT* con diferentes valores de  $N$ . Se observa que en los casos cuando  $N = 2^3; 5^3; 8^3$  el comportamiento no es estable, pero cuando  $N > 11^3$  se obtienen resultados estables, que además, difieren levemente entre sí. Este resultado es muy apropiado pues muestra que no existe variación considerable en el comportamiento de la simulación al incrementar el número de regiones simuladas y que el valor seleccionado de  $N = 4096 = 16^3$ , es suficiente para entregar buenos resultados sin penalizar gravemente el tiempo y recursos necesarios para cada ejecución de la simulación. Incrementar la cantidad de PNRs en la simulación no densifica al arreglo simulado, sino que incrementa su tamaño en correspondencia al volumen real. Un mayor número de PNRs aporta a obtener las curvas de los resultados más suaves debido a la mayor cantidad de datos disponibles.



---

### 3.5.3 Comportamiento microscópico del relaxor como vidrio dipolar

La característica principal del ferroeléctrico relaxor es la dispersión con la frecuencia que presenta la susceptibilidad. A pesar de que se consiguió simular tal comportamiento en este trabajo, al momento de ajustarlo a los datos experimentales no fue posible asignar una correspondencia individual entre las frecuencias del campo experimental aplicado con las del experimento. Esto debido a que en todos los casos se presentaban los mismos resultados, y es un comportamiento comprensible pues con ligeras transformaciones de escala se podían ajustar los datos simulados a los experimentales que presentaban también ligeras variaciones en su comportamiento. Esto se puede verificar si se comparan nuevamente la figura 3.8 de la respuesta de los materiales en el experimento, con la figura 3.4 sobre el comportamiento de la simulación, y se observa como afecta la oscilación del campo externo sobre la respuesta del material. Se ve entonces que las curvas se encuentran próximas entre si.

Por esta razón se encontró un único valor representante para el periodo del campo externo a pesar de que el experimento real se realizó usando 3 distintas frecuencias del campo externo que difieren en un orden de magnitud entre cada una [10]. Es así que no se pueden realizar conversiones para encontrar su equivalencia de tiempo real, puesto que la unidad  $[MCS/PNR]$  no representa un avance temporal sino que permite, dentro de la simulación, cuantificar una tasa de muestreo del sistema. Solo se pudo obtener que  $\tau$  se encuentra alrededor de  $1900[MCS/PNR]$  para experimentos con los materiales P2BIT y P3BIT, cuando éstos se someten a campos alternos con frecuencias de 1 a  $100[kHz]$ . Este es un valor alto para  $\tau$  si se lo compara con los valores utilizados por Liu[22], quien usó períodos de 10 a 100  $[MCS/PNR]$  para analizar el fenómeno de dispersión de frecuencia en su modelo, y sin realizar ajustes o comparaciones con materiales reales específicos.

A continuación se realizará un estudio más profundo de los resultados de la simulación ajustados a los datos experimentales de los materiales P2BIT y P3BIT. En la figura 3.10 se presentan las curvas de susceptibilidad y polarización espontánea provenientes de la simulación que caracteriza al P2BIT, y en la figura 3.11 para el P3BIT. Las figuras 3.12 y 3.13 muestran el comportamiento de la polarización espontánea y de la polarización congelada para los compuestos simulados P2BIT y P3BIT, respectivamente. De estas figuras se han obtenido los resultados que se discuten a continuación.

La tabla 3.7 presenta un resumen de la temperaturas de los ferroeléctricos relaxores que caracterizan sus transiciones de fase. La temperatura de Burns,  $T_d$ , a la cual las PNRs se nuclean no se indica, pues la simulación se realiza por debajo de esta temperatura

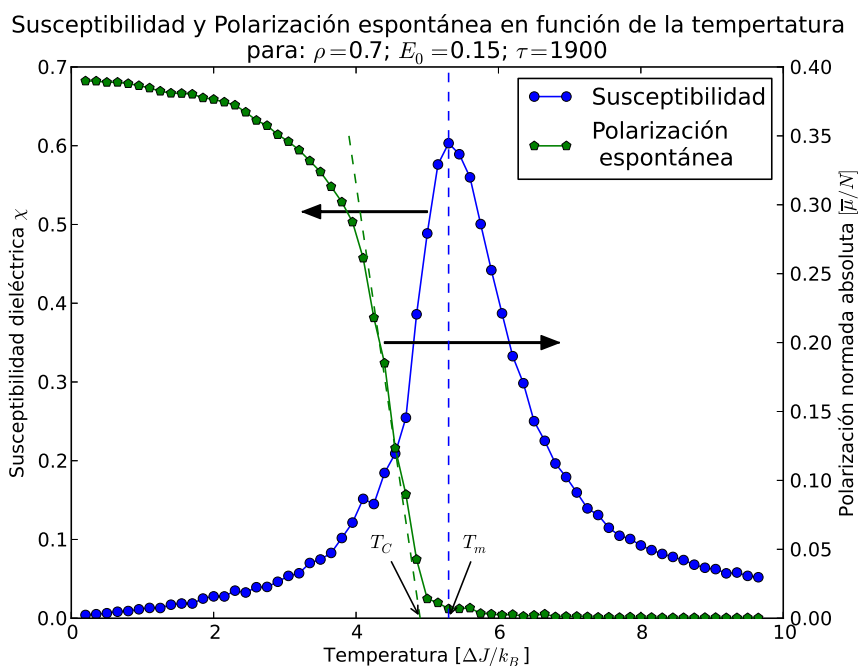


Figura 3.10: Comportamiento de la susceptibilidad y la polarización espontánea del P2BIT en simulación

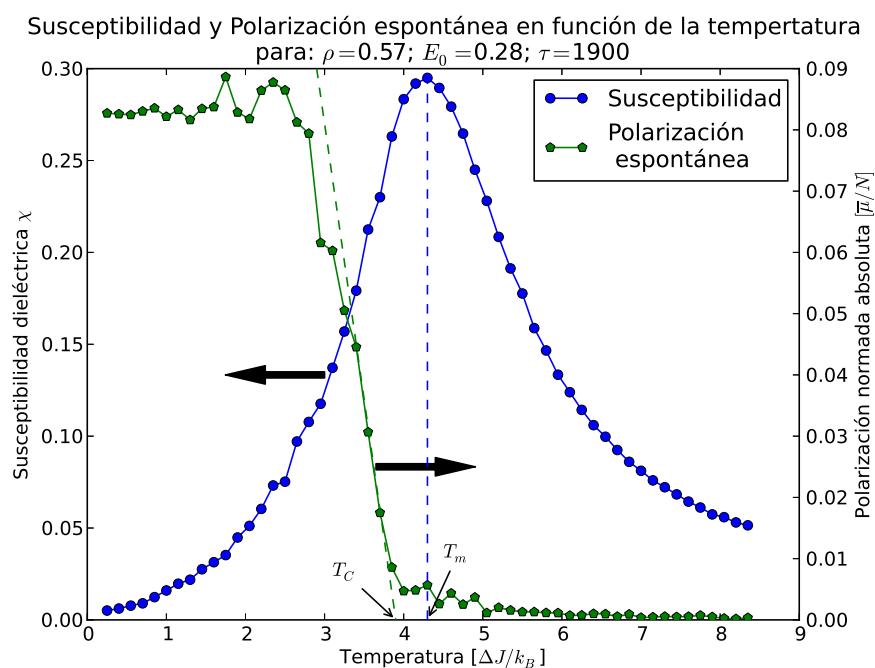


Figura 3.11: Comportamiento de la susceptibilidad y la polarización espontánea del P3BIT en simulación

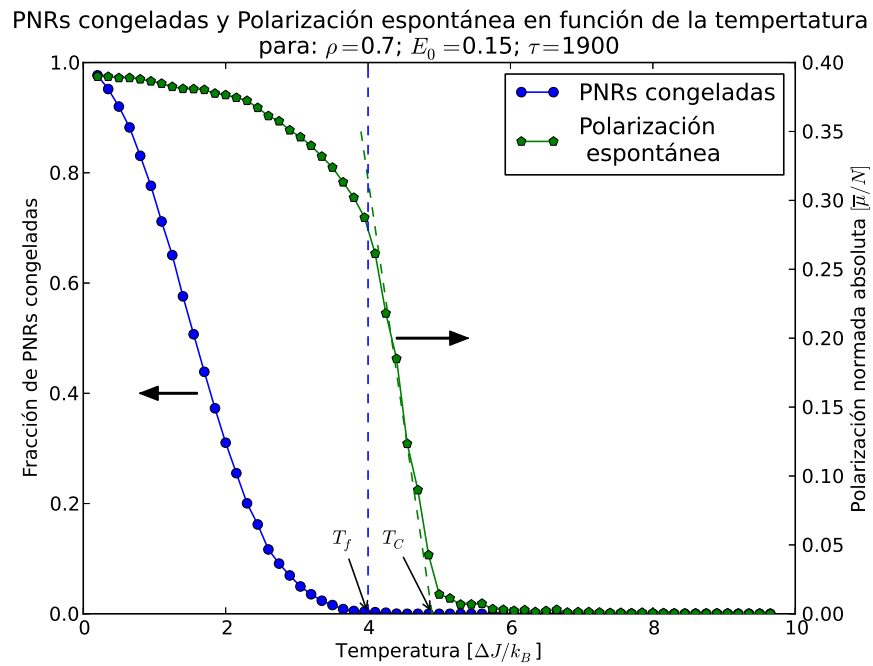


Figura 3.12: Fracción de PNRs congeladas y polarización espontánea del P2BIT en simulación

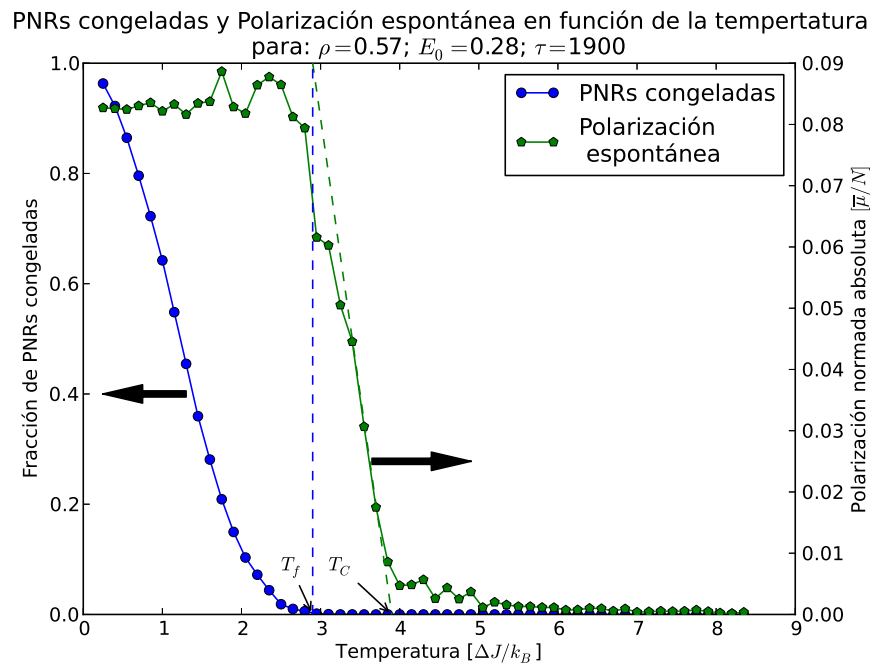


Figura 3.13: Fracción de PNRs congeladas y polarización espontánea del P3BIT en simulación

Tabla 3.7: Temperaturas características de la transición de fase del ferroeléctrico relaxor

Unidad	P2BIT		P3BIT	
	$[\Delta J/k_b]$	$[K]$	$[\Delta J/k_b]$	$[K]$
$T_m$	5,3	$514 \pm 21$	4,3	$456 \pm 9$
$T_C$	5	$485 \pm 20$	4	$424 \pm 8$
$T_f$	4	$388 \pm 16$	3	$318 \pm 6$

al postular la existencia de las PNRs.  $T_m$  corresponde a la temperatura del máximo de susceptibilidad, y los valores obtenidos concuerdan plenamente con los datos experimentales, según las figuras 1.7a y 1.7b[10]. Dado que las transiciones de fase son difusas en los ferroeléctricos relaxores, la temperatura de Curie  $T_C$  no está fija sino que se asigna por convenio cuando el material incrementa su polarización espontánea drásticamente, para marcar el inicio de la fase ferroeléctrica. El hecho de que se haya obtenido que  $T_C < T_m$  es concordante con las observaciones experimentales, y un claro reflejo del éxito de la simulación.  $T_f$  es la temperatura a la cual las regiones simuladas empiezan a congelarse, pues dejan de alternar su dirección de polarización. Su ubicación es de aproximadamente 100[K] por debajo de la temperatura de Curie, y también indica un cambio en el comportamiento macroscópico de la polarización espontánea del material, pues por debajo de esta temperatura el bloqueo en la conmutación de la polarización local de las PNRs impide un ordenamiento de largo alcance, y la polarización espontánea macroscópica no puede seguir aumentando. Este acontecimiento se puede observar en las figuras 3.12 y 3.13 correspondientes a los compuestos P2BIT y P3BIT. Este comportamiento es más marcado para el P3BIT, pues presenta más interacciones competitivas entre PNRs propiciando un mayor congelamiento de éstas.

Aprovechando la información sobre el estado individual de cada región durante toda la simulación, no solo se evaluó la polarización congelada del sistema, sino se han elaborado también histogramas para conocer el comportamiento de las PNRs. Las figuras 3.14 y 3.15 muestran el estado de las regiones de los materiales P2BIT y P3BIT simulados. Se observa cómo a altas temperaturas, mientras la polarización espontánea del material es nula, las regiones polares tienden a mantenerse con  $\bar{\sigma} \approx 0$  y en una distribución mayormente gaussiana. Cuando el material presenta una polarización espontánea neta, se observa que la distribución de  $\bar{\sigma}$  se recorre a valores distintos de cero, indicando claramente que el sistema empieza a retener su estado durante suficiente tiempo y, por tanto, existen tanto una polarización espontánea como dipolos lentos. Conforme se sigue enfriando al sistema y los dipolos congelados aparecen(ver el histograma para  $T = 2,9[\Delta J/k_B]$  en el P2BIT y para  $T = 2,05[\Delta J/k_B]$  en el P3BIT, ambas temperaturas por debajo de su respectiva  $T_f$ );

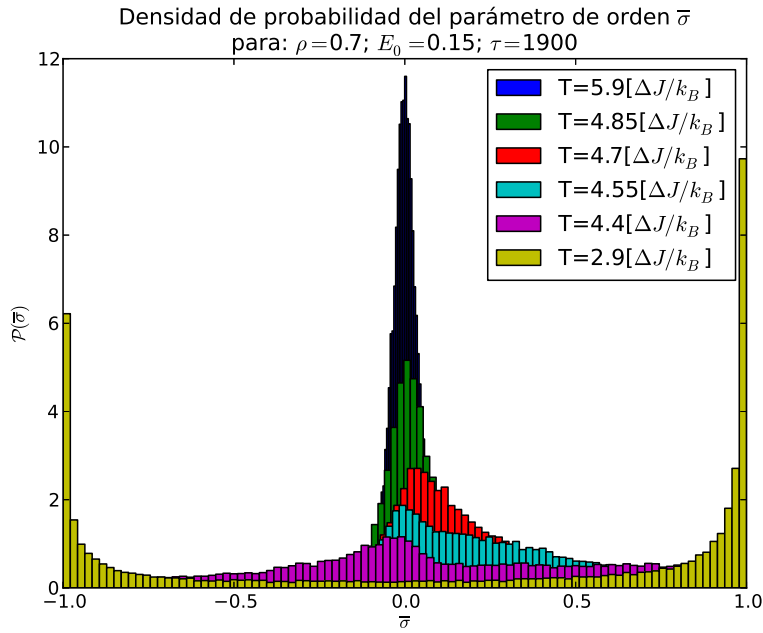


Figura 3.14: Histograma de permanencia de los dipolos para alguna orientación dada en el P2BIT

la distribución de  $\bar{\sigma}$  cambia drásticamente y se evidencia el comportamiento de un vidrio dipolar[3, 12], en el cual las regiones asumen estados discretos en su orientación, y la distintas alturas del histograma para  $\bar{\sigma} = \pm 1$  dan cuenta de la presencia de una polarización espontánea.

Continuando el análisis de la polarización local, en las figuras 3.16 y 3.17 se muestran histogramas del estado de la polarización local para los materiales P2BIT y P3BIT simulados. Se observa que la distribución local de la polarización procura mantener una distribución gaussiana a toda temperatura, de acuerdo con los trabajos de Blinc[3] y Pirc[30] para el modelo SRBRF en ferroeléctricos relaxores. Debido a que en el modelo SRBRF se trabaja con variables continuas, la distribución de la polarización local es gaussiana, pero en este trabajo se usan variables tipo Ising  $\sigma_i = \pm 1$ , lo que solo permiten hacer un análisis muy limitado, y es por ello que las figuras 3.16 y 3.17 no mantienen distribuciones estrictamente gaussianas, tal como se esperaría según lo mostrado en la sección 1.4.3.

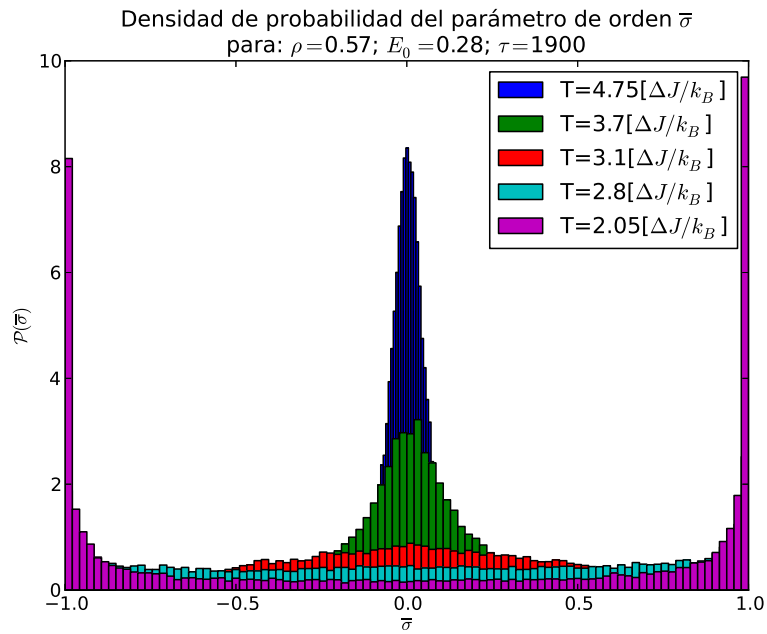


Figura 3.15: Histograma de permanencia de los dipolos para alguna orientación dada en el P3BIT

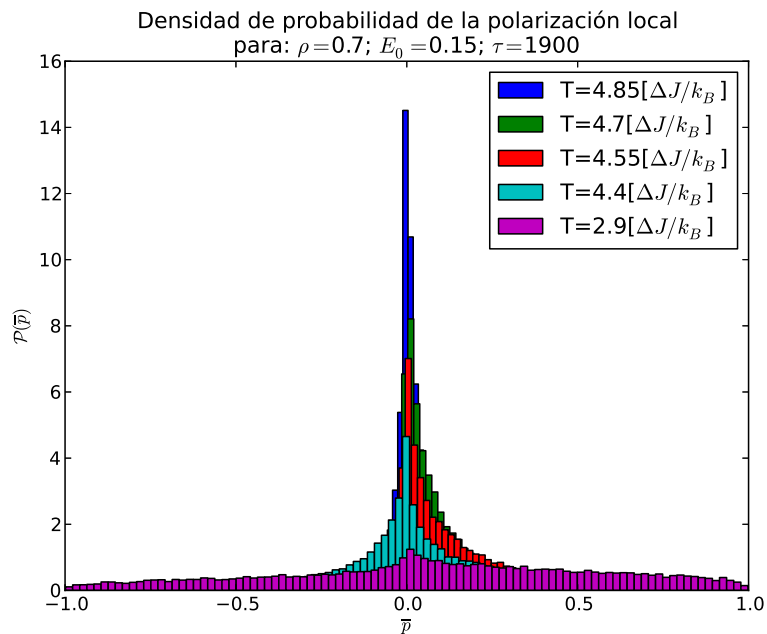


Figura 3.16: Histograma de la polarización local de las regiones polares en el P2BIT

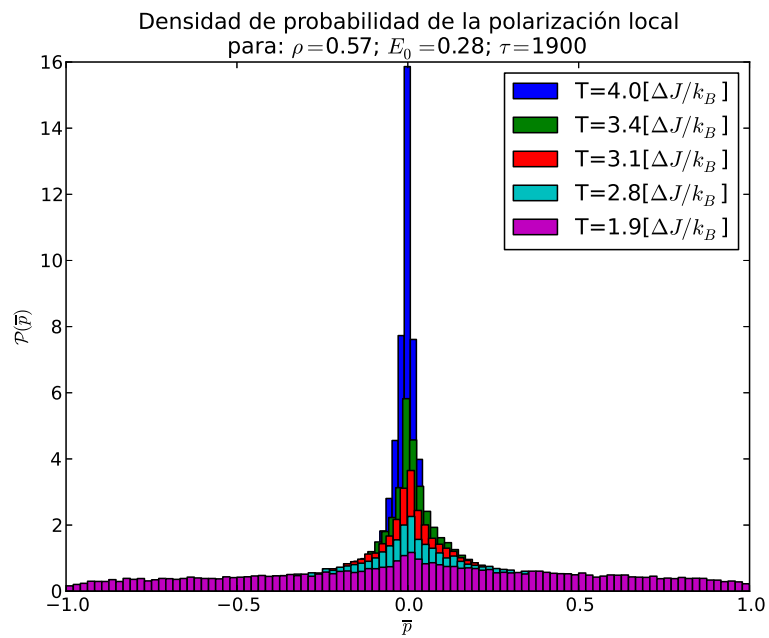


Figura 3.17: Histograma de la polarización local de las regiones polares en el P3BIT

# Capítulo 4

## Conclusiones y Recomendaciones

Se ha planteado un modelo sumamente simplificado para el ferroeléctrico relaxor, sometándolo a fuertes restricciones físicas y, no obstante, los resultados alcanzan un altísimo grado de similitud con el comportamiento real del material.

En los materiales reales P2BIT y P3BIT el origen del comportamiento relaxor proviene del incremento de simetría en la estructura cristalina del material al incrementar la cantidad de PT en el compuesto. En la simulación, el comportamiento relaxor proviene del incremento en la simetría de las interacciones entre PNRs, al reducir el grado de participación ferroeléctrica  $\rho$  en las interacciones e incrementar su dispersión  $\Delta J$ . De esto se concluye que la simetría de la red cristalina está crítica y directamente ligada con la simetría de las interacciones entre las PNRs, y el incremento en estas simetrías implica el incremento de las interacciones competitivas ferroeléctricas y anti-ferroeléctricas las cuales frustran los ordenamientos de largo alcance y promueven así el comportamiento característico del relaxor.

El comportamiento relaxor de un material ferroeléctrico no puede ser descrito adecuadamente a través de modelos que describen únicamente el comportamiento dinámico de las regiones polares. A pesar de que la inversión de la polarización por activación térmica permite considerar la presencia de PNRs rápidas, lentas y congeladas para explicar la dispersión de la frecuencia, es insuficiente para justificar el comportamiento ante campos alternos de distinta intensidad, en cuyo caso es necesario incluir consideraciones sobre la dinámica de las paredes de dominio.

Las interacciones competitivas se evidencian con la presencia de la polarización congelada, la cual se manifiesta incluso bajo la aplicación de campos externos alternos. Cuando el sistema inicia a congelar sus estados, la polarización espontánea deja de incrementarse, y se estabiliza. Cuando las regiones polares se congelan, el ferroeléctrico relaxor adquiere



---

un comportamiento de un vidrio dipolar, a pesar de que la distribución de su polarización local sea tipo gaussiana para cada temperatura.

El método de *Metropolis - Monte Carlo* es una herramienta muy poderosa en simulaciones, pues es capaz de conducir a un sistema físico modelado a su estado de equilibrio a un costo muy bajo. Esto último debido a que su implementación es muy sencilla, reduciendo el tiempo de desarrollo de la simulación. También porque al realizar la *evolución* del sistema modelado a través del espacio de fases en favor de configuraciones naturalmente más probables, el costo computacional se reduce, ya que los cálculos solo necesitan evaluar la energía del sistema y la probabilidad de Boltzmann, en lugar de integrar o resolver las ecuaciones de evolución temporal del sistema que, adicionalmente, presentan más inconvenientes de estabilidad numérica.

La limitación de no contar con un avance temporal dentro del método de *Metropolis - Monte Carlo* es la principal justificación a la imposibilidad de encontrar un ajuste para el período del campo externo  $\tau$  con el experimento real. Sencillamente, el intervalo de muestreo [*MCS/PNR*] permite cuantificar una tasa de cambio del campo externo, y así cambiar las condiciones del sistema de modo que se pueda observar cualitativamente el fenómeno de dispersión de la frecuencia.

La función de interfase y la función de escala permiten comparar dos conjuntos de datos discretos que tienen distintas escalas. Su adecuada selección en este trabajo presentó ajustes de gran calidad tanto para los datos experimentales como para los simulados, garantizando su confiabilidad y, además, se pudo encontrar la correspondencia entre la simulación y el experimento. No obstante, la función seleccionada incluye ciertas limitaciones al proceso de ajuste, puesto que se fuerza el comportamiento dieléctrico al material ajustado, no se reconoce la anomalía en la susceptibilidad para materiales de alto grado de ferroelectricidad, y el ajuste reduce su calidad a mayor ferroelectricidad del material.

Puesto que el grado de participación ferroelectricidad  $\rho$ , la amplitud del campo  $E_0$  y el período  $\tau$ , permiten modular la respuesta de la susceptibilidad del material, a simple vista se podría especular múltiples y variadas alternativas de ajuste. No obstante, la consistencia interna de los resultados resulta extraordinaria ya que los mejores ajustes presentan combinaciones muy cercanas.

La *estabilidad o predictibilidad* (suavidad en las curvas de resultados) del sistema simulado aumenta al incrementar la amplitud del campo externo y la ferroelectricidad del material. Esto se debe a que estamos tratando un sistema con interacciones competitivas aleatoriamente distribuidas, entonces, al otorgarle mayor libertad, sometiéndolo a campos externos débiles o simetría en las interacciones, el sistema es más aleatorio en su compor-

---

tamiento. Esta inestabilidad debe ser compensada a través de los promedios de ensambles.

El acceso a librerías y herramientas de software libre, como GSL, SciPy y pyeq2, usadas en este trabajo, representan una gran colaboración dentro de la investigación científica, pues son paquetes altamente desarrollados, optimizados y revisados, garantizando su calidad y confiabilidad. Adicionalmente, se considera que toda investigación científica debería ser de código abierto, y el software desarrollado en este trabajo es por tanto también publicado en esa modalidad.

De este estudio han surgido múltiples interrogantes que dejan pendiente mucho trabajo futuro para investigación. A partir de consideraciones simples se sabe que para el modelo de Ising los resultados dependen de la red que se use y del tipo de interacción asignada a cada pareja de nodos. En este trabajo se usó una red cúbica simple para colocar los nodos cuya interacción entre ellos obedece una distribución aleatoria gaussiana, queda en interrogante si la aleatoriedad en las interacciones basta para caracterizar al relaxor, o si existen influencias adicionales si se usan otro tipos de redes simétricas o incluso aleatorias también. Será entonces posible reconocer diferencias, serán éstas bruscas o leves, y sobre todo si guardan alguna relación entre ellas. Si se trabaja con distintas distribuciones aleatorias para condicionar la distribución que obedecen las interacciones, (a pesar que la distribución gaussiana es sumamente apropiada dado que resume el comportamiento de una variable aleatoria que depende de muchas otras variables aleatorias, y por tanto es la usada en todas la referencias) ¿cuál sería el efecto sobre el comportamiento del material simulado?

Un comportamiento fundamental de los ferroeléctricos es la inversión de su polarización, por lo cual, un análisis de las curvas de histéresis de estos materiales también es necesario. Empleando directamente al simulador desarrollado en este trabajo se pueden encontrar las curvas de histéresis de los materiales estudiados. Se deberían realizar pruebas usando campos constantes con los materiales en equilibrio para cada amplitud del campo y también, dado la fuerte dispersión de la frecuencia que presentan los relaxores, usando campos alternos de variadas frecuencias usando, sobretodo, las frecuencias a las cuales el material es comúnmente sometido. Además, en estos estudios sobre la histéresis del material, también se debería incluir un análisis de la pérdidas dieléctricas que experimenta el material en estos procesos.

También se pueden evaluar ciertas condiciones teóricas adicionales como, por ejemplo, trabajar con el grado de participación ferroeléctrica  $\rho$  pero en el dominio de la antiferroelectricidad. ¿Cómo se comportaría un material de este tipo?, ¿mantendrá el comportamiento del ferroeléctrico relaxor en cuanto a la ubicación de máximo de susceptibilidad,

---

o continuará recorriendo a temperaturas cada vez más bajas? Su polarización espontánea macroscópica: ¿llegará a anularse siempre?, ¿cuál será la distribución de su polarización local?, ¿todavía gaussiana?. Finalmente, ¿se podrá encontrar un antiferroeléctrico relaxor en la naturaleza?

En cuanto al trabajo propio de simulación, también se debe procurar, si se disponen de recursos computacionales más elevados, realizar simulaciones que contengan cantidades mucho mayores de regiones interactuantes, y cuantificar su efecto en los resultados de la simulación. También queda pendiente incluir dentro del modelo consideraciones sobre la dinámica de paredes de dominio, al igual que el tratamiento del modelo SRBRF.

# Bibliografía

- [1] K. Binder. Ising model. [http://www.encyclopediaofmath.org/index.php/Ising\\_model](http://www.encyclopediaofmath.org/index.php/Ising_model). Encyclopedia of Mathematics.
- [2] K. Binder and K. Schröder. Phase transitions of a nearest-neighbor Ising-model spin glass. *Physical Review B*, 14(5):2142–2152, 1976.
- [3] R. Blinc, J. Dolinšek, A. Gregorovič, B. Zalar, C. Filipič, Z. Kutnjak, A. Levstik, and R. Pirc. Local polarization distribution and Edwards-Anderson order parameter of relaxor ferroelectrics. *Physical Review Letters*, 83(2):424–427, 1999.
- [4] R. Blinc, A. Gregorovic, B. Zalar, R. Pirc, V. V. Laguta, and M. D. Glinchuk.  $^{207}\text{Pb}$  NMR study of the relaxor behavior in  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 63:024104, 2000.
- [5] A. A. Bokov and Z.-G. Ye. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *Journal of Materials Science*, 41:31–52, 2006.
- [6] Gerald Burns and F. H. Dacol. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior. *Physical Review B*, 28(5):2527–2530, 1983.
- [7] Arthur Christopoulos and Michael J. Lew. Beyond eyeballing: Fitting models to experimental data. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 35(5):359–391, 2000.
- [8] Wikipedia contributors. Brute-force search. [http://en.wikipedia.org/wiki/Brute-force\\_search](http://en.wikipedia.org/wiki/Brute-force_search). Wikipedia, The Free Encyclopedia.
- [9] Wikipedia contributors. Glossary of graph theory. [http://en.wikipedia.org/wiki/Glossary\\_of\\_graph\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Glossary_of_graph_theory). Wikipedia, The Free Encyclopedia.

- 
- [10] J. F. Fernández, A.C. Caballero, M. Villegas, J. de Frutos, and L. Lascano. Relaxor behavior of  $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$  ( $x = 2, 3$ ) aurivillius ceramics. *Applied Physics Letters*, 81(25):4811–4813, 2002.
- [11] M. Galassi et al. *GNU Scientific Library Reference Manual (3rd Ed.)*, 2009.
- [12] A. E. Glauzounov, A. K. Tagantsev, and A. J. Bell. Evidence for domain-type dynamics in the ergodic phase of the  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  relaxor ferroelectric. *Physical Review B*, 53(17):11281–11284, 1996.
- [13] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Springer, 1997.
- [14] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, 1999.
- [15] 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.
- [16] Hong Gui, Binglin Gu, and Xiaowen Zhang. Dynamics of the freezing process in relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, 52(5):3135–3142, 1995.
- [17] Zhi Guo, Renzhong Tai, Hongjie Xu, Chen Gao, Guoqiang Pan, Hausu Luo, and Kazumichi Namikawa. X-ray probe of the polar nanoregions in relaxor ferroelectric  $0,72Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0,28PbTiO_3$ . *Applied Physics Letters*, 91:081904, 2007.
- [18] Ernst Ising. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 31(1):253–258, 1925.
- [19] Eric Jones, Travis Oliphant, Pearu Peterson, et al. *SciPy: Open source scientific tools for Python*, 2001–.
- [20] Luis Lascano. *Propiedades Ferroeléctricas de los materiales cerámicos con estructura Aurivillius composición  $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ,  $x = 0, 1, 2y3$* . PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [21] Huh-Tswen Lin, David C. Van Aken, and Wayne Huebner. Modeling the dielectric response and relaxation spectra of relaxor ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(10):2698–2704, 1999.

- 
- [22] Zhi-Rong Liu, Bing-Lin Gu, and Xiao-Wen Zhang. Effects of ac field amplitude on the dielectric susceptibility of relaxors. *Physical Review B*, 62(1):1–4, 2000.
- [23] Bernd Jens Maier. *Phase transitions in advanced relaxor-ferroelectric materials with a perovskite structure*. PhD thesis, Universität Hamburg, 2010.
- [24] Nicholas Metropolis, Arianna Rosenbluth, Marshall Rosenbluth, Augusta Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [25] Kashi Nath. Theory of transition temperature for the Ising model in d-dimensions. Master’s thesis, Concordia University, Montréal-Canada, 1983.
- [26] Hidetoshi Nishimori. *Statistical Physics of Spin Glasses and Information Processing An Introduction*. Oxford University Press, 2001.
- [27] N. Novak, R. Pirc, and Z. Kutnjak. Impact of the electric field on the freezing dynamics of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ . *Ferroelectrics*, 426(1):31–37, 2012.
- [28] R.C. Oliveira, L. S. Cavalcante, J. C. Sczancoski, E. C. Aguilar, J. W. M. Espinoza, J. A. Varela, P. S. Pizani, and E. Longo. Synthesis and photoluminescence behavior of  $Bi_4Ti_3O_{12}$  powders obtained by the complex polymerization method. *Journal of Alloys and Compounds*, 478:661–670, 2009.
- [29] James R. Phillips. pyeq2. <http://code.google.com/p/pyeq2>, 2012.
- [30] R. Pirc and R. Blinc. Spherical random-bond-random-field model of relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, 60(19):13470 – 13478, 1999.
- [31] Mircea S. Rogalski and Stuart B. Palmer. *Solid State Physics*. Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [32] Dwight Viehland, S. J. Jang, and L. Eric Cross. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *Journal of Applied Physics*, 68(6):2916–2912, 1990.
- [33] Dwight Viehland, J. F. Li, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig. Glassy polarization behavior of relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, 46(13):8013–8017, 1992.
- [34] Vinod K. Wadhawan. *Introduction to Ferroelectric Materials*. Gordon and Breach Science Publishers, 2000.

- 
- [35] Xiao wen Zhang, Hong Gui, Zhi-Rong Liu, and Bing-Lin Gu. Phase transition of ergodic space shrinking in succession. *Physics Letters A*, 251:219–222, 1999.
- [36] Shujun Zhang and Fei Li. High performance ferroelectric relaxor- $PbTiO_3$  single crystals: Status and perspective. *Journal of Applied Physics*, 111:031301, 2012.