

# SIMULACIÓN POR DINÁMICA MOLECULAR DEL $\text{KNbO}_3$ : DINÁMICA RELAJACIONAL VS. DISPLACIVA

M. Sepliarsky\*, R.L. Migoni y M.G. Stachiotti  
*Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario*  
27 de Febrero 210 bis, 2000 Rosario, Argentina  
e-mail: sepli@ifir.ifir.edu.ar

La dinámica de la transición ferroeléctrica en  $\text{KNbO}_3$  es estudiada mediante una simulación por dinámica molecular en el marco del modelo de polarizabilidad no lineal del oxígeno. Se probó la validez del potencial del modelo de capas comparando el potencial efectivo para la distorsión ferroeléctrica con recientes cálculos ab-initio. Se estudia el cambio de comportamiento displacivo a orden-desorden cerca de la transición ferroeléctrica. Se analiza la aparición de un pico central en el factor de estructura dinámico y el desarrollo de una dinámica iónica local de relajación.

The dynamics of the ferroelectric phase transition in  $\text{KNbO}_3$  is studied by means of a molecular dynamics simulation in the framework of the nonlinear oxygen polarizability model. The validity of the shell model potential is tested by comparing the underlying static potential for the ferroelectric distortions with recent ab-initio calculations. The specific goal is to study the crossover from displacive to order-disorder behavior near the ferroelectric transition. The appearance of a central peak in the dynamical structure factor and the onset of relaxation in the local ionic dynamics are analyzed.

## I. INTRODUCCIÓN

El mecanismo de la transición ferroeléctrica en las perovskitas  $\text{ABO}_3$  no se ha entendido completamente a pesar de los grandes esfuerzos realizados en los últimos 50 años. El  $\text{BaTiO}_3$  y el  $\text{KNbO}_3$  son los ejemplos más importantes de este hecho. Ambos presentan una serie de transiciones estructurales comenzando por la fase paraeléctrica a altas temperaturas. A medida que la temperatura decrece pasa por tres fases ferroeléctricas con estructuras tetragonal, ortorrómbica y romboédrica respectivamente. En un principio estas transiciones fueron descritas en términos de un modelo displacivo. El ablandamiento del modo ferroeléctrico se ha observado mediante reflectividad infrarroja (RI), Raman (R), hiper-Raman (HR) y dispersión de neutrones. Experimentos mediante RI<sup>1</sup> y HR<sup>2</sup> en  $\text{KNbO}_3$  indican que el modo blando en la fase paraeléctrica está altamente sobreamortiguado hasta por lo menos 400 grados por encima de la transición cúbica-tetragonal, resultando incompleto el ablandamiento en la transición. Por otra parte, para obtener una única interpretación de los datos HR y los resultados RI y R en las distintas fases, es necesario postular la existencia de un modo de relajación por debajo de las frecuencias de los fonones, el cual se debería a un mecanismo de orden-desorden<sup>3</sup>. La observación de un pico central en el espectro R al acercarse, desde la fase ortorrómbica, a la transición ortorrómbica-tetragonal es una muestra evidente del movimiento de relajación<sup>3,4</sup>. También se ha detectado una dispersión cuasielástica en la fase cúbica del  $\text{BaTiO}_3$ .<sup>4-8</sup> Una dinámica relajacional similar se ha observado en perovskitas con un modo ferroeléctrico subamortiguado como el  $\text{PbTiO}_3$ ,<sup>9</sup> y  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ,<sup>10</sup> y en ferroeléctricos incipientes

como el  $\text{KTaO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ .<sup>11</sup>

El modelo de ocho sitios se propuso para explicar el comportamiento orden-desorden.<sup>12</sup> De acuerdo a este modelo, la superficie de energía total posee un máximo relativo para la estructura cúbica y ocho mínimos degenerados para el desplazamiento del ión metálico de transición B, en las direcciones (111). Estos ocho sitios están ocupados con igual probabilidad en la fase cúbica. A medida que desciende la temperatura se rompe dicha simetría, quedando solamente cuatro sitios ocupados (fase tetragonal), dos sitios ocupados (fase ortorrómbica) y solo un sitio ocupado (fase romboédrica). La existencia de dichos mínimos ha sido confirmada en el  $\text{KNbO}_3$  por diferentes cálculos.<sup>13-15</sup> Sin embargo no está claro el comportamiento del modo blando en el modelo de ocho sitios.

El cambio de comportamiento de displacivo a orden-desorden, la aparición del pico central en la dinámica y la formación de dominios precursores cerca de la transición pueden observarse mediante simulaciones computacionales<sup>16</sup> o estudios analíticos<sup>17</sup> con potenciales para iones rígidos tipo doble pozo e interacciones armónicas a primeros vecinos.<sup>18</sup> Sin embargo la extrema simplicidad de estos modelos y el desacople de la dinámica del modo blando de otras ramas hacen que estos resultados sean sólo cualitativos.

La dinámica cristalina en la fase paraeléctrica para distintas perovskitas ha sido cuantitativamente descrita en el marco del modelo de polarizabilidad no lineal del oxígeno (NPO).<sup>19</sup> En este modelo la polarizabilidad del oxígeno depende fuertemente del medio donde se encuentra. Se propuso un modelo de capas donde la única anarmonicidad es un término de cuarto orden en la interacción capa-carozo del oxígeno en la dirección del átomo B. Las demás interacciones

son consideradas armónicas. La parte armónica del modelo resulta inestable ante distorsiones según el modo ferroeléctrico. Esto se debe esencialmente a que las fuerzas coulombianas atractivas se hacen más importantes que las fuerzas repulsivas y llevan al ion B fuera del centro de la celda cúbica. Por lo tanto, el término de cuarto orden es el que estabiliza el sistema. Este se aproxima armónicamente considerando para las diferentes temperaturas, valores promedios de los desplazamientos que se calculan en forma autoconsistente.

Si bien el máximo de potencial para la estructura cúbica desaparece con el tratamiento autoconsistente del término de cuarto orden en el modelo PNO, resulta equivocado pensar que el modelo PNO es puramente displacivo. Se han hecho estudios cuantitativos con versiones simplificadas del modelo en dos dimensiones<sup>20</sup> para verificar la capacidad del modelo para describir el cambio de comportamiento de displacivo a orden-desorden. La inestabilidad provocada por la competencia entre las fuerzas coulombianas y las de corto rango se las considera a través de un potencial tipo doble pozo en la interacción capa-carozo de uno de los átomos, el otro átomo se lo toma rígido y solo interactúa mediante fuerzas de corto rango. Se observó mediante una dinámica molecular que además del modo blando, aparece un pico central en el factor de estructura dinámico, una dinámica local de relajación y la aparición de dominios precursores al aproximarse la transición.

Los cálculos de la energía total con el modelo PNO realista tridimensional para desplazamientos homogéneos de los iones en  $\text{KTaO}_3$  y en  $\text{KNbO}_3$ <sup>21</sup> están en buen acuerdo con resultados de cálculos ab-initio y de modelos recientes.<sup>14,15</sup> Más aún, el desplazamiento del Nb en la dirección (111) genera un mínimo absoluto en la energía total. Dicha característica concuerda cualitativamente con el modelo de ocho sitios y la posible aparición de una dinámica orden-desorden.

Por este motivo, en este trabajo se presenta una simulación mediante dinámica molecular del  $\text{KNbO}_3$  con el modelo PNO. Se estudia el comportamiento dinámico del sistema mediante el análisis del factor de estructura en función de la temperatura. Se relaciona la aparición del un pico central con la evolución temporal de la polarización en una celda primitiva y en el cluster.

## II. DESCRIPCIÓN DEL MODELO Y CÁLCULOS

El potencial del modelo es:

$$V(\vec{u}, \vec{w}) = \frac{1}{2} \vec{u}^\dagger (\mathcal{S} + \mathcal{C}^{ZZ}) \vec{u} + \frac{1}{2} \vec{w}^\dagger (\mathcal{S} + \mathcal{K} + \mathcal{C}^{YY}) \vec{w} + \vec{u}^\dagger (\mathcal{S} + \mathcal{C}^{ZY}) \vec{w} + \frac{1}{4!} k_{OB,B} \sum_{l\alpha} w_\alpha^4 (lO_\alpha) \quad (1)$$

donde  $\vec{u}$  y  $\vec{w}$  denotan desplazamientos de los carozos y de las capas relativos a los carozos, respectivamente. La matriz  $\mathcal{S}$  representa las interacciones de corto rango

capa-capo. Las matrices  $\mathcal{C}^{YY}$ ,  $\mathcal{C}^{ZY}$  y  $\mathcal{C}^{ZZ}$  representan las interacciones Coulombianas capa-capo, capa-ión y ión-ión, respectivamente. Y y Z indican las cargas de capas y iones, respectivamente.  $\mathcal{K}$  contiene los acoplamientos armónicos capa-carozo de cada ión. El último término representa la interacción no lineal capa-carozo en los oxígenos, donde  $O_\alpha$  denota un oxígeno cuyo ión vecino B está en la dirección  $\alpha$ , y  $l$  es un índice de celda. La condición adiabática requiere que la configuración de capas electrónicas sea un mínimo del potencial para configuraciones instantáneas arbitrarias de los carozos, lo cual conduce a:

$$\frac{\partial V}{\partial \vec{w}} = (\mathcal{S} + \mathcal{C}^{YZ}) \vec{u} + (\mathcal{S} + \mathcal{K} + \mathcal{C}^{YY}) \vec{w} + \frac{1}{3!} k_{OB,B} \sum_{l\alpha} w_\alpha^3 (lO_\alpha) = 0 \quad (2)$$

$\vec{w}$  queda determinado implícitamente por Ec. (2), dando lugar a un potencial anarmónico de largo rango entre carozos.

La ecuación de movimiento correspondiente a la Eq (1) resulta:

$$\mathcal{M} \ddot{\vec{u}} = (\mathcal{S} + \mathcal{C}^{ZZ}) \ddot{\vec{u}} + (\mathcal{S} + \mathcal{C}^{ZY}) \ddot{\vec{w}} \quad (3)$$

el hecho de calcular las matrices de constantes de fuerza una sola vez agiliza notablemente la dinámica. La configuración de las capas  $\vec{w}$  para cada paso de tiempo se obtienen resolviendo la Eq. (2) iterativamente.

El cálculo de posiciones y velocidades de los carozos se realizó mediante el algoritmo de Beeman<sup>22</sup>:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{6} (\delta t)^2 [4\vec{a}(t) - \vec{a}(t - \delta t)] \quad (4)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{6} \delta t [2\vec{a}(t + \delta t) + 5\vec{a}(t) - \vec{a}(t - \delta t)] \quad (5)$$

Se considera un "cluster" de  $4 \times 4 \times 4$  celdas con condiciones periódicas de contorno. Cada simulación se realiza a temperatura constante mediante un recalcio de las velocidades en cada paso de tiempo. Para éste se toma el valor  $5 \times 10^{-15}$  sec,  $\sim 10$  veces menor que el menor período del sistema.<sup>23</sup> Para alcanzar una razonable estabilización se deja evolucionar el sistema más de 1000 pasos y los cálculos se realizan con los  $\sim 5000$  pasos siguientes. Se calcula el factor de estructura dinámico como la transformada de Fourier de la función de correlación de desplazamientos carozo-carozo para  $\vec{q} = 0$ :

$$S(0, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \sum_n \langle u_n(t) u_0(0) \rangle \quad (6)$$

### III. RESULTADOS

En el factor de estructura aparecen dos picos a  $205$  y  $293\text{ cm}^{-1}$  a todas las temperaturas observadas. Según los cálculos en aproximación autoconsistente,<sup>22</sup> éstos corresponden a un fonón  $\text{TO}(\Gamma_{15})$  de mayor frecuencia que el ferroeléctrico y al fonón "silencioso"  $\Gamma_{25}$ . Los modos LO y  $\text{TO } \Gamma_{15}$  aparecen degenerados debido a que el campo eléctrico macroscópico asociado a los modos LO no se tiene en cuenta en estos cálculos.

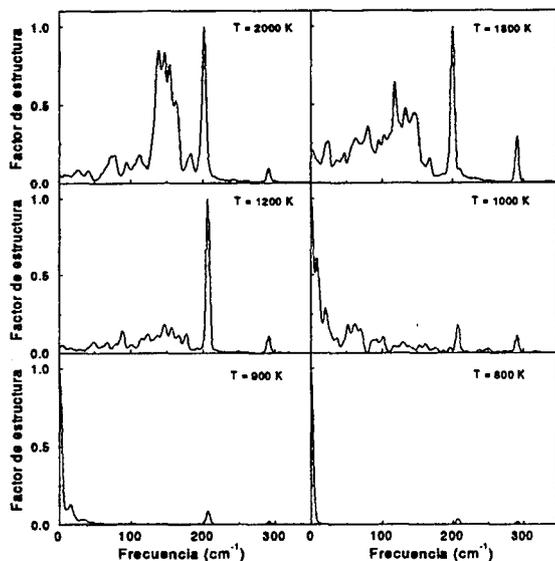


FIG. 1. Factor de estructura dinámico para  $q = 0$ , a distintas temperaturas

A  $2000\text{ K}$  se observa un pico muy ancho a  $\sim 150\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo  $\text{TO}(\Gamma_{15})$  de menor frecuencia, el ferroeléctrico. Este pico se ensancha aún más a  $1800\text{ K}$  y se corre hacia menores frecuencias, se puede estimar su centro en  $\sim 120\text{ cm}^{-1}$ . Este ablandamiento del modo ferroeléctrico no pudo ser seguido a menores temperaturas, ya que entonces no se distingue más el correspondiente pico y en cambio aparece un pico a  $\sim 0\text{ cm}^{-1}$ , denominado "pico central", el cual crece y se agudiza con temperatura decreciente.

A  $1200\text{ K}$  (o temperaturas mayores) la polarización de una celda, o la del cluster, sólo presenta oscilaciones en torno de 0, como se ve en las Figuras 2 y 3. Coincidentemente con la observación del pico central, a  $1000\text{ K}$  y  $900\text{ K}$  la evolución de la polarización en una celda muestra oscilaciones rápidas alrededor de valores finitos que coexisten con cambios más lentos de signo. Un fenómeno similar se observa en la polarización del cluster. Los cambios "lentos" de signo de la polarización corresponden a una dinámica de relajación. El hecho de que esta dinámica se observa también para todo el cluster indica la existencia de dominios precursores de la fase ferroeléctrica, que tienen una vida relativamente corta en la fase paraeléctrica.

Este comportamiento se acentúa con la proximidad a la transición. A  $800\text{ K}$  aparece una polarización

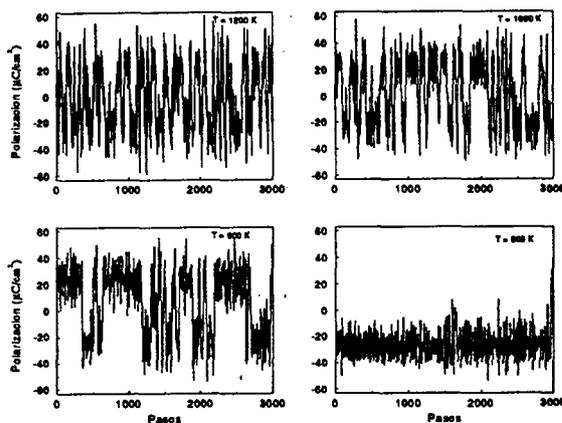


FIG. 2. Evolución temporal de la polarización de una celda a varias temperaturas.

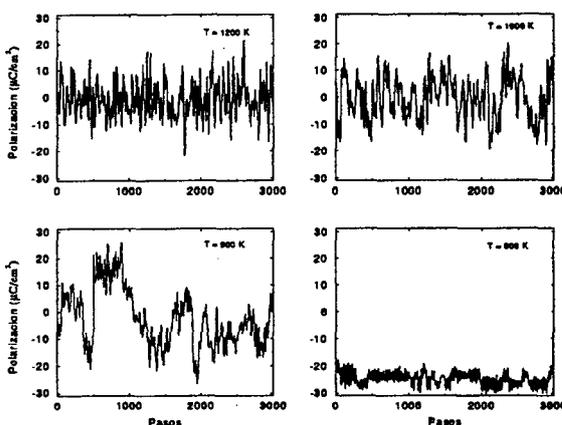


FIG. 3. Evolución temporal de la polarización del cluster a varias temperaturas.

definida en la dirección  $(111)$ , con un valor de  $\sim 43\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , el cual está en buen acuerdo con valores experimentales. Sin embargo, la simetría correspondiente a esa dirección de la polarización es la de la fase romboédrica, la cual en cristales reales aparece solo por debajo de las fases tetragonal y ortorrómbica. En el marco del modelo de 8 sitios ha sido demostrado que si no se tiene en cuenta las distorsiones de la red primitiva que ocurren en las distintas transiciones se pasa directamente de la fase cúbica a la romboédrica<sup>12</sup>.

Concluimos que el modelo PNO predice el cambio de comportamiento displacivo a orden-desorden en el mecanismo de la transición ferroeléctrica en el  $\text{KNbO}_3$ .

Dicho comportamiento de orden-desorden se extiende en la fase paraeléctrica varios cientos de grado por encima de la temperatura transición y explica el fenómeno de relajación observado en los experimentos. Obtenemos en conclusión una descripción semicuantitativa del cambio de comportamiento displacivo (modo blando) a orden-desorden (dinámica de relajación).

#### IV. REFERENCIAS

1. M.D.Fontana, G.Métrat, J.Servoin and F.Gervais, *J.Phys.C*, 16, 483 (1984), and references therein.
2. H.Vogt, M.D.Fontana, G.E.Kugel and P.Günter, *Phys. Rev. B*, 34, 410 (1986).
3. M.D.Fontana, A.Ridah, G.E.Kugel and C.Carabatos-Nedelec, *J.Phys.C*, 21, 5853 (1988).
4. J.P.Sokoloff, L.L.Chase and D.Rytz, *Phys. Rev. B*, 38, 597 (1988)
5. K.A.Müller, Y.Luspin, J.L.Servoin and F.Gervais, *J.Physique (Paris)-Lett.*, 43, L-537 (1982).
6. H.Vogt, J.Sanjurjo and G.Rossbroich, *Phys. Rev. B*, 26, 5904 (1982).
7. K.A.Müller and W.Berlinger, *Phys. Rev. B*, 34, 6130 (1986).
8. M.Maglione, R.Böhmer, A.Loidl and U.T.Höchli, *Phys. Rev. B*, 40, 11441 (1989).
9. M.D.Fontana, H.Idrissi, G.E.Kugel and K.Wojcik, *J.Phys.:Condens.Matter*, 3, 8695 (1991).
10. M.D.Fontana, E.Bouziane and G.Kugel, *J.Phys.: Condens.Matter*, 2, 8681 (1990).
11. M.Maglione, S.Rod and U.T.Höchli, *Europhys. Lett.*, 4, 631 (1987).
12. S. Chaves, F.C.S. Barreto, R.A. Nogueira and B. Zéks, *Phys. Rev. B*, 13, 207 (1976).
13. N. de Mathan, E.Prouzet, E.Husson and H.Dexpert, *J.Phys.: Condens. Matter*, 5, 1261 (1993).
14. P.Edwarson, *Phys. Rev. Lett.*, 63, 55 (1989).
15. A.Postnikov, T.Neumann, G.Borstel and M.Methfessel, *Phys. Rev. B*, 48, 5910 (1993).
16. T.Schneider and E.Stoll, *Phys. Rev. B*, 13, 1216 (1975); *Phys. Rev. B*, 17, 1302 (1978).
17. J.A.Krumhansl and J.R.Schrieffer, *Phys. Rev. B*, 11, 3535 (1975).
18. A.D.Bruce, *Adv.Phys.*, 29, 111 (1980).
19. R.Migoni, H.Bilz and D.Bäuerle, *Phys.Rev.Lett*, 37, 1155 (1976).
20. M.Stachiotti, A.Dobry, R.Migoni and A.Bussmann-Holder, *Phys. Rev. B*, 47, 2473 (1993).
21. M.Sepliarsky, M.G.Stachiotti and R.Migoni, *Phys. Rev. B*, 52, 4044 (1995).
22. D.Beeman, *J. Comput. Phys.*, 20, 130 (1976).
23. G.E.Kugel, M.D.Fontana and W.Kress, *Phys. Rev. B*, 35, 813 (1987).