

ASPECTOS MICROSCOPICOS DEL VIDRIO DE DIPOLOS



M. Stachiotti* y R. Migoni**

*Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario,
Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario.*

$\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{TaO}_3$ es un sistema en el cual dipolos locales ocupan sitios de la red en forma aleatoria. Estos dipolos son generados por la posición "off-center" de iones Li^+ . Para bajas concentraciones de impurezas ($x < 0.04$), el sistema sufre una transición a una fase dipolar vítrea (análogo eléctrico del vidrio de spin). El desplazamiento del Li a partir de la posición centrosimétrica ha sido determinado por mediciones de NMR, obteniéndose un valor $d = 0.32$ a. Sin embargo, mediciones dieléctricas indican que el momento dipolar asociado con cada impureza excede en un orden de magnitud dicho valor. El objetivo del presente trabajo es interpretar estos datos experimentales a partir de un modelo microscópico. Se ha determinado la distorsión de la red alrededor de una impureza "off-center" aislada. Se encontró una porción de red fuertemente anisotrópica que se polariza en forma tal que su momento dipolar refuerza al de la impureza.

El Tantalato de Potasio es una perovskita paraeléctrica cúbica que presenta un modo blando ferroeléctrico que casi se hace inestable cerca de 0K. Cuando un ión Li^+ reemplaza al K^+ , se ubica en una de las seis posiciones fuera del centro a lo largo de las direcciones cúbicas $\langle 100 \rangle$ [1]. El desplazamiento del Li^+ a partir de la posición centrosimétrica ha sido estimado a partir de mediciones de RMN [2], obteniéndose un valor $\delta = 0.32$ a (a: constante de red). Mediciones dieléctricas [3] indican que el momento dipolar asociado a cada impureza excede en un orden de magnitud al valor correspondiente al desplazamiento δ . Estos resultados han sido interpretados en términos de una porción de red que se polariza y refuerza al dipolo de Li^+ .

Para concentraciones de impurezas menores que 4%, el sistema $\text{Li}:\text{KTaO}_3$ condensa en una fase dipolar vítrea (análogo eléctrico del vidrio de spin). A mayores concentraciones está aún en discusión la aparición de una fase ferroléctrica o una fase mixta [4]. Una descripción del fenómeno observado en este sistema puede ser hecha en la línea de las teorías de "spin glass". Sin embargo, surge una complicación: la modificación de la interacción dipolar debida a la polarización de la red. Por lo tanto es muy importante conocer la forma del "dipolo efectivo" y su dependencia con la temperatura.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la configuración de la red alrededor de una impureza de Li^+ .

Además, comparar con los resultados experimentales mencionados anteriormente, determinando también la forma del "dipolo efectivo" y su dependencia con la temperatura. Para ello se utilizará un modelo de capas con polarizabilidad no lineal, el cual describe en forma satisfactoria la dinámica cristalina del KTaO_3 en un amplio rango de temperaturas [5].

La condición de equilibrio para la red con defecto en ausencia de un campo de fuerzas externas es:

$$\frac{\partial F(s, T)}{\partial s} = 0 \quad (1)$$

donde $F(s, T)$ es la energía libre de Helmholtz, s son los desplazamientos medios térmicos en la red con defecto respecto a la red perfecta. $F(s, T)$ puede ser evaluada en la aproximación cuasi-armónica como:

$$F^{\text{qh}}(s, T) = \Phi(s) + F_s(s, T) \quad (2)$$

donde Φ es la energía potencial total de la red, incluyendo la interacción con el defecto; F_s es la energía libre armónica alrededor de las posiciones medias:

$$F_s = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} \exp(-\beta H_s) \quad (3)$$

con

$$H_s = E_k + 1/2 \Phi_i^{(2)}(s) \zeta_i \zeta_j \quad (4)$$

(*) Becario CONICET

(**) Investigador CONICET

donde ζ denotan los desplazamientos dinámicos. Aplicando esta aproximación al modelo de capas [5], donde cada ión es polarizable y en particular el O^{2-} incluye un acoplamiento capa-carozo de cuarto orden a lo largo de la dirección de sus Ta^{5+} vecinos, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones para los desplazamientos medios de los carozos (u) y las capas (w):

$$f^T = (S+C^{ZZ}) u + (S+C^{ZY}) w \quad (5)$$

$$f^s = (S+C^{YZ}) u + [S+C^{YY} + K(T)] w + \frac{1}{3!} K_{OB,B} L:w \otimes w \otimes w \quad (6)$$

donde f^T es la fuerza total ejercida por el defecto sobre los iones de la red y f^s es la correspondiente fuerza sobre capas; S es la matriz de constantes de fuerza de corto rango y C representa la interacción Coulombiana; z denota la carga iónica e y la carga de las capas. La matriz $K(T)$ es diagonal y contiene los acoplamientos armónicos capa-carozo, con la única modificación para el O^{2-} :

$$K_{\alpha}^{O\alpha}(T) = K_{OB} + 1/2 K_{OB,B} \langle \zeta_{\alpha}^2(O_{\alpha}) \rangle \quad (7)$$

donde $\zeta(O_{\alpha})$ es el desplazamiento dinámico de las capas del oxígeno cuyo vecino Ta^{5+} está en la dirección α . El "braket" denota promedio térmico. El sistema de ecuaciones (5) y (6), junto con la condición de equilibrio para el defecto, son resueltas en forma autoconsistente. Hemos realizado los cálculos para 300 K, 100 K y 25 K, con los resultados mostrados en la Figura 1. En esta Figura se ha representado esquemáticamente la porción de red polarizada que refuerza al momento dipolar del Li^+ (indicado con una flecha). En la Figura 2 se muestra más en detalle esta región para $T = 300$ K. De los resultados numéricos, se obtiene un valor de equilibrio para el desplazamiento del Li^+ en muy buen acuerdo con mediciones experimentales [2] y la existencia de una porción de red, fuertemente anisotrópica, que se polariza reforzando al momento dipolar de la impureza. Este "dipolo efectivo" permanece prácticamente constante hasta 100 K y disminuye notablemente a 25 K. La interacción entre estas regiones polarizadas, que es mucho más complicada que una interacción dipolar standard, es la que produce la condensación a una fase dipolar vítrea.

	0.092		
	0.620	0.532	
	↑	↑	↑
	2.561	2.590	2.09
	0.818	0.819	0.406
	0.442	0.419	0.041
T (K)	300	100	25
$P_{Li}(ea)$	0.30	0.31	0.32
P_{eff}/P_{Li}	4.53	4.36	2.54

Figura 1: Representación esquemática de la porción de red polarizada que refuerza al dipolo del Li^+ a diferentes temperaturas.

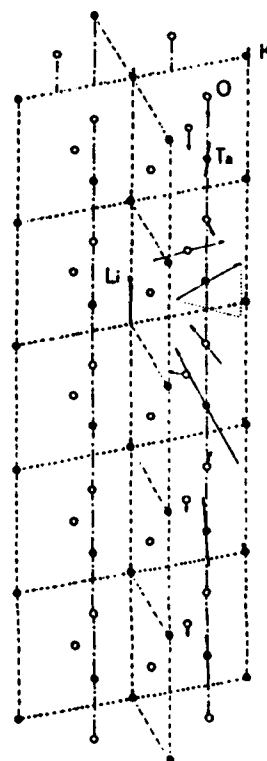


Figura 2: Momentos dipolares iónicos en el dipolo efectivo creado alrededor de un Li^+ fuera de centro a $t = 300$ K.

REFERENCIAS

- [1] van der Klink J.J., Rytz D., Borsa F. and Höchli U., Phys. Rev. B 27 89, 1983
- [2] Borsa F., Höchli U., van der Klink J.J. and Rytz D., Phys. Rev. Lett. 45, 1980, 1884
- [3] Höchli U. and Baeriswyl D., J. Phys. C: Solid State Phys. 17, 311, 1984
- [4] Höchli U. and Maglione M., J. Phys.: Condens. Matter 1, 2241, 1989
- [5] Perry C., Currat R., Buhay H., Migoni R., Stirling W. and Axe J., Phys. Rev. B 39, 8666, 1989