

# ORIGEN MICROSCOPICO DE LAS DIFERENTES TRANSICIONES DE FASES EN LAS PEROVSKITAS FERROELECTRICAS OXIDICAS

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

Las perovskitas ferroeléctricas oxídicas  $ABO_3$  poseen una notable variedad de propiedades, dependiendo fundamentalmente de la naturaleza de los iones A y B. Si bien los cálculos de primeros principios han contribuido enormemente al entendimiento de las propiedades dinámicas y electrónicas de estos compuestos, no han sido suficientes para lograr un entendimiento microscópico de las distintas transiciones de fases que presentan estos sistemas. En este trabajo hemos estudiado estas diferencias en el marco de un modelo de capas, encontrando que el origen de las mismas proviene de la variación de la polarizabilidad del ion  $O^{-2}$  en los diferentes compuestos. En particular, hemos analizado en detalle los diferencias existentes entre  $KTaO_3$  y  $KNbO_3$ .

Due to the wide variety of physical properties, the  $ABO_3$  perovskites constitute a particularly interesting family to study the nature of their structural phase transitions. These transitions are strongly dependent on the composition of the compounds, as for instance on the nature of A and B ions in pure samples, as well as on the relative composition in mixed compounds. The quite different behavior of  $KTaO_3$  and  $KNbO_3$  can be taken as a very good example. While pure  $KTaO_3$  is an incipient ferroelectric which does not undergo any phase transition,  $KNbO_3$  undergoes a sequence of three phase transitions. The aim of the present work is to clarify the validity of the nonlinear polarizability models to describe the totally different behavior observed between  $KTaO_3$  and  $KNbO_3$ .

## I. INTRODUCCIÓN

Las perovskitas  $ABO_3$  poseen una amplia variedad de propiedades físicas. Por este motivo, se tiene un particular interés en el estudio de la naturaleza de sus transiciones de fase estructurales. Dichas transiciones dependen fuertemente de la composición, es decir de la naturaleza de los iones A y B en las muestras puras, y de la composición relativa de las muestras mixtas. La gran diferencia en el comportamiento del  $KTaO_3$  y el  $KNbO_3$  puede tomarse como un buen ejemplo. Mientras que el  $KTaO_3$  es un ferroeléctrico incipiente (no posee ninguna transición de fase), el  $KNbO_3$  posee una secuencia de tres transiciones.

Se han llevado a cabo varios estudios para dilucidar si la transición posee un comportamiento displacivo u orden-desorden. En un principio, esta transición fue descrita en términos de un modelo displacivo puro (modo blando), en el cual el fonón TO se torna inestable a medida que desciende la temperatura, produciendo el desplazamiento del metal de transición<sup>2</sup>. Dicha visión se basa en experimentos que muestran el ablandamiento de las frecuencias de los fonones por encima de las sucesivas transiciones<sup>2</sup>. Otros estudios presentan, sin embargo, resultados inconsistentes con el modelo de modo blando y se propuso un modelo de ocho sitios<sup>4-7</sup>. De acuerdo a este modelo (de tipo orden-desorden), la superficie de energía total posee un máximo relativo para la estructura cúbica y ocho sitios mínimos degenerados para el desplazamiento del ion metálico de transición, en las direcciones (111).

Estos mínimos describen en forma adecuada la fase más estable del sistema (romboédrica). La secuencia de las tres transiciones mencionadas anteriormente se pueden entender de la siguiente manera: los ocho sitios están ocupados con igual probabilidad en la fase cúbica, rompiéndose dicha simetría a medida que desciende la temperatura. Por debajo de los 708 K, solamente cuatro sitios están ocupados, dando lugar a una simetría tetragonal. Por debajo de los 498 K, se encuentran solamente 2 sitios ocupados, resultando la estructura ortorrómbica. Finalmente, por debajo de los 263 K, solo se ocupa un sitio. Este punto de vista está sustentado por un cálculo con un modelo electrónico<sup>8</sup> y estudios de la energía total empleando la aproximación de la densidad local<sup>9</sup>. Mientras el modelo de modo blando y el de ocho sitios pueden considerarse como casos límites, la mayoría de los resultados experimentales concuerdan con una complicada combinación de ambos comportamientos.

La dinámica cristalina en la fase paraeléctrica del  $KTaO_3$ , del  $KNbO_3$  y del compuesto mixto  $KNb_xTa_{1-x}O_3$  ha sido llevada a cabo en el marco de un modelo de capas no lineal. Migoni y colaboradores<sup>10,11</sup> en el  $KTaO_3$  y Kugel y colaboradores<sup>12,13</sup> para el compuesto  $KNb_xTa_{1-x}O_3$  explican, mediante una constante de acoplamiento capa-carozo anisotrópica no lineal en el ion oxígeno, el ablandamiento del fonón correspondiente al modo blando en la fase de alta temperatura. Mediante este modelo se ha logrado una buena reproducción de las curvas de dispersión de fonones y de su dependencia con la temperatura para

todo el rango de concentraciones de Nb. Estos resultados se obtuvieron describiendo a la polarizabilidad (lineal y no lineal) del oxígeno con dos parámetros dependientes de la concentración. De esto se concluye que el modo blando, no solo depende de la temperatura, sino que también de la concentración de Nb, y que es el Nb el que gobierna el cambio en la polarizabilidad del oxígeno. Sin embargo, en estos trabajos se utiliza la aproximación de fonones autoconsistentes, donde el modelo anarmónico es reemplazado por un modelo armónico efectivo dependiente de la temperatura.

El objetivo de este trabajo es clarificar la validez de los modelos anteriormente mencionado para describir el diferente comportamiento observado entre el  $\text{KTaO}_3$  y el  $\text{KNbO}_3$ . No resulta obvio, por ejemplo, que el modelo propuesto para el  $\text{KNbO}_3$ , que se obtuvo del estudio de la dinámica de la red la fase cúbica, describa las tres transiciones de fase que tiene este sistema. Para esclarecer este punto, hemos evaluado la energía total del sistema para distintas distorsiones homogéneas, empleando el modelo de capas anarmónico sin esquemas de linealización como el impuesto por la aproximación de fonones autoconsistentes. Los resultados se comparan con resultados de modelos recientes<sup>8</sup> y estudios de energías totales empleando técnicas de primeros principios<sup>9</sup>.

## II. MODELO Y DETALLES COMPUTACIONALES

En el presente trabajo hemos utilizado el modelo de polarizabilidad no lineal propuesto originalmente para explicar el comportamiento ferroeléctrico en perovskitas<sup>10</sup>. En este modelo, el ion  $\text{K}^+$  y los iones  $\text{Ta}^{+5}$  y  $\text{Nb}^{+5}$  se consideran isotropicamente polarizables. La interacción capa-carozo del ion  $\text{O}^{-2}$  se toma anisotrópica debido a que su polarizabilidad depende fuertemente del entorno cristalino. Las constantes lineales de acople  $k_2^{\text{O}-\text{A}}$  (en la dirección de  $\text{K}^+$ ) y  $k_2^{\text{O}-\text{B}}$  (en la dirección de  $\text{Ta}^{+5}$  o del  $\text{Nb}^{+5}$ ) describen esta anisotropía. La contribución no lineal, de cuarto orden, actúa solamente en la dirección del ion B a través de la constante  $k_4^{\text{O}-\text{B}}$ .

El modelo posee además interacciones coulombianas entre todos los iones. Las fuerzas de acople de corto rango sólo se toman entre capas de oxígenos con la de los iones vecinos  $\text{A}^+$ ,  $\text{B}^{+5}$  y  $\text{O}^{-2}$ . Estas interacciones se tratan en aproximación armónica. De esta manera, la energía potencial del modelo resulta:

$$V(\vec{u}, \vec{v}) = \frac{1}{2} \vec{u}^\dagger (\mathcal{S} + \mathcal{C}^{zz}) \vec{u} + \frac{1}{2} (\vec{v} - \vec{u})^\dagger (\mathcal{S} + \mathcal{K}_2 + \mathcal{C}^{yy}) (\vec{v} - \vec{u}) + \vec{u}^\dagger (\mathcal{S} + \mathcal{C}^{zy}) (\vec{v} - \vec{u}) + \frac{1}{4!} k_4^{\text{O}-\text{B}} \mathcal{L}(\vec{v} - \vec{u})^4 \quad (1)$$

donde  $\vec{u}$  y  $\vec{v}$  denotan los desplazamientos de capas y carozos respectivamente,  $\mathcal{S}$  es la matriz de constantes de fuerza de corto rango y  $\mathcal{C}^{ij}$  representa las constantes

de fuerza coulombianas entre carozos ( $\mathcal{C}^{zz}$ ), entre capas ( $\mathcal{C}^{yy}$ ) y entre capas y carozos ( $\mathcal{C}^{zy}$ );  $z$  denota la carga del ion e y la carga de la capa. La matriz diagonal  $\mathcal{K}_2$  contiene las constantes lineales de acople capa-carozo y  $\mathcal{L}$  selecciona las apropiadas componentes de la interacción no lineal en los  $\text{O}^{-2}$ . Los valores de los parámetros para el  $\text{KTaO}_3$  se obtuvieron en la Ref. <sup>11</sup> fiteando curvas de dispersión de fonones experimentales. El modelo de capas con dichos parámetros reproduce no sólo a las curvas de dispersión de fonones medidas, sino también, la dependencia con la temperatura del modo blando ferroeléctrico.

Cuando se introduce Nb en  $\text{KTaO}_3$  no se observa una variación muy importante en las frecuencias de los fonones, excepto para la frecuencia del modo blando. Kugel y colaboradores <sup>12</sup> describen las curvas de dispersión de fonones para todo el rango de concentraciones de Nb con sólo dos parámetros dependientes de la concentración:  $k_2^{\text{O}-\text{B}}$  y  $k_4^{\text{O}-\text{B}}$ . Ellos encontraron que mientras la constante lineal  $k_2^{\text{O}-\text{B}}$  disminuye levemente de los  $340 \frac{e^2}{v}$  ( $\text{KTaO}_3$  puro) a  $270 \frac{e^2}{v}$  ( $\text{KNbO}_3$  puro), el parámetro no lineal  $k_4^{\text{O}-\text{B}}$  se incrementa drásticamente de aproximadamente  $2.410^4 \frac{e^2}{vA^2}$  a  $5.610^4 \frac{e^2}{vA^2}$ . Este hecho refleja el aumento en la polarizabilidad del oxígeno con la concentración de Nb. En este trabajo hemos evaluado la energía potencial del modelo para diferentes desplazamientos atómicos. Dado un conjunto homogéneo de desplazamientos para los carozos, las posiciones de las capas (que representan los grados de libertad electrónicos) se determinan resolviendo la condición adiabática:

$$(\mathcal{S} + \mathcal{C}^{yz}) \vec{u} + (\mathcal{S} + \mathcal{K}_2 + \mathcal{C}^{yy}) \vec{w} + \frac{1}{3!} k_4^{\text{O}-\text{B}} \mathcal{L}(\vec{w})^3 = 0 \quad (2)$$

donde  $\vec{w} = \vec{v} - \vec{u}$  son los desplazamientos relativos capa-carozo. Los valores de  $\vec{w}$  se obtienen resolviendo la Eq.(2) en forma iterativa. Una vez encontrada la solución, la energía potencial del modelo se determina mediante la Eq.(1).

## III. RESULTADOS

Primeramente, hemos computado la energía total para diferentes desplazamientos de los iones en  $\text{KTaO}_3$ . En la Figura 1 se muestra la energía total en función de desplazamientos en la dirección [001] (panel derecho) y la dirección [111] (panel izquierdo). Se puede observar que la estructura cúbica es estable frente a los posibles desplazamientos. Si se distorsiona la red produciendo desplazamientos según el autovector del modo ferroeléctrico, se encuentra una pequeña disminución en la energía (0.05mRy) y, por lo tanto, la fase cúbica sigue permaneciendo estable debido a las fluctuaciones cuánticas.

Se realizó, además, un análisis similar para el  $\text{KNbO}_3$ . El modelo para este compuesto se obtiene cambiando solamente los parámetros que describen la

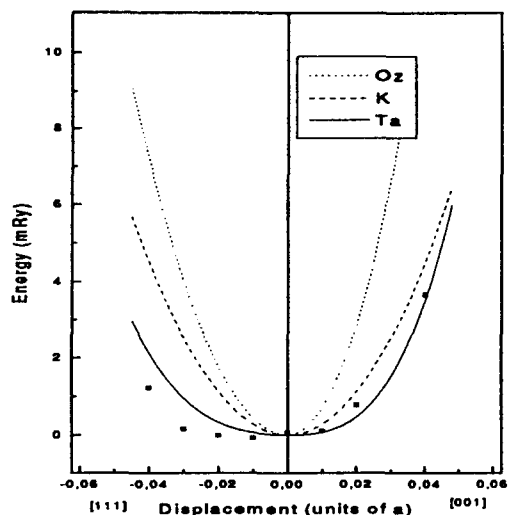


FIG. 1. Energía total versus desplazamientos romboédricos (izquierda) y tetragonales (derecha) de los iones K, Ta y O en  $\text{KTaO}_3$ . Los puntos son los resultados para el desplazamiento del Ta por métodos ab-initio<sup>9</sup>.

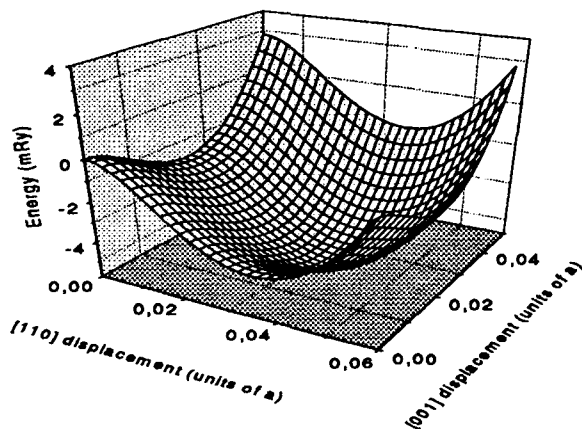


FIG. 2. Superficie de energía total versus desplazamientos del Nb en  $\text{KNbO}_3$ .

polarizabilidad lineal y no lineal del oxígeno. En la Figura 2 se muestra la energía total en un plano que contiene el desplazamiento del  $\text{Nb}^{+5}$  para las direcciones [001], [011] y [111]. Se claramente que la estructura cúbica resulta inestable bajo las tres distorsiones ferroeléctricas. Más aun, el desplazamiento en la dirección [111] genera un mínimo absoluto en la energía total. Esto es consistente con el hecho que el estado más estable (fase de menor temperatura) para el  $\text{KNbO}_3$  posee una simetría romboédrica. En la Figura 2 se puede ver además, que los mínimos de energía en las fases tetragonal (001), y ortorrómbica

(011)son en realidad saddle points. Dicha característica presenta una interesante relación con el modelo de ocho sitios mencionado anteriormente. Esto indica que el modelo de polarizabilidad no lineal, que considera a las interacciones coulombianas y de corto rango en forma armónica y sólo posee anarmonicidad en la interacción capa-carozo del ion  $\text{O}^{-2}$ , describe en forma satisfactoria la energía total del sistema frente a las diferentes distorsiones ferroeléctricas.

En conclusión, los resultados obtenidos, tanto para el  $\text{KTaO}_3$  como para el  $\text{KNbO}_3$ , están en buen acuerdo con resultados de cálculos ab-initio<sup>9</sup> y de modelos recientes<sup>8</sup>. Además se ha podido identificar, en forma clara, a la polarizabilidad del ion  $\text{O}^{-2}$  como responsable del diferente comportamiento estructural que presentan el  $\text{KTaO}_3$  y el  $\text{KNbO}_3$

- <sup>1</sup> A.W.Hewat, J.Phys.C **6**, 2559 (1973).
- <sup>2</sup> W. Cochram, Phys. Rev. Lett. **3**, 412 (1959). W. Cochram, Adv. Phys. **9**, 387 (1960).
- <sup>3</sup> M.D.Fontana, G.Métrat, J.Servoin and F.Gervais, J.Phys.C **17**, 483 (1984), and references therein.
- <sup>4</sup> R.Comes, R.Lambert and A.Guinier, Solid State Comm. **6**, 715 (1968).
- <sup>5</sup> R.Comes, R.Lambert and A.Guinier, Acta Crystallogr. A **26**, 244 (1970).
- <sup>6</sup> J.P.Sokoloff, L.L.Chase and D.Rytz, Phys.Rev.B **38**, 597 (1988).
- <sup>7</sup> J.P.Sokoloff, L.L.Chase and L.Boatner, Phys.Rev.B **41**, 2398 (1990).
- <sup>8</sup> P.Edwarson, Phys. Rev. Lett. **63**, 55 (1989).
- <sup>9</sup> A.Postnikov, T.Neumann, G.Borstel and M.Methfessel, Phys.Rev.B **48**, 5910 (1993).
- <sup>10</sup> R.Migoni, H.Bilz and D.Bäuerle, Phys.Rev.Lett **37**, 1155 (1976).
- <sup>11</sup> C.Perry, R.Currat, H.Buhay, R.Migoni, W.Stirling and J.Axe, Phys.Rev.B **39**, 8666 (1989).
- <sup>12</sup> G.E.Kugel, M.D.Fontana and W.Kress, Phys.Rev.B **35**, 813 (1987).
- <sup>13</sup> G.E.Kugel, H.Mesli, M.D.Fontana and D.Rytz, Phys.Rev.B **37**, 5619 (1988).
- <sup>14</sup> M.Stachiotti, A.Dobry, R.Migoni and A.Bussmann-Holder, Phys. Rev. B **47**, 2473 (1993).

# ORIGEN MICROSCOPICO DE LAS DIFERENTES TRANSICIONES DE FASES EN LAS PEROVSKITAS FERROELECTRICAS OXIDICAS

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

Las perovskitas ferroeléctricas oxídicas  $ABO_3$  poseen una notable variedad de propiedades, dependiendo fundamentalmente de la naturaleza de los iones A y B. Si bien los cálculos de primeros principios han contribuido enormemente al entendimiento de las propiedades dinámicas y electrónicas de estos compuestos, no han sido suficientes para lograr un entendimiento microscópico de las distintas transiciones de fases que presentan estos sistemas. En este trabajo hemos estudiado estas diferencias en el marco de un modelo de capas, encontrando que el origen de las mismas proviene de la variación de la polarizabilidad del ion  $O^{-2}$  en los diferentes compuestos. En particular, hemos analizado en detalle los diferencias existentes entre  $KTaO_3$  y  $KNbO_3$ .

Due to the wide variety of physical properties, the  $ABO_3$  perovskites constitute a particular interesting family to study the nature of their structural phase transitions. These transitions are strongly dependent on the composition of the compounds, as for instance on the nature of A and B ions in pure samples, as well as on the relative composition in mixed compounds. The quite different behavior of  $KTaO_3$  and  $KNbO_3$  can be taken as a very good example. While pure  $KTaO_3$  is an incipient ferroelectric which does not undergo any phase transition,  $KNbO_3$  undergoes a sequence of three phase transitions. The aim of the present work is to clarify the validity of the nonlinear polarizability models to describe the totally different behavior observed between  $KTaO_3$  and  $KNbO_3$ .

## I. INTRODUCCIÓN

Las perovskitas  $ABO_3$  poseen una amplia variedad de propiedades físicas. Por este motivo, se tiene un particular interés en el estudio de la naturaleza de sus transiciones de fase estructurales. Dichas transiciones dependen fuertemente de la composición, es decir de la naturaleza de los iones A y B en las muestras puras, y de la composición relativa de las muestras mixtas. La gran diferencia en el comportamiento del  $KTaO_3$  y el  $KNbO_3$  puede tomarse como un buen ejemplo. Mientras que el  $KTaO_3$  es un ferroeléctrico incipiente (no posee ninguna transición de fase), el  $KNbO_3$  posee una secuencia de tres transiciones.

Se han llevado a cabo varios estudios para dilucidar si la transición posee un comportamiento displacivo u orden-desorden. En un principio, esta transición fue descrita en términos de un modelo displacivo puro (modo blando), en el cual el fonón TO se torna inestable a medida que desciende la temperatura, produciendo el desplazamiento del metal de transición<sup>2</sup>. Dicha visión se basa en experimentos que muestran el ablandamiento de las frecuencias de los fonones por encima de las sucesivas transiciones<sup>2</sup>. Otros estudios presentan, sin embargo, resultados inconsistentes con el modelo de modo blando y se propuso un modelo de ocho sitios<sup>4-7</sup>. De acuerdo a este modelo (de tipo orden-desorden), la superficie de energía total posee un máximo relativo para la estructura cúbica y ocho sitios mínimos degenerados para el desplazamiento del ion metálico de transición, en las direcciones (111).

Estos mínimos describen en forma adecuada la fase más estable del sistema (romboédrica). La secuencia de las tres transiciones mencionadas anteriormente se pueden entender de la siguiente manera: los ocho sitios están ocupados con igual probabilidad en la fase cúbica, rompiéndose dicha simetría a medida que desciende la temperatura. Por debajo de los 708 K, solamente cuatro sitios están ocupados, dando lugar a una simetría tetragonal. Por debajo de los 498 K, se encuentran solamente 2 sitios ocupados, resultando la estructura ortorrómbica. Finalmente, por debajo de los 263 K, solo se ocupa un sitio. Este punto de vista está sustentado por un cálculo con un modelo electrónico<sup>8</sup> y estudios de la energía total empleando la aproximación de la densidad local<sup>9</sup>. Mientras el modelo de modo blando y el de ocho sitios pueden considerarse como casos límites, la mayoría de los resultados experimentales concuerdan con una complicada combinación de ambos comportamientos.

La dinámica cristalina en la fase paraeléctrica del  $KTaO_3$ , del  $KNbO_3$  y del compuesto mixto  $KNb_xTa_{1-x}O_3$  ha sido llevada a cabo en el marco de un modelo de capas no lineal. Migoni y colaboradores<sup>10,11</sup> en el  $KTaO_3$  y Kugel y colaboradores<sup>12,13</sup> para el compuesto  $KNb_xTa_{1-x}O_3$  explican, mediante una constante de acoplamiento capa-carozo anisotrópica no lineal en el ion oxígeno, el ablandamiento del fonón correspondiente al modo blando en la fase de alta temperatura. Mediante este modelo se ha logrado una buena reproducción de las curvas de dispersión de fonones y de su dependencia con la temperatura para

todo el rango de concentraciones de Nb. Estos resultados se obtuvieron describiendo a la polarizabilidad (lineal y no lineal) del oxígeno con dos parámetros dependientes de la concentración. De esto se concluye que el modo blando, no solo depende de la temperatura, sino que también de la concentración de Nb, y que es el Nb el que gobierna el cambio en la polarizabilidad del oxígeno. Sin embargo, en estos trabajos se utiliza la aproximación de fonones autoconsistentes, donde el modelo anarmónico es reemplazado por un modelo armónico efectivo dependiente de la temperatura.

El objetivo de este trabajo es clarificar la validez de los modelos anteriormente mencionado para describir el diferente comportamiento observado entre el  $\text{KTaO}_3$  y el  $\text{KNbO}_3$ . No resulta obvio, por ejemplo, que el modelo propuesto para el  $\text{KNbO}_3$ , que se obtuvo del estudio de la dinámica de la red la fase cúbica, describa las tres transiciones de fase que tiene este sistema. Para esclarecer este punto, hemos evaluado la energía total del sistema para distintas distorsiones homogéneas, empleando el modelo de capas anarmónico sin esquemas de linearización como el impuesto por la aproximación de fonones autoconsistentes. Los resultados se comparan con resultados de modelos recientes<sup>8</sup> y estudios de energías totales empleando técnicas de primeros principios<sup>9</sup>.

## II. MODELO Y DETALLES COMPUTACIONALES

En el presente trabajo hemos utilizado el modelo de polarizabilidad no lineal propuesto originalmente para explicar el comportamiento ferroeléctrico en perovskitas<sup>10</sup>. En este modelo, el ion  $\text{K}^+$  y los iones  $\text{Ta}^{+5}$  y  $\text{Nb}^{+5}$  se consideran isotropicamente polarizables. La interacción capa-carozo del ion  $\text{O}^{-2}$  se toma anisotrópica debido a que su polarizabilidad depende fuertemente del entorno cristalino. Las constantes lineales de acople  $k_2^{\text{O}-\text{A}}$  (en la dirección de  $\text{K}^+$ ) y  $k_2^{\text{O}-\text{B}}$  (en la dirección de  $\text{Ta}^{+5}$  o del  $\text{Nb}^{+5}$ ) describen esta anisotropía. La contribución no lineal, de cuarto orden, actúa solamente en la dirección del ion B a través de la constante  $k_4^{\text{O}-\text{B}}$ .

El modelo posee además interacciones coulombianas entre todos los iones. Las fuerzas de acople de corto rango sólo se toman entre capas de oxígenos con la de los iones vecinos  $\text{A}^+$ ,  $\text{B}^{+5}$  y  $\text{O}^{-2}$ . Estas interacciones se tratan en aproximación armónica. De esta manera, la energía potencial del modelo resulta:

$$V(\vec{u}, \vec{v}) = \frac{1}{2} \vec{u}^t (\mathcal{S} + C^{zz}) \vec{u} + \frac{1}{2} (\vec{v} - \vec{u})^t (\mathcal{S} + \mathcal{K}_2 + C^{yy}) (\vec{v} - \vec{u}) + \vec{u}^t (\mathcal{S} + C^{zy}) (\vec{v} - \vec{u}) + \frac{1}{4!} k_4^{\text{O}-\text{B}} \mathcal{L}(\vec{v} - \vec{u})^4 \quad (1)$$

donde  $\vec{u}$  y  $\vec{v}$  denotan los desplazamientos de capas y carozos respectivamente,  $\mathcal{S}$  es la matriz de constantes de fuerza de corto rango y  $C^{ij}$  representa las constantes

de fuerza coulombianas entre carozos ( $C^{zz}$ ), entre capas ( $C^{yy}$ ) y entre capas y carozos ( $C^{zy}$ );  $z$  denota la carga del ion e y la carga de la capa. La matriz diagonal  $\mathcal{K}_2$  contiene las constantes lineales de acople capa-carozo y  $\mathcal{L}$  selecciona las apropiadas componentes de la interacción no lineal en los  $\text{O}^{-2}$ . Los valores de los parámetros para el  $\text{KTaO}_3$  se obtuvieron en la Ref. <sup>11</sup> fiteando curvas de dispersión de fonones experimentales. El modelo de capas con dichos parámetros reproduce no sólo a las curvas de dispersión de fonones medidas, sino también, la dependencia con la temperatura del modo blando ferroeléctrico.

Cuando se introduce Nb en  $\text{KTaO}_3$  no se observa una variación muy importante en las frecuencias de los fonones, excepto para la frecuencia del modo blando. Kugel y colaboradores <sup>12</sup> describen las curvas de dispersión de fonones para todo el rango de concentraciones de Nb con sólo dos parámetros dependientes de la concentración:  $k_2^{\text{O}-\text{B}}$  y  $k_4^{\text{O}-\text{B}}$ . Ellos encontraron que mientras la constante lineal  $k_2^{\text{O}-\text{B}}$  disminuye levemente de los  $340 \frac{e^2}{v}$  ( $\text{KTaO}_3$  puro) a  $270 \frac{e^2}{v}$  ( $\text{KNbO}_3$  puro), el parámetro no lineal  $k_4^{\text{O}-\text{B}}$  se incrementa drásticamente de aproximadamente  $2.410^4 \frac{e^2}{vA^3}$  a  $5.610^4 \frac{e^2}{vA^3}$ . Este hecho refleja el aumento en la polarizabilidad del oxígeno con la concentración de Nb. En este trabajo hemos evaluado la energía potencial del modelo para diferentes desplazamientos atómicos. Dado un conjunto homogéneo de desplazamientos para los carozos, las posiciones de las capas (que representan los grados de libertad electrónicos) se determinan resolviendo la condición adiabática:

$$(\mathcal{S} + C^{yz}) \vec{u} + (\mathcal{S} + \mathcal{K}_2 + C^{yy}) \vec{w} + \frac{1}{3!} k_4^{\text{O}-\text{B}} \mathcal{L}(\vec{w})^3 = 0 \quad (2)$$

donde  $\vec{w} = \vec{v} - \vec{u}$  son los desplazamientos relativos capa-carozo. Los valores de  $\vec{w}$  se obtienen resolviendo la Eq.(2) en forma iterativa. Una vez encontrada la solución, la energía potencial del modelo se determina mediante la Eq.(1).

## III. RESULTADOS

Primeramente, hemos computado la energía total para diferentes desplazamientos de los iones en  $\text{KTaO}_3$ . En la Figura 1 se muestra la energía total en función de desplazamientos en la dirección [001] (panel derecho) y la dirección [111] (panel izquierdo). Se puede observar que la estructura cúbica es estable frente a los posibles desplazamientos. Si se distorsiona la red produciendo desplazamientos según el autovector del modo ferroeléctrico, se encuentra una pequeña disminución en la energía (0.05mRy) y, por lo tanto, la fase cúbica sigue permaneciendo estable debido a las fluctuaciones cuánticas.

Se realizó, además, un análisis similar para el  $\text{KNbO}_3$ . El modelo para este compuesto se obtiene cambiando solamente los parámetros que describen la

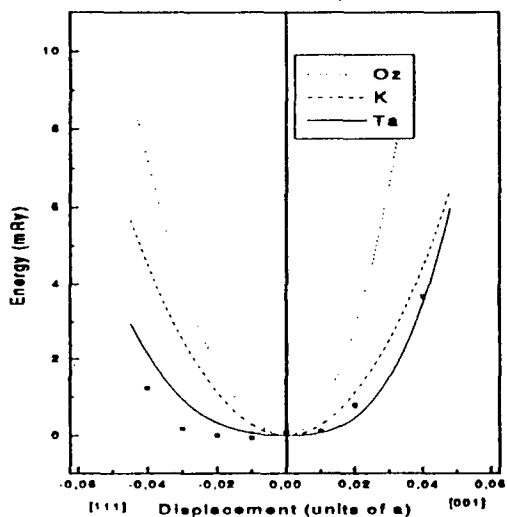


FIG. 1. Energía total versus desplazamientos romboédricos (izquierda) y tetragonales (derecha) de los iones K, Ta y O en  $\text{KTaO}_3$ . Los puntos son los resultados para el desplazamiento del Ta por métodos ab-initio<sup>9</sup>.

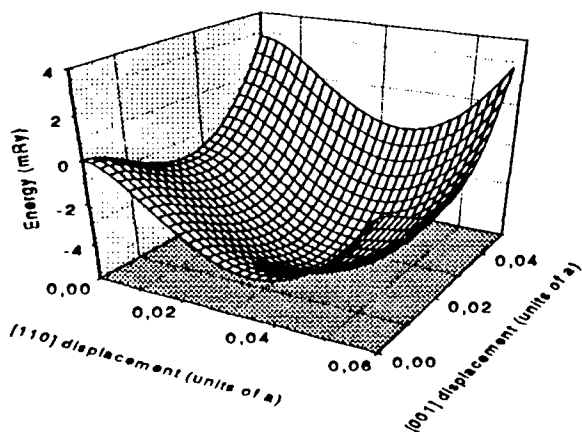


FIG. 2. Superficie de energía total versus desplazamientos del Nb en  $\text{KNbO}_3$ .

polarizabilidad lineal y no lineal del oxígeno. En la Figura 2 se muestra la energía total en un plano que contiene el desplazamiento del  $\text{Nb}^{+5}$  para las direcciones [001], [011] y [111]. Se claramente que la estructura cúbica resulta inestable bajo las tres distorsiones ferroeléctricas. Más aun, el desplazamiento en la dirección [111] genera un mínimo absoluto en la energía total. Esto es consistente con el hecho que el estado más estable (fase de menor temperatura) para el  $\text{KNbO}_3$  posee una simetría romboédrica. En la Figura 2 se puede ver además, que los mínimos de energía en las fases tetragonal (001), y ortorómbica

(011)son en realidad saddle points. Dicha característica presenta una interesante relación con el modelo de ocho sitios mencionado anteriormente. Esto indica que el modelo de polarizabilidad no lineal, que considera a las interacciones coulombianas y de corto rango en forma armónica y sólo posee anarmonicidad en la interacción capa-carozo del ion  $\text{O}^{-2}$ , describe en forma satisfactoria la energía total del sistema frente a las diferentes distorsiones ferroeléctricas.

En conclusión, los resultados obtenidos, tanto para el  $\text{KTaO}_3$  como para el  $\text{KNbO}_3$ , están en buen acuerdo con resultados de cálculos ab-initio<sup>9</sup> y de modelos recientes<sup>8</sup>. Además se ha podido identificar, en forma clara, a la polarizabilidad del ion  $\text{O}^{-2}$  como responsable del diferente comportamiento estructural que presentan el  $\text{KTaO}_3$  y el  $\text{KNbO}_3$

- <sup>1</sup> A.W.Hewat, J.Phys.C 6, 2559 (1973).
- <sup>2</sup> W. Cochram, Phys. Rev. Lett. 3, 412 (1959). W. Cochram, Adv. Phys. 9, 387 (1960).
- <sup>3</sup> M.D.Fontana, G.Métrat, J.Servoin and F.Gervais, J.Phys.C 17, 483 (1984), and references therein.
- <sup>4</sup> R.Comes, R.Lambert and A.Guinier, Solid State Comm. 6, 715 (1968).
- <sup>5</sup> R.Comes, R.Lambert and A.Guinier, Acta Crystallogr. A 26, 244 (1970).
- <sup>6</sup> J.P.Sokoloff, L.L.Chase and D.Rytz, Phys.Rev.B 38, 597 (1988).
- <sup>7</sup> J.P.Sokoloff, L.L.Chase and L.Boatner, Phys.Rev.B 41, 2398 (1990).
- <sup>8</sup> P.Edwarson, Phys. Rev. Lett. 63, 55 (1989).
- <sup>9</sup> A.Postnikov, T.Neumann, G.Borstel and M.Methfessel, Phys.Rev.B 48, 5910 (1993).
- <sup>10</sup> R.Migoni, H.Bilz and D.Bäuerle, Phys.Rev.Lett 37, 1155 (1976).
- <sup>11</sup> C.Perry, R.Currat, H.Buhay, R.Migoni, W.Stirling and J.Axe, Phys.Rev.B 39, 8666 (1989).
- <sup>12</sup> G.E.Kugel, M.D.Fontana and W.Kress, Phys.Rev.B 35, 813 (1987).
- <sup>13</sup> G.E.Kugel, H.Mesli, M.D.Fontana and D.Rytz, Phys.Rev.B 37, 5619 (1988).
- <sup>14</sup> M.Stachiotti, A.Dobry, R.Migoni and A.Bussmann-Holder, Phys. Rev. B 47, 2473 (1993).