

Nuevas aproximaciones al estudio de la dinámica de la relajación dieléctrica en ferroeléctricos ordinarios y relajadores



Tesis por compendio de publicaciones

Memoria resumen de los trabajos publicados

Autor: Rafael Levit Valenzuela

Directores: José Eduardo García García

Diego Alejandro Ochoa Guerrero



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Nuevas aproximaciones al estudio de la dinámica de la relajación dieléctrica en ferroeléctricos ordinarios y relajadores

Rafael Levit Valenzuela

ADVERTIMENT La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://www.tdx.cat/>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCCommons. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Índice

Resumen

Abstract

1. *Introducción*

1.1 *Materiales ferroeléctricos*

1.2 *Ferroeléctricos ordinarios*

1.3 *Ferroeléctricos relajadores*

1.4 *Descripción fenomenológica de la relajación dieléctrica en materiales ferroeléctricos relajadores*

1.5 *Objetivos*

2. *Metodología libre de modelos a priori para el estudio de relajaciones dieléctricas*

2.1 *Contexto de partida*

2.2 *Desarrollo de la metodología*

3. *Relajación dieléctrica a bajas temperaturas en ferroeléctricos ordinarios*

3.1 *Análisis estructural*

3.2 *Estudio de la dinámica de relajación*

4. *Dinámica de relajación dieléctrica en ferroeléctricos relajadores*

4.1 *Ruptura dinámica y temperatura de divergencia*

4.2 *Entropía configuracional y parámetro de orden*

4.3 *Generalización de la parametrización*

5. *Conclusiones generales*

Referencias

Artículos del autor que forman parte del compendio

Resumen

Los materiales ferroeléctricos presentan propiedades funcionales muy interesantes desde el punto de vista tecnológico. En consecuencia, han potenciado la creación de innumerables dispositivos con un amplio rango de aplicaciones. Sin embargo, en estos materiales aún existen fenómenos físicos intrigantes que representan un desafío para la física del estado sólido. En particular, la comprensión de la correlación entre microestructura y propiedades funcionales, así como la dinámica de relajación desde las altas temperaturas de sinterización hasta las temperaturas de trabajo representan dos de los mayores retos. Debido a esto, y a la repercusión que puede tener cualquier mejora de sus propiedades funcionales, los ferroeléctricos siguen siendo objeto de innumerables estudios. En este sentido, este compendio de artículos se centra en el estudio de la dinámica de relajación dieléctrica en materiales ferroeléctricos ordinarios y relajadores. Durante décadas se ha usado la ecuación fenomenológica de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) para parametrizar la dinámica de relajación dieléctrica en sistemas ferroeléctricos sin que exista una descripción microscópica bien fundamentada que justifique la prevalencia de esta relación empírica sobre otras. Precisamente, el uso de diferentes parametrizaciones y la demostración de que no existe ningún criterio estadístico que haga prevalecer una sobre otras es uno de los resultados de esta tesis. Se evidencia el carácter dinámico de la relajación dieléctrica observada a bajas temperaturas en ferroeléctricos ordinarios y se refutan hipótesis anteriores relacionadas con cambios estructurales o de configuración de dominios. Debido a que diferentes parametrizaciones se basan en fenómenos físicos diferentes resulta imposible elegir una parametrización sin incurrir, a priori, en suposiciones respecto al origen del fenómeno. Esta conclusión justifica el uso de una nueva metodología libre de modelos fenomenológicos, basada únicamente en el procesado directo de los datos experimentales. Como resultados de su implementación, se han podido determinar la existencia de cambios en la respuesta dinámica, así como las temperaturas de ruptura dinámica, si éstas existen. Además, como novedad en el estudio de las relajaciones dieléctricas de los materiales ferroeléctricos, se ha introducido un nuevo parámetro asociado con el orden composicional de dichos sistemas. De hecho, la introducción de este nuevo parámetro y su relación con la entropía configuracional de los sistemas estudiados es otro de los resultados presentes en este trabajo. Por último, se propone una ecuación de parametrización generalizada, basada en el modelo de Adam-Gibbs y en el índice de Grüneisen. La principal ventaja de esta nueva ecuación radica en el uso de sólo dos parámetros de ajuste para estudiar la dinámica de relajación, equiparándose a la conocida ecuación de Arrhenius. Gracias a la universalidad de la metodología propuesta y a la nueva parametrización, las conclusiones que se derivan del trabajo presentado en este compendio puede servir de base para el estudio de fenómenos de relajación en otros sistemas ferroicos.

Abstract

Ferroelectric materials are endowed with fascinating functional properties from the technological point of view. Consequently, they have promoted the design of a vast number of ferroelectric-based devices. However, some physical phenomena in these materials represent yet a challenge for solid-state physics. For instant, understanding the correlation between microstructure and functional properties as well as the relaxation dynamics from the high sintering temperatures to the working temperatures are two of this challenges. The likelihood of functional properties enhancement leads to countless studies on these subjects. In this context, the compendium of articles here presented focuses on the study of the dielectric relaxation dynamics of both ordinary and relaxor ferroelectrics. The phenomenological Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) equation has been used for decades to parameterize the dielectric relaxation dynamics of ferroelectrics, although there is no theoretical description that justifies the prevalence of this empirical relationship over other parameterizations. Notwithstanding the good fitting results of VFT equation to parameterize the dielectric relaxations, this work evidences that there is none statistical criterion showing a prevailing parameterization to fit the dielectric relaxations in ferroelectrics. The dynamics character of the low temperature dielectric relaxation in ordinary ferroelectrics is also evidenced, refuting previous hypotheses related to the origin of this dielectric anomaly. Since different parameterizations provide different explanations for the physical phenomena governing the dielectric relaxations, choosing a parameterization implies a biased analysis. This fact justifies the use of a new unbiased, model-free methodology to study the dielectric relaxations in ferroelectrics. Therefore, a methodology based on the direct experimental data processing is validated. Hence, changes in the dynamical response and the freezing temperature can be identified directly from data processing. Besides, as a novelty of this work, a new parameter associated with the compositional order of the relaxor systems is introduced. In fact, the introduction of this parameter and its relationship with the configurational entropy on the studied systems is one of the most reliable results. Finally, a more general parameterization is proposed based on the Adam-Gibbs model and the Grüneisen index. The main advantage of the new equation is the use of only two fitting parameters to study the dielectric relaxations dynamics, similar to the famous Arrhenius equation. As a result of the universality of the proposed methodology and the new parameterization, the work accomplished in this compendium may be relevant for studying the relaxation dynamics in other ferroic systems.

1. Introducción

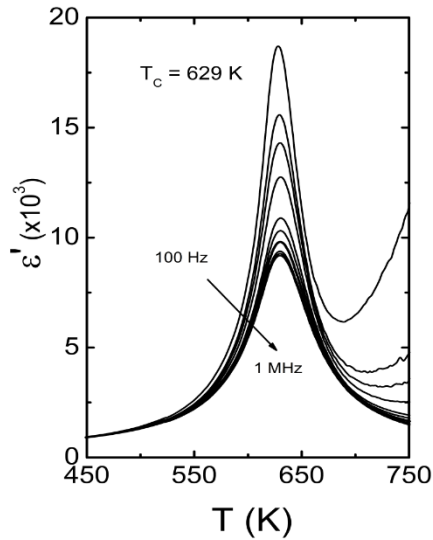
1.1 Materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos (MF) han sido objeto de estudio desde hace varias décadas debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, elásticas, electromecánicas y electroópticas, entre otras [1]. La selección de dichos materiales para una funcionalidad concreta pasa por conocer previamente su comportamiento en función de diferentes variables físicas como pueden ser la temperatura o la presión y, en particular, su respuesta a la aplicación de un campo eléctrico o una tensión mecánica externa. Pero esta motivación tecnológica no es la única razón por la que los MF han sido ampliamente estudiados, ya que también han servido como materiales modelo para avanzar en la comprensión diferentes fenómenos físicos englobados en el ámbito de la física de la materia condensada [2].

Los MF se caracterizan por presentar polarización espontánea por debajo de una cierta temperatura crítica, conocida como temperatura de Curie. Como características fundamentales de estos materiales puede destacarse que su polarización espontánea puede orientarse mediante un campo eléctrico externo, poseen histéresis en el ciclo de polarización inducida por campo y los momentos dipolares suelen organizarse en dominios ferroeléctricos separados a su vez por regiones, denominadas paredes de dominio, que bajo ciertas circunstancias pueden moverse, provocando cambios notables en la polarización macroscópica del material [3].

Desde un punto de vista estructural, la temperatura de Curie está directamente relacionada con una transición de fase, de manera que es posible utilizar el concepto de simetría para definir los MF [setter]. La transición de fase en los MF se caracteriza por la pérdida de simetría al atravesar el punto de Curie. Se produce desde un estado paraeléctrico con estructura de alta simetría a un estado ferroeléctrico que exhibe una estructura de simetría inferior [4].

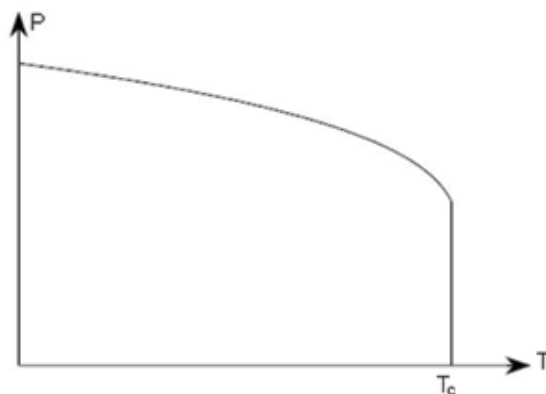
Las transiciones de fase estructural, por su naturaleza, son fácilmente detectables a través de la medida de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura. Así, en los materiales ferroeléctricos la permitividad presenta una anomalía en forma de pico que está directamente relacionada con la transición de fase ferroeléctrica [Fig-1]. Existe, sin embargo, un grupo de materiales, denominados ferroeléctricos *relajadores*, los cuales también muestran una anomalía dieléctrica en forma de máximo de la permitividad, pero ésta depende de la frecuencia de la señal de medida y no está asociada a ningún cambio estructural o pérdida de simetría [5]. Por ello, la temperatura de Curie y la transición de fase relacionada son conceptos que pueden aplicarse estrictamente a los denominados ferroeléctricos *ordinarios*, también conocidos como ferroeléctricos *normales*.



[Fig-1] Parte real de la permitividad en función de la temperatura de una muestra basada en titanato zirconato de plomo (PZT). Se observa un máximo de la función a una temperatura que no depende de la frecuencia de la señal de medida.

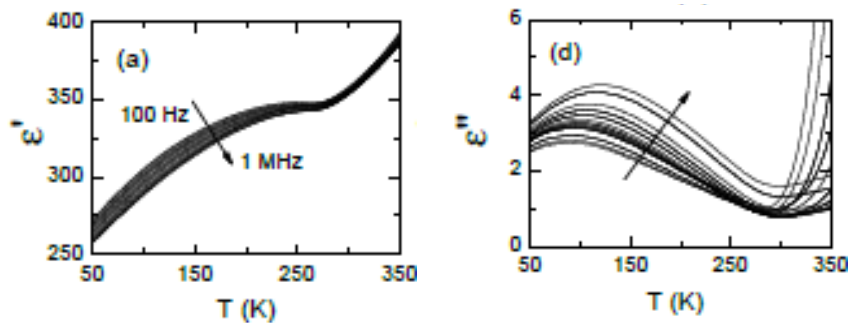
1.2 Ferroeléctricos ordinarios

Los MF ordinarios, como se mencionó antes, se caracterizan por presentar polarización espontánea a temperaturas inferiores al punto de Curie. Una característica importante de la polarización espontánea en los MF ordinarios es que disminuye lentamente al aumentar la temperatura hasta llegar a la temperatura de Curie donde decae bruscamente a cero, transitando el material al estado paraeléctrico [Fig-2]. A esa temperatura e independientemente de la frecuencia de la señal de medida, la permitividad muestra un pico como consecuencia del cambio brusco en la polarización debido a la transición de fase cristalográfica [4].



[Fig-2] Dependencia típica de la polarización macroscópica de un MF ordinario en función de la temperatura. Se observa un decrecimiento abrupto de la polarización hasta llegar a cero cuando el material transita, a la temperatura de Curie, del estado ferroeléctrico al estado paraeléctrico.

Estudios recientes sobre la dependencia térmica de la permitividad en la región de bajas temperaturas (temperaturas criogénicas) en MF ordinarios han evidenciado la existencia de otra anomalía en la permitividad que se manifiesta como un pico ancho en la parte imaginaria con fuerte dependencia en frecuencia [Fig-3]. El origen de esta anomalía es hasta el momento controvertido dado que su interpretación se circunscribe al material objeto de estudio, sin que se haya aportado una visión generalista de esta [6-8].

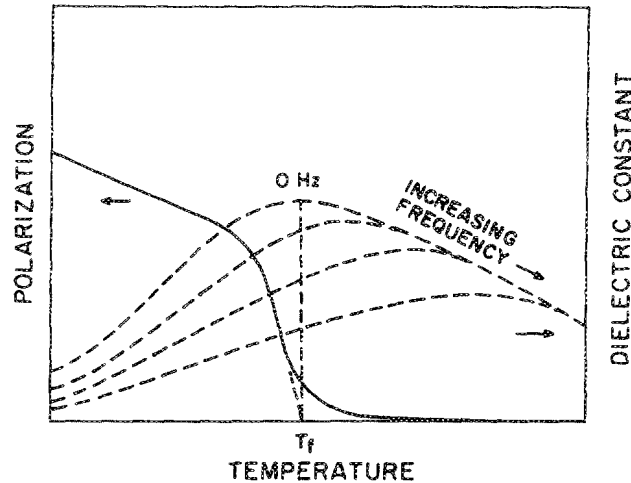


[Fig-3] Respuesta dieléctrica en función de la temperatura de un MF ordinario en la región de bajas temperaturas. Se observa una anomalía en la parte real de la permitividad que se manifiesta en forma de pico ancho de carácter dispersivo en la parte imaginaria. Imagen extraída del artículo del autor [A1].

1.3 Ferroeléctricos relajadores

Los MF relajadores se caracterizan por exhibir una anomalía en forma de pico ancho y dispersivo en frecuencia en la permitividad dieléctrica en función de la temperatura. A diferencia de los MF ordinarios, si se observa la evolución de la polarización con la temperatura se aprecia un comportamiento claramente diferente [Fig-4]. La polarización decae de forma sigmoïdal (menos abrupta que en el caso de los MF ordinarios) a una temperatura característica denominada de congelamiento o *freezing* (en inglés) por debajo de la cual el material tiene propiedades análogas a las de un ferroeléctrico ordinario. Para temperaturas superiores a la temperatura de *freezing* el comportamiento de los MF relajadores es de tipo paraeléctrico [5].

Los MF relajadores pueden ser clasificados por su grado de desorden composicional y su origen. Así, un MF relajador puede ser una solución sólida de dos óxidos, cuyo desorden tenga origen en el tipo de iones sustituyentes y en cómo estos estén distribuidos, o bien el desorden se puede obtener de manera estequiométrica a través del dopaje con elementos no isovalentes.



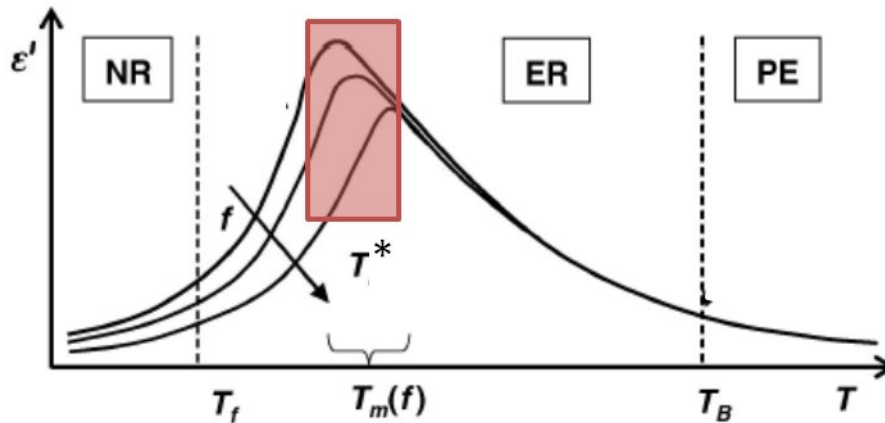
[Fig-4] Evolución de la polarización con la temperatura de un MF relajador genérico. La temperatura de freezing se asocia con la temperatura del máximo de permitividad que experimentaría la muestra por extrapolación a frecuencia nula de la dispersión en frecuencia de los máximos de permitividad obtenidos en un intervalo de frecuencia de medida típico de un sistema experimental convencional.

El estudio de la dinámica de los MF relajadores ha sido controvertido a lo largo de los años. La teoría más aceptada se basa en la existencia de regiones polares nanométricas, que llamaremos en lo adelante PNRs por sus siglas en inglés, que se distribuyen aleatoriamente en la matriz paraeléctrica que constituye el material. La dinámica de crecimiento de estas PNRs dependerá entre otros aspectos del grado de desorden del material, así como de las heterogeneidades presentes (defectos debidos a vacantes, dopajes no isovalentes, etc) [9].

Las PNRs han sido experimentalmente confirmadas por medio de diferentes técnicas experimentales [10]. De hecho, se ha demostrado que más del 50% de la respuesta dieléctrica de un MF relajador a temperatura ambiente procede de la contribución de las PNRs. Aun así, los mecanismos de formación, dinámica de crecimiento e interacción no están totalmente comprendidos a día de hoy. Otro tema de gran importancia relacionado con las PNRs es la dependencia con la temperatura de las fluctuaciones del momento dipolar. Así pues, el estudio de la evolución en temperatura de los tiempos de relajación y de la polarización local es clave para la comprensión de la fenomenología física de la dinámica de relajación.

Los MF relajadores suelen ser estudiados teniendo en cuenta la dependencia de la polarización de las PNRs con la temperatura. A altas temperaturas estos materiales presentan una fase no polar paraeléctrica (PE) análoga a la que presentaban los MF ordinarios. En esta fase, las fluctuaciones de la polarización son claramente no homogéneas y dominan la dinámica del sistema. La característica fundamental de esta región es que el índice de refracción del material depende linealmente de la temperatura. Al disminuir la temperatura las fluctuaciones de la polarización se ralentizan y el índice de refracción muestra un desvío de su dependencia lineal con la temperatura. La temperatura a la que ocurre dicha desviación es la conocida como temperatura de Burns [Fig-5]. A temperaturas inferiores a la temperatura de Burns, los MF relajadores transitan a una fase ergódica, definido por el libre movimiento de las PNRs recién formadas. A menores temperaturas la ralentización de las fluctuaciones de la polarización empieza a ser más evidente, comenzando a quedarse estáticas a partir de una temperatura intermedia. Finalmente, si la temperatura continúa decreciendo, las fluctuaciones de la

polarización se “congelan”, lo cual ocurre a la temperatura conocida como temperatura de freezing. El cambio de dinámica del sistema entre la temperatura intermedia y la temperatura de freezing (T^* y T_f en [Fig-5]) se manifiesta experimentalmente como una relajación dieléctrica con fuerte carácter dispersivo en frecuencia. Este pico dispersivo en la permitividad resulta ser el rasgo más característico de un MF relajador [5].



[Fig-5] Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad de un MF relajador canónico a diferentes frecuencias de la señal de medida. A la temperatura de Burns (T_B) el material transita de un estado paraeléctrico (PE) a un estado ergódico (ER). El recuadro muestra la región de temperaturas a las cuales se observan los máximos de permitividad cuyas temperaturas T_m dependen fuertemente de la frecuencia. La temperatura intermedia T^* está relacionada con un cambio dinámico mientras que T_f es la temperatura de freezing que marca la transición entre los estados ergódico (ER) y no ergódico (NR).

A temperaturas inferiores a la temperatura de freezing, los MF relajadores convencionales (también llamados relajadores canónicos) transitan a un estado no ergódico, que surge como consecuencia del congelamiento de la fluctuación de la polarización y la imposibilidad de alcanzar todas las posibles configuraciones del sistema. El estado no ergódico es similar al que aparece en los sistemas vítreos ultraviscosos, donde los elevados valores de tiempos de relajación impiden a estos sistemas alcanzar todas las posibles configuraciones. A pesar de esta similitud con los sistemas vítreos, la aplicación de un campo eléctrico puede transformar irreversiblemente el estado no ergódico de un MF relajador en un estado ferroeléctrico con un orden dipolar.

1.4 Descripción fenomenológica de la relajación dieléctrica en materiales ferroeléctricos relajadores

Diversas parametrizaciones han sido utilizadas para estudiar las relajaciones dieléctricas. De entre todas, la parametrización de Arrhenius es, probablemente, la más ampliamente utilizada, llegando a ser considerada como una referencia del comportamiento relajador. El mayor problema que presenta la parametrización de Arrhenius es su carácter no divergente con respecto a la temperatura, excluyéndola del estudio de sistemas que claramente muestran un comportamiento divergente a una temperatura finita, como es el caso de los sistemas vítreos

ultraviscosos y los MF relajadores. De hecho, los MF relajadores muestran un comportamiento de tipo Arrhenius hasta una cierta temperatura donde aparece una desviación y por ello se dice que presentan un comportamiento "súper-Arrhenius" (SA).

El comportamiento SA, en sentido amplio, puede ser divergente o no. Sin embargo, resultados experimentales en MF relajadores dejan patente la existencia de una temperatura de freezing, que se traduce en temperatura de divergencia, descartando así las parametrizaciones no divergentes de la relajación dieléctrica en estos materiales. Como resultado de la necesidad de usar una parametrización divergente, y probablemente por resultar ser muy similar a la ecuación de Arrhenius, la ecuación fenomenológica de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) ha sido usada durante décadas para parametrizar la relajación dieléctrica en MF relajadores.

La ecuación de VFT [Ec-1] consta de tres parámetros, siendo τ_0 el tiempo de relajación a temperaturas muy elevadas, E_A la energía de activación aparente asociada al proceso de Arrhenius y T_0 es la temperatura crítica o de divergencia por debajo de la cual se deja de observar el fenómeno estudiado.

$$\tau^{VFT}(T) = \tau_0 \exp \left[\frac{E_A}{k_B(T-T_0)} \right] \quad [Ec-1]$$

Es de destacar que en el caso de los MF ordinarios, que presentan una anomalía en forma de dispersión dieléctrica a bajas temperaturas [Fig-3], aunque no hay evidencias de que pueda existir una temperatura de divergencia, en los casos en los que se ha parametrizado esta relajación se ha utilizado la ecuación de VFT [8].

1.5 Objetivos

Los objetivos específicos de este trabajo se centran en ofrecer una nueva aproximación al estudio de las relajaciones dieléctricas que exhiben tanto los MF ordinarios a baja temperatura como los MF relajadores, aportando nuevos elementos a la comprensión de la dinámica de relajación de estos materiales. Para ello, se introduce una nueva metodología que no presupone la existencia de un modelo predominante para describir la dinámica.

Objetivo general:

- Extender a MF el estudio de las relajaciones dieléctricas siguiendo una metodología libre de modelos.

Objetivos específicos:

- Avanzar en el estudio de la dinámica de relajación de la anomalía dieléctrica dispersiva observada en MF ordinarios a bajas temperaturas.
- Dilucidar si VFT es la parametrización adecuada para MF relajadores y, en su caso, proponer una nueva parametrización.
- Estudiar la posible existencia de rupturas dinámicas en MF ordinarios.

- Establecer una metodología libre de modelos para calcular la temperatura de cambio dinámico en MF relajadores.
- Proponer una expresión generalizada para la entropía configuracional en MF relajadores que permita obtener la temperatura de freezing del material sin necesidad de usar una parametrización modelo.

2. Metodología libre de modelos a priori para el estudio de relajaciones dieléctricas

2.1 Contexto de partida

Para estudiar cualquier proceso de relajación se parametriza la relación entre tiempo de relajación y temperatura. En el caso de las relajaciones dieléctricas, entendidas como la aparición de un máximo en la permitividad dependiente de la frecuencia, el tiempo de relajación se relaciona directamente con la frecuencia f de la señal de medida y, por tanto, del campo eléctrico aplicado y se evalúa a partir del recíproco de $2\pi f$. La temperatura relacionada con cada tiempo de relajación no es más que la temperatura del máximo de la parte real o imaginaria de la permitividad para la frecuencia correspondiente. Así, una representación del logaritmo de los tiempos de relajación en función de los inversos de las temperaturas daría lugar a una función no lineal para el caso de los MF, indicando un comportamiento SA.

El comportamiento SA de los MF relajadores ha sido parametrizado casi exclusivamente mediante el uso de la ecuación fenomenológica de VFT, dado que la existencia de una temperatura de divergencia está plenamente establecida experimentalmente. Sin embargo, a pesar de la incuestionable calidad de ajuste que ofrece esta ecuación a los datos de relajación y de los esfuerzos realizados para crear una base teórica que justifique su uso, todavía no existe una teoría que justifique establecer esta ecuación como una descripción fiable de la dinámica de relajación de los MF relajadores. De hecho, una relación de tipo VFT no necesariamente implica congelación en el sistema que describe [11]. Así pues, la pregunta de si es la ecuación de VFT la mejor opción para parametrizar la relajación dieléctrica de los MF relajadores surge de manera natural y constituye una de las bases que contextualiza esta tesis.

En relación a la anomalía en la respuesta dieléctrica que exhiben los MF ordinarios a temperaturas criogénicas, las preguntas sin responder son de mayor envergadura. Hasta el momento, no hay indicio teórico alguno que explique el origen de este comportamiento anómalo en forma de relajación, así como tampoco se ha evidenciado una ecuación o modelo predominante para una correcta parametrización de la misma.

Varios modelos o ecuaciones fenomenológicas, tanto divergentes como no divergentes, se utilizan en trabajos científicos para describir las relajaciones dieléctricas. Tres de ellos son seleccionados en esta tesis para comparar su grado de ajuste y poner en evidencia la dificultad de elección de una determinada parametrización. Además de la ecuación fenomenológica de VFT, anteriormente descrita matemáticamente, se ha seleccionado otro modelo divergente, el modelo vidrio de espín (SG, por sus siglas en inglés) [Ec-2]. Este modelo, de tres parámetros al igual que VFT, se usa habitualmente para describir los procesos de tipo crítico en la física del estado sólido, como puede ser la dinámica de la transición vítrea de algunos líquidos sobre enfriados, donde experimentalmente se ha observado una temperatura de divergencia. El modelo SG está descritos por una ley de potencia tal que:

$$\tau^{SG}(T) = \tau_0 \left(\frac{T-T_C}{T_C} \right)^{-\varphi}, \quad [Ec-2]$$

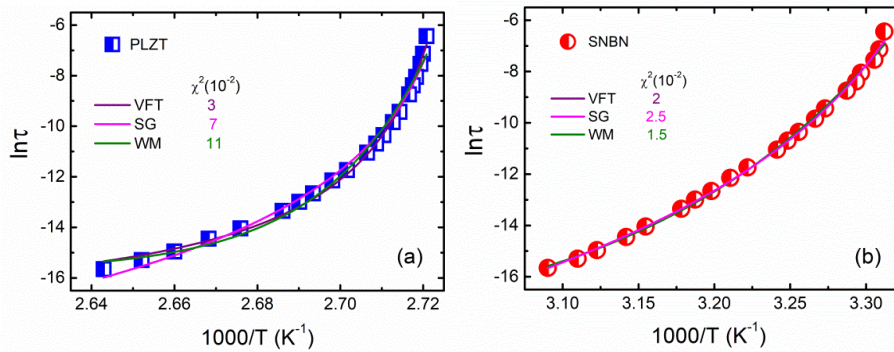
donde el exponente φ está relacionado con un parámetro de orden, el parámetro τ_0 indica el tiempo de relajación a $T = 2T_C$ y T_C es la temperatura crítica o de divergencia del sistema, comparable a la temperatura T_0 de la ecuación de VFT.

El tercer modelo seleccionado es el de Waterton-Mauro (WM) [Ec-3] que se caracteriza por describir, también mediante tres parámetros, una relación entre el tiempo de relajación y la temperatura donde no existe una temperatura de divergencia [12]. La ecuación de WM:

$$\tau^{WM}(T) = \tau_0 \exp \left[\frac{K}{T} \exp \left(\frac{C}{T} \right) \right], \quad [Ec-3]$$

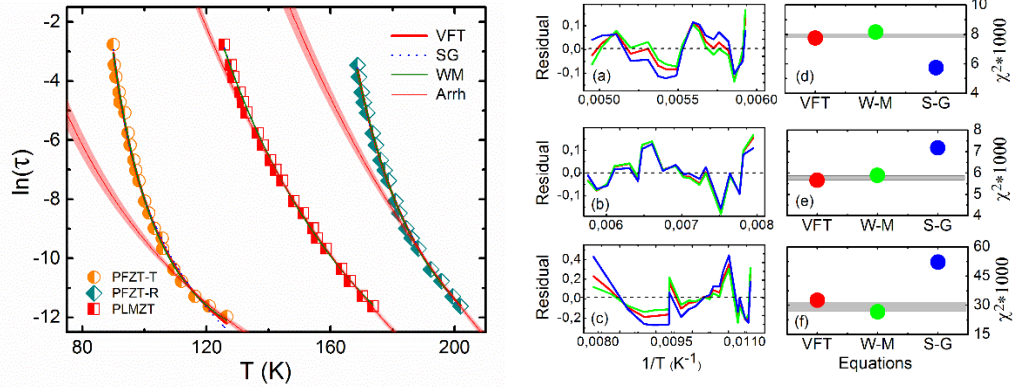
ofrece una respuesta al comportamiento SA cuando no hay evidencias de la existencia de una temperatura de divergencia finita. El parámetro τ_0 indica el tiempo de relajación a temperaturas elevadas, mientras que K está relacionado con una barrera energética efectiva y C se relaciona con la diferencia de energía entre dos estados del sistema.

El ajuste de los datos de relajación en dos MF relajadores diferentes permite afirmar que, en efecto, el uso de ecuaciones de tres parámetros para el ajuste de un comportamiento SA no permite dilucidar cuál expresión matemática es estadísticamente mejor [Fig-6]. Nótese que incluso un modelo no divergente, en este caso el WM, ofrece un ajuste estadísticamente mejor que VFT en uno de dos sistemas estudiados.



[Fig-6] Ajustes de los datos de relajación para los sistemas relajadores $(Pb_{0.91}La_{0.09})(Zr_{0.35}Ti_{0.65})O_3$ (PLZT) y $SrNaBi_2Nb_3O_{12}$ (SNBN) mediante el uso de las ecuaciones de VFT, SG y WM. En el interior de cada gráfica se muestran los valores de χ^2 , sugiriendo la no existencia de un modelo predominante. Imagen extraída de la información suplementar del artículo del autor [A3].

En el caso de los MF ordinarios, el ajuste de los datos de la relajación dieléctrica de baja temperatura también muestra que los resultados no difieren estadísticamente usando las ecuaciones de VFT, SG y WM [Fig-7]. En este caso, al igual que en los MF relajadores, modelos que suponen premisas antagónicas (la existencia o no de una de una temperatura de divergencia) ofrecen resultados similares.



[Fig-7] Ajustes de los datos de relajación para los sistemas $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$ (PFZT-R) y $PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$ (PFZT-T), ambos dopados con un 1% en peso de Fe_2O_3 , y el sistema $Pb_{0.91}La_{0.09}Zr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ dopado con un 3% en peso de MnO_2 (PLMZT). A la derecha se muestran las curvas de los residuales así como el valor de los χ^2 para cada modelo, indicando la no existencia de modelo predominante. Imagen extraída del artículo del autor [A2].

Debido a que estadísticamente no existe un modelo predominante para ajustar los datos de relajación y a la ausencia de una base teórica sólida que justifique el uso de uno de ellos (salvo el hecho de descartar modelos no divergentes en el caso de los MF relajadores), en esta tesis se propone el uso de una metodología que no presupone la existencia de un modelo válido para el tratamiento de los datos experimentales, ofreciendo así una nueva aproximación conceptual al estudio de la dinámica de las relajaciones dieléctricas en MF ordinarios y relajadores.

2.2 Desarrollo de la metodología

Obtener información sobre el comportamiento de un sistema sin asumir *a priori* ningún modelo teórico o fenomenológico es uno de los enfoques esenciales en física experimental. Por ello, un procedimiento recientemente introducido en el estudio de sistemas vítreos que tiene en cuenta este enfoque se valida en esta tesis, aplicado a MF ordinarios y relajadores. La metodología se basa en la suposición de que el comportamiento SA puede describirse mediante una energía de activación aparente dependiente de la temperatura, tal que:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[\frac{E_A(T)}{k_B T} \right], \quad [Ec-4]$$

donde la función $E_A(T)$ puede obtenerse directamente de los datos experimentales [13]. Teniendo en cuenta que la energía de activación es esencial para describir la respuesta fenomenológica de un sistema relajador, obtener $E_A(T)$ directamente del tratamiento de datos es un paso novedoso en el estudio de las relajaciones dieléctricas. Nótese, por ejemplo, que si la energía de activación aparente es $E_A(T) = E_A \left(1 - T_0/T\right)^{-1}$, la expresión matemática de $\tau(T)$ no es otra cosa que la ecuación de VFT.

La ecuación [Ec-4] se puede transformar tomando $x = T^{-1}$, tal que derivando se obtiene:

$$\frac{d}{dx} (\ln \tau(x)) = x \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{E_A(x)}{k_B} \right) + \frac{E_A(x)}{k_B}. \quad [Ec-5]$$

De acuerdo con Drozd-Rzoska y colaboradores [14], la entalpia de activación aparente puede ser definida como:

$$H_a(x) = \frac{d}{dx} (\ln \tau(x)), \quad [Ec-6]$$

de manera que [Ec-5] se puede reescribir como una ecuación diferencial de tipo Bernoulli:

$$F(x) = \frac{dy(x)}{dx} + \frac{y(x)}{x}, \quad [Ec-7]$$

donde $y(x) = E_A(x)/k_B$, siendo

$$F(x) = \frac{1}{x} H_a(x) \quad [Ec-8]$$

una función dependiente de la temperatura que puede ser obtenida directamente de los datos experimentales.

La solución de la ecuación diferencial [Ec-7],

$$y(x) = \frac{1}{x} \left[C + \frac{1}{2} \int F(x) dx^2 \right], \quad [Ec-9]$$

permite obtener la evolución en temperatura de la energía de activación aparente, $E_A(T)$.

En el dominio SA, la energía de activación aparente aumenta con el descenso de la temperatura, permitiendo formular una métrica del comportamiento SA a partir de un índice de temperatura $I_N(T)$ asociado a la energía de activación, similar al "índice de Grüniesen" [15], definido como:

$$I_N(T) = - \frac{d \ln \Delta E_a(T)}{d \ln T}. \quad [Ec-10]$$

Hecksher y colaboradores [16] mostraron que el análisis del índice de temperatura puede representar una herramienta útil para la validación de una ecuación que se pretenda usar para ajustar los datos experimentales de $\tau(T)$. Se dedujo así al comparar los valores experimentales con los teóricos de $I_N(T)$ para una ecuación o modelo determinado. Por su parte, Martínez-García y colaboradores [17] mostraron que los volares experimentales de los recíprocos de los

índices de temperatura obtenidos a través de la metodología obedecen a una dependencia lineal universal, tal que:

$$I_N^{-1}(T) = aT + b, \text{ [Ec-11]}$$

dando lugar a una nueva expresión en forma de ley potencial para la entropía configuracional:

$$S_C(T) = S_0 \left(1 - \frac{T_N}{T}\right)^n. \text{ [Ec-12]}$$

Un ajuste lineal sobre el índice de temperatura ofrece como resultado los valores de a y b sin haber asumido a priori ningún modelo. Así pues, se obtiene una estimación de una temperatura singular $T_N = -b/a$ a través de $I_N^{-1}(T = T_N) = 0$ y del exponente $n = -(1/b) = I_N^{-1}(T = 0)$. Esto significa que los valores de a y b obtenidos de los datos experimentales de $\tau(T)$ pueden ser utilizados como parámetros iniciales para poder escoger la mejor parametrización.

Nótese que el índice de temperatura que se obtendría teniendo en cuenta las expresiones de $\tau(T)$ correspondientes a los tres modelos descritos anteriormente es:

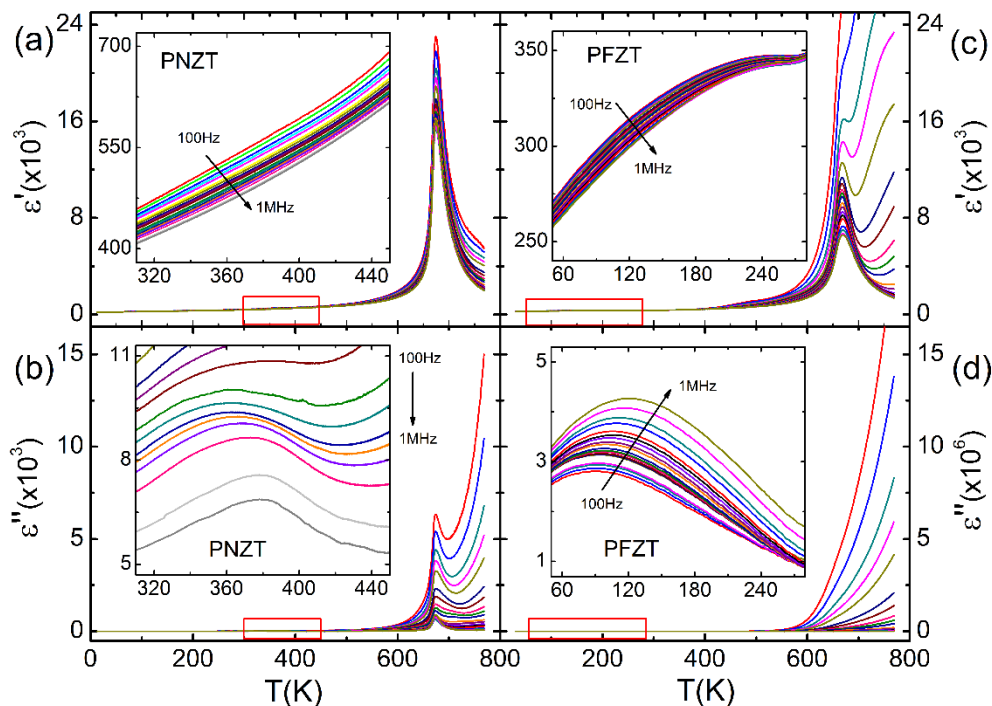
$$I_N^{-1}(T) = \begin{cases} \frac{1}{T_0} T - 1 & \text{(VFT)} \\ \frac{1}{C} T & \text{(WM)} \\ \frac{1}{T_C} T - 1 & \text{(S)} \end{cases} \text{ [Ec-13]}$$

tal que los valores teóricos del parámetro n para cada modelo o ecuación fenomenológica es 1, ∞ y 1 para VFT, WM y SG respectivamente. Por tanto, si se llegara a obtener un comportamiento lineal de este índice de temperatura en el caso de los MF ordinarios y/o relajadores, u determinado modelo podría llegar a ser validado como mejor elección para parametrizar el comportamiento SA.

3. Relajación dieléctrica a bajas temperaturas en ferroeléctricos ordinarios

3.1 Análisis estructural

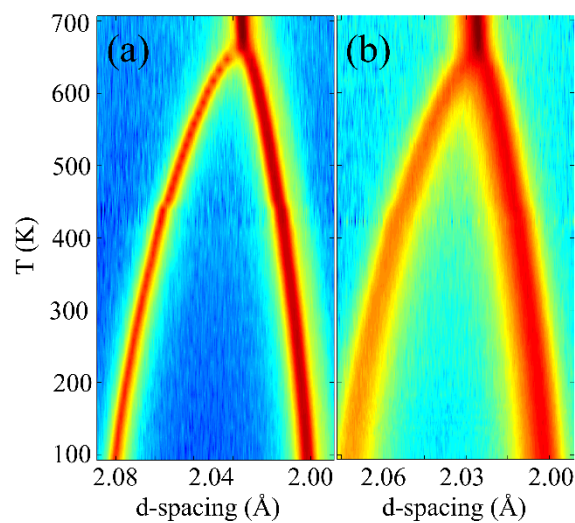
El origen de la relajación dieléctrica observada a bajas temperaturas en los MF ordinarios [Fig-8] no ha sido estudiada en profundidad como en el caso de la relajación de los MF relajadores. Aunque tengan similitudes experimentales, como puede ser su carácter dispersivo en frecuencia, el origen todavía está sin aclarar. Nótese que, aunque la anomalía se hace más patente y es más visible en el PFZT, en este trabajo se demuestra que también existe en el PNZT, desvinculando su dependencia al tipo de dopaje y, como consecuencia, con un proceso de anclaje de dominios o reordenación de defectos complejos creados por el dopaje aceptor. Este resultado, junto a observaciones de otros laboratorios en otros sistemas, hacen intuir que la anomalía dieléctrica dispersiva observada a bajas temperaturas es un comportamiento universal de los MF ordinarios.



[Fig-8] Parte real (a y c) e imaginaria (b y d) de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura a diferentes frecuencias del sistema PZT dopado con un 1% en peso de Fe_2O_3 (PFZT) o un 1% en peso de Nb_2O_5 (PNZT). Se observa una anomalía en la respuesta dieléctrica a bajas temperaturas que se manifiesta como un pico dispersivo en la parte imaginaria. Imagen extraída del artículo del autor [A1].

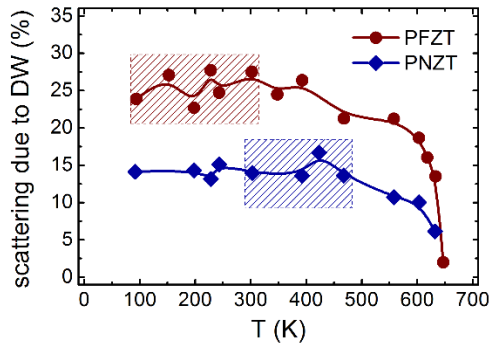
Con el objetivo de poder dilucidar la existencia o no de posibles variaciones estructurales en torno a la relajación dieléctrica, se llevó a cabo un análisis estructural en temperatura mediante difracción de rayos X. Adicionalmente, se usaron los datos de difracción para estudiar la evolución de la densidad de paredes de dominios en la región térmica donde se aprecia la anomalía dieléctrica.

Los resultados de los patrones de difracción de rayos-X de luz sincrotrón, de alta energía y alta resolución [Fig-9], muestran una evolución típica de una estructura cubica de alta temperatura a una estructura tetragonal. En la región donde se produce la anomalía dieléctrica no se aprecia anomalía alguna en el desdoblamiento característico del pico 200, indicando ausencia de modificación estructural tanto en el PFZT como en el PNZT. Como consecuencia, la relajación dieléctrica no parece estar vinculado a una modificación estructural.



[Fig-9] Diagrama de contorno de la reflexión de Bragg 200 obtenida de los patrones de difracción del PNZT (a) y PFZT (b). Al disminuir la temperatura, la reflexión de simetría cúbica 200 se degenera en las reflexiones 002/200 de la simetría tetragonal. No se aprecian cambios en el diagrama que indiquen la existencia de un comportamiento anómalo. Imagen extraída del artículo del autor [A1].

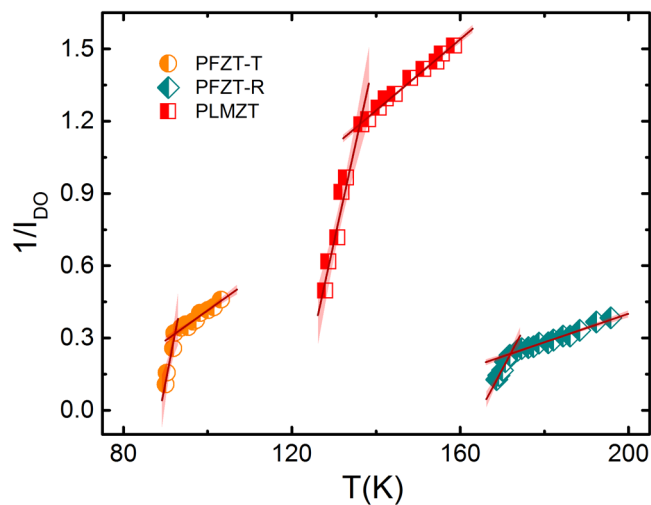
A partir del cálculo de la dispersión difusa o *scattering* difuso entre los picos 002 y 200, el cual se asocia a la existencia de paredes de dominio [18], se puede concluir que su valor no muestra cambios significativos en todo el rango de temperaturas, tanto en el PNZT como en el PFZT, con la excepción de la región cercana a la transición de fase ferroeléctrica donde dicho *scattering* cae progresivamente a cero como consecuencia de la desaparición de los dominios [Fig-10]. Por tanto, a temperaturas inferiores a la transición de fase y en particular en la zona donde aparece la relajación dieléctrica, no se aprecia un cambio significativo en la configuración de dominios. Las diferencias en el valor del *scattering* difuso entre PNZT y PFZT se pueden atribuir a la microestructura y a como ésta define la configuración de dominios en ambos materiales. Teniendo en cuenta que el *scattering* difuso es proporcional a la densidad de paredes dominio y que dicha densidad está relacionada con el tamaño de grano [19], se concluye que la diferencia de valores del *scattering* difuso se debe a la diferencia esperada en la densidad de paredes de dominio como resultado de las diferencias en el tamaño de grano.



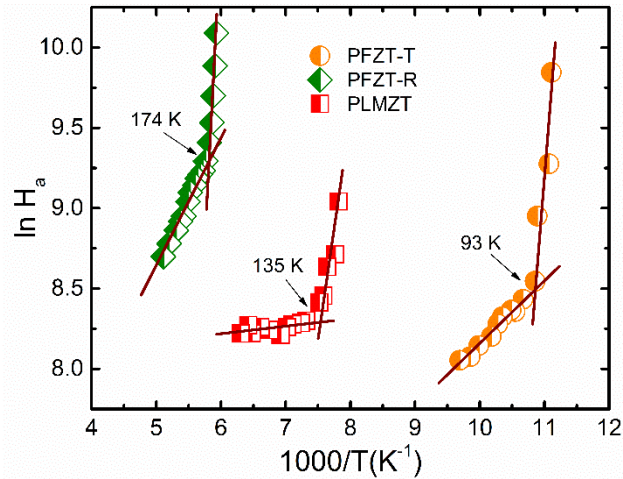
[Fig-10] Porcentaje de scattering difuso debido a las paredes de dominio, en relación al volumen del material. Los rectángulos de colores representan el rango de temperatura en el que se observan las relajaciones dieléctricas para cada composición. Imagen extraída del artículo del autor [A1].

3.2 Estudio de la dinámica de relajación

Como se ha mencionado anteriormente, el estudio de la dinámica de la relajación dieléctrica se aborda a partir del cálculo de la energía de activación aparente del comportamiento SA dado por la solución [Ec-9] de la ecuación diferencial dada en [Ec-8]. De la función $E_A(T)$ se obtiene el índice de temperatura, [Ec-10], cuyo recíproco se representa en función de la temperatura en [Fig-11]. Como se puede observar, la función $I_N(T)$ muestra dos tramos lineales que están relacionados con dos regímenes dinámicos distintos tal y como se predice de la representación del logaritmo de la entalpía aparente en función del inverso de la temperatura [Fig-12]. Nótese que está bien establecido de trabajos anteriores que un régimen dinámico único supone un comportamiento lineal en la representación $\ln Ha$ versus T^{-1} [20]. Por ello, un cambio de pendiente en [Fig-12] supone la existencia de un cambio dinámico que no había sido reportado hasta el momento. La temperatura a la que se produce el cruce de dinámicas se le denomina temperatura de *crossover*.

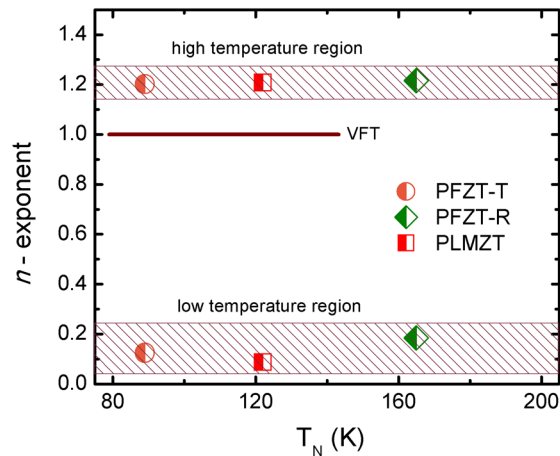


[Fig-11] Inverso del índice de temperatura en función de la temperatura para los diferentes MF ordinarios estudiados. Dos regímenes lineales se evidencian en cada material. Imagen extraída del artículo del autor [A2], donde el índice de temperatura fue expresado como I_{D0} en lugar de I_N .



[Fig-12] Logaritmo de la función de entalpía aparente, $\ln H_a$, en función del inverso de la temperatura. Para cada material se observa un claro cambio de pendiente, identificando dos regiones dinámicas diferenciadas. Se muestra un ajuste lineal para cada región a modo de guía. La temperatura de crossover entre regiones se indica para cada material. Imagen extraída del artículo del autor [A2].

Una regresión lineal de los regímenes dinámicos de los índices de temperatura de [Fig-11] devuelve los valores experimentales de a y b según [Ec-11], con los cuales se pueden calcular la temperatura singular T_N y el exponente n de [Ec-12], estos últimos relacionados con la temperatura de divergencia y un parámetro de orden, respectivamente.

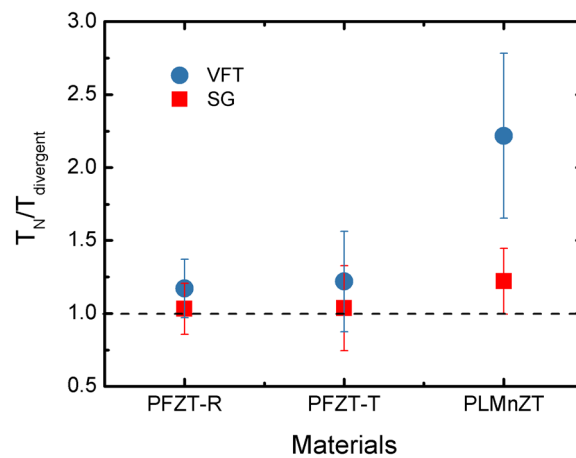


[Fig-13] Valores del exponente n en función de la temperatura de divergencia para cada MF ordinario estudiado. Los valores se agrupan en dos regiones, de alta y baja temperatura. Imagen extraída del artículo del autor [A2].

Los resultados muestran que, en los tres casos estudiados, existe una temperatura singular (de divergencia) finita, lo que permite descartar cualquier parametrización de la relajación que sea no divergente, como es el caso del modelo de WM. En la [Fig-13] se muestra la relación entre los parámetros de orden n de ambos regímenes dinámicos y la temperatura singular T_N del régimen de baja temperatura para los tres MF ordinarios. Se puede concluir que para el régimen dinámico de baja temperatura n toma valores parecidos para los tres materiales, y los mismo ocurre para los valores del parámetro en el régimen dinámico de alta temperatura. Es decir, la anomalía está relacionada con un cambio dinámico, desde un estado cercano a lo esperado

según la ecuación de VFT a un estado claramente diferente cuando la temperatura decrece. Nótese en [Ec-13] que la ecuación de VFT presupone un valor para el exponente $n = 1$.

En principio, la existencia del cambio de dinámica no permite, conceptualmente, usar una única ecuación modelo para parametrizar todo el conjunto de valores de $\tau(T)$. Sin embargo, si por razones prácticas se optara por ello entonces es necesario previamente evaluar cuál de las ecuaciones propuestas resulta ser la más adecuada. Si se calculan las temperaturas de divergencias obtenidas directamente de los modelos con las temperaturas de divergencia obtenidas del índice de temperatura para la región dinámica de baja temperatura, [Fig-14], se obtiene que el modelo SG se ajusta mejor que la ecuación de VFT. Así pues, la ecuación de VFT no resulta ser la mejor opción para parametrizar la relajación dieléctrica de baja temperatura de los MF ordinarios.

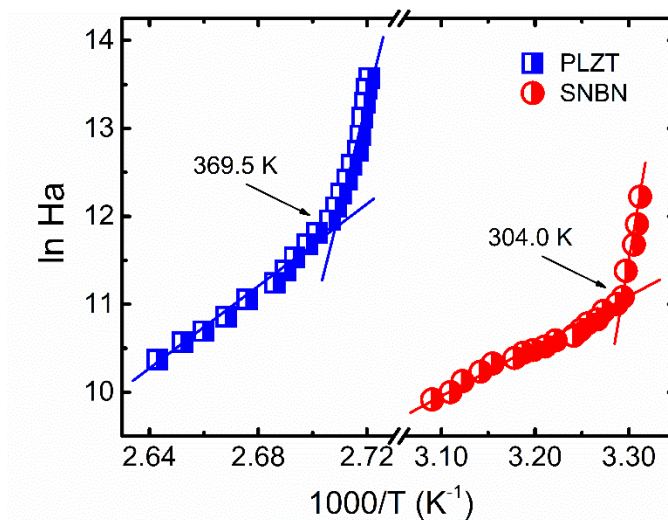


[Fig-14] Comparación entre las temperaturas de divergencia obtenidas a través del índice de temperatura, T_N , y las obtenidas directamente, $T_{divergent}$, del ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones VFT y SG. Imagen extraída del artículo del autor [A2].

4. Dinámica de relajación dieléctrica en ferroeléctricos relajadores

4.1 Ruptura dinámica y temperatura de divergencia

Como se ha mencionado anteriormente, los MF relajadores se caracterizan por mostrar un pico ancho en la evolución térmica de la permitividad, que resulta ser fuertemente dependiente de la frecuencia como resultado de la evolución dinámica de las PNRs. El estudio de la dinámica de la relajación dieléctrica de estos materiales puede desarrollarse, al igual que en el caso de la relajación de los MF ordinarios, a través de la metodología descrita en la sección 2. Así, es posible obtener la entalpía aparente, [Ec-6], directamente de los datos experimentales, ofreciendo información directa de la dinámica del sistema. Una representación del $\ln H_a$ versus T^{-1} permite dilucidar la existencia de cambios o rupturas dinámicas y evaluar las temperaturas de crossover entre dinámicas. Como puede observarse en [Fig-15], emergen dos regímenes dinámicos en cada uno de los MF relajadores, cuya temperatura de crossover es fácil de evaluar a partir de un ajuste lineal de cada zona dinámica.

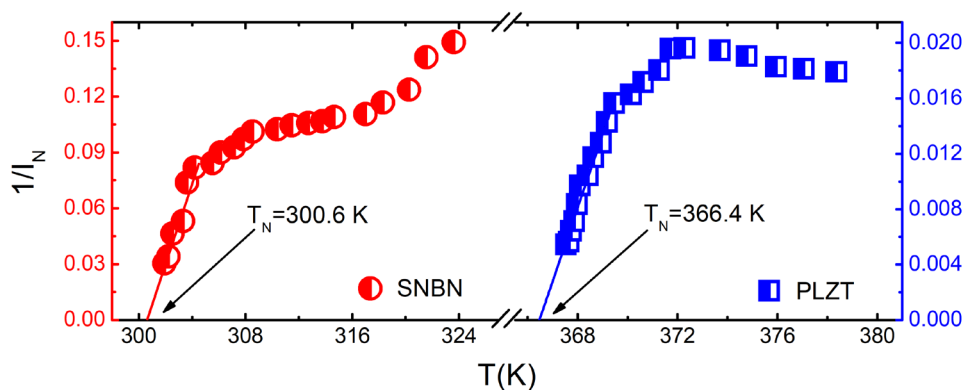


[Fig-15] Logaritmo de la función de entalpía aparente, $\ln H_a$, en función del inverso de la temperatura. Para cada material se observa un claro cambio de pendiente, identificando dos regiones dinámicas diferenciadas. Se muestra un ajuste lineal para cada región a modo de guía. La temperatura de crossover entre regiones se indica para cada material. Imagen extraída del artículo del autor [A3].

La existencia de un cambio en la dinámica de crecimiento e interacción de las PNRs, en la región en que se manifiestan los picos dispersivos de permitividad, está predicha en la bibliografía por varios autores [21-23]. Además, la temperatura a la que ocurre dicho cambio dinámico, conocida como temperatura intermedia y denotada por T^* en [Fig-5], ha sido determinada, con cierta controversia, en materiales específicos por técnicas experimentales relativamente complejas.

En este trabajo se ofrece una metodología simple que permite obtener el valor de la temperatura intermedia T^* directamente de los datos experimentales de la relajación dieléctrica. Además, los resultados evidencian sin ambigüedad la existencia de un cambio dinámico en los MF relajadores, que no se había obtenido hasta el momento de forma directa de los datos de permitividad en temperatura.

La importancia de poder conocer la temperatura de ruptura dinámica T^* no radica solo en su valor sino en que ésta delimita dos zonas de diferente dinámica. Por ello, los parámetros de ajuste de una eventual parametrización deberían obtenerse, por separado, para cada régimen dinámico. Podría incluso darse el caso de que dos modelos diferentes fueran los adecuados para parametrizar cada uno de los dos regímenes dinámicos. Así pues, si se pretende conocer con precisión la temperatura de freezing del material se deben parametrizar solo los datos experimentales que correspondan a la zona dinámica de menor temperatura, delimitada por la temperatura de crossover.



[Fig-16] Inverso del índice de temperatura en función de la temperatura para dos MF relajadores. Se muestra el ajuste lineal dl régimen dinámico de baja temperatura y se señalas las temperaturas de divergencia calculadas. Imagen extraída del artículo del autor [A3]

La [Fig-16] muestra el inverso del índice de temperatura, $I_N(T)$, calculado según la [Ec-10] una vez resuelta la ecuación diferencial [Ec-7]. Teniendo en cuenta una dependencia lineal para el inverso de $I_N(T)$, se obtienen los parámetros a y b de la [Ec-11] para el régimen dinámico de baja temperatura y, a partir de estos, se determina el valor de la temperatura de divergencia T_N . Los resultados se muestran tanto en la [Fig-16] como en la [Tab-1] donde, además, se muestran los valores de las temperaturas de divergencia obtenidas a través de las ecuaciones de VFT y SG usando todos los datos o tan solo aquellos que corresponden al régimen dinámico de bajas temperaturas.

[Tab-1] Temperaturas de divergencia de dos MF relajadores, obtenidas a través del ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones de VFT y SG, así como a través de la metodología libre de modelos desarrollada en este trabajo. Tabla extraída del artículo del autor [A3].

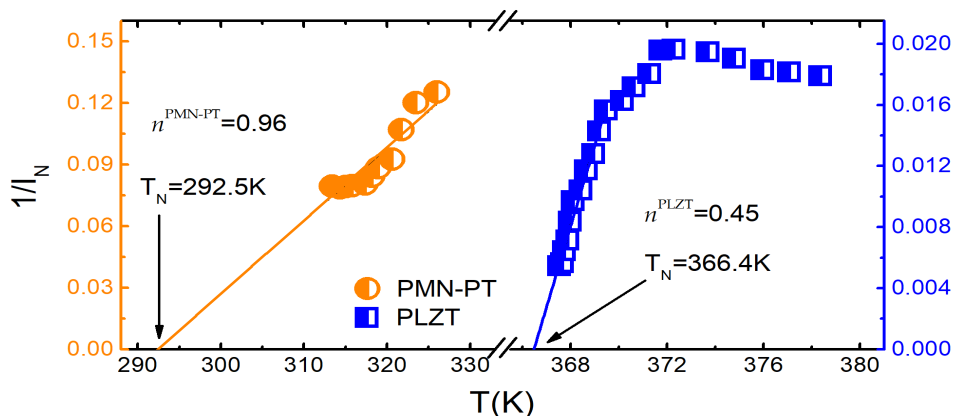
Material	Región dinámica	T_{VFT}	T_{SG}	T_N
SNBN	Todas las temperaturas	281.3	295.4	
	Bajas temperaturas	300.4	300.6	300.6
PLZT	Todas las temperaturas	364.6	366.0	
	Bajas temperaturas	366.0	366.0	366.4

Los resultados presentados en la [Tab-1] ofrecen dos conclusiones importantes. En primer lugar, las temperaturas de divergencia son muy distintas en función del modelo (VFT o SG) si se parametriza la relajación como si fuese un régimen dinámico único, pero se obtienen valores muy similares si solo se toma en consideración el régimen dinámico de bajas temperaturas. En segundo lugar, la temperatura de divergencia obtenida a partir del índice de temperatura coincide, dentro del margen experimental, con los valores obtenidos usando VFT o SG para el régimen dinámico de bajas temperaturas.

Es importante hacer notar que los valores de T_N se corresponden con los valores de temperatura en los que la polarización del material decrece a cero, obtenido mediante respuesta piezoeléctrica, reafirmando la idea de que el cálculo de la T_N es una medida fiable de la temperatura de freezing de un MF relajador. Como consecuencia, es inmediato concluir que el uso de ecuaciones modelos, como VFT o SG, solo son válidas para una correcta determinación de la temperatura de freezing si se tiene en cuenta la existencia de dos regímenes dinámicos diferentes y que dicha temperatura puede extraerse solo de la región dinámica de bajas temperaturas.

4.2 Entropía configuracional y parámetro de orden

La metodología implementada en este trabajo permite la extracción numérica de la energía de activación aparente $E_A(T)$ a través de los datos del tiempo de relajación sin imponer ningún modelo a priori. A partir de $E_A(T)$ se calcula el índice de temperatura y con éste, una vez se ha determinado la existencia o no de ruptura dinámica, se calcula la temperatura de divergencia T_N y el exponente n correspondiente a la entropía configuracional dada por la [Ec-12]. El índice de temperatura y los valores obtenidos de T_N y n se muestran en la [Fig-17] para el PLZT (mostrado también en [Fig-16]) y el $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-}0.1\text{PbTiO}_3$ (en lo adelante PMN-PT). Nótese que los datos experimentales correspondientes al PMN-PT se han extraído de la bibliografía [24] con el objetivo de validar la metodología y dar solidez a las conclusiones que se deriven de su desarrollo.

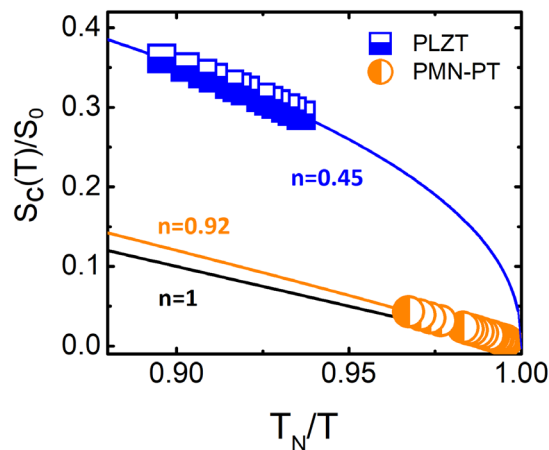


[Fig-17] Índice de temperatura para los dos materiales estudiados. Se ha realizado un ajuste lineal en cada zona de baja temperatura. Imagen extraída del artículo del autor [A4].

Los resultados muestran valores muy diferentes del exponente n en los sistemas estudiados. Para el PMN-PT, el valor de n , cercano a la unidad, es el esperado cuando el índice de temperatura se comporta como predice la ecuación de VFT ([Ec-13]). Por el contrario, n es un valor mucho menor que la unidad para el PLZT, indicando que VFT es una parametrización poco fiable en este caso, aunque devuelva un valor aceptable de la temperatura de divergencia.

Teniendo en cuenta que el exponente n está relacionado con un parámetro de orden, que correlaciona la dinámica de relajación con la simetría de los líquidos sobre-enfriados (SCL) y dado que los SCL y los MF relajadores poseen características dinámicas similares, es posible suponer que n constituya un parámetro de orden para los MF relajadores, en este caso relacionado con el orden composicional de los materiales estudiados. Tanto el PLZT como el PMN-PT poseen estructura perovskita compleja donde iones no isovalentes forman inhomogeneidades químicas, total o parcialmente desordenadas. Sin embargo, a pesar de esta semejanza estructural, estos materiales son estequiométricamente diferentes. El PMN-PT es una solución sólida estequiométrica donde las inhomogeneidades químicas están distribuidas aleatoriamente, pero fijas en la red, sin posibilidad de reordenarse. Por su parte, el PLZT es una solución sólida no estequiométrica donde la sustitución de iones La^{3+} por Pb^{2+} da lugar a la creación de vacantes de plomo, las cuales pueden reordenarse a temperaturas inferiores a la temperatura de Burns. Resumiendo, los MF relajadores estequiométricos presentan un grado de desorden moderado y en estos casos se obtiene un parámetro de orden composicional $n \rightarrow 1$, mientras que los no estequiométricos poseen un grado de desorden elevado y en tal caso se correlaciona con un parámetros de orden claramente alejado de la unidad.

Para profundizar más en la proposición de n como parámetro de orden composicional se estudia su relación con la entropía configuracional. Considerando la validez de la relación de Adam-Gibbs (AG) para los MF relajadores [25] y la dependencia lineal de la función $I_N^{-1}(T)$, la entropía configuracional puede ser descrita según [Ec-12]. Representando la entropía configuracional normalizada en función de una variable de temperatura adimensional se obtiene la [Fig-18].



[Fig-18] Evolución experimental de la entropía configuracional normalizada en función de una variable adimensional T_N/T para los MF relajadores estudiados. La línea continua indica la evolución analítica de la función, calculada teniendo en cuenta el valor de la temperatura singular T_N y el parámetro de orden n de cada material. La representación analítica de la función para $n = 1$ también se muestra. Imagen extraída del artículo del autor [A4].

Los resultados muestran que, en un sistema con una dinámica de relajación rápida, como el PLZT, las PNRs requieren menor energía de activación para relajarse y, como consecuencia, siguen con mayor facilidad la dirección del campo eléctrico aplicado. Este razonamiento hace pensar que un MF relajador con alto grado de desorden composicional muestra altos valores de entropía configuracional, asociados a valores bajos (notablemente menor que la unidad) del parámetro de orden n . Si se asume que la entropía configuracional de un MF relajador es la diferencia de entropía entre los estados paraeléctrico y ferroeléctrico ($S_C = S_{para} - S_{ferro}$) [25], entonces un valor de n menor sugiere un orden ferroeléctrico mayor (esto es, una S_{ferro} menor).

4.3 Generalización de la parametrización

A través de la expresión de la entropía configuracional dada por [Ec-12] y de la relación de AG es posible obtener una expresión de la energía de activación aparente, tal que:

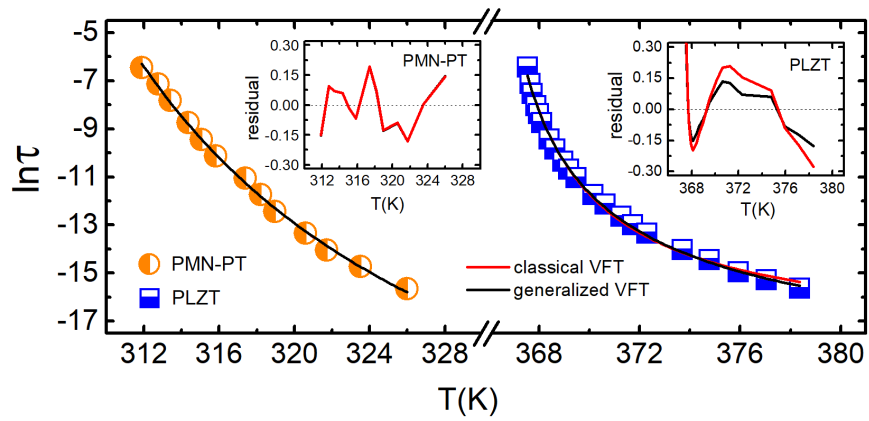
$$E_A(T) = E_0 \left[\left(1 - \frac{T_N}{T} \right)^{-1} \right], \quad [Ec-14]$$

donde E_0 define a la energía de activación a altas temperaturas ($T \gg T_N$). Teniendo en cuenta la [Ec-4], el tiempo de relajación adopta la forma:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[\left(\frac{E_0}{k_B} \right) \left(\frac{T^{n-1}}{(T-T_N)^n} \right) \right] \quad [Ec-15]$$

La expresión dada en [Ec-15] se propone como nueva ecuación de parametrización de la relajación dieléctrica para MF relajadores. Nótese que la ecuación clásica de VFT se obtiene evaluando [Ec-15] para el caso particular de $n = 1$, por lo que [Ec-15] puede entenderse como una generalización de la ecuación de VFT. En esta nueva ecuación, que aparentemente es de cuatro parámetros, solo se obtienen los valores de τ_0 y E_0 como resultado del ajuste dado que los parámetros n (parámetro de orden ferroeléctrico) y T_N (temperatura de freezing) se obtienen directamente de los datos experimentales a través del índice de temperatura.

Finalmente, para demostrar el alcance de la ecuación de VFT generalizada, se comparan los resultados del ajuste obtenidos con esta ecuación y los que se obtienen ajustando los datos experimentales a la ecuación clásica de VFT. En la [Fig-19] se puede observar que para el PMN-PT, que presenta un parámetro de orden de valor próximo a la unidad, los ajustes son indistinguibles. Sin embargo, cuando el parámetro de orden tiene un valor alejado de la unidad, como en el PLZT, existe una clara discrepancia entre los resultados de ajuste. Nótese que el ajuste de los datos a la ecuación de VFT generalizada es estadísticamente mejor, siendo un ajuste de dos parámetros en lugar de los tres que supone el ajuste a la ecuación de VFT clásica.



[Fig-19] Comparación entre los ajustes de los datos de relajación a la ecuación clásica de VFT y la generalizada VFT para dos MF relajadores. Los residuales de ambos ajustes se muestran en las gráficas insertadas para ambos materiales. Imagen extraída del artículo del autor [A4].

5. Conclusiones generales

[A1] Se ha reportado una anomalía en la permitividad dieléctrica en la región de bajas temperaturas en materiales ferroeléctricos ordinarios, que no está relacionada con las variaciones composicionales creadas por dopaje, ni con la estructura y tampoco con la densidad de paredes de dominio. La anomalía presenta una dispersión en frecuencia de manera similar a la relajación de la permitividad de los materiales ferroeléctricos relajadores. Como consecuencia, se pueden utilizar modelos y ecuaciones fenomenológicas ya existentes para su parametrización. Se ha demostrado que a nivel estadístico no hay un modelo predominante, lo cual debilita la toma de decisión a la hora de ajustar los datos experimentales.

[A2] Se ha implementado una nueva metodología para el estudio de la dinámica de la relajación dieléctrica a bajas temperaturas en ferroeléctricos ordinarios, que no asume la existencia de ningún modelo predominante. La metodología, que proviene del estudio de la transición vítrea, permite obtener información del sistema directamente del procesamiento de los datos experimentales. El cálculo de la entalpía aparente ha permitido dilucidar la existencia de un cruce de dinámicas entre dos estados que se definen a través de un parámetro de orden. Si bien se ha demostrado la existencia de una temperatura de divergencia, los resultados evidencian que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de vidrio de espín en lugar de a la parametrización clásica de Vogel-Fulcher-Tamman.

[A3] La misma metodología ha sido aplicada con éxito al estudio de la relajación dieléctrica en ferroeléctricos relajadores. Los resultados han evidenciado la existencia de un cambio dinámico, predicho en trabajos anteriores, cuya temperatura de cruce es posible determinar con la nueva metodología directamente de los datos de relajación dieléctrica. El cálculo del índice de temperatura de Grüneisen ha permitido obtener con precisión la temperatura de divergencia (freezing) del sistema teniendo en cuenta únicamente el régimen dinámico de baja temperatura. Se ha puesto de manifiesto la importancia de considerar el cambio de dinámico en el cálculo de la temperatura de freezing de los ferroeléctricos relajadores.

[A4] Se demuestra que la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman, aunque ha sido extensivamente utilizada, no es siempre un enfoque adecuado para describir la relajación dieléctrica de los ferroeléctricos relajadores. A partir del modelo de Adam-Gibbs y el índice de temperatura de Grüneisen se propone una ecuación generalizada para parametrizar la relajación dieléctrica en estos materiales. Se define un nuevo parámetro de orden composicional directamente relacionado con la dinámica de relajación del sistema. Un sistema con valor del parámetro de orden notablemente inferior a la unidad implica un grado de desorden composicional alto y, como consecuencia, valores de entropía configuracional elevados, dinámica de relajación rápida y baja energía de activación.

Referencias

- [1] G. H. Haertling. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 797 (1999)
- [2] W. Kleemann. The relaxor enigma: charge disorder and random fields in ferroelectrics. *J. Mater. Sci.* 41, 129 (2006)
- [3] J. F. Scott. Applications of modern ferroelectrics. *Science* 315, 954 (2007)
- [4] N. Setter. What is a ferroelectric: a materials designer perspective. *Ferroelectrics* 500, 164 (2016)
- [5] A. A. Bokov and Z.-G. Ye. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure *J. Mater. Sci.* 41, 31 (2006)
- [6] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim and L. E. Cross. Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics. *J. Appl. Phys.* 75, 454 (1994)
- [7] J. E. Garcia, V. Gomis, R. Perez, A. Albareda, and J. A. Eiras. Unexpected dielectric response in lead zirconate titanate ceramics: the role of ferroelectric domain wall pinning effects. *Appl. Phys. Lett.* 91, 042902 (2007)
- [8] M. Alguero, R. Jimenez, H. Amarin, E. Vila, and A. Castro. Low temperature phenomena in ferroic BiMO₃-PbTiO₃ (M: Mn and Sc). *Appl. Phys. Lett.* 98 202904 (2011)
- [9] B. E. Vugmeister. Polarization dynamics and formation of polar nanoregions in relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B* 73, 174117 (2006)
- [10] I.-K. Jeong, T. W. Darling, J. K. Lee, Th. Proffen, R. H. Heffner, J. S. Park, K. S. Hong, W. Dmowski, and T. Egami. Direct observation of the formation of polar nanoregions in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ using neutron pair distribution function analysis. *Phys. Rev. Lett.* 94, 147602 (2005)
- [11] A. K. Tagantsev. Vogel-Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.* 72, 1100 (1994)
- [12] J. C. Mauro, Y. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta, and D. C. Allan. Viscosity of glass-forming liquids. *Proc. Natl Acad. Sci.* 106 19780 (2009)
- [13] J. C. Martinez-Garcia, S. J. Rzoska, A. Drozd-Rzoska, and J. Martinez-Garcia. A universal description of ultraslow glass dynamics. *Nat. Commun.* 4, 1823 (2013)
- [14] A. Drozd-Rzoska and S. J. Rzoska. Derivative-based analysis for temperature and pressure evolution of dielectric relaxation times in vitrifying liquids. *Phys. Rev. E* 73, 041502 (2006)
- [15] J. C. Dyre and N. B. Olsen. Landscape equivalent of the shoving model. *Phys. Rev. E* 69, 042501 (2004).
- [16] T. Hecksher, A. I. Nielsen, N. B. Olsen, and J. C. Dyre. Little evidence for dynamic divergences in ultraviscous molecular liquids. *Nat. Phys.* 4, 737 (2008)

- [17] J. C. Martinez-Garcia, S. J. Rzoska, A. Drozd-Rzoska, J. Martinez-Garcia, and J. C. Mauro. Divergent dynamics and the Kauzmann temperature in glass forming systems. *Sci. Rep.* 4, 5160 (2014)
- [18] J. E. Daniels, J. L. Jones, and T. R. Finlayson. Characterization of domain structures from diffraction profiles in tetragonal ferroelastic ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 5294 (2006)
- [19] S. Ren, C. Lu, J. Liu, H. Shen, and Y. Wang. Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO_3 thin film. *Phys. Rev. B* 54, R14337 (1996)
- [20] G. Adam and J. H. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* 43, 139 (1965)
- [21] B. Dkhil, P. Gemeiner, A. Al-Barakaty, L. Bellaiche, E. Dul'kin, E. Mojaev, and M. Roth. Intermediate temperature scale T^* in lead-based relaxor systems. *Phys. Rev. B* 80, 064103 (2009)
- [22] V. Shvartsman, B. Dkhil, and A. Kholkin. Mesoscale domains and nature of the relaxor state by piezoresponse force microscopy. *Annu. Rev. Mater. Res.* 43, 423 (2013)
- [23] H. Takenaka, I. Grinberg, S. Liu, and A. M. Rappe. Slush-like polar structures in single-crystal relaxors. *Nature* 546, 391 (2017)
- [24] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *J. Appl. Phys.* 68, 2916 (1990)
- [25] R. Pirc and R. Blinc. Freezing dynamics of relaxor ferroelectrics and dipolar glasses. *Ferroelectrics* 379, 30 (2009).

Artículos del autor que forman parte del compendio

- [A1] D. A. Ochoa, **R. Levit**, C. M. Fancher, G. Esteves, J. L. Jones, and J. E. Garcia.
Low temperature dielectric relaxation in ordinary perovskite ferroelectrics: enlightenment from high-energy x-ray diffraction.
Journal of Physics D: Applied Physics 50, 205305 (2017).
- [A2] **R. Levit**, D. A. Ochoa, J. C. Martinez-Garcia, and J. E. Garcia.
Insight into the dynamics of low temperature dielectric relaxation of ordinary perovskite ferroelectrics.
New Journal of Physics 19, 113013 (2017).
- [A3] **R. Levit**, D. A. Ochoa, J. C. Martinez-Garcia, and J. E. Garcia.
Evidence for a dynamics crossover and its implication on the freezing temperature determination of relaxor ferroelectrics.
Journal of Physics D: Applied Physics 52, 505301 (2019)
- [A4] **R. Levit**, J. C. Martinez-Garcia, D. A. Ochoa, and J. E. Garcia.
The generalized Vogel-Fulcher-Tamman equation for describing the dynamics of relaxor ferroelectrics.
Scientific Reports 9, 12390 (2019).

Una copia de estos trabajos se adjunta a continuación.

ATENCIÓN!

De acuerdo con el copyright, los trabajos A1 y A3 deben consultarse en la web del editor,

A1: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/aa6b9e>

A3: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/ab43b2>

(SBPA UPC)



PAPER

Insight into the dynamics of low temperature dielectric relaxation of ordinary perovskite ferroelectrics

OPEN ACCESS

RECEIVED
26 July 2017REVISED
19 September 2017ACCEPTED FOR PUBLICATION
6 October 2017PUBLISHED
10 November 2017

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](#).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.



Rafael Levit , Diego A Ochoa, Julio C Martínez-García and Jose E García

Department of Physics, Universitat Politècnica de Catalunya—BarcelonaTech, E-08034 Barcelona, Spain

E-mail: jose.eduardo.garcia@upc.edu**Keywords:** dielectric properties, dielectric relaxation, ferroelectrics, super-Arrhenius behavior**Abstract**

The temperature dependence of the dielectric response of ordinary ferroelectric materials exhibits a frequency-independent anomalous peak as a manifestation of the ferroelectric to paraelectric phase transition. A second anomaly in the permittivity has been reported in different ferroelectric perovskite-type systems at low temperatures, often at cryogenic temperatures. This anomaly manifests as a frequency-dependent local maximum, which exhibits similar characteristics to that observed in relaxor ferroelectrics around their phase transition. The origin of this unexpected behavior is still controversial. In order to clarify this phenomenon, a model-free route solution is developed in this work. Our findings reveal the same critical linear pattern/glass-like freezing behavior previously observed for glass-forming systems. Contrary to current thought, our results suggest that a critical-like dynamic parameterization could provide a more appropriate solution than the conventional Vogel–Fulcher–Tammann equation. The implemented methodology may open a new pathway for analyzing relaxation phenomena in other functional materials like relaxor ferroics.

1. Introduction

The study of the temperature and frequency dependence of the dielectric response has proven to be a helpful tool in condensed matter physics. Specifically, in ferroelectric systems it has facilitated the exploration of several physical phenomena such as structural phase transitions and boundaries [1, 2], space-charge relaxations [3, 4], point defects relaxations [5], and other dielectric relaxations [6–8]. These physical phenomena are usually related to anomalous behaviors in the dielectric response. For instance, the ferroelectric to paraelectric phase transition appears as a maximum in the permittivity versus temperature curve at the transition temperature. Depending on the ferroelectric nature, this maximum shows either frequency independence (ordinary ferroelectrics) or frequency dependence (relaxor ferroelectrics) [9].

In addition to their second order phase transition, a wide variety of ordinary ferroelectric (i.e. non-relaxor) systems show a frequency-dependent low temperature dielectric anomaly. For instance, the well-known $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) system shows a low temperature dielectric relaxation for different crystallographic structures (different x values) and dopants (donors and/or acceptors) [10–13]. A similar anomalous behavior has also been reported in NaNbO_3 [14], $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ [15], $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–PbTiO}_3$ [16], $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{–PbTiO}_3$ [17], $\text{BiScO}_3\text{–PbTiO}_3$ [18], $\text{BiScO}_3\text{–BaTiO}_3$ [19], and other perovskite systems. Furthermore, low temperature dielectric anomalies have also been reported in tetragonal tungsten bronze [20, 21] and Aurivillius systems [22]. Despite the phenomenon seem to be a common feature of these materials, research has been focused on understanding the specificities of each system, the results of which are usually meaningful only for the material under study. Moreover, only in a few such works have attempts been made to parameterize the observed relaxation [18, 19]; these have shown that the relaxation exhibits an unambiguous deviation from the simple Arrhenius behavior, similar to the ‘super-Arrhenius’ behavior displayed in most disordered systems, as in the case of relaxor ferroelectrics.

Although the low temperature dielectric relaxation displayed in ordinary ferroelectrics has been reported for a wide number of systems, the mechanisms involved are not well understood. Furthermore, the possible existence of dynamic crossovers has so far been ignored and the interpretation of the super-Arrhenius (SA) behavior has failed to take into account that several different dynamic domains could appear. Inevitably, additional theoretical and/or experimental clarifications are required to disentangle this issue. Additionally, results of recent works have indicated that investigations on low temperature dielectric relaxation are not only scientific interest, but also highly related to the outstanding room-temperature properties of ferroelectrics [23, 24]. Thus, further detailed investigations on low temperature dielectric relaxations are quite desired. In this paper, an overview of the dielectric relaxation parameterization is given, which has enabled an important question to be formulated. A new methodology has also been implemented in order to gain insights into the relaxation dynamics. Finally, a discussion of the results is provided.

2. Dielectric relaxation parameterization

Parameterization of the extraordinary increase in the primary relaxation time $\tau(T)$ on cooling appeared to be elusive [25, 26]. It yields a dramatic increase in the activation energy, giving rise to the SA [27]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{E_A(T)}{k_B T}\right], \quad (1)$$

where the term $E_A(T)$ defines the temperature-dependent apparent activation energy and k_B denotes the Boltzmann constant. When $E_A(T) = E_A$ (i.e., a constant value), the simple Arrhenius relation is validated.

The Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) phenomenological equation is probably the most commonly used approach for parameterizing the SA behavior in ferroelectrics. It was used for the first time in ferroelectrics to describe the increase in the permittivity maximum temperature with increasing frequency in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [28] and Li-doped $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [29]. Thereafter, the VFT equation has been widely used to describe the dispersive ferroelectric to paraelectric phase transition in relaxor ferroelectrics and is often regarded as strong evidence for the existence of a static freezing temperature in the thermally activated polarization fluctuations [28].

Despite the absence of a robust theoretical justification for the VFT equation, it is believed that its validity for the temperature maximum of the real or /and imaginary part of the dielectric permittivity implies a critical variation of the relaxation time spectrum around its singularity. However, Tanganev [30] demonstrated that a VFT-type relationship does not necessarily imply freezing in the system. By means of three parameters (τ_0 , E_A , T_0), the VFT equation describes the temperature dependence of the relaxation times in the following way:

$$\tau^{\text{VFT}}(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{E_A}{k_B(T - T_0)}\right]. \quad (2)$$

T_0 being a singular divergence temperature usually regarded as the freezing temperature of a freezing phenomenon. The parameter E_A denotes the Arrhenius activation energy and τ_0 defines the relaxation time at high temperatures.

Despite the success of VFT in the relaxor ferroelectrics science community, a basic question nevertheless arises: is the divergent VFT equation suitable to describe the dynamics of the low temperature dielectric relaxation in ordinary ferroelectrics? As was stated by Hecksher *et al* [25], since no experiment can conclusively prove the existence of a dynamic divergence, a diverging relaxation time of VFT form will be regarded as probably correct if, and only if, the VFT equation fits data considerably better than other mathematically simple functions with the same number of fitting parameters and no dynamic divergence. Taking into account that there is no compelling evidence for the VFT prediction that the relaxation time diverges at a finite temperature, models that do not predict a dynamic divergence of the VFT form should be considered.

The impressive evidence reported by Hecksher *et al* [25] led to the appearance of further new, theoretically supported equation without the ‘finite-temperature’ divergence strengthened by the derivation made by Mauro *et al* [31] of the equation introduced empirically by Waterton [32]:

$$\tau^{\text{WM}}(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right)\right], \quad (3)$$

where τ_0 has the same meaning as in the VFT equation, while the other two parameters refer to two energies; that is, K related to an effective activation barrier and C related to the energy difference between two-states in the system. This equation is gradually gaining an increasing popularity because it provides an improved description of the relaxation time temperature relationship using the same number of VFT parameters.

The subsequent analysis of experimental data confirmed the advantage of the Waterton-Mauro (WM, also called MYEGA) equation without a ‘finite-temperature divergence’ over the VFT equation. Nevertheless, this model does not explain the dynamic of the systems where the prevalence of the critical-like equation with the clear finite-temperature divergence is shown, such as glass-forming liquid crystals (LC) and orientationally disordered crystals (ODICs, plastic crystals), spin-glass (SG)-like systems and others [33–35], where a remarkable dynamic divergence is observed. Such systems are better described by using a power-law SG equation:

$$\tau^{\text{SG}}(T) = \tau_0 \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\varphi} \quad (4)$$

which is also a three-parameter equation, where τ_0 has a different meaning than in previous equations. Here τ_0 is the value of the relaxation time for $T = 2T_C$, T_C being a critical temperature comparable to T_0 in the VFT equation. The exponent φ is related to an order parameter, often associated to the orientational order-disorder of the system.

In order to answer the formulated question, an experimental fitting comparison of the three model equations should be performed to obtain statistical criteria for disentangling the predominant behavior. If the statistical comparison of the direct fitting is not clear enough to elucidate the superior model equation, a model-free approach to the experimental $\tau(T)$ data should be performed.

3. Data analysis from a model-free route

A novel procedure introduced recently for glass-forming systems [33] is implemented here in order to adopt a model-free approach for the dielectric relaxation data processing. The procedure has been successfully applied to a wide variety of experimental data-sets, ranging from low molecular weight liquids and polymers to LC and plastic crystals [36], and shows the effectiveness of this model-free route (MFR) for revealing changes in the dynamic behavior of these systems. The procedure is based on the solution of a Bernoulli-type differential equation that is obtained by taking into account that the SA behavior is described by equation (1), where the general form of the temperature-dependent activation energy $E_A(T)$ is *a priori* unknown.

The equation (1) can be easily transformed by the first derivative, assuming $x = T^{-1}$:

$$\frac{d}{dx} \ln \tau(x) = x \frac{d}{dx} \left(\frac{E_A(x)}{k_B} \right) + \frac{E_A(x)}{k_B}. \quad (5)$$

According to Drozd-Rzoska *et al* [37], the apparent activation enthalpy can be defined as:

$$H_a(x) = \frac{d}{dx} \ln \tau(x). \quad (6)$$

Thus, the equation (5) can be rewritten as a Bernoulli-type equation:

$$F(x) = \frac{dy(x)}{dx} + \frac{y(x)}{x}, \quad (7)$$

where $y(x) = E_A(x)/k_B$, and

$$F(x) = \frac{1}{x} H_a(x) \quad (8)$$

is a temperature-dependent function that can be obtained directly from dielectric relaxation data. It is important to note that the apparent activation enthalpy definition, and therefore $F(x)$, is only valid for an isobaric process, as demonstrated by Martinez-Garcia *et al* [36] from a thermodynamic point of view.

The solution of the equation (7):

$$y(x) = \frac{1}{x} \left[C + \frac{1}{2} \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx^2 \right] \quad (9)$$

allows us to obtain the activation energy function, $E_A(T)$, from the experimental data, being x_1 and x_2 the inverse of the maximum and minimum temperatures, respectively. The constant C is evaluated by extrapolation of the experimental data at high temperatures, at which the activation energy function become a constant value.

In the SA domain, the apparent activation energy increases with a decreasing temperature, leading to a dramatic increase from constant values to $\partial E_A(T)/\partial T < 0$, and thus giving rise to a nonlinear behavior in the $\ln \tau$ versus T^{-1} representation. This formal similarity enabled Dyre and Olsen (DO) to propose an alternative parameter of fragility to quantify the metric of the SA behavior by the ‘Grüneisen-style’ activation energy temperature index [38]:

$$I_{\text{DO}}(T) = -\frac{\text{dln}E_{\text{A}}(T)}{\text{dln}T}. \quad (10)$$

Hecksher *et al* [25] showed that analysis of the DO index may constitute a decisive tool for testing the validity of a given equation for fitting $\tau(T)$ experimental data. They arrived at that conclusion by comparing the experimental and theoretical values of $I_{\text{DO}}(T)$; that is, the experimental with the expected $I_{\text{DO}}(T)$ function from a given $\tau(T)$ equation for 42 relaxation time $\tau(T)$ data systems by assuming two universal values of $\tau_0 = (10^{-14} - 10^{-13})$ s in the calculation of $E_{\text{A}}(T)$ of equation (1). More recently, $E_{\text{A}}(T)$ was determined without a bias assumption of τ_0 values by using the MFR, showing that the experimental values of reciprocals of DO indices yield a universal linear dependence $I_{\text{DO}}^{-1}(T) = aT + b$, thereby enabling a novel generalized power-law dependence for the structural entropy [33, 36]:

$$S_{\text{C}}(T) = S_0 \left(1 - \frac{T_N}{T}\right)^n. \quad (11)$$

The linear regression fit of the DO index can yield experimental values of a and b without any model assumption, and subsequently the unequivocal estimations of the singular temperature $T_N = -b/a$ via $I_{\text{DO}}^{-1}(T_N) = 0$ and the exponent $n = -1/b = -1/I_{\text{DO}}^{-1}(0)$. This means that the values of a and b determined from the experimental data of $\tau(T)$ can also be used as the basic input parameters for assessing the optimal parameterization. By rescaling the equations (2)–(4) with equation (10), we obtain:

$$I_{\text{DO}}^{-1}(T) = \begin{cases} \frac{1}{\tau_0}T - 1 & \text{for VFT} \\ \frac{1}{C}T & \text{for WM} \\ \frac{1}{T_C}T - 1 & \text{for SG} \end{cases} \quad (12)$$

giving the theoretical values of the n parameter for each model equation, being 1 for VFT and SG, and ∞ for WM. Different to VFT, the linearity for the SG is reached only in the dynamic temperature domain close to T_C .

A universal temperature-linear dependence of the DO index was found for glass-forming systems [33]. Nevertheless, the functional dependence of $I_{\text{DO}}(T)$ is unknown for materials of the present work. If a linear behavior had been obtained, one of the three model equations investigated would have been suitable for parametrizing the SA behavior. However, the formulated question—What is the most appropriate model equation?—remains unanswered. In order to address this fundamental question, the ferroelectric DO index should be obtained from the experimental $\tau(T)$ data. The exponent n and the singular temperature T_N values will help to clarify the issue.

4. Results and discussion

PZT-based compositions are one of the most commonly studied ferroelectric materials because of their unique electromechanical properties. These materials are the mainstay for high performance piezoelectric actuators, sensors and transducers, occupying a dominant position in the huge piezoceramics market. PZT-based materials are therefore excellent candidates for model systems when it comes to developing a new framework in the area of ferroelectric materials. In this work, three representative unpoled PZT-based materials are selected in order to carry out a careful examination of their temperature-dependent dielectric response. Rhombohedral Fe^{3+} -doped $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ (hereafter PFZT-R) and tetragonal Fe^{3+} -doped $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (hereafter PFZT-T) compositions are chosen as representative acceptor-doped PZTs. In addition, rhombohedral Mn^{2+} and La^{3+} co-doped $\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ composition (hereafter PLMZT) is selected as a representative compositionally engineered PZT. The basic properties of these materials as well as details of their sample preparation can be found in previous works [13, 39]. Only acceptor-doped compositions are taken into account, because low temperature dielectric relaxation in these materials is clearly noticeable and therefore mathematically describable [10].

The dielectric constant as a function of the temperature, $\epsilon'(T)$, is displayed in figure 1 for PFZT-T. As may be observed, $\epsilon'(T)$ increases from an intrinsic low temperature dielectric constant close to 250 as the temperature is raised, reaching the ordinary ferro-paraelectric transition at around 670 K. Interesting features can be detected if we focus our attention on temperatures just below room temperature (figure 1, inset). In the low temperature region, $\epsilon'(T)$ displays a plateau-like behavior between 200 and 300 K and a kink at 300 K. The temperature dependence of $\epsilon'(T)$ smooths out above 200 K and becomes near temperature-independent close to 300 K, above which $\epsilon'(T)$ increases. This result contrasts with the expected monotonous increasing $\epsilon'(T)$ dependence that seems to be the typical feature of $\epsilon'(T)$. This intriguing behavior is also displayed in other ordinary perovskite-type ferroelectrics such as PFZT-R and PLMZT.

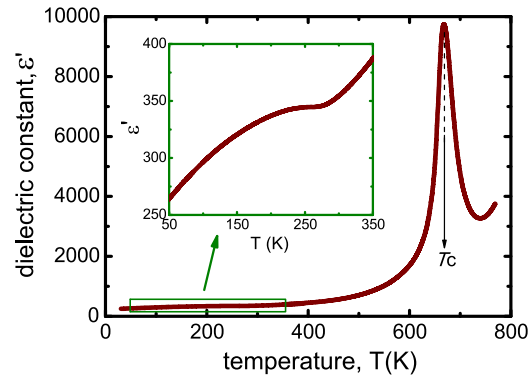


Figure 1. Dielectric constant (real permittivity) versus temperature curve from low temperature (~ 20 K) to above the ferroelectric-paraelectric phase transition (~ 780 K) for Fe^{3+} -doped $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (PFZT-T). A monotonous increase of the dielectric constant from a low temperature value (~ 250) to around Curie temperature, T_C , seems to be the characteristic behavior. However, a careful inspection of the curve at low temperature region reveals an anomalous behavior. The insets display a zoom of the region highlighted with a green rectangle in the main panel.

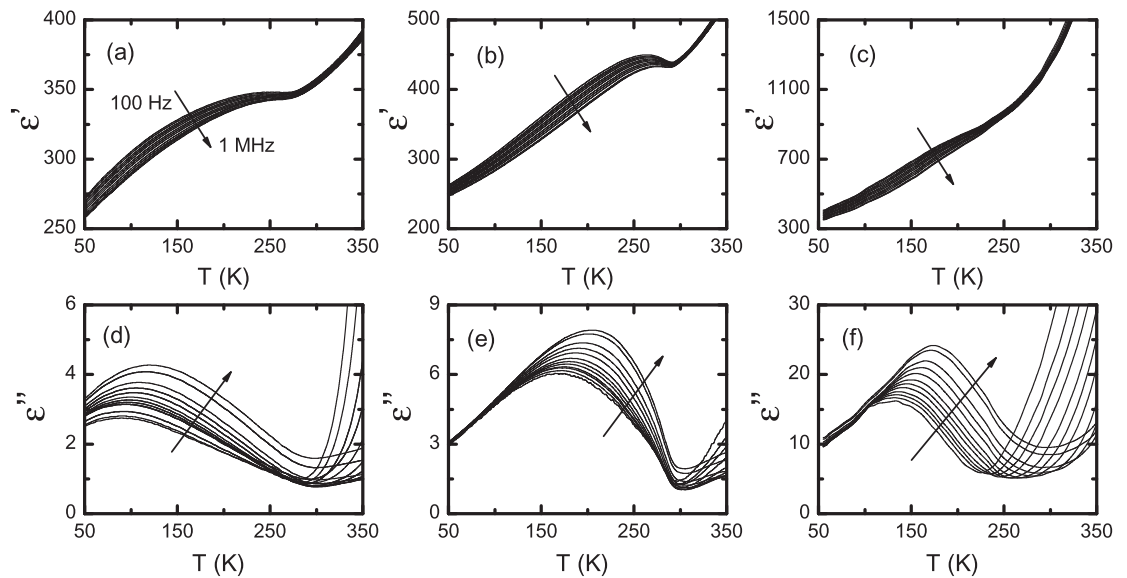


Figure 2. Real (a)–(c), ϵ' , and imaginary (d)–(f), ϵ'' , parts of the permittivity for PFZT-T (a), (d), PFZT-R (b), (e) and PLMZT (c), (f) at several frequencies and at low temperature region. An arrow in each panel indicates the frequency increase, ranging from 100 Hz to 1 MHz.

An anomalous behavior in the real permittivity usually matches with an anomaly in the imaginary permittivity. This is shown in figure 2, where the dielectric response of the three selected materials in the low temperature region is shown. In addition to the $\epsilon'(T)$ anomalous behavior displayed for all the tested materials (figures 2(a)–(c)), a frequency-dependent $\epsilon''(T)$ maximum is clearly exhibited. The anomaly in $\epsilon''(T)$, understood as the maximum of this function, exhibits a marked frequency dispersion, thereby indicating that a dielectric relaxation phenomenon takes place. Although the physical mechanism involved is still unclear, a classical parameterization through $\tau(T)$ equations can be carried out to obtain information about the relaxation dynamics.

The frequency dependence of the maximum in $\epsilon''(T)$ can be fitted by using equations (2)–(4). If one (at least) of these model equations fits the experimental data, the relaxation may be parameterized. Figure 3 shows one of the typical representations of the relaxation data, where relaxation times are evaluated from the measurement frequencies as $\tau = (2\pi f)^{-1}$, and the temperature T corresponds to the temperature of the maximum in $\epsilon''(T)$. The data fitting according to VFT, WM and SG equations is also shown.

A visual inspection enables us to conclude that the three model equations fit well to the data. The fit to the Arrhenius equation is also shown in the graph, evidencing the non-Arrhenius behavior of the relaxation data. The apparently good fits for the non-Arrhenius equations is not a surprising result, since these are three fitting-

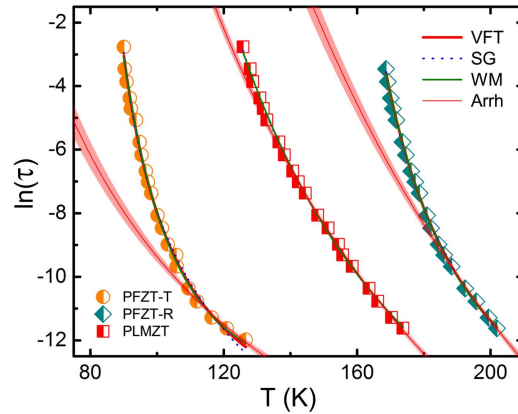


Figure 3. Typical relaxation data representation, logarithm of relaxation time versus temperature, for the tested ferroelectric materials. The data are fitted by using Vogel–Fulcher–Tammann (VFT), Waterton-Mauro (WM), and spin-glass (SG) equations. The data fitting to the Arrhenius equation is also shown for comparison purpose. In all cases, the confidence bands at 95% (confidence level) are exhibited.

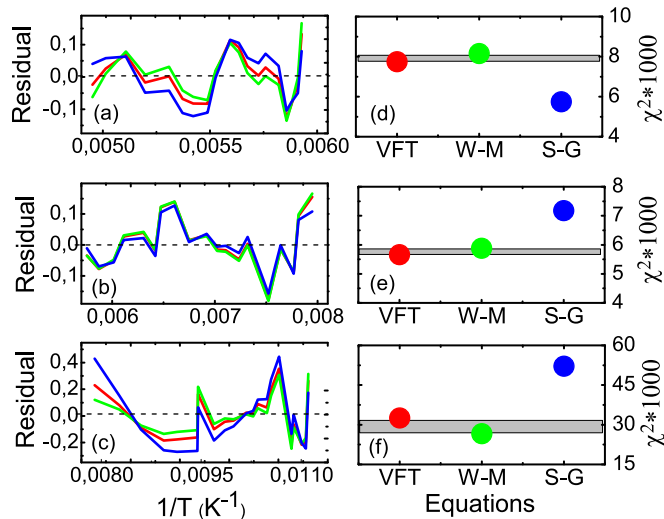


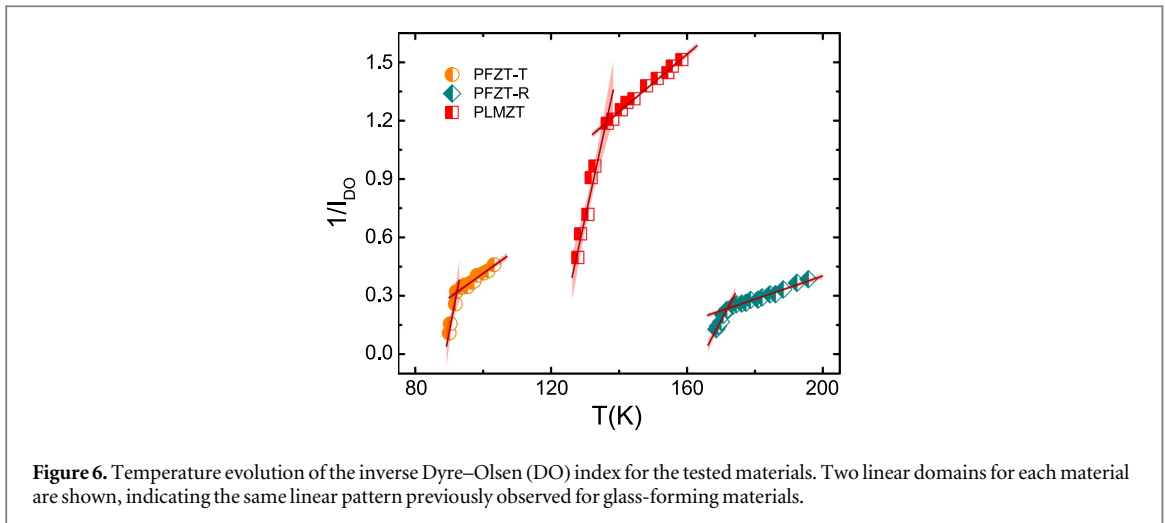
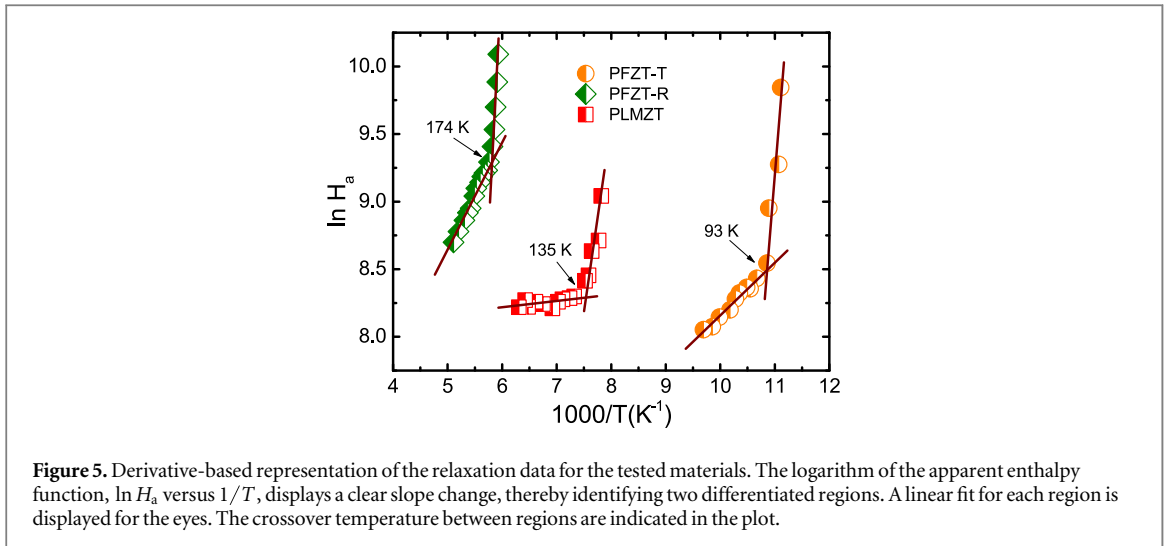
Figure 4. Residual of the fitting (a)–(c) and chi-square, χ^2 , (d)–(f), for PFZT-R (a), (d), PLMZT (b), (e) and PFZT-T (c), (f). Similar residual and χ^2 are obtained for each material without a prevalent fitting quality. The poor statistical goodness is found in PFZT-T because of its broadened ϵ'' maxima (figure 2(d)).

parameter equations. A deeper analysis of the fitting may be conducted through the statistical goodness of the fits.

Figure 4 shows the resultant residuals of the fitting and a representation of the chi-square as a measure of the statistical goodness of fit. An equally reasonable fitting quality, within the limit of experimental error, is obtained from the three model equations. Superior fitting quality is randomly obtained (i.e., a different equation dominates for each material), thereby showing that there are no statistical criteria that make one parameterization prevail over the other two. If the classical parameterization of the dielectric relaxation does not provide compelling evidence to justify a dominant parameterization for describing the dynamic process involved, the use of a new approach appears to be mandatory.

The first step is to determine the apparent enthalpy function, $H_a(T)$, which can easily be obtained from the relaxation data by equation (6). Figure 5 shows the $\ln H_a$ versus $1/T$ plot. Two constant slope regions emerge for this representation at 93, 135 and 174 K, depending on the tested material. As was pointed out in previous works, this slope can be interpreted as the change in the free-volume thermal expansion coefficient [40, 41], thereby evidencing the existence of two different temperature dynamic domains; that is, a dynamic crossover exists. The activation energies can subsequently be determined from the numerical solution of equation (9). The DO index is then calculated by equation (10).

The inverse of the I_{DO} are plotted as a function of the temperature in figure 6. As may be observed, a similar linear pattern known for the previtreous effect in supercooled ultraslowing/ultraviscous materials is obtained

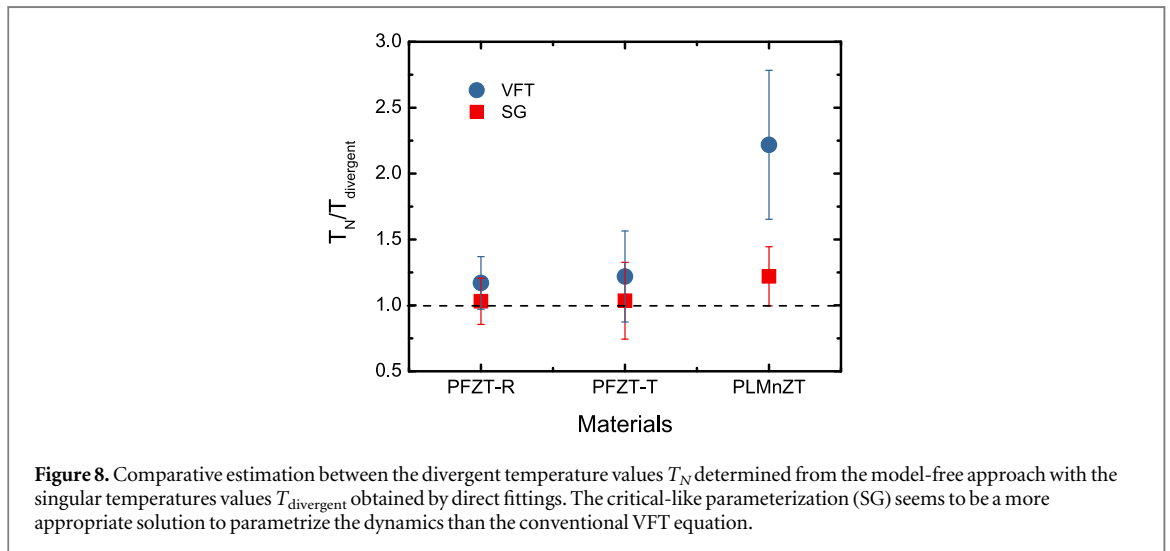
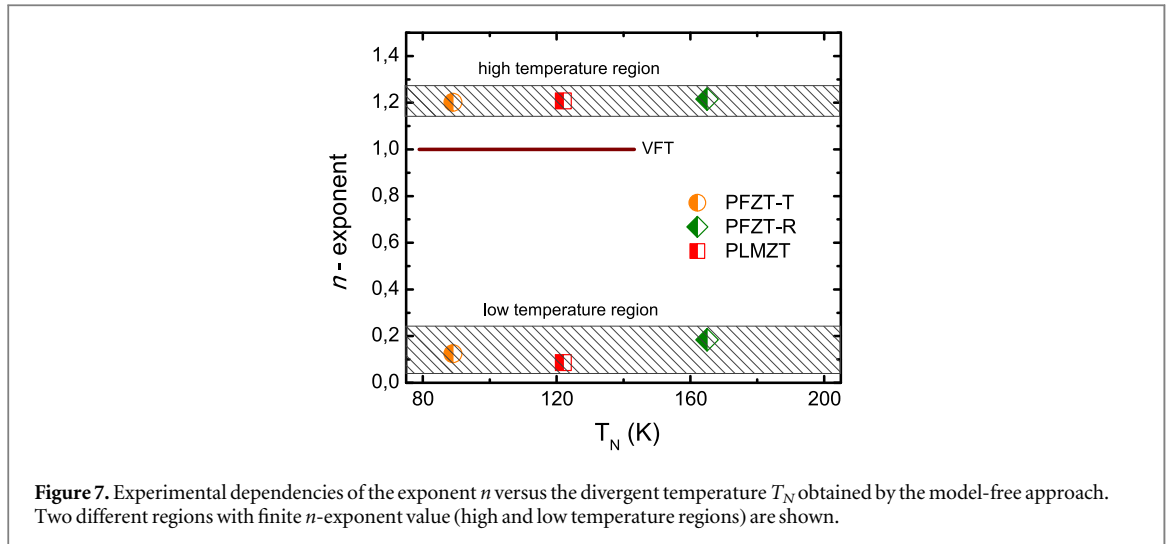


for ordinary ferroelectrics. This result may suggest that the dynamics of these materials at low temperatures could also follow the universal dynamic behavior predicted by Martinez-Garcia *et al* [33].

Given the observed linearity, the configurational structural entropy could also follow an inverse relationship as $S_C(T) \propto 1/E_A(T)$, as the Adam–Gibbs (AG) theory predicts for glass-forming systems [40]. The observed I_{DO} linearity complemented with the AG statements strongly recall the connection of critical phenomenon to explain the dynamics of glass-forming systems. This is completely new and hitherto unexplored for ferroelectric materials.

Nevertheless, the WM equation predicts a divergence state without a ‘finite-temperature divergence’, and follows a linear inverse I_{DO} behavior (see equation (12)). It is therefore pertinent to ask whether the WM could also be an appropriate model equation for parametrizing the SA behavior in ordinary ferroelectrics. In order to elucidate this point, the exponent n and the singular temperature T_N are computed for each material. The linear regression of the DO indices extracted from figure 6 yields the experimental values of a and b , subsequently giving the singular temperature and the exponent as $T_N = -b/a$ and $n = -(1/b)$, respectively. Figure 7 shows the n -exponent plotted against its corresponding singular temperature. Two different n values (high and low temperature regions) are found for all tested materials; these two values are ascribed to the two different dynamic domains discussed previously in figure 5. An important conclusion may be reached from figure 7, where the n -exponent takes finite values for all cases, thereby revealing that the WM equation is not an appropriate model for parametrizing the SA behavior in ordinary ferroelectrics at low temperatures.

Since a model equation with ‘finite-temperature divergence’ should be used, a comparative estimation between the divergent temperature values T_N with the singular temperatures T_0 and T_C obtained by direct fittings is given in figure 8. Within our modest statistical number of materials and our experimental error values of T_N , we are able to claim that the divergent temperature takes values closer to T_C than T_0 , which indicates that



critical-like dynamic parameterization may be a more appropriate solution than the conventional VFT for ordinary ferroelectrics at low temperatures.

5. Conclusions

In this report, an analysis is conducted into the dynamics of some PZT-based materials, which are one of the most broadly tested ferroelectrics studied to date. Based on conceptually different parameterizations, we have fitted the low temperature dielectric relaxation observed in these materials. The results indicate that a direct analysis of the fitting quality of $\tau(T)$ is discouraging and inconclusive, since no statistical criterion exists for considering a model equation to be predominant for the dielectric relaxation. By applying a model-free approach, our findings reveal the same linear pattern as that previously observed for the previtreous effect in supercooled ultraslowing/ultraviscous, where the existences of dynamic crossovers has been elucidated. The use of pre-established models leads to a mistaken and contradictory interpretation of the relaxation dynamics observed in ordinary ferroelectrics materials at low temperatures. The study of the dynamics with an independent-model methodology provides proof of the existence of a dynamic break that has not been reported in ferroelectrics to date. On the other hand, for these three sets of PZT-based materials we have determined the finite-temperature divergence, which could be claimed as a freezing temperature of the phenomenon involved. We conclude that a critical-like parameterization seems to be a more appropriate solution than the conventional VFT equation for parametrizing the dynamics of ordinary ferroelectrics. It is important to point out that the implemented new approach for studying dielectric relaxation in ferroelectric materials may open a new pathway for analyzing relaxation phenomena in functional materials such as relaxor ferroics.

Acknowledgments

This work is supported by the MINECO (Spanish Government) project MAT2013-48009-C4-2-P.

ORCID iDs

Rafael Levit  <https://orcid.org/0000-0002-0039-5933>


Jose E García  <https://orcid.org/0000-0002-1232-1739>

References

- [1] Noblanc O, Gaucher P and Calvarin G 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4291–7
- [2] Wang X, Wu J, Xiao D, Zhu J, Cheng X, Zheng T, Zhang B, Lou X and Wang X 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 2905–10
- [3] Fouskova A and Cross L E 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 2834–8
- [4] Bidault O, Goux P, Kchikech M, Belkaoui M and Maglione M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 7868–73
- [5] Jiménez B, Jiménez R, Castro A, Millán P and Pardo L 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 7315
- [6] Guo R, Bhalla A S, Randall C A and Cross L E 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 6405–10
- [7] Priya S, Viehland D and Uchino K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4217–9
- [8] Yu Z, Ang C, Furman E and Cross L E 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 790–2
- [9] Bokov A A and Ye Z G 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 31–52
- [10] García J E, Gomis V, Perez R, Albareda A and Eiras J A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 042902
- [11] Taylor D V and Damjanovic D 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1973–5
- [12] García J E, Ochoa D A, Gomis V, Eiras J A and Pérez R 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 014113
- [13] Perez-Delfin E, García J E, Ochoa D A, Pérez R, Guerrero F and Eiras J A 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 034106
- [14] Lanfredi S, Lente M H and Eiras J A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2731–3
- [15] Ochoa D A, García J E, Pérez R, Gomis V, Albareda A, Rubio-Marcos F and Fernández J F 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 025402
- [16] Lima-Silva J, Guedes I, Filho J M, Ayala A, Lente M, Eiras J and Garcia D 2004 *Solid State Commun.* **131** 111–4
- [17] Lente M H, Zanin A L, Andreetta E R M, Santos I A, Garcia D and Eiras J A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 982–4
- [18] Algueró M, Jiménez R, Amorin H, Vila E and Castro A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 202904
- [19] Guo H Y, Lei C and Ye Z G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 172901
- [20] Los S Guerra J D, Venet M, Garcia D, Eiras J A and Guerrero F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 062915
- [21] Zhu X L, Li K and Chen X M 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 329–38
- [22] Shulman H S, Damjanovic D and Setter N 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 528–32
- [23] Li F et al 2016 *Nat. Commun.* **7** 13807
- [24] Li F, Zhang S, Xu Z and Chen L Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1700310
- [25] Hecksher T, Nielsen A I, Olsen N B and Dyre J C 2008 *Nat. Phys.* **4** 737–41
- [26] Tanaka H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 055701
- [27] Ngai K L 2011 *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (Berlin: Springer)
- [28] Viehland D, Jang S J, Cross L E and Wuttig M 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 2916–21
- [29] Bokov A A and Emelyanov S M 1991 *Phys. Status Solidi b* **164** K109–12
- [30] Tagantsev A K 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 1100–3
- [31] Mauro J C, Yue Y, Ellison A J, Gupta P K and Allan D C 2009 *Proc. Natl Acad. Sci.* **106** 19780–4
- [32] Waterton S C 1932 *J. Soc. Glass Technol.* **16** 244
- [33] Martínez-García J C, Rzoska S J, Drozd-Rzoska A and Martínez-García J 2013 *Nat. Commun.* **4** 1823
- [34] Drozd-Rzoska A, Rzoska S J and Paluch M 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 184509
- [35] Drozd-Rzoska A, Rzoska S J, Pawlus S, Martínez-García J C and Tamarit J L 2010 *Phys. Rev. E* **82** 031501
- [36] Martínez-García J C, Rzoska S J, Drozd-Rzoska A, Martínez-García J and Mauro J C 2014 *Sci. Rep.* **4** 5160
- [37] Drozd-Rzoska A and Rzoska S J 2006 *Phys. Rev. E* **73** 041502
- [38] Dyre J C and Olsen N B 2004 *Phys. Rev. E* **69** 042501
- [39] García J E, Pérez R, Ochoa D A, Albareda A, Lente M H and Eiras J A 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 054108
- [40] Adam G and Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139–46
- [41] Martínez-García J C, Martínez-García J, Rzoska S J and Hulliger J 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 064501

OPEN

The generalized Vogel-Fulcher-Tamman equation for describing the dynamics of relaxor ferroelectrics

Rafael Levit¹, Julio C. Martinez-Garcia², Diego A. Ochoa¹ & José E. García¹ 

Relaxor ferroelectrics (RF) are outstanding materials owing to their extraordinary dielectric, electromechanical, and electro-optical properties. Although their massive applications, they remain to be one of the most puzzling solid-state materials because understanding their structural local order and relaxation dynamics is being a long-term challenge in materials science. The so-called Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) relation has been extensively used to parameterize the relaxation dynamics in RF, although no microscopic description has been firmly established for such empirical relation. Here, we show that VFT equation is not always a proper approach for describing the dielectric relaxation in RF. Based on the Adam-Gibbs model and the Grüneisen temperature index, a more general equation to disentangle the relaxation kinetic is proposed. This approach allows to a new formulation for the configurational entropy leading to a local structural heterogeneity related order parameter for RF. A new pathway to disentangle relaxation phenomena in other relaxor ferroics could have opened.

Materials are usually ordered at low temperatures (e.g., crystals) whereas they show disordered states at high temperatures (e.g., liquids). The order degree is controlled by the presence or absence of correlations between the material entities (e.g., molecules, electrical or magnetic dipoles, colloidal particles, etc.) upon the change of a control physical parameter (e.g., temperature, pressure, or density). However, there are systems where the disordered state remains at low temperatures such as glass materials (GM), which are non-equilibrium amorphous (disordered) systems with no long-range translational order (periodicity).

GM has a tremendous impact for technological applications showing optimal properties in comparison with their crystalline counterparts^{1,2}. For instance, (i) many electrical transmission systems are made with glass optical fibers transmitting optical signals longer than crystalline materials, which is fundamental for improving the efficiency of the telecommunication network, (ii) electrical transformers fabricated with metallic glasses minimize more effectively the electrical losses in comparison to polycrystalline metals, thereby becoming metallic glasses optimal materials for improving the power generation and power transmission of electricity, (iii) in the pharmaceutical industry, glasses shown a better bioavailability than their crystalline counterpart, which suppose higher solubility and therefore lower doses of the active principle are required. Furthermore, since GM are out of equilibrium materials, their process of formation can be tunneled to produce composite materials (e.g., glass-filled polymers) with significant physical properties (electrical conductivity, mechanical strength, rigidity, etc.) with have strong industrial applications². When the physical control parameter is the temperature, GM can be obtained by quenching a liquid sufficiently fast enough to avoid crystallization passing through an intermediate state, defined as super-cooled liquid (SCL), to a glass low-temperature state³.

Relaxor ferroelectrics (RF) are another example of systems maintaining the disordered (quenched) state at 'low temperatures'. RF are functional materials considered to bear a revolutionary potential for a myriad of modern electronic applications due to their unique properties such as ultrahigh strain and outstanding piezoelectric behavior (hysteresis-free electromechanical response)⁴, excellent electroacoustic response⁵, and remarkable electro-optic properties⁶. RF, mostly perovskite-structured (general formula, ABO_3), are compositionally

¹Department of Physics, Universitat Politècnica de Catalunya - BarcelonaTech, 08034, Barcelona, Spain. ²Group of Nanomaterials and Microsystems, Department of Physics, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra, Spain. Correspondence and requests for materials should be addressed to J.C.M.-G. (email: juliocesar.martinez@uab.cat) or J.E.G. (email: jose.eduardo.garcia@upc.edu)

disordered systems where the arrangement of different ions on equivalent crystallographic sites (A or B) is partially or fully disordered⁷. A typical example of canonical RF is the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) systems where the non-isovalent ions Mg^{2+} and Nb^{5+} are fully or partially disordered on the B-site⁶. The PMN solid solution with small concentration of PbTiO_3 (PMN-PT) also shows relaxor behavior but, in this case, besides the non-isovalent ions disorder, the inhomogeneous chemical distribution of Ti^{4+} also contributes to the disorder of the system. Relaxor behavior can also be found in homovalent solid solutions like $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT) or in non-stoichiometric solid solutions such as the $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT) where the A-site vacancies (V_{pb}) generated by the substitution of La^{3+} for Pb^{2+} promotes the disorder of the system. Summarizing, there are a significant number of RF where different contributions to the system disorder co-exist, all of them endorsing the relaxor behavior^{7,8}.

Notwithstanding the number of RF systems, their main feature arises from the existence of nanoscale polar inhomogeneities with randomly distributed directions of the dipolar moment, known as polar nanoregions (PNRs)⁹, which have been extensively confirmed by practically all characterization techniques used in material science, such as: transmission electron microscopy¹⁰, Raman scattering¹¹, nuclear magnetic resonance¹², neutron-scattering pair distribution functions¹³, time resolved piezoresponse force microscopy¹⁴, and diffuse scattering¹⁵. The emergence of the PNRs is related to disordered chemical inhomogeneities that unavoidably exist in these materials such as Pb^{2+} or O^{2-} vacancies, antisite ions (e.g. Nb/Mg arrangement in PMN), and so on¹⁶. The quenching of these disordered chemical inhomogeneities leads to the development of the disordered state being the time-response to switch their polarization vector to follow the applied external stimuli (usually applied electric fields) defined as the relaxation time (τ).

Both RF and SCL share two relevant common features: (i) the existence of small regions governing the relaxation processes (i.e., the cooperatively rearranging regions (CRRs) in SCL, and the PNRs in RF) as well as (ii) the dramatic increase on the relaxation times of the CRRs and PNRs on cooling, characterized by a broadened and dispersive permittivity peak in their temperature- and frequency-dependent dielectric spectra, leading to a 'super-Arrhenius' (SA) behavior. The SA behavior in SCL is a consequence of the increasing interaction of the closely packed liquid molecules within the CRRs leading a huge increase in relaxation time near the glass transition temperature. On the other hand, the SA in RF is interpreted as a consequence of the formation, growing and cooperative reaction between the PNRs⁷. Upon cooling, the increase of the PNRs interaction surpass the short-range forces favoring the paraelectric state. Similar to the increasing interaction of the CRRs in SCL, the increment on the PNRs interaction leads to an enormous increase in relaxation time near to the freezing temperature T_f . Hence, the CRRs arguments of SCL resemble the PNRs concepts in RF above their freezing temperatures, thereby suggesting that the dielectric relaxation of RFs could be understood from the dynamic of SCL. Thus, an important question emerges: What we can learn from the establish concepts developed to understand the dynamic of SCL to disentangle the dielectric relaxation in RF?

Decades of studies have engendered the prevailing conviction that the ultimate parameterization for quantifying the SA behavior of glass forming systems is possible via the Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) equation¹⁷:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{D_T T_0}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

where D_T denotes the fragility strength coefficient and T_0 is so-called Vogel divergence temperature ($T_0 < T_g$ and $T > T_g$), being T_g the glass transition temperature. This relationship has been assumed as the key checkpoint for developing theories/models to describe the SA behavior in SCL, linking the relaxation time with one or more thermodynamic variables. This is the case of the Adam and Gibbs (AG) model, which is probably the most popular and accepted theory for SCL. In the AG model, the configurational entropy is linked to the relaxation time by the equation^{17,18}:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_0}{kT S_c(T)}\right), \quad (2)$$

where τ_0 and ΔE_0 are the relaxation time and activation energy at high temperatures, respectively. The configurational entropy $S_c(T)$ is defined as the entropy difference between the SCL state and the crystalline phase. If the configurational entropy is extrapolated to temperatures below T_g , it becomes equal that of the crystal at a finite temperature T_K (i.e., the Kauzmann temperature) where the configurational entropy tends to zero (i.e., $S_c(T_K) \rightarrow 0$) establishing a real limit for the dynamic in SCL. Further extrapolation in temperature ($0 < T < T_K$) leads to a negative entropy, which is known as the Kauzmann paradox¹⁷. This fact strongly supports that SA behaviour in SCL could be disentangled by assuming divergent parametrization (equation predicting the divergence at finite temperature) as the case of VFT. Despite various three-parameter equations predicting the divergent relaxation time at a finite temperature have been postulated for describing the dynamics of SCL, the selection of the more appropriate model is still unclear¹⁹⁻²⁵.

Based on the analogy between the CRRs and the PNRs, the arguments of AG have recently brought to RF²⁶, written the dielectric relaxation time of RF as the following analogous equation:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_0}{kT S_{ex}(T)}\right), \quad (3)$$

where the extrapolated excess entropy has been introduced as the difference between the paraelectric phase (analogous to the liquid) and the ferroelectric phase (analogous to the solid), $S_{ex} = S_{para} - S_{ferro}$. On the observable

time scale, the entropy of the ordered ferroelectric phase, S_{ferro} , is smaller than the entropy of the disordered paraelectric phase, S_{para} , but decreases more slowly with decreasing temperature. Therefore, S_{ex} tends to vanish at some finite temperature²⁶.

Considering such observation, the Kauzmann statement formulated for SCL could also be valid for RF, but the appearance of a frozen polar glass phase at a glass temperature $T_g > T_K$ in RF avoided the “entropy crisis”²⁶. This was confirmed in 1990 by Viehland *et al.*²⁷ showing a flawless correspondence between the freezing temperature T_f and the Vogel-Fulcher temperature T_0 in PMN-PT. VFT became the most acceptable and used equation to describe the dielectric relaxation in RF, even more when, first, was evidenced Vogel-Fulcher freezing in RF and, second, VFT equation was derived by considering percolation and thermodynamic arguments^{28,29}. This strongly indicates that for RF the SA behaviour may be elucidated by assuming the phenomenological VFT equation contrary to the case of SCL where the dominance of VFT parameterization is under debate.

Regarding the dynamic of SCL, it is important to recall that a new model-free methodology has been recently proposed³⁰. The implementation of this model-free route to 55 supercooled glass forming systems have provided valuable information to unravel the dominant parameterization in SCL, showing that the fundamental justification of the VFT relation is limited to a very specific group of glass formers with definite symmetric order. Accordingly, a fundamental question arises: Is the VFT equation the more consistent parameterization to disentangle the dielectric relaxation in RF? This is an important scientific question which require a thorough investigation. The purpose of the present paper is to answer the mentioned question. To carry out it, we have first extended the model-free approach to RF deriving a more general configurational entropy equation which can recover the VFT-type as particular case. This new approach is validated and discussed by using two canonical RF (PLZT and PMN-PT) as model systems. Based on the results, a more consistent, generalized parameterization for RF is proposed.

Results

Model-free route (MFR) for relaxor ferroelectrics. MFR methodology enables numerical extraction of the activation energy of vitrifying systems directly from their relaxation time $\tau(T)$ data without imposing any model *a priori*³⁰. This methodology is helpful in systems where their dynamic relaxation achieve a SA pattern described by:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a(T)}{k_B T}\right), \quad (4)$$

as is the case of SCL and RF systems. MFR has been recently extended for studying the low-temperature dielectric relaxations of normal ferroelectrics³¹, but this approach has never applied before to study the dynamic of RF.

In order to determine the activation energy, the apparent enthalpy energy $\Delta H'_a(T) = \Delta H_a/R = d \ln \tau(T)/d(1/T)$ should be first numerically calculated and subsequently the activation energy is numerically extracted from the following differential equation³⁰:

$$\frac{\partial \Delta E'_a(T)}{\partial(1/T)} + \frac{\Delta E'_a(T)}{(1/T)} = \frac{\Delta H'_a(T)}{(1/T)}. \quad (5)$$

Additionally to $\Delta E'_a(T)$, further analysis of $\Delta H'_a(T)$ allows to predicts the possible existence of dynamic crossover temperature by using the $\ln \Delta H'_a(T)$ versus $1/T$ plot³⁰, which give rises equivalent predictions than the Stickel *et al.*³² plot (supplementary information).

The non-linearity of the SA behavior is quantified by using the Grüneisen temperature index that is numerically calculated as^{30,33}:

$$I_N(T) = - \frac{d \ln \Delta E_a(T)}{d \ln T}. \quad (6)$$

The implementation of this methodology for SCL, ranging from low molecular weight liquids, polymers liquid crystal, plastic crystals and spin glasses, elucidated three novel conclusions: (i) a simple universal linear pattern such that $I_N^{-1}(T) = aT + b$, being $a \neq 0$ and $b \neq 0$, (ii) a clear prevalence for the relaxation time parameterization associated with the finite-temperature divergence, $T_N > 0$, determined by the extrapolation $I_N^{-1}(T = T_N) = 0$, showing a coincidence between the Kauzmann temperature and T_N , (iii) the power exponent values of the derived configurational entropy equation, $n = -(1/b) = I_N^{-1}(T = 0)$, gives rise the conclusions that VFT will be valid only for a very specific group of glass formers (i.e., for $n = 1$).

Considering the SA behavior manifests in RF, and the formal similarity of the Grüneisen parameter previously noted by Samara and Boatner³⁴, MFR methodology may provide valuable information related to dielectric relaxation in RF. In order to quantitatively evaluate the dynamic of the RF systems, dielectric spectroscopy measurements were performed to explore the temperature dependence of the relaxation time in $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ (hereafter labeled as PLZT). In addition, the dielectric relaxation data of $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ (hereafter labeled as PMN-PT) reported by Viehland *et al.*²⁷ is used here to validate the MRF procedure with a well-known data of RF behavior. Both PLZT and PMN-PT are recognized as canonical-prototype of RF.

The temperature-dependent relaxation times of the studied RF are shown in Fig. 1. The SA behavior manifests as a shift from the Arrhenius linear behavior. Figure 2 shows the results obtained for the inverse of the index $I_N^{-1}(T)$ by developing the MFR. Four important results may be identified: (i) both RF systems exhibit a linear temperature dependence of the inverse of the index ($I_N^{-1}(T) = aT + b$) similar to the behavior of the glass forming systems; (ii) since the slopes and intercepts values are $a \neq 0$ and $b \neq 0$, solely linear patterns with divergence

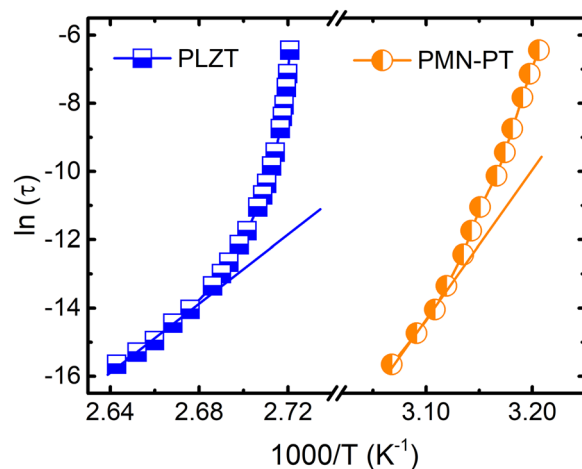


Figure 1. Arrhenius plot. Logarithm of the reciprocal of the measurement frequency as a function of the inverse of the temperature corresponding to the maximum value of the real permittivity. A clear non-Arrhenius (usually called super-Arrhenius) behavior is manifested as a shift from the linear Arrhenius behavior, which is exhibited by the lines drawn from high to low temperatures.

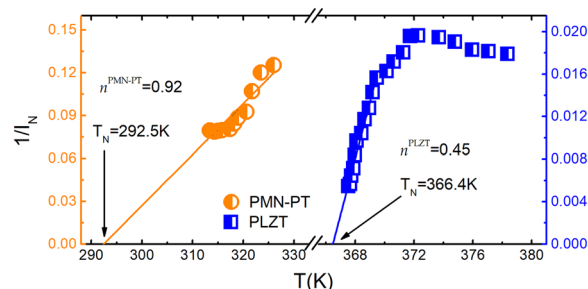


Figure 2. Reciprocal of the Grüneisen temperature index. Temperature evolution of the reciprocal of the index obtained directly from the experimental data for the tested materials. Only the low temperature region is considered for the linearization of the reciprocal of the index for the PLZT because two dynamical regions are evidenced (see supplementary information). The values of the divergence temperature T_N and the order parameter n are shown for both materials.

temperatures occur ($T_N > 0$), thereby excluding any divergent parameterization at $T_N = 0$ K being compatible with the work by Pirc *et al.*²⁶; (iii) the calculated T_N values match perfectly with the freezing temperatures reported for those systems; (iv) for the case of PLZT system, the obtained value of $n = I_N^{-1}(T = 0)$, $n^{PLZT} = 0.45$, is noticeably different to the VFT parameterization ($n = 1$) although for PMN-PT gives rises $n^{PMN-PT} = 0.92$, very close to the VFT one.

The value of the n was previously recalled as a possible order parameter correlating the dynamic of the SCL with their symmetry³⁰. For instance, low values of n (i.e., $n \sim 0.2$) was ascribed to materials with positional symmetry (e.g., plastic crystals) while values of $n \sim 1$ (i.e., VFT parameterization) was attributed to no-symmetry materials (e.g., super-cooled low-molecular-weight liquids)³⁰. Based on the results obtained for the SCL it is possible to wonder if there is a similar correlation for RF systems. The different values of the n for PLZT and PMN-PT ($n^{PLZT} = 0.45$ and $n^{PMN-10PT} = 0.92$) could be related to the different chemical compositions of the studied materials. Both compositions are complex perovskite-structured solid solutions presenting chemical inhomogeneities with non-isovalent ions fully or partially disordered. However, both are different from the stoichiometric point of view. The PMN-PT is a stoichiometric solid solution, where the chemical inhomogeneities are fixedly randomly distributed, forbidding the rearrangement. As a consequence of their different ionic radii, the three cations (Mg^{2+} , Nb^{5+} and Ti^{4+}) on the B-site of the perovskite structure generate chemical heterogeneous nanoregions for minimizing the elastic energy. These regions are the nucleus of the PNRs, which are frozen (quenched) at relatively high temperatures (below Burns temperature). Otherwise, the PLZT is a non-stoichiometric solid solution where the substitution of La^{3+} for Pb^{2+} ions leads to the creation of A-site vacancies, i.e., lead vacancies (V_{Pb}^{2-}), which may rearrange below the Burns temperature.

Taking into account the analogies between RF and SCL and that different n values are obtained for RF systems with different compositional heterogeneity order, the following question emerge: Could be the n value considering as an order parameter for RF?

Generalized VFT equation and scaling functions. In order to answer the above question, the connection between the n value and the configurational entropy should be explored. Considering the validity of Adam-Gibbs (AG) model and the index temperature pattern, $T_N^{-1}(T) = aT + b$, a generalized configurational entropy can be derived for RF as follow (see supplementary information):

$$S_c(T) = S_0 \left[1 - \frac{T_N}{T} \right]^n, \quad (7)$$

being S_0 the configurational entropy at high temperatures ($\lim_{T \rightarrow \infty} S_c = S_0$) and $T_N = -b/a$ the divergence temperature ($\lim_{T \rightarrow T_N} S_c = 0$). Note that $n = b^{-1}$ become an exponent for the configurational entropy equation. From the AG theory, the apparent activation energy can be obtained as:

$$\Delta E_a(T) = \Delta E_0 \left[1 - \frac{T_N}{T} \right]^{-n}, \quad (8)$$

where ΔE_0 defines the activation energy at higher temperatures $T \gg TN$.

Recalling Eq. (4), a new and more general parameterization can be obtained as:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[\frac{\Delta E_0}{k_B} \left(\frac{T^{n-1}}{(T - T_N)^n} \right) \right], \quad (9)$$

where the new parameter n emerges. For the particular case of $n = 1$, the well-known VFT equation can be recovered.

Defining a dimensionless temperature $x = T_N/T$, Eqs (7–9) can be re-written as:

$$\frac{S_c(T)}{S_0} = [(1 - x)^n], \quad (10)$$

$$\frac{\Delta E_a(T)}{\Delta E_0} = [(1 - x)^{-n}], \quad (11)$$

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_0 + \left(\frac{\Delta E_0}{k_B T_N} \right) \left(\frac{x}{(1 - x)^n} \right), \quad (12)$$

which are plotted in Fig. 3 in order to gain new insights into the physical meaning of the exponent n . The low temperature evolution of the configurational entropy $S_c = S_{para} - S_{ferro}$ for the tested relaxors are plotted in Fig. 3a. The lines in the figures are the scaling plots functions (Eq. (10)) evaluated for the n -exponent values computed from the MFR methodology. The VFT case (black line) is also plotted to illustrate their inconsistency for describing the PLZT behavior.

Important conclusions can be elucidated from the scaling function in Fig. 3. The dynamic relaxation of the PLZT is faster than the PMN-PT one (Fig. 3e) indicating that the PNRs in PLZT require lower activation energy to relax (Fig. 3d) and consequently they follow the direction of the electric field easier. This leads to consider that PLZT owns a higher ferroelectric order (lower S_{ferro}). This statements is clearly showed in Fig. 3c where higher (lower) values of S_c are ascribed to lower (higher) values of the n -exponent suggesting higher (lower) ferroelectric order. Undoubtedly the n -parameter can be considered as an indicator of the ferroelectric order in RF. It is important to remark that the avoidance of ferroelectric order is often considered a direct consequence of the frustration, arising from the competing many-body-interactions of the PNRs^{35–38}.

In order to visualize our findings in $\tau(T)$ representation, a fitting comparison among the generalized VFT equation (Eq. (9)) and the classical VFT one is performed and plotted in Fig. 4. Results show that both classical and generalized VFT parameterizations fit very well with the PMN-PT relaxation data. However, the PLZT data fits better with the generalized VFT equation. This fact has a direct relation with the value of the order parameter n . When $n \sim 1$ (as in the case of PMN-PT) a classical VFT parameterization can be used as a particular case of Eq. (9) but a more general equation is required to obtain an accurate parameterization when the order parameter is clearly $n \neq 1$ (as in the case of PLZT). Certainly, the proposed generalized VFT equation is a really consistent way to parameterize the dielectric relaxation in RF, regardless of the compositional heterogeneity order. More information about the fitting parameters can be found in the supplementary information.

Discussion

Generalized VFT equations with fractional exponent have been previously proposed for describing dielectric relaxation of SCL^{39,40}. However, results of the present work show that the use of a fixed fractional exponent for generalizing the VFT equation is not a proper approach for describing the dielectric relaxation in RF. The exponent n , which is obtained here directly from the experimental data through the Grüneisen temperature index, undertakes different values depending on the compositional heterogeneity order of the tested RF. Higher value of n is obtained for a stoichiometric solid solution (PMN-PT), where the chemical inhomogeneities are fixedly randomly distributed, while a non-stoichiometric solid solution (PLZT) exhibits lower value of n . Thus, n becomes an order parameter directly associated with the configurational entropy of RF. Results demonstrate

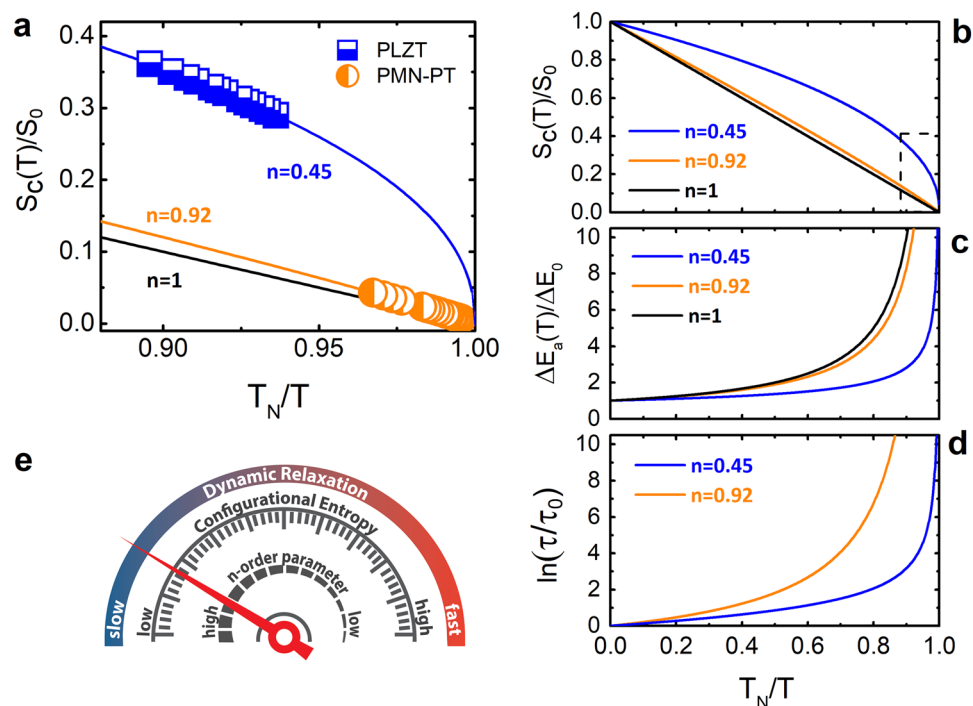


Figure 3. Scaling configurational entropy, activation energy and relaxation time plots. (a) Experimental evolution of the normalized configurational entropy as a function of the dimensionless temperature T_N/T for the tested materials. Solid lines indicate the analytical evolution of the normalized configurational entropy computed taking into account the divergence temperature T_N and the order parameter n for each tested material. The analytical representation of the normalized configurational entropy for the case of $n=1$ is also shown. (b–d) Normalized configurational entropy, activation energy and relaxation time derived from the model-free route as a function of the dimensionless temperature for the tested materials. (e) Schematic representation of the relation between the physical magnitudes and the dynamics of the system.

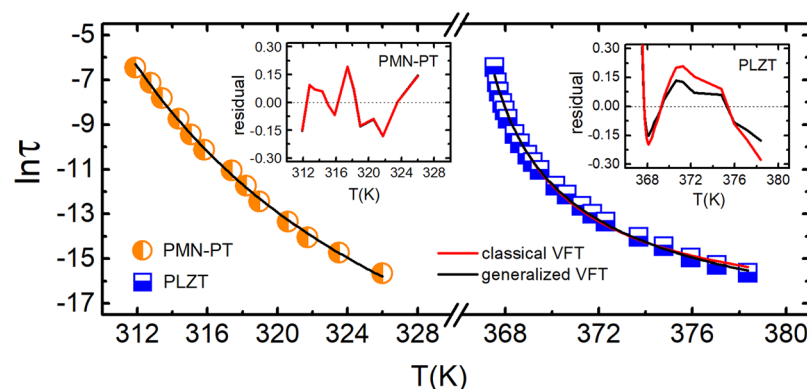


Figure 4. Fitting comparison between the classical and the generalized VFT equations. Dielectric relaxation data are fitted with both classical and generalized VFT equations. Residuals resulting from the fitting are plotted into inserts for both tested materials. Generalized VFT turns out to be an appropriate equation for parameterizing the dielectric relaxation of relaxor ferroelectrics.

that the interacting relaxing entities (PNRs) of PMN-PT require more efforts to follow the applied electric field, which manifests with a higher values of the activation energy and relaxation times (i.e., slow relaxation dynamic). Otherwise, the A-site vacancies generated by the substitution of La^{3+} for Pb^{2+} in PLZT result in a lower coupling interaction among PNRs, giving rise to a fast relaxation dynamic. It seems to be that like in SCL, where the dynamic metric (fragility) is directly related with the degree of their dipolar interactions (i.e., hydrogen bonding), the dynamic metric of RF can also be directly connected with the degree of the coupling interaction between PNRs, where the new order parameter n could play an important role.

Adopting a hyperbolic temperature dependence for the specific heat, a configurational entropy equation for RF was postulated by Pirc *et al.*^{26,41}. Here, based on the Adam-Gibbs model and the index temperature pattern, a

more general configurational entropy is proposed leading to a generalized VFT equation for successfully describing the dielectric relaxation of RF. Although the proposed $\tau(T)$ is an apparent four-parameter equation, the order parameter n and the divergence temperature T_N are obtained directly from the experimental data from a model-free route. The n -parameter and the temperature T_N are directly determined from the slope and the intercept of the inverse of temperature index (T_N^{-1}) versus temperature plot through a linear fitting. It is important to point out that both parameters are intrinsically connected but are independent to the other two parameter (τ_0 and ΔE_0) of the generalized VFT equation. Therefore, only two parameters are extracted from the fitting of $\tau(T)$. This unbiased, model-free approach could be a powerful tool to gain knowledge about the structural origin of the RF behavior through an order parameter. Finally, the implemented methodology may open a new pathway to disentangle relaxation phenomena in other relaxor ferroics.

Methods

Materials. Polycrystalline lead lanthanum zirconate titanate (PLZT), with nominal composition $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$, is taken as a model relaxor ferroelectric with aliovalent cation substitution. PLZT was prepared by the conventional mixed oxide method as detailed in a previous work⁴². Otherwise, lead magnesium niobate-lead titanate (PMN-PT), with nominal composition $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$, is taken as a canonical relaxor ferroelectric having non-isovalent ions disorder. PMN-PT was prepared by other researchers as described elsewhere⁴³.

Measurements and data acquisition. A precision LCR meter (Agilent E4980A) is used to obtain the real and imaginary parts of the permittivity of unpoled PLZT at selected frequencies from 100 Hz to 1 MHz. The sample was placed in a programmable tubular oven for measurement cooling down from 550 K to room temperature. The temperature dependence of the permittivity was measured at a cooling rate of 0.2 K/min, slow enough to avoid thermal gradients inside the sample. A quadratic fitting near the maximum of the real permittivity was carried out to obtain the temperature corresponding to the maximum value of real permittivity. For simplicity, all references to this temperature are expressed as T in this manuscript. Taking into account the quality of the data and to avoid bias-processing, none smooth or interpolation was performed to the raw data. Each frequency f corresponding to each temperature T serves as the metric for the relaxation time via $\tau = (2\pi f)^{-1}$. The PMN-PT data were taken from the Vielhand *et al.*²¹ work.

Data Availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

References

- Kruzic, J. J. Bulk metallic glasses as structural materials: A review. *Adv. Eng. Mater.* **18**, 1308–1331 (2016).
- Axinte, E. Glasses as engineering materials: A review. *Mater. Des.* **32**, 1717–1732 (2011).
- Debenedetti, P. G. & Stillinger, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature* **410**, 259–267 (2001).
- Li, F. *et al.* The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals. *Nat. Commun.* **7**, 13807 (2016).
- Zhang, S. *et al.* Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers – A review. *Prog. Mater. Sci.* **68**, 1–66 (2015).
- Sun, E. & Cao, W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications. *Prog. Mater. Sci.* **65**, 124–210 (2014).
- Bokov, A. A. & Ye, Z. G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *J. Mater. Sci.* **41**, 31–52 (2006).
- Kleemann, W. The relaxor enigma — charge disorder and random fields in ferroelectrics. *J. Mater. Sci.* **41**, 129–136 (2006).
- Blinic, R., Laguta, V. V., Zalar, B. & Banys, J. Polar nanoclusters in relaxors. *J. Mater. Sci.* **41**, 27–30 (2006).
- Yoshida, M., Mori, S., Yamamoto, N., Uesu, Y. & Kiat, J. M. TEM observation of polar domains in relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Ferroelectrics* **217**, 327–333 (1998).
- Rahaman, M. M., Imai, T., Sakamoto, T., Tsukada, S. & Kojima, S. Fano resonance of Li-doped $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ single crystals studied by Raman scattering. *Sci. Rep.* **6**, 23898 (2016).
- Laguta, V. V. *et al.* NMR study of local structure and chemical ordering in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B* **67**, 104106 (2003).
- Jeong, I.-K. *et al.* Direct observation of the formation of polar nanoregions in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ using neutron pair distribution function analysis. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147602 (2005).
- Kholkin, A. *et al.* Surface domain structures and mesoscopic phase transition in relaxor ferroelectrics. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1977–1987 (2011).
- Paściak, M., Welberry, T. R., Kulda, J., Kempa, M. & Hlinka, J. Polar nanoregions and diffuse scattering in the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *Phys. Rev. B* **85**, 224109 (2012).
- Li, F., Zhang, S., Damjanovic, D., Chen, L.-Q. & Shrout, T. R. Local structural heterogeneity and electromechanical responses of ferroelectrics: Learning from relaxor. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1801504 (2018).
- Ngai, K. L. *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (Springer, Berlin, 2011).
- Adam, G. & Gibbs, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* **43**, 139–146 (1965).
- Kivelson, S. A. & Tarjus, G. In search of a theory of supercooled liquids. *Nat. Mater.* **7**, 831–833 (2008).
- Mauro, J. C., Yue, Y., Ellison, A. J., Gupta, P. K. & Allan, D. C. Viscosity of glass-forming liquids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106**, 19780–19784 (2009).
- Elmatad, Y. S., Chandler, D. & Garrahan, J. P. Corresponding states of structural glass formers. II. *J. Phys. Chem. B* **114**, 17113–17119 (2010).
- Goetze, W. & Sjoegren, L. Relaxation processes in supercooled liquids. *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241–376 (1992).
- Colby, R. H. Dynamic scaling approach to glass formation. *Phys. Rev. E* **61**, 1783–1792 (2000).
- Schmidtke, B., Petzold, N., Kahlau, R., Hofmann, M. & Rössler, E. A. From boiling point to glass transition temperature: Transport coefficients in molecular liquids follow three-parameter scaling. *Phys. Rev. E* **86**, 041507 (2012).
- Avramov, I. Viscosity in disordered media. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 3163–3173 (2005).
- Pirc, R. & Blinc, R. Freezing dynamics of relaxor ferroelectrics and dipolar glasses. *Ferroelectrics* **379**, 30–34 (2009).

27. Viehland, D., Jang, S. J., Cross, L. E. & Wuttig, M. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *J. Appl. Phys.* **68**, 2916–2921 (1990).
28. Glazounov, A. E. & Tagantsev, A. K. Direct evidence for Vögel–Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 856–858 (1998).
29. Pirc, R. & Blinc, R. Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B* **76**, 020101(R) (2007).
30. Martinez-Garcia, J. C., Rzoska, S. J., Drozd-Rzoska, A. & Martinez-Garcia, J. A universal description of ultraslow glass dynamics. *Nat. Commun.* **4**, 1823 (2013).
31. Levit, R., Ochoa, D. A., Martinez-Garcia, J. C. & Garcia, J. E. Insight into the dynamics of low temperature dielectric relaxation of ordinary perovskite ferroelectrics. *New J. Phys.* **19**, 113013 (2017).
32. Stickel, F., Fischer, E. W. & Richert, R. Dynamics of glass-forming liquids. I. Temperature-derivative analysis of dielectric relaxation data. *J. Chem. Phys.* **102**, 6251–6257 (1995).
33. Dyre, J. C. & Olsen, N. B. Landscape equivalent of the shoving model. *Phys. Rev. E* **69**, 042501 (2004).
34. Samara, G. A. & Boatner, L. A. Ferroelectric-to-relaxor crossover and oxygen vacancy hopping in the compositionally disordered perovskites $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$:Ca. *Phys. Rev. B* **61**, 3889–3896 (2000).
35. Vugmeister, B. E. & Glinchuk, M. D. Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 993–1026 (1990).
36. Tagantsev, A. K. Vogel-Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1100–1103 (1994).
37. Samara, G. A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO₃ perovskites. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R367–R411 (2003).
38. Bokov, A. A. & Ye, Z.-G. Double freezing of dielectric response in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ crystals. *Phys. Rev. B* **74**, 132102 (2006).
39. Bendler, J. T. & Shlesinger, M. F. Generalized Vogel law for glass-forming liquids. *J. Stat. Phys.* **53**, 531–541 (1998).
40. Kivelson, D., Tarjus, G., Zhao, X. & Kivelson, S. A. Fitting of viscosity: Distinguishing the temperature dependences predicted by various models of supercooled liquids. *Phys. Rev. E* **53**, 751–758 (1996).
41. Pirc, R. & Kutnjak, Z. Electric-field dependent freezing in relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B* **89**, 184110 (2014).
42. Perez-Delfin, E., Garcia, J. E., Ochoa, D. A., Perez, R., Guerrero, F. & Eiras, J. A. Effect of Mn-acceptor dopant on dielectric and piezoelectric responses of lead lanthanum zirconate titanate piezoceramics. *J. Appl. Phys.* **110**, 034106 (2011).
43. Swartz, L. & Shrout, T. R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Mater. Res. Bull.* **17**, 1245–50 (1982).

Acknowledgements

The authors thank Prof. Javier Rodríguez-Viejo (Group of Nanomaterials and Microsystems, Department of Physics, Universitat Autònoma de Barcelona) for his useful comments on the manuscript.

Author Contributions

All the authors planned the research. R.L. and D.A.O. performed the experiments. Data processing was carried out by R.L. with input from J.C.M.-G. All the authors contributed to the discussion of the results. The manuscript was written by J.C.M.-G. and D.A.O. with input from R.L. and J.E.G. The work was supervised by D.A.O. and J.E.G.

Additional Information

Supplementary information accompanies this paper at <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48864-0>.

Competing Interests: The authors declare no competing interests.

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2019

SUPPLEMENTARY INFORMATION

The generalized Vogel-Fulcher-Tamman equation for describing the dynamics of relaxor ferroelectrics

Rafael Levit¹, Julio C. Martínez-García^{2*}, Diego A. Ochoa¹, and José E. García^{1*}

¹ *Department of Physics, Universitat Politècnica de Catalunya - BarcelonaTech, 08034 Barcelona, Spain*

² *Department of Physics, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain*

* e-mails: juliocesar.martinez@uab.cat, jose.eduardo.garcia@upc.edu

S1 Determination of dynamics regions from the Stickel plot

More than a decade ago, Stickel et al.¹⁻³ indicated that the validity of VFT equation has to be associated with the linearity of the “Stickel function”:

$$\varphi(T) = \left(-\frac{d}{dT} \ln \tau \right)^{-1/2}, \quad (\text{S1.1})$$

which can be easily obtained directly from the experimental data.

The VFT equation relates the relaxation times with the temperature as follow:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{B}{T-T_0}, \quad (\text{S1.2})$$

such that:

$$\frac{d}{dT} \ln \tau = -\frac{B}{(T-T_0)^2}. \quad (\text{S1.3})$$

Thus, the Stickel function:

$$\varphi(T) = \frac{T}{\sqrt{B}} - \frac{T_0}{\sqrt{B}}, \quad (\text{S1.4})$$

turns out to be a linear temperature-dependent function.

Consequently, the Stickel plot became a key tool for estimating the so-called dynamic crossover temperature between two dynamic domains. The application of such analysis showed that at least two VFT equations are desired for describing “previtrificational” slowing down in a broader range of temperatures. Therefore, the Stickel plot represents a valuable tool

for predicting the crossover temperature from a simple linearization of the classical VFT equation.

The computed $\varphi(T)$ as a function of the temperature for the studied PLZT relaxor ferroelectric is showed in Fig. S2. Two dynamic domains are identified, which are in accordance with the two dynamic regions identified in the reciprocal of the Grunieesen temperature index plot (i.e., Fig. 2 of the main manuscript).

Note that only one dynamic domain is evidenced from the Stickel plot whether the dielectric relaxation data fit very well to the VFT equation. Therefore, no crossover can be revealed for PMN-PT as shown in Fig. 2 of the main manuscript.

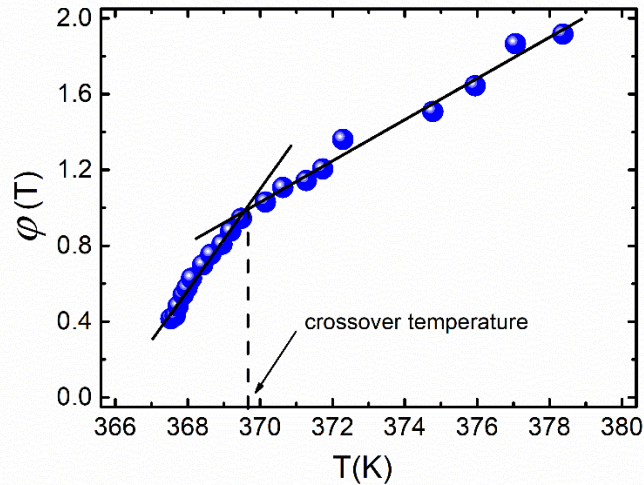


Figure S1 | Stickel plot. Stickel function versus temperature for the tested PLZT material. Two linear regions for $\varphi(T)$ may be easily identified. A linear fitting for the two linear patterns are plotted. The crossover temperature between the two dynamic regions can be estimated as indicated.

S2 Generalized entropy equation for relaxor ferroelectrics

The Adam-Gibbs theory relates the apparent activation energy and the configurational entropy such that:⁴

$$\Delta E_a(T) \propto \frac{1}{S_c(T)}. \quad (\text{S2.1})$$

Considering the validity of Adam-Gibbs model, we can write:

$$\ln \Delta E_a(T) = ct - \ln S_c(T). \quad (\text{S2.2})$$

Finding a derivative of equation (S2.1) allows to obtain:

$$\frac{\partial \ln \Delta E_a(T)}{\partial T} = -\frac{1}{S_c(T)} \frac{\partial S_c(T)}{\partial T}. \quad (\text{S2.3})$$

Considering the definition of the temperature index:⁵

$$I_N(T) = -\frac{\partial \ln \Delta E_a(T)}{\partial \ln T} = -T \frac{\partial \ln \Delta E_a(T)}{\partial T}, \quad (\text{S2.4})$$

and substituting equation (S2.3) in equation (S2.4), we obtain:

$$\frac{I_N(T)}{T} = \frac{1}{S_c(T)} \frac{\partial S_c(T)}{\partial T}. \quad (\text{S2.5})$$

Integrating equation (S2.5) from $T_0 \rightarrow \infty$ to a finite temperature T ,

$$\int_{\infty}^T \frac{I_N(T)}{T} dT = \ln \left[\frac{S_c(T)}{S_c(\infty)} \right], \quad (\text{S2.6})$$

and adopting a linear behavior for the inverse of the index,

$$\frac{1}{I_N(T)} = aT + b, \quad (\text{S2.7})$$

we can obtain, substituting equation (S2.7) in equation (S2.6), the following equation:

$$\int_{\infty}^T \frac{1}{T(aT+b)} dT = \ln \left[\frac{S_c(T)}{S_c(\infty)} \right]. \quad (\text{S2.8})$$

Calculating the primitive in equation (S2.8):

$$\ln \left(T^{\frac{1}{b}} (aT + b)^{-\frac{1}{b}} \Big|_{\infty}^T \right) = \ln \left[\frac{S_c(T)}{S_c(\infty)} \right], \quad (\text{S2.9})$$

and after some math transformations, we can write:

$$\ln \left(\left(a + \frac{b}{T} \right)^{-\frac{1}{b}} \Big|_{\infty}^T \right) = \ln \left[\frac{S_c(T)}{S_c(\infty)} \right]. \quad (\text{S2.10})$$

After evaluating the integral in equation (S2.10):

$$\ln \left(a + \frac{b}{T} \right)^{-\frac{1}{b}} - \ln(a)^{-\frac{1}{b}} = \ln \left[\frac{S_c(T)}{S_c(\infty)} \right], \quad (\text{S2.11})$$

we can obtain:

$$\ln \left[\frac{(a)^{-\frac{1}{b}} \left(1 + \frac{b}{aT}\right)^{-\frac{1}{b}}}{(a)^{-\frac{1}{b}}} \right] = \ln \left[\frac{S_c(T)}{S_c(\infty)} \right], \quad (\text{S2.12})$$

leading to:

$$S_c(T) = S_c(\infty) \left(1 + \frac{b}{aT}\right)^{-\frac{1}{b}}. \quad (\text{S2.13})$$

The equation (S2.13) is labeled as the generalized configurational entropy relation, which after some variable adjustments can be written in the following way:

$$S_c(T) = S_0 \left(1 - \frac{T_N}{T}\right)^n, \quad (\text{S2.14})$$

being the configurational entropy at high temperatures defined as $S_c(\infty) = S_0$, the divergent temperature as $T_N = -b/a$ (also namely the Kauzmann temperature), and the exponent $n = -(1/b)$ as an order parameter.

Adopting a hyperbolic temperature dependence for the specific heat, a configurational entropy equation for relaxor ferroelectrics was obtained by Pirc et al.^{6,7} as follow:

$$S_c(T) = S_0 \left[1 - \frac{T_{VFT}}{T}\right], \quad (\text{S2.15})$$

where T_{VFT} is the Vogel-Fulcher-Tamman temperature and S_0 the configurational entropy at higher temperatures.

The configurational entropy given by the equation (S2.14) generalizes the equation (S2.15), which can be recovered for the particular case of $n = 1$ taking into account that T_{VFT} is conceptually equivalent to the divergent temperature T_N .

Assuming the validity of AG theory for relaxor ferroelectrics, the activation energy can be written from equation (S2.14) in the following way:

$$\Delta E_a(T) = \Delta E_0 \left(1 - \frac{T_N}{T}\right)^{-n}, \quad (\text{S2.16})$$

where ΔE_0 defines the activation energy at higher temperatures.

Substituting equation (S2.16) in the SA relationship:

$$\tau(T)_{SA} = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a(T)}{k_B T}\right), \quad (\text{S2.17})$$

a more general equation for the relaxation time can be written as:

$$\ln \tau(T)_G = \ln \tau_0 + \left(\frac{\Delta E_0}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{T_N}{T}\right)^{-n}, \quad (\text{S2.18})$$

which after some transformations leads to:

$$\ln \tau(T)_G = \ln \tau_0 + \left(\frac{\Delta E_0}{k_B}\right) \left(\frac{T^{n-1}}{(T-T_N)^n}\right). \quad (\text{S2.19})$$

Finally, a generalized relaxation time equation is obtained as follow:

$$\tau(T)_G = \tau_0 \exp \left\{ \left(\frac{\Delta E_0}{k_B}\right) \left(\frac{T^{n-1}}{(T-T_N)^n}\right) \right\}. \quad (\text{S2.20})$$

For the particular case of $n = 1$, the classical VFT equation is recovering from equation (S2.20), writing the divergent temperature T_N as T_{VFT} :

$$\tau(T)_{VFT} = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta E_0}{k_B(T-T_{VFT})} \right). \quad (\text{S2.21})$$

S3 Fitting parameters of the relaxation data

Table S1 shows the values of the fitting parameters obtained from the fitting of the relaxation data of the studied materials by using both classical and generalized VFT functions given by equations (S2.21) and (S2.20), respectively. The fitting curves are shown in Fig. 4 of the main manuscript.

Table S2 | Parameters of the relaxation data. Values of the fitting parameters $\ln \tau_0$ and $\Delta E_0/k_B$ obtained from the fitting of the relaxation data. The values of the parameters n and T_N are obtained previously from the model-free route (see Fig. 2 of the main manuscript). The resulting chi-square (χ^2) are tabulated as a metric of the fitting quality.

	Equation	$\ln \tau_0$	$\Delta E_0/k_B$	n	$T_N[\text{K}]$	$\chi^2 * 100$
PLZT	Classical VFT	-14.09(0.18)	33.21(1.57)	1	365(0.04)	3.21
	Generalized VFT	-17.44(0.11)	459.69(5.9)	0.45	366(0.01)	1.77
PMN-PT	Classical VFT	-25.58(1.44)	458.16(71)	1	292(1.78)	1.64
	Generalized VFT	-26.24(1.59)	560.16(84)	0.92	293(1.71)	1.65

Supplementary References

1. Stickel, F., Fischer, E. W. & Richert, R. Dynamics of glass-forming liquids. I. Temperature-derivative analysis of dielectric relaxation data. *J. Chem. Phys.* **102**, 6251-6257 (1995).
2. Stickel, F., Fischer, E. W. & Richert, R. Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data *J. Chem. Phys.* **104**, 2043-2055 (1996).
3. Hansen, C., Stickel, F., Berger, P., Richert, R. & Fischer, E. W. Dynamics of glass-forming liquids. III. Comparing the dielectric α - and β -relaxation of 1-propanol and o-terphenyl. *J. Chem. Phys.* **107**, 1086-1093 (1997).
4. Adam, G. & Gibbs, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* **43**, 139-146 (1965).
5. Dyre, J. C. & Olsen, N. B. Landscape equivalent of the shoving model. *Phys. Rev. E* **69**, 042501 (2004).
6. Pirc, R. & Blinc, R. Freezing dynamics of relaxor ferroelectrics and dipolar glasses. *Ferroelectrics* **379**, 30-34 (2009).
7. Pirc, R. & Kutnjak, Z. Electric-field dependent freezing in relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B* **89**, 184110 (2014).