

ITS - BR - 27

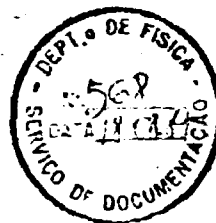
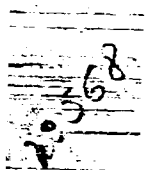
# FISICA

A FASE INCOMENSURÁVEL DO FERROELÉTRICO

$K_2SeO_4$  ESTUDADA POR RESSONÂNCIA

PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Maria Sylvia Silva Dantas



**A FASE INCOMENSURÁVEL DO FERROELÉTRICO  
 $K_2SeO_4$  ESTUDADA POR RESSONÂNCIA  
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA**

**Maria Sylvia Silva Dantas**

Tese apresentada a Universidade Federal de Minas Gerais com  
requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Novembro/66



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Física  
Curso de Pós-Graduação em Física

A presente tese, intitulada "A Fase Incomensurável do Ferro-  
trico  $K_2SeO_4$  Estudada por Ressonância Paramagnética Eletrônica" de autoria  
MARIA SYLVIA SILVA DANTAS; submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada,  
foi aprovada para obtenção do grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS em 07 de dezembro  
1988.

Belo Horizonte, 07 de dezembro de 1988

Prof. Rayana Gazzinelli  
Orientadora da Candidata  
Presidente da Comissão  
Departamento de Física - UFMG

Prof. Aitor Silvério Chaves  
Departamento de Física - UFMG

Prof. Antonio Sérgio Teixeira Pires  
Departamento de Física - UFMG

  
Prof. Gastão Barbieri

Instituto de Física - UNICAMP

Prof. Frank Misel

Instituto de Física - USP

ac

**Ramona Gazzinelli**

Agradecimentos incalculáveis a

**Ramayana e Alacr**

e muito especiais

às pessoas que contribuíram

para a realização deste trabalho

## ÍNDICE

	Pag.
Introdução	01
Capítulo I – Estruturas Moduladas	
Introdução	03
Difração em estruturas moduladas	12
Simetria de estruturas moduladas	17
Capítulo II – Transição de Fase Incomensurável	21
Capítulo III – Análise por Ressonância Paramagnética	
Eletrônica (EPR) de Sistemas Incomensuráveis	
Forma de linha	39
Modelo do pêndulo	45
Relação entre a densidade de solitons e o parâmetro $\delta^2$	48
Capítulo IV – Selenato de Potássio ( $K_2SeO_4$ )	51
Capítulo V – Resultados Experimentais e Discussão	
Crescimento dos monocristais	60
Formação dos centros $SeO_4^-$	61
Medidas	61

Espectros do centro $\text{SeO}_4^{2-}$ _____	62
Ajuste dos espectros _____	67
Parâmetro de ordem da transição de fase	
normal-incomensurável _____	75
Densidade de solitons _____	82
Distorção do radical $\text{SeO}_4^{2-}$ _____	94
<b>Conclusão</b> _____	100
<b>Referências</b> _____	102

## RESUMO

O centro  $\text{SeO}_4^-$  no  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  foi estudado por EPR no intervalo de temperatura entre 130 K e 93 K, onde o cristal apresenta uma fase incomensurável caracterizada por um vetor de onda  $\vec{q} = (1 - \delta) \frac{\pi}{3}$ . Pelo ajuste da forma de linha de EPR determinamos o expoente crítico  $\beta$  do parâmetro de ordem. O valor encontrado foi  $\beta = 0.33 \pm 0.03$  e  $2\beta = 0.58 \pm 0.06$ . Um sumário dos valores experimentais de  $\beta$  encontrados na literatura para compostos estruturalmente incomensuráveis é apresentado. O valor médio destas medidas  $\beta = 0.347 \pm 0.003$  está de acordo com o valor calculado  $\beta = 0.3455 \pm 0.0020$  para o modelo 3d - XY.

Foi possível detectar a mudança da modulação do regime de onda plana para o regime de multisolitons através do parâmetro  $\delta$  obtido também do ajuste da forma de linha. Este parâmetro está relacionado à densidade de solitons ( $n_s$ ), parâmetro de ordem da transição incomensurável—"lock-in".

Próximo a  $T_c$ ,  $n_s$  deixa de seguir a previsão teórica e satura num valor diferente de zero. Este resultado é interpretado como sendo devido a defeitos na rede que fixam a fase da modulação e criam estados metaestáveis que podem conduzir a um estado caótico entre a fase de multisolitons e a fase "lock-in".



## ABSTRACT

The  $\text{SeO}_4^-$  center in  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  has been studied by EPR in the temperature range 130 K to 93 K, where the crystal presents a incommensurate phase characterized by a wavevector  $\vec{q} = (1 - \delta) \vec{a}^*/3$ . By the EPR lineshape fitting the critical exponent  $\beta$  of the order parameter is determined. The fitted value was  $\beta = 0.33 \pm 0.03$  and  $2\beta = 0.58 \pm 0.06$ . A summary of the measured values of  $\beta$  found in the literature for structurally incommensurate compounds is presented. The average value of those measurements  $\beta = 0.347 \pm 0.003$  is in agreement with the calculated value  $\beta = 0.3455 \pm 0.0020$  for the 3d - XY model.

It was possible to detect a change of phase modulation from the plane wave regime to the multisolitons regime by the  $\delta$  parameter, also obtained by the lineshape fitting. This parameter is related to the solitons density ( $n_s$ ), the order parameter of incommensurate-lock-in transition.

Near  $T_c$ ,  $n_s$  no longer behaves like the theory and saturates at a value different from zero. This result is interpreted as due to defects in the lattice which locks the phase of modulation and generates metastable states which may lead to a chaotic state between the multisolitons phase and the lock-in phase.

## INTRODUÇÃO

Na física do estado sólido uma idéia que tem prevalecido é a de que um cristal é formado da repetição estritamente periódica de um mesmo motivo ou base (grupo de átomos ou ions) paralelamente a ele mesmo, preenchendo o espaço tridimensional sem deixar interstícios. O diagrama de difração que se obtém é constituído de uma série de pontos discretos e bem definidos, regularmente espaçados que refletem a forma geométrica da rede cristalina.

Existem entretanto sistemas que fogem a esta periodicidade de um cristal, mas que ainda assim apresentam um diagrama de difração constituído de pontos discretos, mostrando a existência de uma ordem de longo alcance. Esta ordem espacial de longo alcance vem a ser a principal característica de um estado cristalino distinguindo-o de um estado amorfo. Dentro desta categoria de cristais aperiódicos se encontram os cristais incomensuráveis. Exemplos de cristais incomensuráveis estão no cap. I, onde nos referimos também à difração e à simetria em estruturas moduladas.

O interesse em estudar os cristais incomensuráveis é que eles apresentam fenômenos novos que não aparecem em cristais com simetria translacional. Entre estes fenômenos podemos citar o comportamento não linear da rede de multi-solitons, as excitações da rede: "amplitudon" e "fason", a escada do diabo e as fases metaestáveis que podem conduzir a um estado caótico. A teoria sobre transições de fase incomensurável é assunto do cap. II.

O cristal estudado neste trabalho é o selenato de potássio ( $K_2SeO_4$ )

que apresenta uma transição de fase estrutural de deslocamento de uma fase paraelétrica para uma fase incomensurável unidimensional. Esta fase incomensurável existe num intervalo de 130 a 93 K. Nesta última temperatura o cristal sofre uma transição de 1ª ordem para uma fase comensurável-ferroelétrica. No capítulo IV se encontram alguns dados da literatura sobre o  $K_2SeO_4$ .

A fase incomensurável é caracterizada por uma modulação de deslocamento nas posições atômicas cujo comprimento de onda não é um múltiplo inteiro do parâmetro de rede. A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) tem demonstrado ser muito sensível a pequenos deslocamentos que ocorrem numa transição de fase estrutural, pois o espectro reflete a vizinhança do íon paramagnético na rede. Se o cristal é periódico, o número de sítios distintos para o íon paramagnético na rede é relativamente pequeno e o espectro de ressonância é uma superposição das linhas características do íon. Num cristal incomensurável por outro lado, o espectro é uma convolução de linhas gerando uma distribuição contínua, uma vez que o número de sítios distintos se torna infinito. A análise por EPR da fase incomensurável é tratada no cap.

### III.

O modelo que prevê esta distribuição de linhas se ajusta muito bem aos dados experimentais. O comportamento da função modulação com a temperatura foi acompanhado ao longo de toda a fase incomensurável, permitindo-nos obter o expoente crítico da transição protótipo-incomensurável, bem como a mudança de regime da modulação: de onda plana para multi-solitons. A transição deste regime de multi-solitons para a fase comensurável foi seguida pela densidade de solitons. A análise do comportamento deste parâmetro indica uma forte influência de defeitos nesta transição. Os resultados experimentais são mostrados no capítulo V junto com as discussões.

## CAPÍTULO 1

### ESTRUTURAS MODULADAS

#### Introdução

Uma estrutura modulada pode ser definida como sendo uma estrutura que apresenta uma propriedade física local que se repete no espaço com intervalos regulares mas diferentes da distância interatômica. O exemplo mais antigo é o antiferromagnetismo. O momento magnético se repete com intervalos de dois períodos de rede. Neste caso a relação dos períodos é um número inteiro, e a modulação é comensurável com o parâmetro de rede. As estruturas magnéticas senoidais e helicoidais são os primeiros exemplos onde a razão entre o comprimento de onda da modulação e o parâmetro de rede é um número irracional, ou seja, a modulação é incomensurável. Neste caso não existe uma célula unitária que possa se repetir no espaço para formar o cristal. O material deixa de ser periódico, a amostra inteira é a célula unitária.

Uma modulação incomensurável com o parâmetro de rede pode ser encontrada em cristais de vários tipos de compostos (iônicos, orgânicos, magnéticos, metais, etc.) e esta modulação pode ser de deslocamento, de ocupação, magnética e

composta. A figura 1 mostra três tipos de cristal incommensurável. O primeiro é descrito por uma onda de deslocamento das posições atômicas (a). O segundo tem como modulação a probabilidade de ocupação de um sítio por uma espécie atômica (b). A terceira estrutura é composta de duas subredes cujos parâmetros de rede são mutuamente incommensuráveis (c).

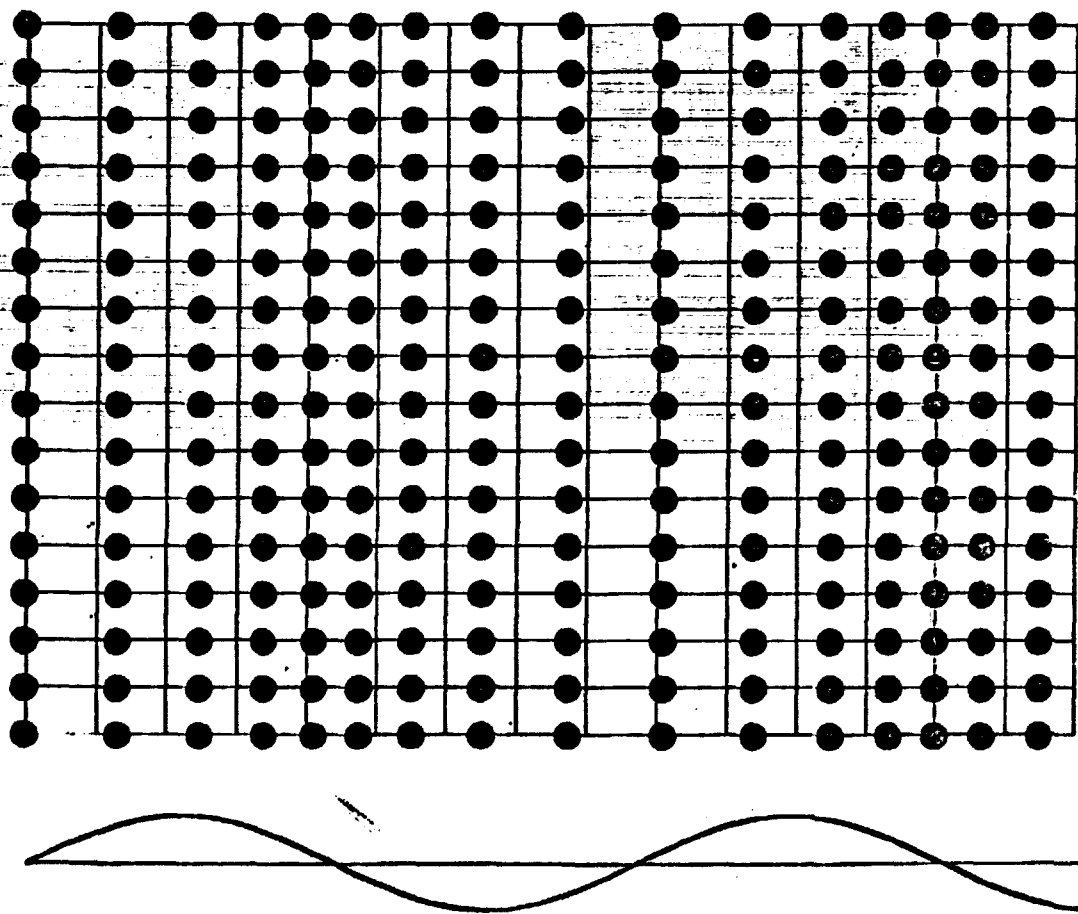


Fig. 1(a) - Modulação de deslocamento

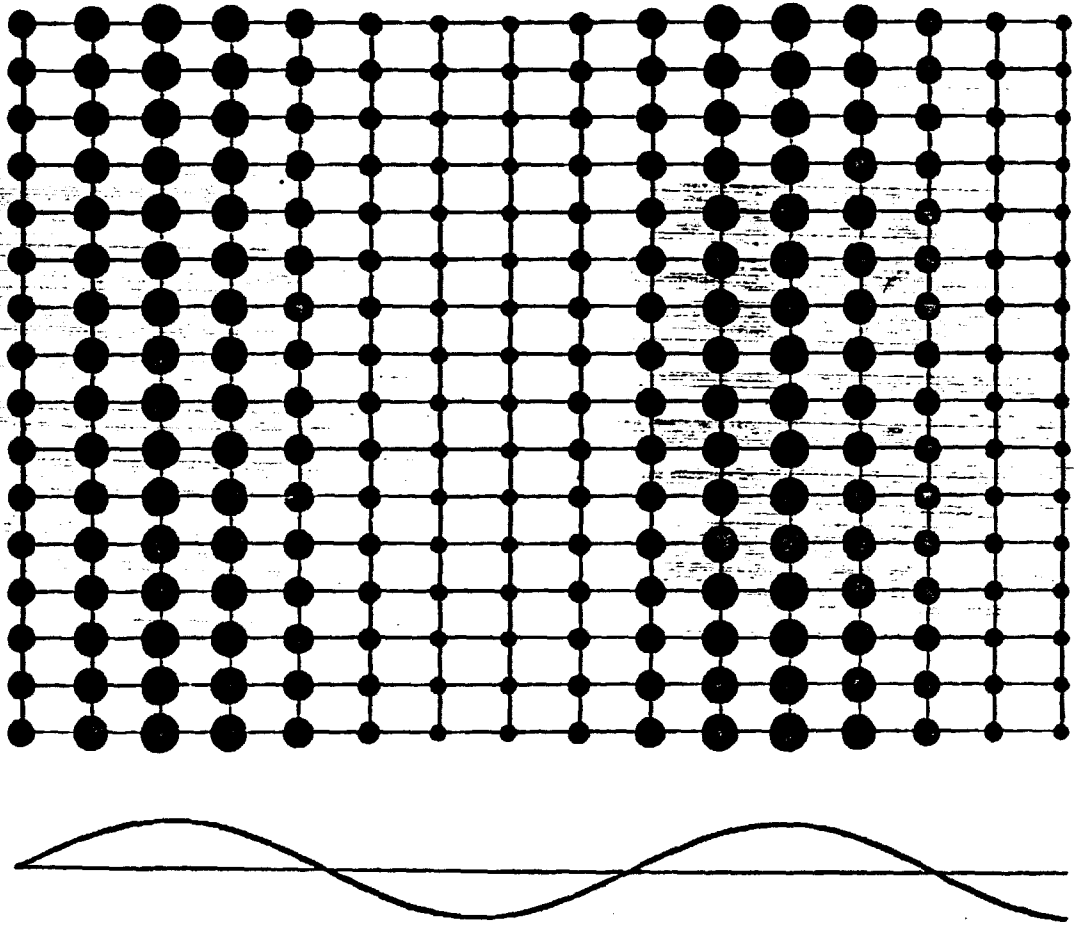


Fig. 1(b) - Probabilidade de ocupação

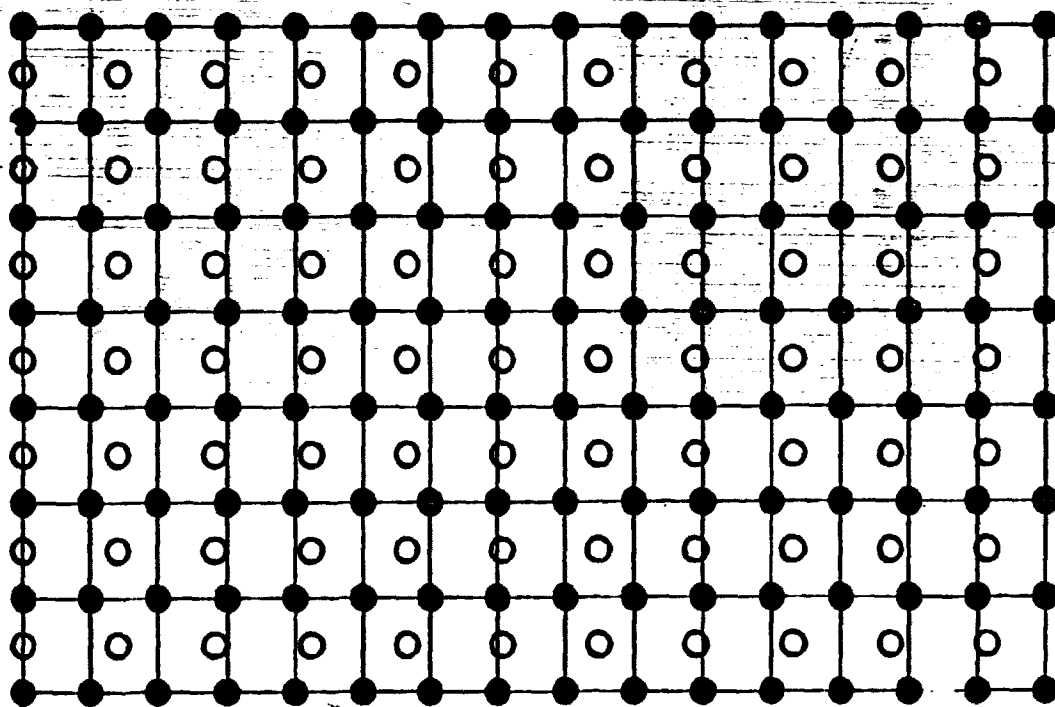


Fig. 1(c) – Estrutura composta de duas subredes ( $a' = a/2$ )

Um cristal com modulação magnética tem a forma semelhante ao cristal com modulação de ocupação onde a probabilidade de ocupação é substituída pelo momento magnético. O modelo de estruturas magnéticas ordenadas só explicava inicialmente o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo. Yoshimori (1959) considerou a interação magnética entre os primeiros e os segundos vizinhos da mesma ordem de grandeza para poder explicar as estruturas moduladas helicoidais. O exemplo de três spins no diagrama da figura 2 ilustra este mecanismo que conduz a estrutura magnética modulada.

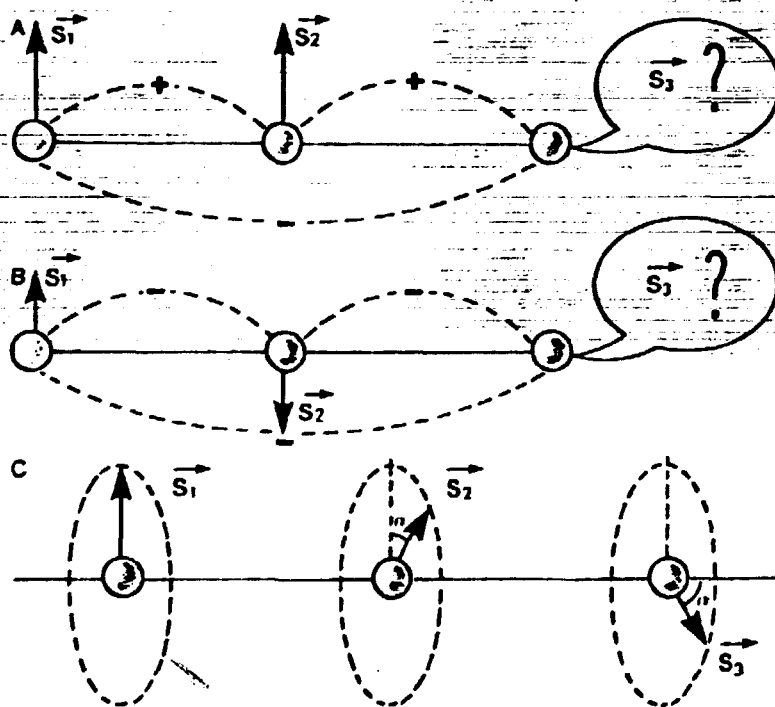


Fig. 2 - Exemplo de três spins  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  (Villain, 1983)

Na figura 2 a interação entre os primeiros vizinhos é ferromagnética:  $S_1$  e  $S_2$ ,  $S_2$  e  $S_3$  devem ser paralelos. Se a interação entre os segundos vizinhos é antiferromagnética  $S_1$  e  $S_3$  devem ser antiparalelos. Cria-se um conflito entre interações.



Na figura 2b, a interação entre os primeiros e os segundos vizinhos é antiferromagnética. Novamente cria-se o conflito. Na figura 2c, a solução encontrada não favorece nenhuma das duas situações inteiramente, ou seja, de um vizinho para o outro o momento magnético é girado de um ângulo  $\alpha$ . O valor de  $\alpha$  é o que minimiza a energia livre magnética.

Um exemplo de estrutura magnética helicoidal é a liga  $\text{MnAu}_2$  que foi estudada por difração de neutrons (Herpin et al. 1960). Os momentos magnéticos dos átomos de manganês têm a mesma direção em cada plano perpendicular ao eixo z. De um plano ao outro ao longo de z os momentos giram de um ângulo  $\sim 51^\circ$  no plano xy.

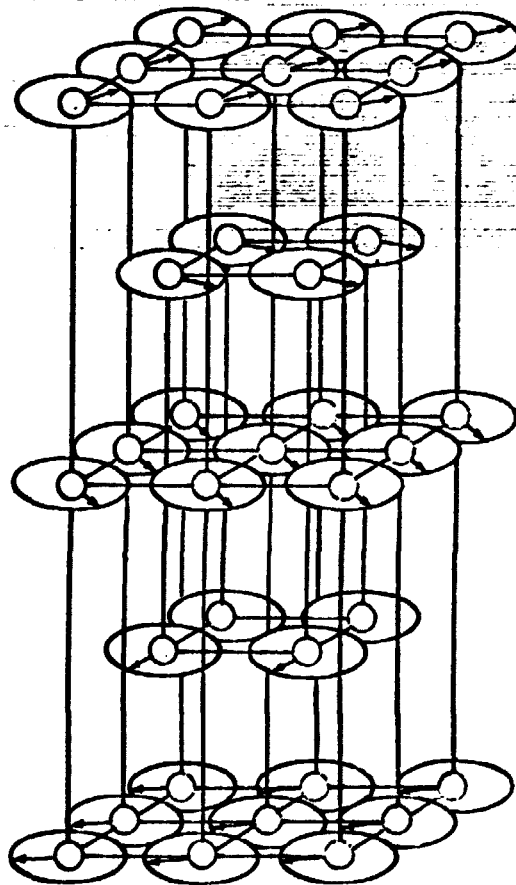


Fig. 3 - Estrutura magnética helicoidal da liga  $\text{MnAu}_2$  (Villain, 1983).

Em uma estrutura magnética senoidal, a direção dos momentos magnéticos é a mesma e é a amplitude que é modulada. Este tipo de modulação é encontrado na liga  $\text{CeAl}_2$ , no cromo e nos metais de terras raras (Er, Tm, ...)

Quando o cristal é formado por duas ou mais subredes, cada uma tendo uma periodicidade própria que não é um múltiplo inteiro das outras, o resultado é um cristal incommensurável. Este sistema não forma uma estrutura modulada como nos exemplos anteriores, mas ele pode ser visto como uma subrede modulando a outra, (Pouget, 1978). O composto  $\text{Hg}_{3-5}\text{AsF}_6$  tem uma estrutura que consiste de duas subredes que se entrelaçam (Hasting et al, 1977). Uma subrede é formada pelos octaedros  $\text{AsF}_6$  e consiste de um arranjo tetragonal que forma canais abertos que correm paralelos ao plano xy (figura 4). Estes canais são preenchidos com átomos de Hg densamente empacotados formando um conjunto de cadeias lineares ortogonais que não se interceptam.

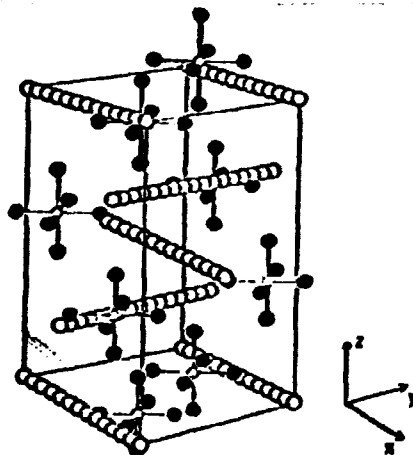


Fig. 4 - Estrutura de  $\text{Hg}_{3-5}\text{AsF}_6$  (Axe, 1983)

A distância Hg-Hg ao longo das cadeias permite que (3-5) átomos de Hg sejam acomodados dentro da célula unitária formada pelos octaedros  $\text{AsF}_6$ . A constante de

rede da cadeia linear de Hg é incomensurável com a constante de rede das moléculas de  $\text{AsF}_6$ .  $a_{\text{AsF}_6} = (3.5)a_{\text{Hg}} = (3.5) = 2.82$ .

Outros exemplos de estruturas compostas são as monocamadas de gases raros adsorvidos na superfície do grafite (Villain e Gordon, 1982). Neste caso temos duas subredes que se superpõem formando estruturas bidimensionais que podem apresentar fases incomensuráveis. O grafite apresenta uma rede hexagonal em colmeia representando as ligações dos átomos de carbono. A baixas temperaturas os gases adsorvidos se ordenam sobre as faces de clivagem do grafite. A baixa pressão os átomos se colocam em posições favoráveis (centro dos hexágonos) formando uma fase comensurável, figura 5a. A alta pressão a fase é incomensurável, os eixos de simetria da monocamada são girados com relação aos eixos do substrato, figura 5b.

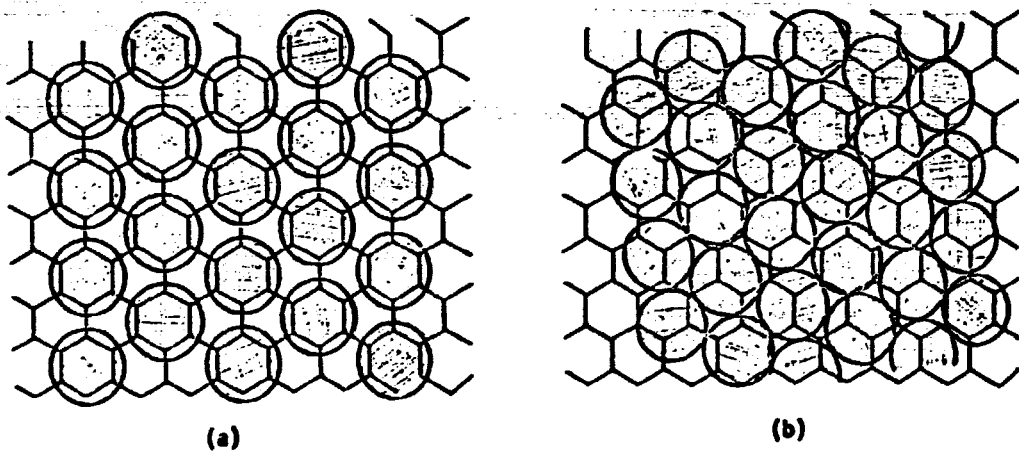


Fig. 5 – Monocamada de gás raro sobre a superfície do grafite

a) fase comensurável, b) fase incomensurável (Villain, 1983)

Os isolantes e os condutores de baixa dimensionalidade apresentam fases incomensuráveis com modulação de deslocamento nas posições atômicas. A origem da modulação é bem diferente em cada um. Nos isolantes o mecanismo que conduz à

incomensurabilidade está associado a uma instabilidade na rede provocada pela compensação de constantes de força entre vários vizinhos. Nos condutores de baixa dimensionalidade a modulação de deslocamento dos íons está associada a uma onda de densidade de carga (CDW) que se estabelece no cristal ao longo da cadeia metálica. Peierls (1955) mostrou que um cristal unidimensional com elétrons de condução é instável com relação a uma deformação com um vetor de onda que é duas vezes o vetor de onda da superfície de Fermi. O  $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 2H_2O$  (KCP ou sal de Krogmann) é um condutor de baixa dimensionalidade (Comès et al., 1973). Este composto é formado de um empilhamento em cadeias do complexo planar  $Pt(CN)_4$  (figura 7). O átomo de platina se situa no centro do quadrado formado pelas quatro moléculas de cianeto. Os íons potássio e as moléculas de água ficam entre as cadeias. Sem o bromo o composto é isolante. A presença de  $0.3Br^-$ , atuando como receptor, retira elétrons da platina. O composto adquire um carácter metálico unidimensional pois a distância Pt-Pt entre as cadeias ( $9,26 \text{ \AA}$ ) é muito maior que a distância Pt-Pt ao longo da cadeia ( $2,89 \text{ \AA}$ ). Na platina metálica a distância Pt-Pt é  $2,77 \text{ \AA}$ . Estudos de difração de raios X e nêutrons indicam o aparecimento de uma modulação incomensurável paralela ao eixo da cadeia de platina com período  $\sim 6,7$  parâmetros de rede, (Renker e Comès, 1975).

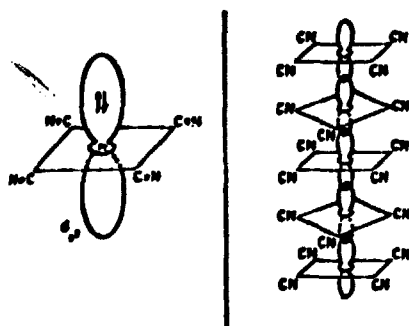


Fig. 7 - Complexo planar  $Pt(CN)_4$  (Comès, et al. 1973)

Alguns exemplos de isolantes que apresentam fase incommensurável serão vistos mais adiante com maiores detalhes, pois o cristal estudado ( $K_2SeO_4$ ) pertence a esta categoria.

### Difração em estruturas moduladas

Na seção anterior vimos alguns exemplos de cristais que apresentam estruturas moduladas e nesta seção vamos mostrar como estas estruturas são caracterizadas por difração de raios X.

A densidade de elétrons  $\rho(\vec{r})$  num cristal sem distorção é invariante a uma translação da rede ( $\vec{T}$ ):

$$\rho(\vec{r} + \vec{T}) = \rho(\vec{r}),$$

$\vec{T} = n_i \vec{a}_i$ , sendo  $n_i \rightarrow$  inteiros e  $\vec{a}_i \rightarrow$  vetores da rede direta.

A expansão em série de Fourier para uma função periódica é (Kittel, 1976)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

onde  $\vec{G} = N_i \vec{\lambda}_i$ , sendo  $N_i \rightarrow$  inteiros e  $\vec{\lambda}_i \rightarrow$  vetores da rede recíproca (definidos por  $\vec{\lambda}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ )

Os pontos definidos por  $\vec{T}$  geram a rede de Bravais e os definidos por  $\vec{G}$  geram a rede recíproca.

Num cristal com modulação de deslocamento, cada átomo se acha deslocado de sua posição na rede não modulada. A densidade de elétrons neste caso é dada por

$$\rho'(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{u}(\vec{r})),$$

onde  $\vec{u}(\vec{r}) = \vec{u}_0 e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$  representa a modulação de deslocamento periódica.

O cristal não apresenta mais uma simetria de translação pois  $u(\vec{r})$  não tem a periodicidade da rede,

$$\rho'(\vec{r}) \neq \rho'(\vec{r} + \vec{T})$$

A expansão da densidade numa série de Fourier pode ser escrita como

$$\rho'(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{u}(\vec{r})) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{u}(\vec{r})}$$

Como a modulação é periódica, mas com período diferente do da rede, o termo  $e^{i\vec{G}\cdot\vec{u}(\vec{r})}$  deve ser expandido em série de Fourier com a periodicidade de  $u(\vec{r})$ ,

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{u}(\vec{r})} = \sum_{\vec{G}'} \rho_{\vec{G}'} e^{i\vec{G}'\cdot\vec{r}}$$

onde  $\vec{G}' = \mu_j \vec{q}_j$ , sendo  $\mu_j \rightarrow$  inteiros. Em termos dos vetores da rede recíproca não distorcida  $\vec{A}_j$  podemos escrever  $\vec{G}'$  como  $\vec{G}' = x_j \vec{A}_j$ , onde pelo menos um dos  $x_j$  é irracional.

A densidade de elétrons é escrita então como (Aze, 1976)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} \rho_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{G}') \cdot \vec{r}}$$

e a amplitude total da onda espalhada é dada por

$$\sum_{\mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{G}} \int dV \rho_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \exp [i(\mathbf{G} + \mathbf{G}' - \Delta \vec{k}) \cdot \vec{r}]$$

que apresentará máximos para

$$\vec{G} + \vec{G}' - \Delta \vec{k} = 0$$

Além dos picos de Bragg da rede normal, vários picos satélites vão aparecer em torno de cada pico de Bragg.

Se a modulação é harmônica simples

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{u}_0 \sin \vec{q} \cdot \vec{r}$$

a densidade de elétrons,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{u}(\vec{r})}$$

pode ser escrita como

$$\rho'(r) = \rho(r - u(r)) = \sum_G \rho_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{u}_0 \text{ sen } \vec{q} \cdot \vec{r})}$$

O fator envolvendo  $\text{sen } \vec{q} \cdot \vec{r}$  pode ser transformado usando a função geradora Jacobi-Anger para funções de Bessel (Overhauser, 1971).

$$e^{iz \text{ sen } \sigma} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\sigma} J_n(z)$$

Substituindo  $z$  por  $\vec{G} \cdot \vec{u}$  e  $\sigma$  por  $\vec{q} \cdot \vec{r}$  tem-se

$$\rho'(r) = \sum_{G,n} \rho_G J_n(\vec{G} \cdot \vec{u}_0) e^{i(n\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}$$

A amplitude da onda espalhada será máxima sempre que

$$n\vec{q} + \vec{G} - \Delta \vec{K} = 0,$$

$n = 0$  corresponde às reflexões de Bragg principais, cujas intensidades são proporcionais

$$J_0^2(\vec{G} \cdot \vec{u}_0)$$

Num cristal não modulado este termo é igual a 1.

$n = \pm 1$  correspondem aos satélites de 1ª ordem cujas intensidades são proporcionais a



$$J_1^2(\vec{G} \cdot \vec{u}_0)$$

Se a amplitude da modulação ( $u_0$ ) é pequena (Pougat, 1978),

$$J_n^2(\vec{G} \cdot \vec{u}) \approx (\vec{G} \cdot \vec{u}_0)^{2n}$$

as reflexões satélites de ordens mais altas vão decaindo em intensidade.

A difração de raios X por um cristal com modulação de deslocamento apresenta então uma série de picos satélites, em torno de cada pico de Bragg. Por outro lado as estruturas magnéticas senoidais apresentam apenas um satélite, pois a magnetização numa estrutura magnética senoidal pode ser escrita como

$$M'(r) = M(r) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

e a expansão em série de Fourier como

$$M'(r) = \sum_{\vec{G}} m_{\vec{G}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} m_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{q}) \cdot \vec{r}}$$

A amplitude da onda espalhada que é proporcional a  $M'(r)$  será máxima sempre que

$$\vec{G} + \vec{q} = \Delta \vec{K}$$

Então a cada pico de Bragg corresponde apenas um pico satélite e não uma série como nas modulações de deslocamento.

### Simetria de estruturas moduladas

Quando o cristal apresenta um espectro de difração que é descrito pela equação

$$\vec{G} + n\vec{q} - \Delta\vec{K} = 0 \quad \text{ou} \quad \vec{G}'' - \Delta\vec{K} = 0$$

onde

$$\vec{G}'' = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + n\vec{q}$$

ele não tem mais uma periodicidade de rede tridimensional. Entretanto ele não é desordenado. Ainda existe uma simetria de translação embora ela não esteja aparente. A simetria de translação na estrutura modulada pode ser restaurada, por uma operação que translada a cadeia para a direita por uma distância  $na$  e muda a fase da modulação por  $qn\pi$ . Então o grupo de simetria translacional do cristal consiste de operações que transladam o cristal e deslizam a onda de modulação com relação à rede. Isto significa que as operações de simetria atuam num hiperespaço cuja dimensionalidade é maior que a da rede. A estrutura pode então ser descrita introduzindo-se uma dimensão a mais (no caso de modulação unidimensional). A dimensionalidade adicional se refere à fase da modulação. Desta maneira, o espectro de difração pode ser visto como a projeção de uma rede de quatro dimensões no espaço tri-dimensional.

A idéia deste super espaço foi proposta por de Wolff (1974) e generalizada por Janner e Janssen (1977).

O modelo adotado é o de um cristal vibrando num único modo normal. Num tempo  $t$ , este sistema corresponde ao cristal periodicamente distorcido, e a estrutura básica é aquela das partículas nas suas posições de equilíbrio.

Para exemplificar, considere uma cadeia linear de átomos cuja distância interatômica é  $a$ . Esta cadeia vibra numa frequência  $\omega$ , com vetor de onda  $q$ . O deslocamento do  $n^{\text{ésimo}}$  átomo da cadeia é dado por

$$\vec{u}_n = \vec{u}_0 \sin(qna - \omega t)$$

A evolução temporal das posições de cada átomo pode ser escrita num espaço bidimensional  $(x, t)$ , figura 8.

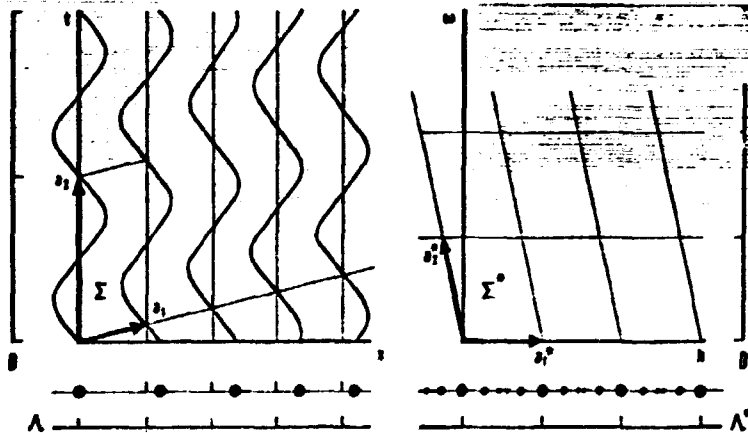


Fig. 8 - a) Rede direta; b) Rede recíproca. (Janssen, 1977)

Neste espaço, vemos que a rede tem simetria de translação. Os vetores desta rede são

$$\vec{a}_1 = \left[ a, \frac{qa}{w} \right]$$

$$\vec{a}_2 = \left[ 0, \frac{2\pi}{w} \right]$$

isto porque uma translação na rede deve satisfazer a seguinte equação:

$$u_n(x, t) = u_{n'}(x', t')$$

que é equivalente a

$$u_0 \sin(qna - \omega t) = u_0 \sin(qn'a - \omega t')$$

Esta equação é satisfeita se

$$qna - \omega t = qn'a - \omega t' + 2\pi m \quad (m \rightarrow \text{inteiro qualquer}).$$

Para  $n = n'$  e  $t \neq t'$ , tem-se

$$\omega t = \omega t' - 2\pi m$$

$$t' = t + \frac{2\pi}{\omega} m$$

Um vetor da rede direta é

$$\vec{a} = \left[ 0, \frac{2\pi}{a} \right]$$

Para  $n' = n + 1$  e  $t \neq t'$ , tem-se

$$t' - t = \frac{qa}{\omega} + \frac{2\pi}{\omega} m.$$

Outro vetor da rede direta é

$$\vec{a}_1 = \left[ a, \frac{qa}{\omega} \right]$$

Um cristal com modulação incomensurável com o parâmetro de rede corresponde às posições dos átomos vibrando num modo normal num determinado tempo  $t$ . Se a fase  $\phi$  da modulação for identificada com  $\omega t$ , o cristal com modulação de deslocamento pode ser visto como uma seção da figura periódica no plano  $(x, \phi)$ .

## CAPÍTULO II

### TRANSIÇÃO DE FASE INCOMENSURÁVEL

A ocorrência de estruturas incomensuráveis nos isolantes é atribuída a uma instabilidade da rede com relação a um modo normal com vetor de onda  $q_0$ , cuja frequência vai a zero numa temperatura  $T = T_c$ . O vetor de onda  $q_0$  determina o período característico da estrutura modulada e não pode ser expresso como um submúltiplo do vetor da rede recíproca, mas ele é em geral dependente da temperatura e em  $T = T_c$  ( $T_c < T_i$ ) adquire um valor comensurável  $q_c$ . A fase incomensurável existe então num intervalo de temperatura entre a fase de alta temperatura denominada fase protótipo e a fase de baixa temperatura denominada fase de ancoramento ou "lock-in". Associado a este fenômeno em que a modulação se amarra à rede pode estar o aparecimento de uma polarização dielétrica macroscópica ou de uma deformação macroscópica e o cristal na fase de baixa temperatura é comensurável e ferroelétrico ou ferroelástico.

Na fase incomensurável, o vetor de onda é descrito por  $q_0 = (1 - \delta)q_c$ , onde  $\delta$  é função da temperatura. Na figura abaixo mostramos gráficos de  $\delta$  em função da temperatura para alguns materiais que apresentam esta sequência de fases. A incomensurabilidade nestes cristais ocorre em uma direção apenas ou seja  $\vec{q} = (q_0, 0, 0)$ .

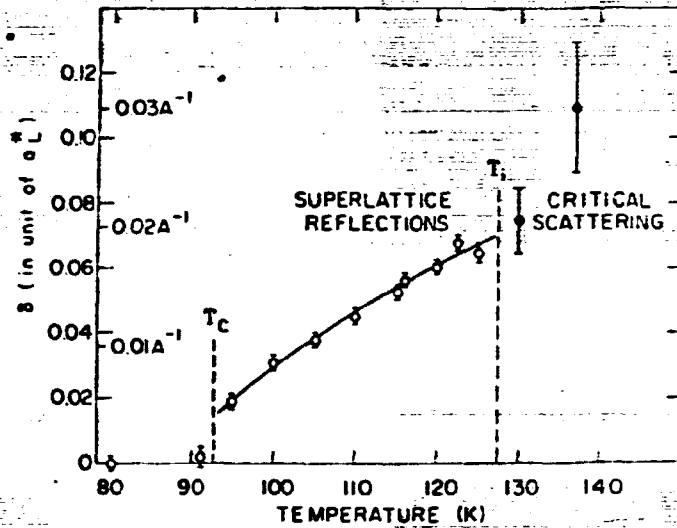


Fig. 1 - Variação do parâmetro  $\delta$  versus temperatura para o  $K_2SeO_4$  (Iizumi et. al, 1977)

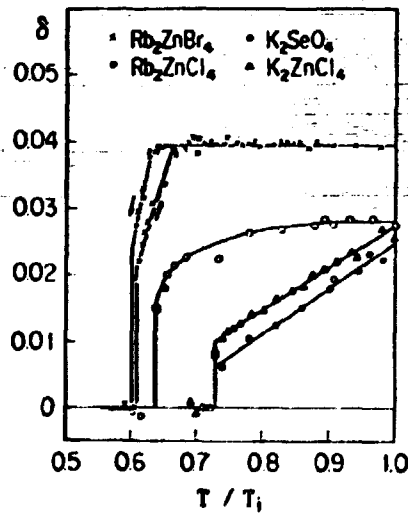


Fig. 2 - Variação do parâmetro  $\delta$  versus temperatura reduzida  $T/T_i$  para três compostos ferroelétricos:  $Rb_2ZnCl_4$ ,  $Rb_2ZnBr_4$  e  $K_2ZnCl_4$  (Gesi e Iizumi, 1979)

A condição necessária para ocorrer uma transição de fase estrutural causada por um modo macio (soft) é a existência de um mínimo na curva de dispersão de fonons. Certos mínimos decorrem da simetria e acontecem em pontos especiais da zona de Brillouin — é o caso das transições de fase ferrodistorcivas e antiferrodistorcivas. Mas não existem restrições quanto ao número e localização de outros mínimos, eles são ocasionais. A posição destes mínimos ocasionais depende da temperatura e de outras condições externas (Axe, 1976; Levanyuk, 1986).

O parâmetro de ordem mais adequado para a descrição de uma transição de fase incomensurável é a amplitude da distorção ou modulação da rede.

Uma distorção geral desloca o  $k$ -ésimo átomo da  $l$ -ésima célula unitária de uma quantidade  $\vec{u}_k(l)$  que, em termos dos modos normais, é

$$\vec{u}_k(l) = (Nm)^{-1/2} \sum_q Q_q \vec{e}_k(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_l} \quad (1)$$

onde  $\vec{e}_k$  são os autovetores e  $Q_q$  as coordenadas normais complexas

$$Q_q = Q_{-q}^* = \eta_q e^{i\phi_q} \quad (2)$$

A energia livre pode ser expandida na seguinte forma

$$F = F_0 + \frac{1}{2!} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} A(\vec{q}, \vec{q}') Q_{\vec{q}} Q_{\vec{q}'} \Delta(\vec{q} + \vec{q}') + \\ \frac{1}{3!} \sum_{\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}''} B(\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}'') Q_{\vec{q}} Q_{\vec{q}'} Q_{\vec{q}''} \Delta(\vec{q} + \vec{q}' + \vec{q}'') +$$



$$+ \frac{1}{4!} \sum_{q, q', q'', q'''} C(q, q', q'', q''') Q_q Q_{q'} Q_{q''} Q_{q'''} \Delta(q + q' + q'' + q''') + \dots \quad (3)$$

$F_0$  é a energia livre da estrutura não distorcida e a função delta

$$\Delta(\vec{q} + \vec{q}' + \dots) = \sum_G \delta(\vec{q} + \vec{q}' + \dots + \vec{G})$$

garante que os termos que contribuem para  $F$  são invariantes às operações de translação da estrutura na fase de alta simetria. Os coeficientes da expansão devem satisfazer restrições impostas por simetria do grupo de ponto e são em geral complexos:

$$B(q, q', q'') = B(-q, -q', -q'')^* = B e^{i\phi} \quad (4)$$

com exceção do termo  $A(q, q')$  que deve ser real de acordo com (2), ou seja

$$A(q, -q) = A(q)$$

O termo  $A(q)$  representa a frequência do modo normal com vetor de onda  $q$ . Uma transição de fase ocorre quando a frequência de um dado modo vai a zero numa determinada temperatura. Se  $A(q) = \omega^2(q)$  tende a zero para um modo normal com vetor de onda  $\vec{q} = (q_0, 0, 0)$ , o termo  $A(q)$  na vizinhança de  $q_0$  pode ser expandido como (Aze, 1976)

$$A(q, T) = \omega_0^2(T) + \lambda |q - q_0|^2 \quad (5)$$

A energia livre associada à condensação de um único modo quando  $q_c$  é incomensurável é expressa por:

$$F(q_0) = A(q_0, T)\eta_{q_0}^2 + \frac{1}{4}C\eta_{q_0}^4 + \dots \quad (6)$$

A dependência com a temperatura dos coeficientes de ordem mais alta foi desprezada e os termos de ordem ímpar estão ausentes por simetria translacional. Somente para vetores de onda comensuráveis tais termos se tornam importantes.

Quando o vetor de onda  $q_0$  é próximo de um vetor de onda comensurável  $q_c = \frac{2\pi}{3}$ , podemos escrever  $q_0 = (1 - \delta)q_c$ , onde  $\delta$  varia com a temperatura.

O termo de 3ª ordem para a fase comensurável ( $\delta = 0$ ) existe pois  $q + q' + q'' = G$  é satisfeito para  $q = q' = q'' = q_c$ .

A energia livre para a fase comensurável pode ser escrita como:

$$F(q_c) = (a_0^2(T) + \lambda|q_c - q_0|^2)\eta_{q_c}^2 + \frac{1}{3}B\eta_{q_c}^3 \cos(3\phi_{q_c} + \beta) + \frac{1}{4}C\eta_{q_c}^4 + \dots \quad (7)$$

onde a fase  $\phi_{q_c}$  é escolhida de modo que  $\cos(3\phi_{q_c} + \beta) = -1$ . O termo cúbico abaixa a energia livre da fase comensurável, enquanto o termo  $\lambda|q_c - q_0|^2$  aumenta essa energia.

A fase  $\phi$  do parâmetro de ordem é arbitrária na fase incomensurável. Um desvio da fase da modulação corresponde a uma nova configuração dos átomos, mas esta configuração tem a mesma energia que a anterior. Já no regime comensurável a fase  $\phi$  da modulação é determinada pelo termo cúbico ou "lock-in" da eq. 7. A cada valor de  $\phi$  está relacionado à existência de uma estrutura comensurável diferente.

Para a discussão da transição incomensurável-comensurável os termos de importância central são:

$$1) \frac{1}{3} B \eta_{q_c}^3 \cos(3\phi_{q_c} + \beta)$$

que favorece a comensurabilidade da modulação com a rede.

$$2) \lambda |q_c - q_0|^2 n \frac{2}{q_c}$$

que favorece a incomensurabilidade da modulação com a rede.

Forçar a onda a ser comensurável corresponde a aumentar a energia elástica da rede (termo dependente de  $q^2$  na energia livre) mas este aumento pode ser compensado pela diminuição da energia quando a modulação é ancorada à rede.

Esta competição determina a estabilidade de uma estrutura ou outra.

Quando estes termos se igualam, a temperatura em que ocorre a transição pode ser determinada e teríamos uma transição de 1ª ordem, pois o valor de mínimo do potencial termodinâmico é uma função descontínua de  $q$ .

Para explicar a dependência do vetor de onda crítico ( $\delta(T)$ ) com a temperatura abaixo de  $T_1$ , o comportamento sencional da modulação deve ser abandonado.

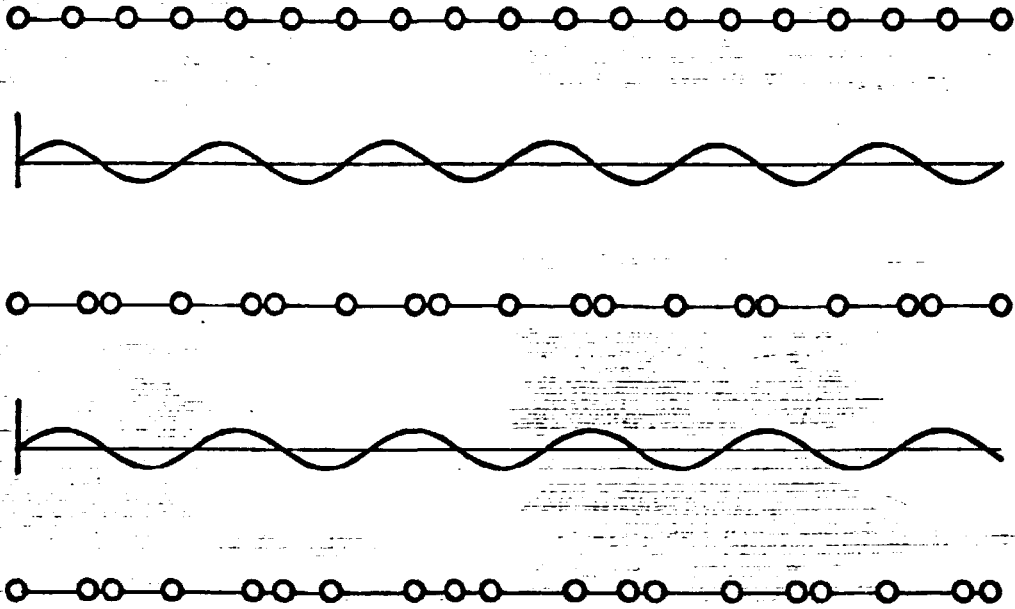
Moncton et al (1977) obtiveram uma energia livre menor na fase incomensurável, distorcendo a onda plana, para levar vantagem sobre o termo cúbico. Permitindo o acoplamento entre o parâmetro de ordem primário ( $\vec{q}_\delta$ ) e um parâmetro secundário ( $\vec{q}_{2\delta}$ ), o termo cúbico ( $Q_{q_\delta}^2 Q_{G-2q_\delta}$ ) aparece na energia livre da fase incomensurável. Além de obter uma solução energeticamente mais favorável que  $F(q_0)$ , o vetor de onda incomensurável desloca para um valor  $\vec{q}_1$  mais próximo de  $\vec{q}_c$ . Eles

verificaram a natureza não senoidal da região incomensurável observando os picos satélites formados em  $G + q_5$  e  $G + q_{25}$ .

Iizumi et al (1977) usaram o mesmo desenvolvimento que Moncton et al (1977) para estudar a transição de fase estrutural do  $K_2SeO_4$ . A polarização, parâmetro de ordem secundário, se acopla com a modulação primária em terceira ordem,  $Q^3(\vec{q}_5) P(\vec{q}_{35})$  (sexta ordem em  $\eta_{q_5}$ ). Este termo é responsável pela transição "lock-in" e pelo aparecimento da polarização espontânea. O termo de 3ª ordem em Q não é permitido por simetria.

McMillan (1976) explicou mais detalhadamente a natureza não senoidal da modulação. O diagrama da figura 3 ajuda a acompanhar o desenvolvimento da idéia. Ela mostra uma rede de Bravais monoatômica linear com espaçamento interatômico  $a$  (figura a). Uma modulação de deslocamento  $u(x)$  com período  $3a$  resulta na rede modulada comensurável da figura b. Se a modulação  $u(x)$  tiver um período  $\sim 3a$  o deslocamento de cada átomo é diferente e resulta na rede modulada incomensurável da figura c.

Se compararmos a configuração das duas redes moduladas, vemos que existem regiões da figura c que se assemelham às da figura b seguidas por regiões que não têm semelhança nenhuma com a figura b. As regiões semelhantes correspondem a energia do termo "lock-in" atrativa e nas regiões diferentes a energia do termo "lock-in" é repulsiva. Na média a contribuição deste termo é nula.



**Fig. 3 - (a) Rede monocatômica linear com espaçamento interatômico  $a$**

**(b) Modulação de deslocamento  $u(x)$  com  $\lambda = 3a$**

**(c) Rede modulada comensurável**

**(d) Modulação de deslocamento  $u(x)$  com  $\lambda \sim 3a$**

**(e) Rede modulada incomensurável.**

Se a modulação senoidal for distorcida dando mais peso para a região atrativa, pode haver um ganho em energia.

Duas maneiras de minimizar a energia são possíveis. Uma seria aumentando a amplitude da onda de modulação nas regiões onde a contribuição para a energia é atrativa e diminuindo nas outras regiões. Isto corresponde a uma distorção na amplitude da modulação, figura 4a.

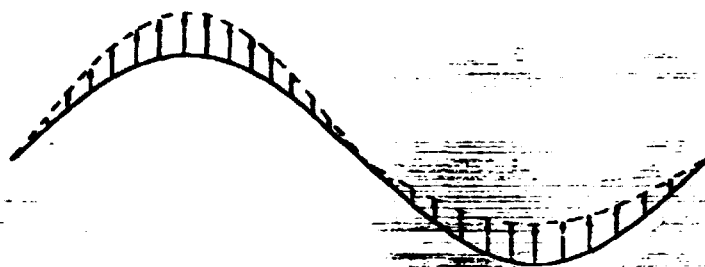


Fig. 4(a) - Distorção na amplitude

A outra maneira seria distender a onda nas regiões favoráveis e contrair nas regiões desfavoráveis. Esta maneira de distorcer a onda corresponde a uma distorção na fase da modulação, figura 4b.

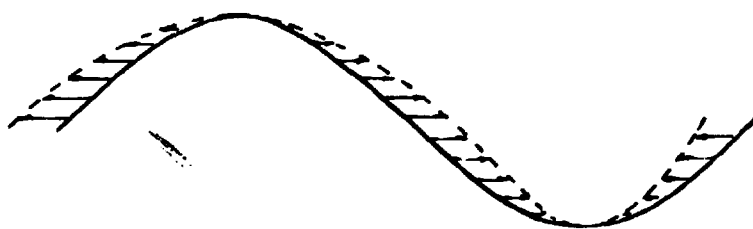


Fig. 4(b) - Distorção na fase.

McMillan (1976) encontrou uma energia menor criando apenas distorções na fase da modulação. Ele propôs uma forma espacial da modulação na fase incommensurável que consistia de regiões comensuráveis, onde a fase é constante, separadas por regiões onde a fase muda rapidamente. Estas últimas foram chamadas de descomensurações por McMillan e de solitons por Bak e Emery (1976). A fase  $\phi(x)$  que minimiza a energia livre satisfaz a eq. de sine-Gordon:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = pV \sin p\phi \quad (8)$$

Uma das soluções da equação de sine-Gordon ou equação do pêndulo é o soliton:

$$\phi(x) = \frac{4}{p} \operatorname{tg}^{-1} \exp(p/Vx) \quad (9)$$

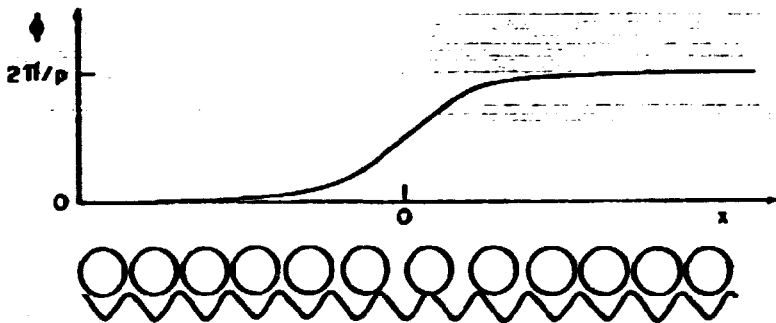


Fig. 5 - O soliton é uma parede de domínio entre duas regiões comensuráveis, (Bak, 1982)

Esta solução descreve um soliton centrado em  $x = 0$ , que separa duas regiões comensuráveis, uma com  $\phi = 0$  e a outra com  $\phi = \frac{2\pi}{p}$ , onde  $p$  é a multiplicidade da célula na fase comensurável. A largura do soliton é  $\frac{1}{p\sqrt{V}}$ .

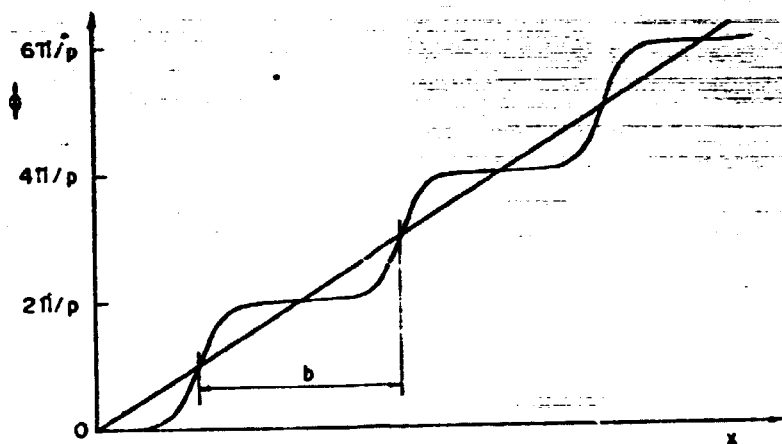


Fig. 6 - A fase  $\phi(x)$  no regime de onda plana e no regime de multi-solitons (Bak, 1982)

A estrutura senoidal da fase incommensurável se transforma em uma estrutura de domínios quando a temperatura decresce. As soluções da equação de sine-Gordon são solitons regularmente espaçados formando uma rede de solitons.

A fase incommensurável apresenta então dois regimes: o regime de onda plana, próximo a  $T_1$ , que consiste de uma modulação senoidal, cuja fase é  $\phi(x) = qx$  e o regime de multi-solitons, mais próximo a  $T_c$  que consiste de regiões comensuráveis cuja fase é constante e igual a  $\phi = \frac{2\pi m}{p}$  separadas por regiões de fase variável, fig. 6.

Para uma diferença no vetor de onda da modulação  $\delta = q - q_c$ , a mudança na fase para uma distância  $L$  ao longo do cristal é  $L\delta$ . Esta mesma mudança na fase pode ser feita por  $N$  solitons: de um soliton a outro a fase muda por  $2\pi/p$ , então,

$$L\delta = \frac{2\pi}{p} N \quad \text{ou} \quad b = \frac{L}{N} = \frac{2\pi}{p\delta}.$$



onde  $b$  é a distância intersoliton. A distância intersoliton aumenta quando a temperatura decresce pois  $\delta(T) \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow T_c$ . As regiões comensuráveis vão ficando maiores e as descomensurações ou solitons tendem a desaparecer. Quando  $T = T_c$  o número de solitons no cristal é zero e a periodicidade da modulação é igual à da rede.

A densidade de solitons é portanto um parâmetro de ordem conveniente para a transição incomensurável-comensurável, enquanto que para a transição protótipo incomensurável o parâmetro de ordem mais adequado é a amplitude da modulação (figura 7)

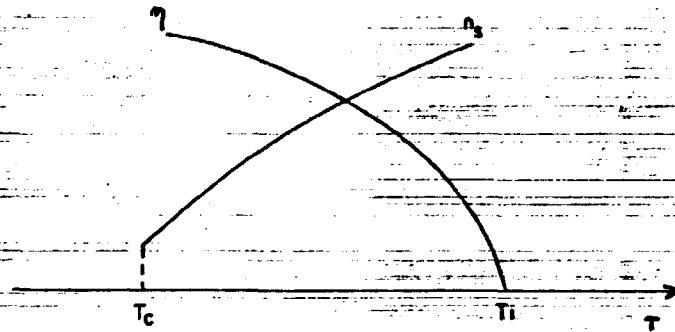


Fig. 7 - Parâmetros de ordem das transições: protótipo-incomensurável e incomensurável-comensurável.

Se os solitons são estreitos, ou seja, algumas constantes de rede de largura, a aproximação feita para o limite contínuo deixa de ser válida. Efeitos de rede terão um papel importante e devem ser levados em conta. Bruce et al (1978) e Bruce (1980) trataram este problema supondo que a rede fornece uma energia de fixação local para cada soliton. Quando esta energia é grande comparada com a energia de interação soliton-soliton, cada soliton ficará centrado num sítio particular dentro da célula unitária. A distância soliton-soliton será então um número inteiro de espaçamento de rede e a estrutura será comensurável. Incorporando esta restrição, a densidade de

solitons não terá um decréscimo contínuo com a temperatura e sim por saltos. A variação da largura do soliton com a temperatura induzirá uma série de transições de 1ª ordem entre fases comensuráveis de diferentes multiplicidades até que a fase comensurável com  $q = q_c$  é alcançada. Esta sequência de transições de fase é conhecida como escada do diabo (Aubry, 1978).

Quando a energia de fixação da fase é baixa, flutuações térmicas impedem os solitons de ficarem presos e eles então se movimentam na rede livremente. Neste caso a distância inter-soliton não fica restrita a um número inteiro de parâmetros de rede e a densidade de solitons varia continuamente com a temperatura.

Impurezas e defeitos na rede também contribuem para a fixação dos solitons e pelo fato deles se distribuírem aleatoriamente podemos ter várias distâncias intersolitons. Neste caso não existe uma ordem de longo alcance, ou seja, não existe uma periodicidade bem definida e a estrutura caracteriza um estado caótico (Bak, 1982). Se este estado caótico for estável a transição em  $T_c$  pode não acontecer, e a densidade de solitons não vai a zero.

Logo abaixo de  $T_1$ , onde a aproximação por onda plana é válida, pode-se achar o aumento da energia livre associada aos modos excitados em torno do equilíbrio. Nesta aproximação os termos "lock-in" podem ser omitidos e considerando apenas os termos de ordem mais baixa, a variação da energia livre para um modo excitado com vetor de onda  $q_0 + q$  é dado por (Bruce e Cowley, 1978).

$$\delta F(q_0+q) = A(q_0+q)Q_{q_0+q}Q_{q_0+q}^* + \frac{C}{4!} \left\{ 24Q_{q_0}Q_{q_0}^*Q_{q_0+q}Q_{q_0+q}^* + \right. \\ \left. 12Q_{q_0}^2Q_{q_0+q}Q_{-q_0+q}^* \right\} + \dots \quad (10)$$

O último termo acopla modos com vetor de onda  $q_0+q$  e  $-q_0+q$ . As frequências destes modos acoplados são:

$$\omega_+^2 = 2|\omega_0^2(T)| + \lambda|\vec{q}-\vec{q}_0|^2 \quad (11)$$

$$\omega_-^2 = \lambda|\vec{q}-\vec{q}_0|^2$$

e correspondem às combinações simétricas e antisimétricas de  $Q_{q_0+q}$  e  $Q_{-q_0+q}$ :

$$\phi(q) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ Q_{q_0+q} + Q_{-q_0+q} \right] = A_{-q}^* \quad (12)$$

$$\psi(q) = \frac{i}{\sqrt{2}} \left[ Q_{q_0+q} - Q_{-q_0+q} \right] = -\phi_{-q}^*$$

O deslocamento produzido pelo modo simétrico  $A(q)$  é:

$$\delta \vec{u}(l) \propto e^{i(\vec{q}_0+q)\cdot\vec{R}_l} + e^{i(-\vec{q}_0+q)\cdot\vec{R}_l}$$

$$\delta \vec{u}(l) \propto e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_l} \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{R}_l \quad (13)$$

este modo de frequência mais alta corresponde à modulação na amplitude da distorção estática  $u(l) = u_0 \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{R}_1$  e é conhecido como amplitude.

O deslocamento total devido à modulação estática e ao modo  $\phi(q)$  é:

$$\mu(l) + \delta\mu(l) \propto \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{R}_1 + i \frac{c}{2} \left[ e^{i(\vec{q}_0 + \vec{q}) \cdot \vec{R}_1} - e^{i(-\vec{q}_0 + \vec{q}) \cdot \vec{R}_1} \right]$$

$$\mu(l) + \delta\mu(l) \propto \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{R}_1 - c e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_1} \sin \vec{q}_0 \cdot \vec{R}_1$$

$$\mu(l) + \delta\mu(l) \propto \cos \left[ \vec{q}_0 \cdot \vec{R}_1 + c e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_1} \right] \quad (14)$$

O modo  $\phi_q$  modula a fase da distorção estática e é chamado de fase.

A figura 8 mostra o comportamento esquemático da dispersão do modo macio acima da transição protótipo-incomensurável, na transição e abaixo dela; ou seja, na fase incomensurável.

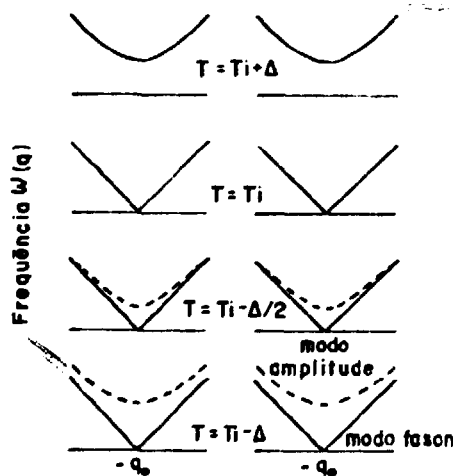


Fig. 8 - Diagrama das relações de dispersão para os modos normais de uma fase incomensurável na aproximação de onda plana (Bruce e Cowley, 1978)

O modo macio na fase protótipo se desdobra em dois ramos na fase incomensurável; o modo amplitudon, que se comporta como um modo macio normal de uma transição convencional e o modo fason (que em  $q = q_0$  tem frequência zero) que corresponde ao desvio da modulação como um todo sem custo de energia, pois a energia de uma onda de modulação incomensurável não depende de sua posição na rede.

Os modos  $A_q$  e  $\phi_q$  são modos normais da fase incomensurável somente para pequenos valores de  $q$ , onde a curva de dispersão para o modo macio pode ser aproximada por uma parábola e os modos  $q_0 \pm q$  são degenerados. Para valores maiores de  $q$  estes modos são misturados

Se termos de ordem mais alta forem considerados na equação de  $\delta F_{\text{incom}}$  teremos acoplamento entre fonons separados no espaço  $q$  por múltiplos de  $q_0 - \pi n q_0$ . A interação das diferentes partes do ramo do fonon macio resulta numa nova curva de dispersão na fase incomensurável, figura 9.

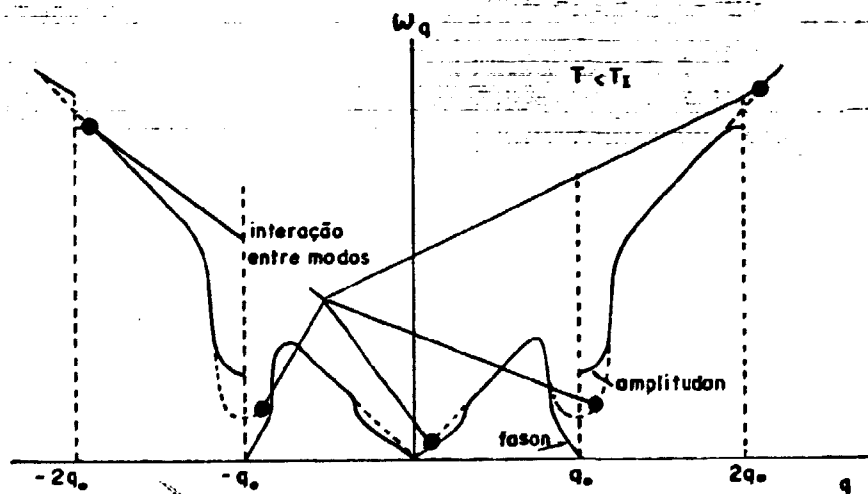


Fig. 9 - Curva de dispersão na fase incomensurável resultante da interação entre modos separados no espaço  $q$  por múltiplos de  $q_0$  (Dvorak, 1980)

Para temperaturas bem abaixo de  $T_c$ , a modulação deixa de ter um comportamento-senoidal. A estrutura tem a forma de domínios comensuráveis separados por descomensurações. Usando a aproximação de amplitude constante e modulando apenas a fase, Bruce e Cowley (1978), Dvorak (1980) calcularam o espectro de excitação de um sistema de multisolitons e chegaram à conclusão que existem dois tipos de flutuações da fase. Uma localizada no centro do soliton e que representa um desvio do soliton como um todo sem custo de energia e a outra descreve flutuações da fase longe do centro do soliton, ou seja, nas regiões comensuráveis do cristal. Este tipo de flutuação não pode existir para  $q \leq \pi/b$  (fronteira da zona de Brillouin para a rede de multi-solitons) ou comprimento de onda maior que a distância intersoliton. Este ramo corresponde aproximadamente aos fasons na fase comensurável.

A curva de dispersão para os fasons no limite de multisolitons deve ser desdobrada em dois ramos separados por um "gap", fig. 10.

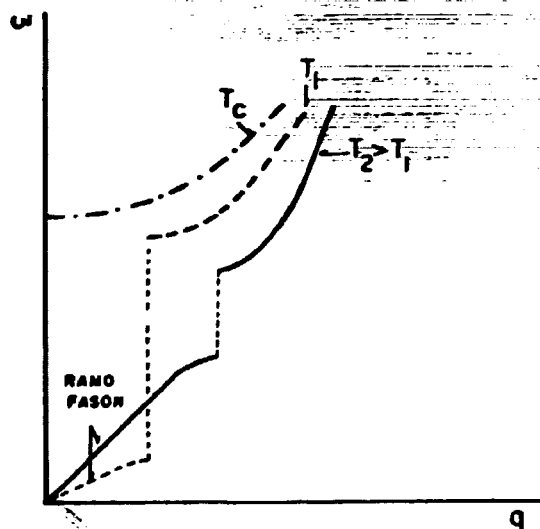


Fig. 10 - Esquema qualitativo da dispersão do ramo fason para diferentes temperaturas

(Dvorak, 1980)

Através de resultados numéricos, Nakanishi e Shiba (1978) mostraram que se, ao invés de modular apenas a fase, a amplitude também for modulada, o ramo "amplitudon" também apresenta um "gap" (fig. 11). Para  $q > \frac{\pi}{b}$ , o ramo corresponde ao modo amplitudon na fase comensurável e para  $q < \frac{\pi}{b}$  o modo amplitudon equivaleria a oscilações na largura dos solitons.

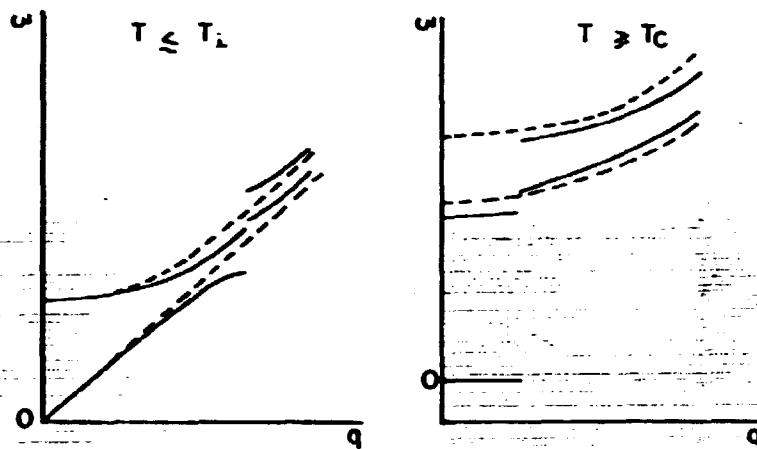


Fig. 11 – Ilustração esquemática do resultado de cálculos numéricos de Nakanishi e Shiba, 1978 para os ramos fason e amplitudon.

- a) Próximo a  $T_L$ , a linha tracejada corresponde aos ramos fason e amplitudon na aproximação de onda plana.
- b) Próximo a  $T_C$ , a linha tracejada corresponde aos modos na fase comensurável.

## CAPÍTULO III

### ANÁLISE POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR) DE SISTEMAS INCOMENSURÁVEIS

#### Forma de linha

Em um cristal periódico, o número de sítios que um centro paramagnético pode ocupar é igual ao número de sítios distintos em uma célula unitária. Quando o cristal sofre uma transição de fase incomensurável, ele perde a simetria translacional e como consequência, cada sítio distinto da fase protótipo gera um número infinito de sítios não equivalentes na fase incomensurável.

A modulação que se estabelece nas posições atômicas faz com que a vizinhança de cada centro paramagnético seja ligeiramente diferente da dos demais e isto implica em diferentes valores para os tensores que descrevem a Hamiltoniana de spin do centro paramagnético.

No caso estudado nesta tese, o centro paramagnético  $\text{SeO}_4^-$  é descrito pela Hamiltoniana de spin



$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{s}$$

o tensor  $\vec{g}$  será então uma função da modulação e irá variar no espaço de uma maneira que reflete a modulação incomensurável. Em EPR a frequência da microonda é mantida fixa e o campo magnético é que varia. O campo magnético de ressonância para um dado sítio da rede pode ser expandido em termos do deslocamento  $u(x)$  (Blinc et al, 1982, Chaves et al, 1981).

$$H(x) = H_0 + a_1 u(x) + \frac{1}{2} a_2 u(x)^2 + \dots$$

Como  $u(x) = u_0 \cos \phi(x)$  temos (1)

$$H(x) = H_0 + h_1 \cos \phi(x) + \frac{1}{2} h_2 \cos^2 \phi(x) + \dots \quad (2)$$

Os coeficientes  $h_1$  e  $h_2$  dependem da orientação do campo magnético com relação ao sistema de eixos cristalinos, da simetria do sítio na rede e da temperatura.

O espectro obtido na fase incomensurável será o resultado da soma dos espectros de um número "infinito" de sítios que um determinado sítio da fase protótipo gerou. A forma da linha espectral de um sítio é dada por  $L(H - H')$ . O número de linhas espectrais entre  $H'$  e  $H' + dH'$  é igual ao número de sítios entre  $x$  e  $x + dx$ , ou seja

$$f(H') dH' = N dx$$

$f(H')$  é a densidade de linhas espectrais e  $N$  é o número de sítios por unidade de

comprimento do cristal. Temos então:

$$f(H') = \frac{N}{dH'/dx} \quad (3)$$

e a forma da linha será dada pela convolução:

$$F(H) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(H') L(H-H') dH' \quad (4)$$

A função  $f(H)$  terá singularidades nos pontos onde  $\frac{dH}{dx} = 0$ . Esta derivada tem a forma

$$\frac{dH}{dx} = -(h_1 + h_2 \cos \phi(x) + \dots) \sin \phi(x) \frac{d\phi(x)}{dx} \quad (5)$$

Se a modulação for do tipo onda plana  $\phi(x) = qx$  então  $u(x) = u_0 \cos qx$  e a equação (5) pode ser escrita como

$$\frac{dH}{dx} \propto -(h_1 + h_2 \cos qx + \dots) \sin qx \quad (6)$$

considerando apenas o termo linear em  $\mu(x)$  ( $h_2 = h_3 = 0$ ),  $\frac{dH}{dx}$  se anula sempre que  $\sin qx = 0$ , ou seja,  $qx = 0, \pi, \dots$ . As singularidades ocorrem para

$$H(x) = H_0 \pm h_1 \quad (7)$$

A função  $f(H)$  tem infinitos nos limites extremos do espectro. A

forma de linha será simétrica e a separação entre os dois pontos de máximo é proporcional a amplitude da onda de modulação que é o parâmetro de ordem da transição. Medidas desta separação em função da temperatura fornecerá então o expoente crítico  $\beta$

$$\Delta H = 2h_1 \alpha (T - T_i)^\beta \quad (8)$$

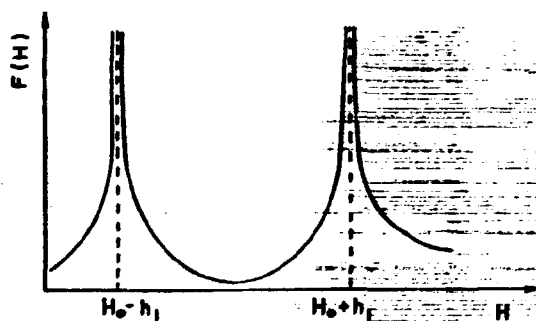


Fig. 1 - Densidade de linhas espectrais na aproximação de onda plana ( $h_2=0$ ).

Se além do termo linear o termo quadrático for considerado, a derivada  $\frac{dH}{dx}$ , equação (6), se anula também quando  $\cos q x = -\frac{h_1}{h_2}$ . Tem-se três singularidades se  $|h_2| > |h_1|$  que ocorrem em

$$H_2 = H_0 \pm h_1 + \frac{1}{2}h_2$$

$$H_3 = H_0 - \frac{1}{2} \frac{h_1^2}{h_2} \quad (9)$$

Esta terceira singularidade está sempre fora do intervalo entre  $H_+ = H_-$  e pode não estar resolvida (dependendo da largura de linha e dos valores de  $h_1$  e  $h_2$ ). Por isso a medida de  $\Delta H$  não fornece diretamente o expoente crítico. Neste caso então é necessário o ajuste de linha para se obter  $h_1$  e  $h_2$ .

Como

$$h_1 \propto (T - T_i)^\beta \text{ e } h_2 \propto (T - T_i)^{2\beta}. \quad (10)$$

o expoente crítico pode ser determinado.

Se a modulação não for mais senoidal, a função  $f(H)$  terá outras singularidades provenientes dos mínimos de  $\frac{d\phi}{dx}$  (equação (5)). Como foi visto no capítulo 2, a fase da modulação  $\phi(x)$  é determinada pela equação de sine-Gordon e consiste de regiões com fase constante separadas por regiões onde a fase varia bruscamente (figura 6 do cap. 2). Estas regiões de fase constante vão portanto contribuir com novas linhas para o espectro de ressonância. Estas linhas são chamadas de comensuráveis enquanto que as linhas devido a outras singularidades são chamadas de incomensuráveis. No caso do  $K_2SeO_4$  a multiplicidade  $p$  da célula unitária da fase "lock-in" é três. Portanto, a fase será constante sempre que  $\phi = \frac{2\pi}{3}m$ , onde  $m$  é um inteiro. Esta fase é definida a menos de uma fase inicial  $\phi_0$  que é determinada pela estrutura do cristal na fase lock-in. A fig. 2 mostra o deslocamento dos ions potássio na célula unitária da fase "lock-in" do  $K_2SeO_4$ . A cada valor da fase inicial  $\phi_0$  resulta uma estrutura diferente.

As linhas comensuráveis para  $p = 3$  vão ocorrer nos valores de campo magnético.

$$H(m) = H_0 + h_1 \cos \left[ \frac{2\pi}{3}m + \phi_0 \right] + \frac{h_2}{2} \cos^2 \left[ \frac{2\pi}{3}m + \phi_0 \right] \quad (11)$$

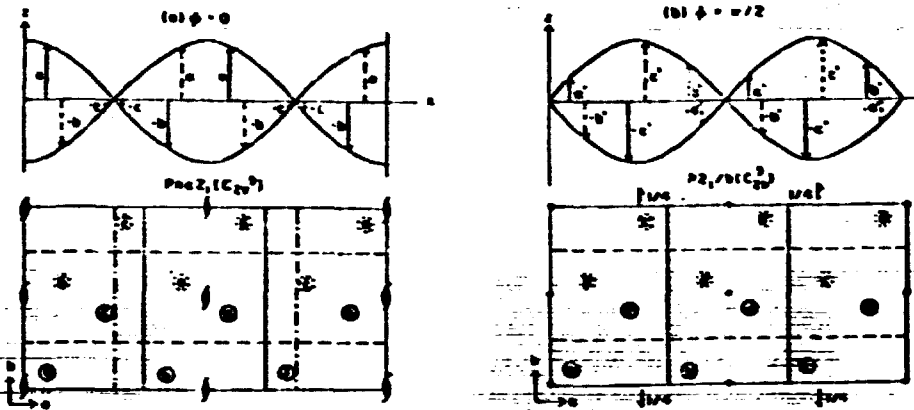


Fig. 2 — Deslocamento dos ions  $K_+$  na célula unitária da fase de baixa temperatura

para  $\phi_0 = 0$  e  $\phi_0 = \frac{\pi}{2}$ . No caso  $\phi = 0$  a simetria fica  $Pna2_1(C_{2v}^9)$  e para  $\phi = \frac{\pi}{2}$  a simetria fica  $P2_1/b(C_{2v}^5)$ . (Iizumi et al., 1977).

O diagrama (a) da figura 3 ilustra o espectro de ressonância esperado na fase de multi-solitons quando consideramos apenas o termo linear na expansão do campo magnético e a fase inicial igual a zero. Se a fase inicial for diferente de zero, o espectro fica como mostrado no diagrama 3b.

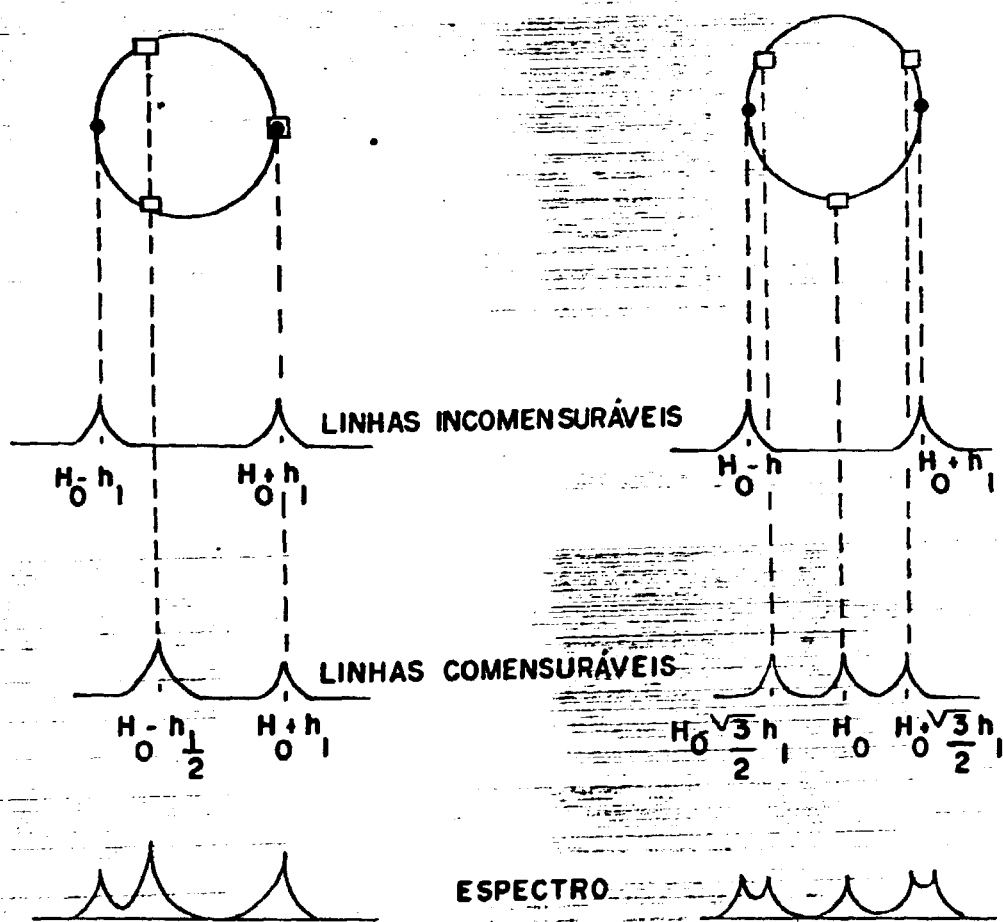


Fig. 3 - Diagrama do espectro de EPR.

### Modelo do Pêndulo

A intensidade das linhas comensuráveis vai depender da função  $\phi(x)$ . Ambos os casos: onda plana e multisolitons podem ser determinados pela equação de sine-Gordon.

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \alpha \operatorname{sen} p \phi \quad (1)$$

Esta equação pode ser reduzida à equação de um pêndulo com a seguinte transformação:

$$\theta = p \phi + \pi$$

$$t = (\alpha p)^{1/2} \frac{x}{\omega_0} \quad (2)$$

resultando

$$\frac{d^2 \theta}{dt^2} = -\omega_0^2 \operatorname{sen} \theta \quad (3)$$

O ângulo  $\theta$  é medido a partir da posição de energia potencial mínima e o instante inicial é definido de tal modo que  $\theta(0) = 0$ . A energia total do pêndulo é então

$$E = \frac{1}{2} m [l \dot{\theta}(0)]^2 \quad (4)$$

e a energia potencial é

$$U = mgl(1 - \cos \theta) = 2mgl \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} \quad (5)$$

Pela conservação da energia obtém-se

$$\dot{\theta}^2 = \dot{\theta}(0)^2 - 4 \omega_0^2 \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} \quad (6)$$

A diferença entre a energia total do pêndulo e a energia necessária para que ele atinja o topo ( $\theta = \pi$ ) é

$$E - U(\pi) = \frac{1}{2}ml^2 (\dot{\theta}(0))^2 - 4w_0^2 = 2ml^2\delta^2 \quad (7)$$

onde se definiu

$$4\delta^2 = \dot{\theta}^2(0) - 4w_0^2 \quad (8)$$

se a diferença de energia for positiva  $\delta^2 > 0$ , significa que o pêndulo tem energia suficiente para fazer revoluções completas. Se a diferença for menor que zero, ele oscilará em torno de  $\theta = 0$  e se a diferença for nula, ele atinge o topo, ponto de equilíbrio instável.

A equação (6) reescrita com o parâmetro  $\delta^2$  é:

$$\frac{d\theta}{dt} = 2 [\delta^2 + \cos^2 \frac{\theta}{2}]^{1/2} \quad (9)$$

estabeleceu-se  $w_0 = 1$ , pois ele foi colocado só para efeito de semelhança com a equação do pêndulo. Os mínimos de  $\frac{d\theta}{dt}$  correspondem aos mínimos de  $\frac{d\phi}{dx}$ . Quando  $\delta^2 \gg 0$  não teremos mínimos, ou seja, a diferença entre a velocidade máxima e mínima do pêndulo é praticamente nula. A função  $\frac{d\theta}{dt}$  é uma constante. Esta situação corresponde à modulação por onda plana ( $\delta > 10$  satisfaz esta condição).

Para valores de  $\delta^2 \sim 1$ , a função  $\frac{d\theta}{dt}$  já apresenta mínimos. Sempre que o pêndulo passa pelo topo sua velocidade é mínima e o tempo gasto nesta região vai ficando maior à medida que  $\delta^2 \rightarrow 0$ . A função  $\theta(t)$  é mostrada na figura 4.



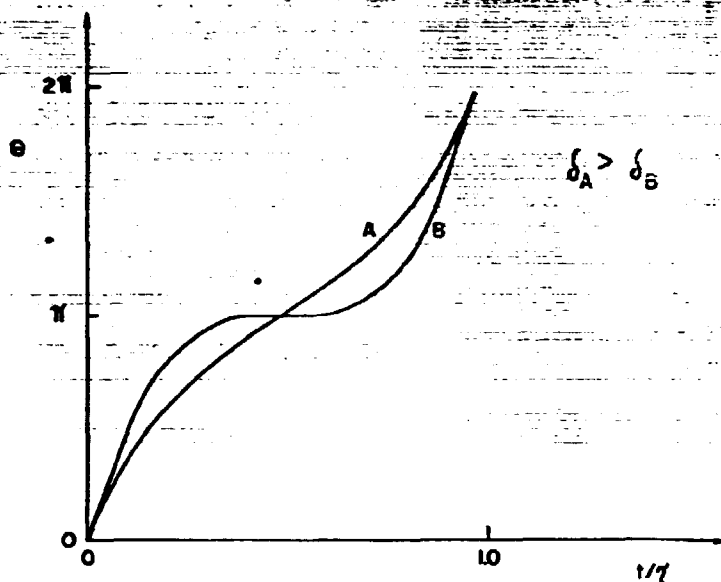


Fig. 4 — Função  $\theta(t)$  para dois valores do parâmetro  $\delta$ .

Esta situação corresponde à rede de multisolitons. Os platôs em  $\theta(t) \Rightarrow \phi(x)$  exprimem as regiões comensuráveis de mesma fase e que crescem quando  $\delta^2 \rightarrow 0$ .

As fases onde ocorrem os platôs são  $\phi = (2m - \frac{1}{p})\frac{\pi}{p}$  e correspondem aos picos na função  $f(H)$  que ficam mais intensos quando  $\delta^2 \rightarrow 0$ . O espectro de EPR revela, (pelo aparecimento de novas linhas), quando o cristal muda do regime de onda plana para o regime de multisoliton. Esta mudança de regime pode ser acompanhada através da densidade de solitons ( $n_s$ ). Este parâmetro representa a fração do cristal que está ocupada pelos solitons. No regime de modulação por onda plana, a densidade de solitons tem o valor 1 e para solitons infinitamente estreitos seu valor tende a zero.

#### Relação entre a densidade de solitons e o parâmetro $\delta^2$

O período de oscilação do pêndulo é dado por (equação 9)

$$r = \int_0^{\pi} \left[ \delta^2 + \cos^2 \frac{\theta}{2} \right]^{1/2} d\theta$$

Este período corresponde a uma variação de  $\theta$  de  $2\pi$  ou seja, uma variação na fase  $\phi(x)$  de  $\frac{2\pi}{p}$  e equivale a um comprimento  $b$  do cristal dado por

$$b = (\alpha p)^{-1/2} r$$

que significa distância entre os solitons.

A tangente a curva  $\theta(t)$  no ponto  $t = 0$  intercepta a abscissa  $2\pi$  em

$$\tau_s = \frac{2\pi}{2(\delta^2 + 1)^{1/2}}$$

que corresponde à largura dos solitons

$$s = (\alpha p)^{-1/2} \tau_s$$

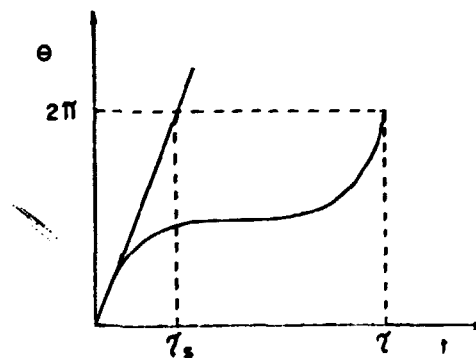


Fig. 5 - Função  $\theta(t)$  versus  $t$

A densidade de solitons é expressa pela razão entre  $s$  e  $b$ .

$$n_s = \frac{r_s}{r} = \frac{2\pi}{2(\delta^2 + 1)^{1/2} \int_0^\pi \frac{d\theta}{[\delta^2 + \cos^2 2\theta]^{1/2}}}$$

ou

$$n_s = \frac{\pi}{2K((\delta^2 + 1)^{-1/2})}$$

onde

$$K((\delta^2 + 1)^{-1/2}) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{[1 - (\delta^2 + 1)^{-1} \sin^2 \theta]^{1/2}}$$

é a integral elíptica completa de 1ª espécie.

## CAPÍTULO 4

SELENATO DE POTÁSSIO -  $K_2SeO_4$ 

O selenato de potássio é um material dielétrico que tem estrutura, à temperatura ambiente, semelhante a do composto  $\beta - K_2SO_4$  (Gatow, 1962). Vários compostos com esta estrutura apresentam uma sequência de transições de fase que inclui uma fase modulada incommensurável. Estes compostos têm uma fórmula química comum  $A_2BX_4$ , onde A representa um íon metálico alcalino ou um cátion monovalente como  $NH_4^+$  ou  $N(CH_3)_4^+$  e o grupo  $BX_4$  representa um íon tetraédrico divalente como o  $SeO_4^{2-}$ ,  $BeF_4^{2-}$ ,  $ZnCl_4^{2-}$  ou  $CuCl_4^{2-}$ .

A estrutura à temperatura ambiente (Kalman et. al, 1970) é ortorrômbica, grupo espacial  $Pnma$  ( $D_{2h}^{16}$ ), com quatro moléculas por célula unitária, dois conjuntos de quatro íons de potássio quimicamente distintos  $k_\alpha$  e  $k_\beta$  e quatro grupos selenatos  $SeO_4$ . A célula unitária consiste de dois níveis ao longo do eixo c a distâncias  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{3}{4}$  conforme figura 1.

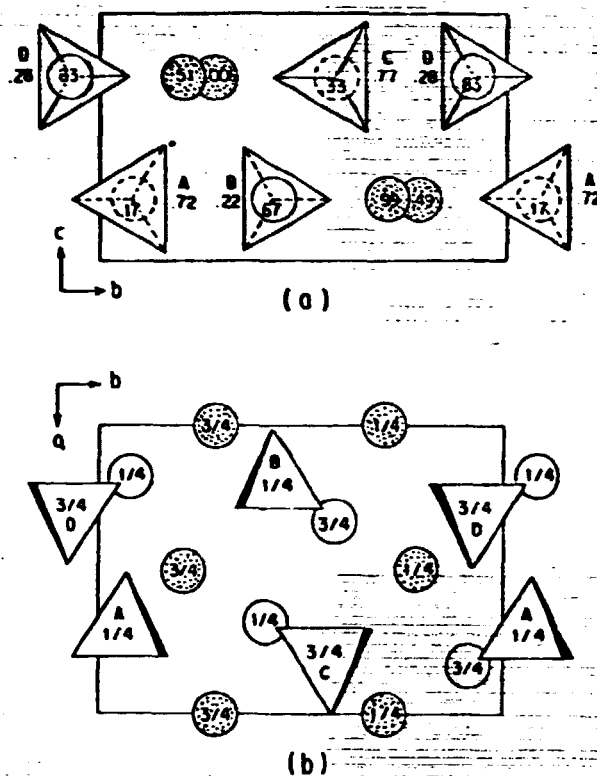


Fig. 1 – Projeções da estrutura do  $K_2SeO_4$ ; círculos abertos ( $K_\alpha$ ), círculos ( $K_\beta$ ) e triângulos  $SeO_4$ . Os números indicam o nível perpendicular ao eixo de projeção (Axe, 1986).

Primeiras evidências de ferroeletricidade surgiram do estudo por EPR (Aiki e Hukuda, 1969; Aiki, 1970). Foram observadas mudanças de fase estrutural nas temperaturas 129k e 93k. Medidas das propriedades dielétricas (Aiki et al, 1970) indicaram que o  $K_2SeO_4$  é ferroelétrico ao longo do eixo c abaixo de 93k. A polarização espontânea mostra uma dependência com a temperatura característica de um ferroelétrico que apresenta uma transição de primeira ordem. O valor da polarização espontânea é muito pequeno sendo a 80k de  $7,0 \cdot 10^{-8}$  coul/cm.<sup>2</sup>

As transições em 129,5 K e 93 K diferem bastante pelas anomalias observadas em várias quantidades. O calor específico mostra uma grande anomalia em

129,5 K e uma muito pequena em 93 K (Aiki et al, 1970), a constante dielétrica  $\epsilon_c$  não mostra anomalia em 129,5 K mas diverge em 93 K (Aiki et al, 1970) e os coeficientes de expansão térmica ao longo de cada eixo cristalográfico mostram uma pequena quebra apenas em 129,5 K (Shionaki et al, 1977).

As mudanças estruturais no  $K_2SeO_4$  foram estudadas por difração de raios X (Ohama, 1974), que mostrou a existência de uma superestrutura ao longo do eixo a com período  $3a$  abaixo de 129,5 K. O grupo espacial na fase ferroelétrica é  $Pna 2_1 (C_{2v}^9)$  enquanto na fase intermediária (130 K a 93 K) seria  $Pnam$  ou  $Pna2_1$ .

O estudo por espalhamento de neutrões nas três fases do  $K_2SeO_4$  (Iizumi et al, 1977) mostrou que as reflexões de superrede na fase intermediária eram incomensuráveis com a periodicidade da rede. O vetor de onda que caracteriza as reflexões é  $q_5 = \frac{1}{3}(1 - \delta) a^*$  e não  $q = \frac{1}{3} a^*$  como previsto anteriormente. O desvio  $\delta$  é de 0,07 em  $T_i = 130$  K e decresce com a temperatura até atingir 0,02 próximo à 93 K e salta para zero em  $T_c = 93$  K. O cristal passa então para uma superestrutura comensurável com o triplicamento da célula unitária ao longo do eixo a.

A estrutura do  $K_2SeO_4$  na fase incomensurável foi determinada por raios X usando o conceito de super espaço (Yamada e Ykeda, 1984a). A projeção da estrutura ao longo do eixo c na fase ferroelétrica e na fase incomensurável é mostrada na figura 2.

As posições na fase incomensurável, figura 2(b) se repetem após 75 células unitárias ao longo do eixo a.

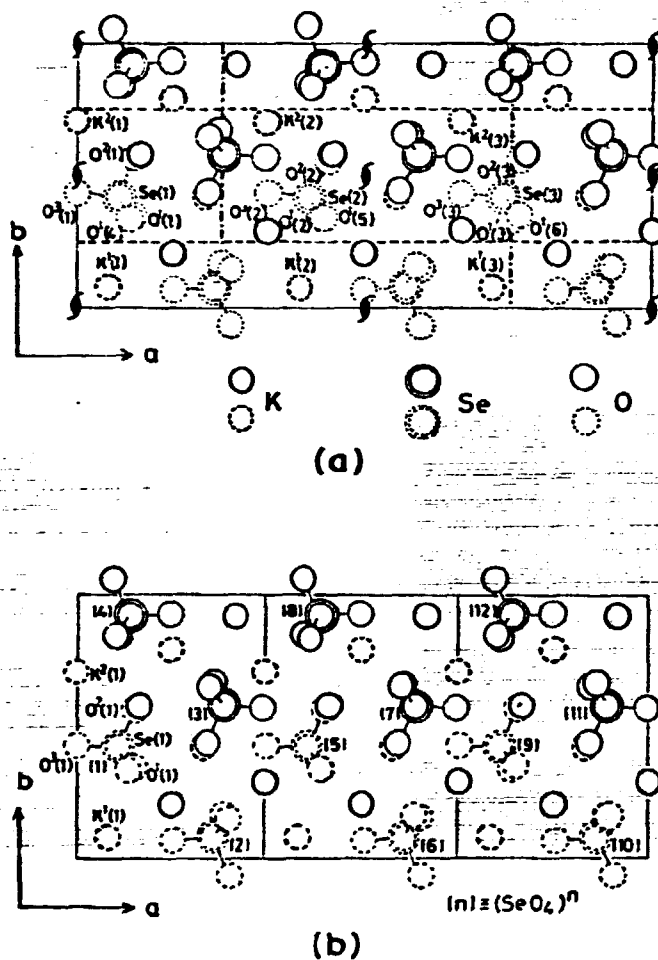


Fig. 2 - Projção da estrutura (001): (a) fase ferroelétrica e (b) fase incomensurável (Yamada e Ikeda, 1934a).

Uma maneira melhor de mostrar a diferença ou a mudança na estrutura de uma fase para a outra é através da função modulação. Na estrutura com modulação de deslocamento incomensurável ou comensurável com a rede básica, o deslocamento de cada átomo a partir de sua posição média  $\bar{x}_i$  na estrutura básica é dada por:

$$u_i(t) = x_i - \bar{x}_i, \quad i = 1, 2 \text{ e } 3,$$

onde  $t = \vec{q} \cdot \vec{x}$  é um argumento indicando a modulação. A função  $u_j(t)$  no regime de onda plana é descrita por

$$u_j(t) = a_{j0} + a_{j1} \cos 2\pi (t + \phi_{j1}).$$

$a_{j1}$  e  $\phi_{j1}$  se referem a amplitude e fase da modulação. A função modulação para os íons potássio ( $k_\alpha$ ) na fase incommensurável (113 K) e na fase ferroelétrica (80 K) é mostrada na figura 3.

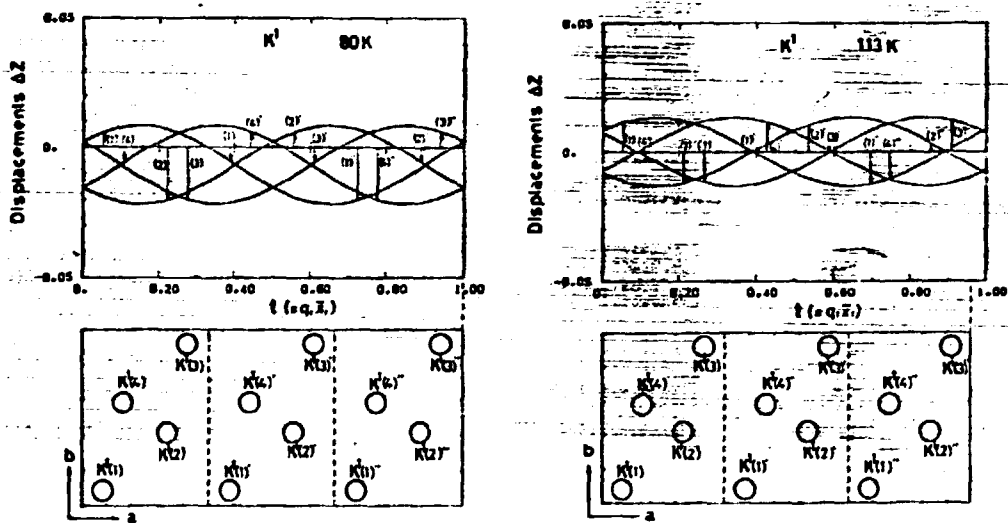


Fig. 3 – Função modulação para os potássios  $k_\alpha$  (Yamada e Ikeda, 1984 b)

Como os deslocamentos dos átomos oxigênio estão relacionados com rotações dos tetraedros  $\text{SeO}_4$ , uma função modulação rotacional descreve os deslocamentos dos átomos oxigênios. Estas funções são mostradas na figura 4.



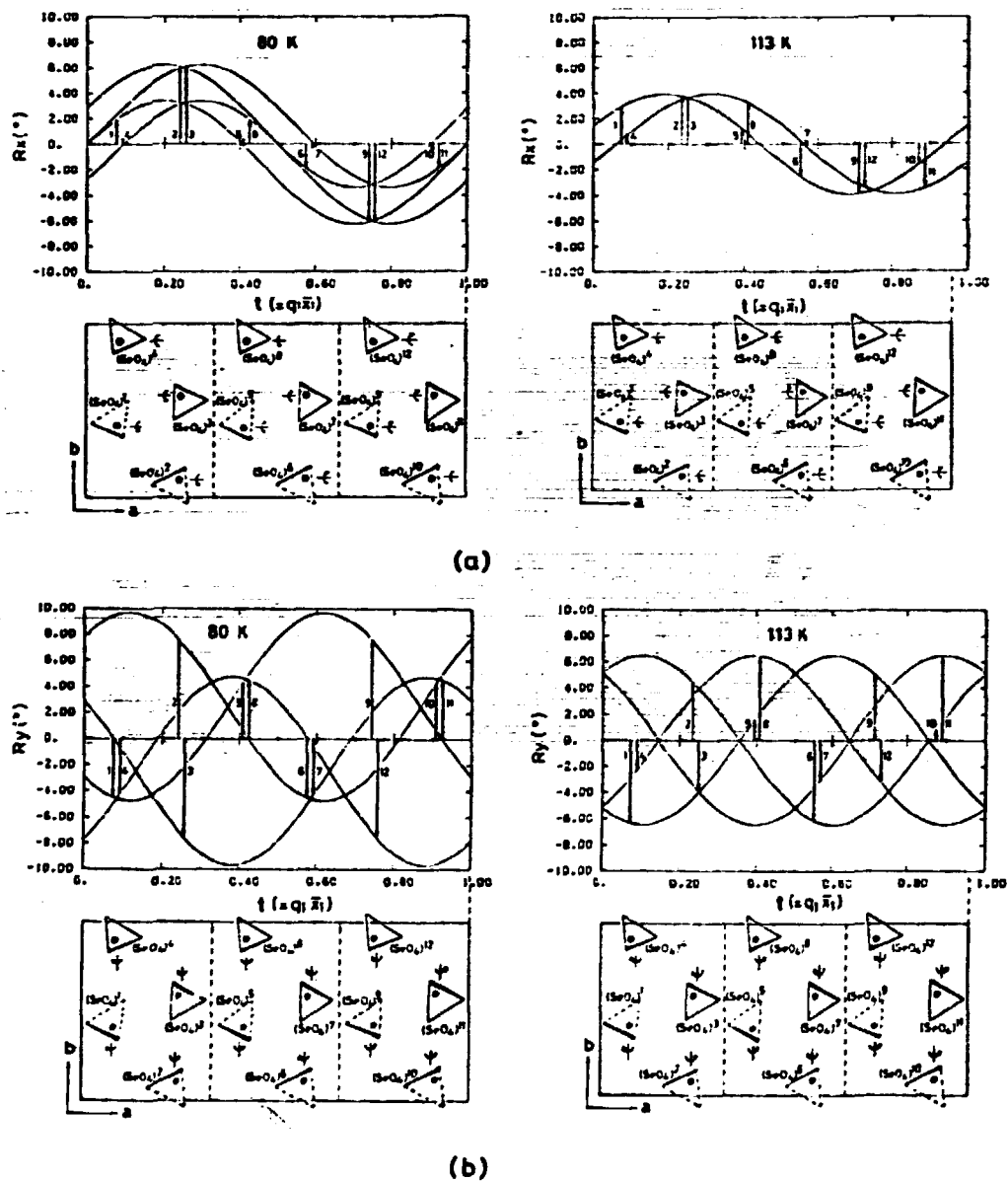


Fig. 4 - Ângulos rotacionais dos grupos  $SeO_4$  nas fases ferroelétrica e incomensurável.

(a)  $R_x$  e (b)  $R_y$  (Yamada e Ykeda, 1984b)

A transição para a fase incomensurável é devido ao amaciamento de um modo normal com simetria  $\Sigma_2$  cuja frequência vai a zero em  $T_c = 130$  K no ponto  $q_c = (1 - \delta) \frac{\pi}{3}$  da zona de Brillouin, (Iizumi et al., 1977), figura 5. O modo consiste de deslocamentos de todos os átomos ao longo do eixo c e rotações dos selenatos principalmente em torno do eixo b.

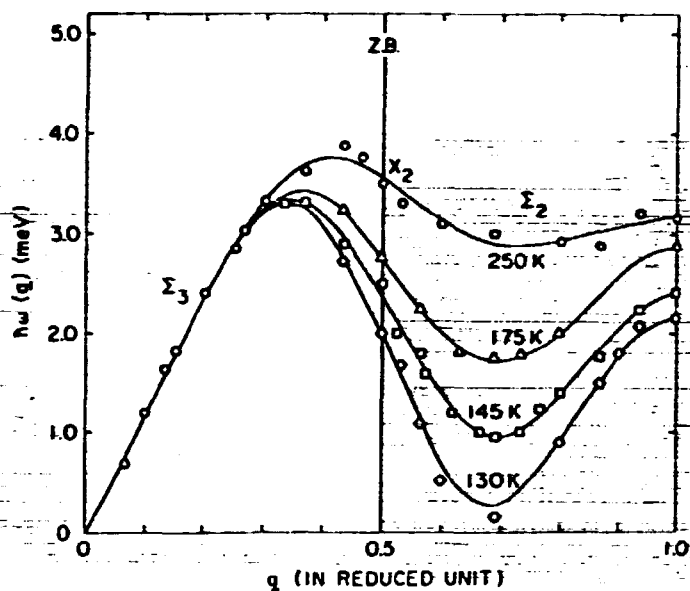


Fig. 5 - Dispersão dos fonons no ramo macio do  $K_2SeO_4$  versus temperatura no esquema de zona estendida (Iizumi et al., 1977).

O estudo teórico de dinâmica de rede (Haque e Hardy, 1930) mostrou que a instabilidade está relacionada a um balanceamento muito delicado entre forças coulombianas e de curto alcance, e apontaram que as ligações potássio-oxigênio e oxigênio-oxigênio em diferentes planos ao longo do eixo c é que são as principais responsáveis pela instabilidade da rede.

Do ponto de vista teórico existem duas excitações elementares na fase incommensurável que são: o modo "amplitude" ou amplitudon e o modo "fase" ou fason (ver capítulo 3).

O modo amplitude foi observado diretamente por espalhamento Raman na fase incommensurável e comensurável (Wada et al, 1977a, Unruh et al, 1979) figura 5(a).

O modo fase foi primeiro observado somente na fase comensurável por espalhamento Raman (Wada et al, 1977b, Unruh et al, 1979) figura 5(b).

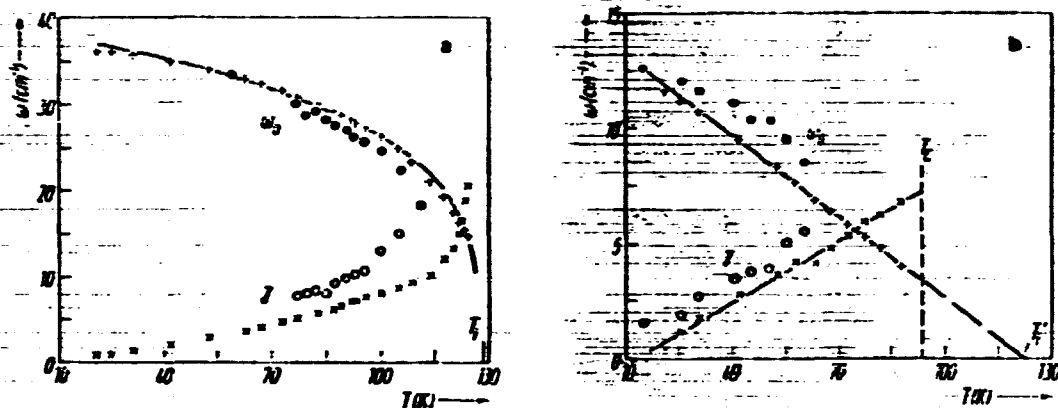


Fig. 6 – Dados de Raman obtidos por Unruh et al. (1979),

(+ frequência dos modos e x constantes de amortecimento):

a) Modo amplitude; b) Modo fase.

(Os círculos representam os dados de Wada et al. (1977a,b)).

De acordo com Zeyher e Finger (1982), a dificuldade em se observar diretamente fasons na fase incommensurável é devido a sua natureza dissipativa. A

primeira evidência de um fason superamortecido na fase incomensurável foi obtida por Petzelt et al (1979) a partir da análise das respostas dielétricas no infravermelho distante e na região de milímetro.

Inoue e Ishibashi (1983) observaram o modo "fase" por espalhamento Raman e mostraram que o modo é subamortecido a 77 K e gradualmente fica superamortecido quando se aproxima da transição comensurável-incomensurável a 93 K.

Quilichini e Currat (1983) mostraram que a resposta de um modo "fase" também pode ser detectada e identificada na fase incomensurável por espalhamento inelástico de neutrons. A dispersão dos fasons a 120 K indica a presença de um "gap" em  $q = q_0$ . A existência deste "gap" tão próximo de T, mostra que o modelo de onda plana não seria mais válido para  $T < 120$  K.

## CAPÍTULO V

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

## Crescimento de Monocristais

Os monocristais de selenato de potássio foram preparados no laboratório utilizando a técnica de crescimento de cristais por solução aquosa.

O composto de  $K_2SeO_4$  é obtido a partir do ácido selênico  $H_2SeO_4$  ( $H_2SeO_4$  - Merck 96%) e do carbonato de potássio ( $K_2CO_3$  - Merck 99%) numa solução aquosa.

Uma solução saturada entre 70 - 90°C é colocada numa ampola fechada. Após resfriamento, aproximadamente um terço da ampola fica com o composto precipitado no fundo, que vai servir de fonte para o crescimento dos monocristais. A extremidade contendo a fonte é encaixada num bloco de alumínio mantido a 50°C. A outra parte da ampola, contendo a solução fica fora do bloco à temperatura de ~30°C. Desta forma se estabelece um gradiente térmico que provocará a formação dos monocristais por transporte.

A maioria dos cristais obtidos não continha as faces (100) (010) e

(001). Por outro lado quase todos os cristais apresentavam a face (210), que foi utilizada como referência na orientação dos cristais.

### Formação dos Centros $\text{SeO}_4^-$

O centro  $\text{SeO}_4^-$  foi formado por irradiação com raios X (75kv - 13mA) à temperatura do nitrogênio líquido. A fonte de raios X é Philips-Müller, com tubo modelo M0100Be (tensão máxima de 100kV e janela de Berílio). Foi adaptado à saída do tubo uma proteção de chumbo, de forma cilíndrica, de ~ 1cm. de espessura que serve de apoio para o recipiente contendo nitrogênio líquido. A amostra é colada na base da cavidade de microondas e o conjunto é mergulhado no nitrogênio líquido ficando bem próximo do feixe. O tempo de irradiação foi entre 3 e 4h. A transferência para o espectrômetro foi feita a frio. Depois de irradiada a amostra é aquecida a 200k, ficando uma hora nesta temperatura. Este tratamento termina sem por objetivo eliminar outras espécies de centro que são formadas, (Aiki, 1970).

### Medidas

As medidas de EPR foram feitas num espectrômetro de banda Q (Varian - modelo E110) com 100kHz de modulação.

A temperatura é obtida pelo método de fluxo de nitrogênio. O controlador de temperatura (Varian - modelo E257) permite variações de 77 K a 400 K,

com estabilidade da ordem de 0.1 grau.

Os espectros detectados analogicamente, foram digitados numa mesa digitadora (Tektronix - 4956) e a forma de linha foi ajustada com a teoria usando um programa de computador de ajuste automático por mínimos quadrados.

### Espectros do Centro $\text{SeO}_4^-$

No processo de irradiação, o íon selenato  $\text{SeO}_4^{2-}$  perde um elétron, formando o centro paramagnético  $\text{SeO}_4^-$ . Ele é um centro de deficiência de elétrons ou centro de buraco ( $S = \frac{1}{2}$ ). O Selênio com abundância de 92,5% tem spin nuclear  $I = 0$ , e o selênio com abundância 7,5% tem um spin nuclear  $I = \frac{1}{2}$ . As linhas devidas à interação hiperfina do selênio ( $I = \frac{1}{2}$ ) com o buraco ( $S = \frac{1}{2}$ ) são muito fracas. Limitamos nosso estudo apenas à linha de ressonância forte que resulta da interação Zeeman eletrônica. A Hamiltoniana de spin para o centro  $\text{SeO}_4^-$  é

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{S}$$

a) fase paraelétrica,  $130 \text{ K} < T < 745 \text{ K}$

A célula unitária do  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  contém quatro moléculas, portanto quatro sítios para os centros  $\text{SeO}_4^-$  que se relacionam pelas operações de simetria do cristal ( $D_{2h}^{16} - Pnam$ ). Estes centros são quimicamente equivalentes (mesmas propriedades escalares) e fisicamente inequivalentes (diferentes eixos para seus tensores).

Dependendo da orientação do campo magnético podemos discriminar estes quatro sítios. A figura 1 mostra o espectro do centro  $\text{SeO}_4^-$  para uma orientação geral do campo magnético. Temos quatro linhas que correspondem aos quatro sítios para o  $\text{SeO}_4^-$ . Quando o campo magnético se encontra paralelo aos eixos do cristal, que são eixos de simetria, não discriminamos os quatro sítios. Observamos apenas uma linha de ressonância.

As linhas devido à interação hiperfina com o  $\text{Se}^{77} (I = \frac{1}{2})$  são vistas como ombros na terceira linha observada na figura 1. A interação hiperfina é muito pequena, o que pode significar que o elétron está bem distante do núcleo de selênio.

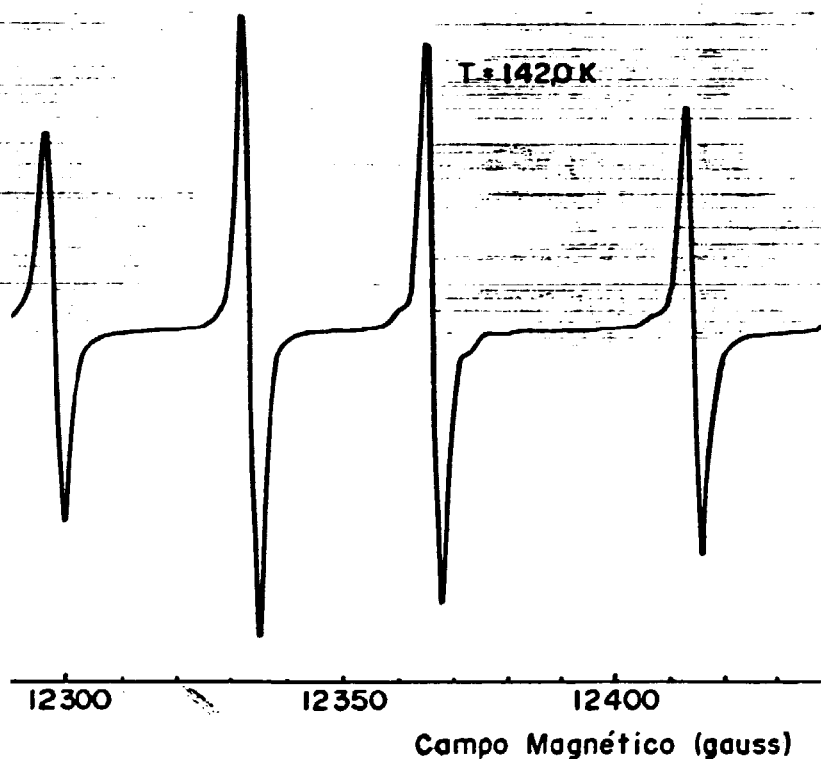


Fig. 1 - Linhas de ressonância do centro  $\text{SeO}_4^-$  na fase paraelétrica  
Orientação do campo magnético: plano (210), a  $65^\circ$  do eixo c.



b) fase ferroelétrica  $T < 93 \text{ K}$ 

A célula unitária é triplicada ao longo do eixo  $x$  na fase ferroelétrica. O número de moléculas por célula unitária é  $Z = 12$ , portanto, doze sítios para o centro  $\text{SeO}_4^-$ . Estas doze sítios se dividem em três grupos quimicamente não equivalentes. Dentro de cada grupo os sítios se relacionam pelas operações de simetria do cristal,  $\text{Pna}2_1(c_2^9)$ . Nesta fase devemos considerar ainda os dois domínios ferroelétricos, portanto, para uma orientação geral do campo magnético devemos observar vinte e quatro linhas. A figura 2 mostra o espectro obtido quando o campo magnético está no plano (210), fazendo um ângulo de  $66,5^\circ$  com o eixo  $c$ . Cada linha da fase paraelétrica se desdobrou em seis na fase ferroelétrica.

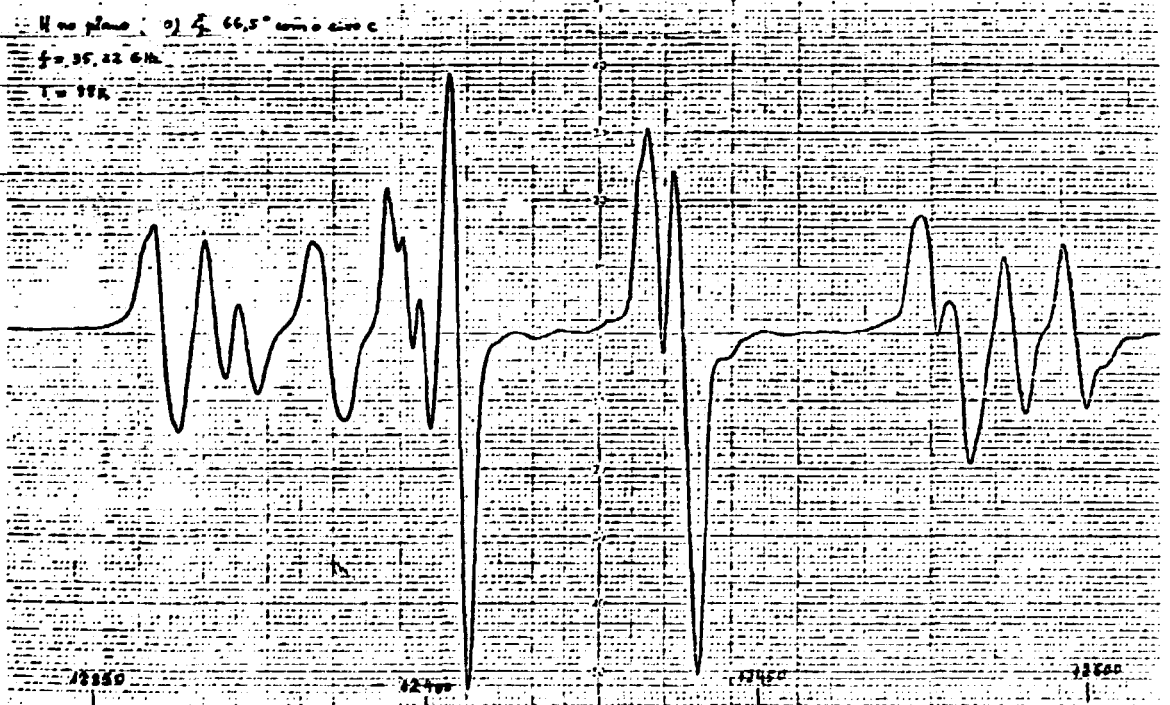


Fig. 2 - Espectro de EPR do centro  $\text{SeO}_4^-$  na fase ferroelétrica do  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ . Orientação do campo magnético: plano (210) a  $66,5^\circ$  do eixo  $c$ .

c - fase incommensurável  $93 \text{ K} < T < 130 \text{ K}$

O cristal perde a simetria de translação nesta fase. Podemos considerar que o cristal inteiro é uma célula unitária. Cada átomo na rede desloca de sua posição de equilíbrio ( $z_0$ ) na fase paraelétrica, para uma posição  $x$  na fase incommensurável, dada por

$$x = z_0 + A(T) \cos \phi(x,t)$$

$A$  é a amplitude da modulação de deslocamento que se estabelece na rede e  $\phi(x)$  é a fase da modulação. Cada centro  $\text{SeO}_4^-$  no cristal é quimicamente inequivalente, não existem operações de simetria que levam um centro ao outro.

Devemos esperar nesta fase infinitas linhas de ressonância. Um sítio da fase paraelétrica gera infinitos sítios na fase incommensurável.

A figura 3 mostra como a linha de ressonância de um sítio da fase paraelétrica vai se desdobrando à medida que a temperatura decresce, até atingir a temperatura  $T_c$  onde ocorre a transição para a fase ferroelétrica.

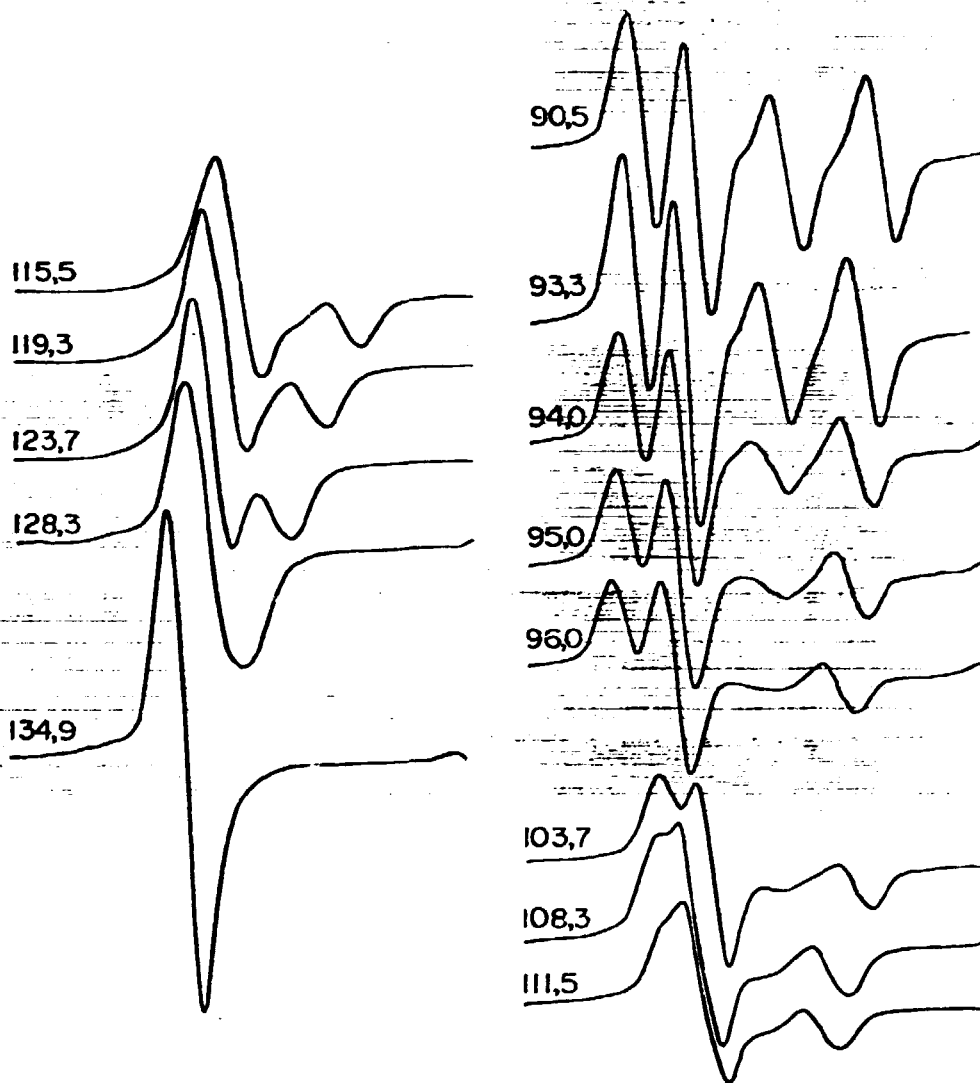


Fig. 3 - Espectros de EPR do centro  $\text{SeO}_4^{2-}$  no  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ . Variação com a temperatura para a linha de campo alto da fig. 1. Campo magnético: plano (210) a  $65^\circ$  do eixo c.

## Ajuste dos Espectros

Para ajustar as linhas na fase incomensurável usamos a teoria descrita no capítulo 3. A forma de linha teórica é calculada usando os seguintes parâmetros:

parâmetro  $\delta$  → define a função  $\phi(x)$  (fase da modulação).  $\delta \gg 1$  regime de onda plana.

parâmetro  $\phi_0$  → fase inicial →  $\phi(x) = \frac{2\pi}{3}m + \phi_0$

parâmetros  $h_0$ ,  $h_1$  e  $h_2$  → cálculo das posições das linhas:  $H = h_0 + h_1 \cos \phi(x) + h_2 \cos^2 \phi(x)$

parâmetros  $I$  e  $\gamma$  → intensidade e largura das gaussianas usadas na convolução.

São ao todo sete parâmetros, que podem ser ajustados pelo programa que faz o ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

Até temperaturas  $T \sim 119$  K o ajuste pelo modelo de onda plana é bom (figura 4). Abaixo desta temperatura, a fase de solitons já se acha presente, isto pode ser visto pelas novas linhas que surgem no espectro. Estes espectros correspondem a uma orientação do campo magnético que distingue os domínios ferroelétricos. Para se calcular o espectro teórico, é necessário somar dois espectros, um para cada domínio ferroelétrico. O ajuste fica mais difícil, pois o número de parâmetros aumenta. Ao invés de sete parâmetros, ficamos com dez, pois a fase inicial  $\phi_0$ , a largura de linha  $\gamma$ , a fase da modulação  $\phi(x)$  e a intensidade  $I$  são as mesmas para os dois domínios. O ajuste pelo método dos mínimos quadrados passa a depender dos parâmetros que foram dados inicialmente. Perde-se pois a confiabilidade. A figura 5 mostra um ajuste obtido com a soma de espectros.

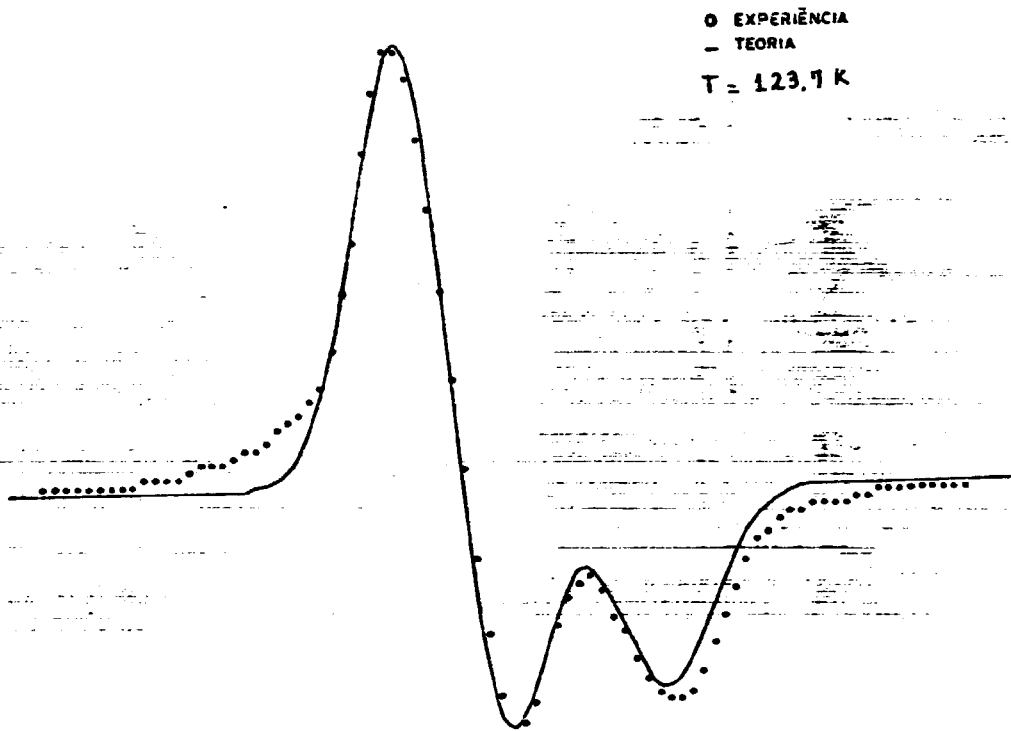


Fig. 4 - Ajuste da forma de linha de EPR.

Parâmetros de ajuste:  $\delta = 20$ ;  $\gamma = 2G$ ;  $h_1 = 2,7G$  e  $h_2 = 4,2G$ .

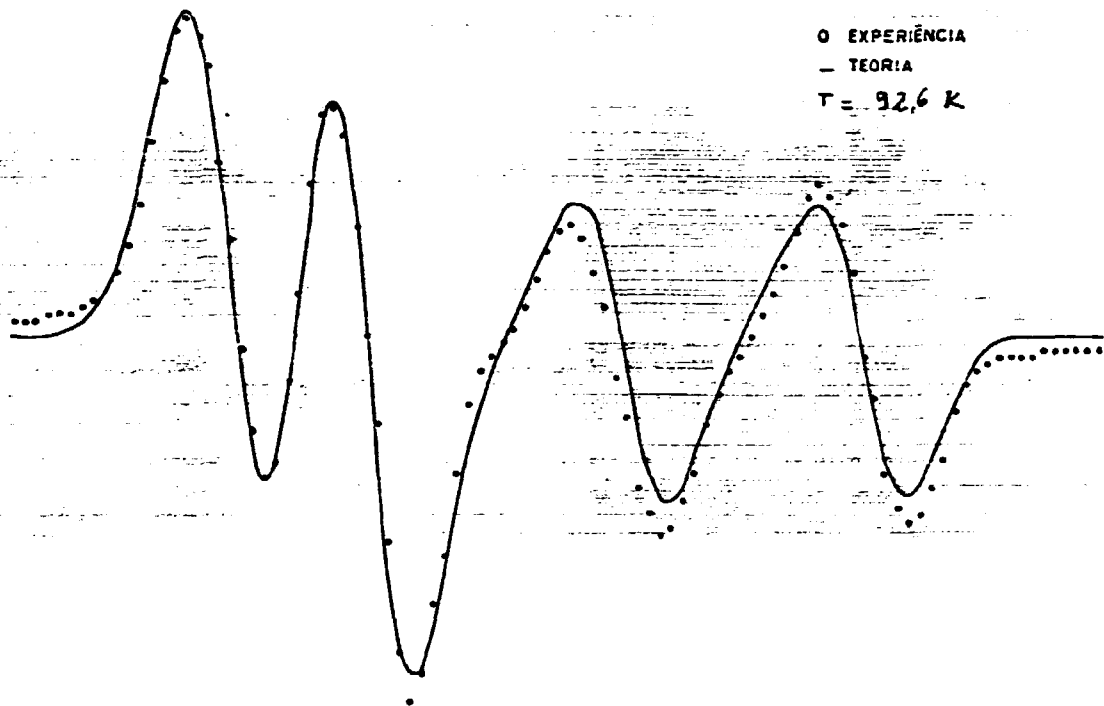


Fig. 5 - Ajuste da forma de linha de EPR. Parâmetros de ajuste:  
 $\delta = 0.05$ ;  $\phi = 60^\circ$ ;  $\gamma = 2.0\text{G}$ ;  $|h_{01} - h_{02}| = 3.9\text{G}$ ;  $h_{11} = 6.3\text{G}$ ;  $h_{12} = 7.8\text{G}$ ;  
 $h_{21} = 6.0\text{G}$ ;  $h_{22} = 11.2\text{G}$

Diante da impossibilidade de isolar um sítio para o qual os domínios ferroelétricos fossem indistinguíveis, optamos pela orientação do campo magnético segundo o eixo b. (Poderia também ser segundo o eixo a ou c).

Para esta orientação do campo magnético temos a superposição das quatro linhas da fase protótipo e de acordo com a simetria da fase baixa esta linha se desdobra em três. Então nesta orientação estas quatro linhas permanecem sempre superpostas e além disto não discriminam diferentes domínios ferroelétricos. O único problema que surge para esta orientação é no alinhamento da amostra. O teste do alinhamento é feito na fase ferroelétrica, onde o espectro é muito sensível a uma pequena desorientação.

O resultado do ajuste juntamente com os dados experimentais são mostrados na figura 6.

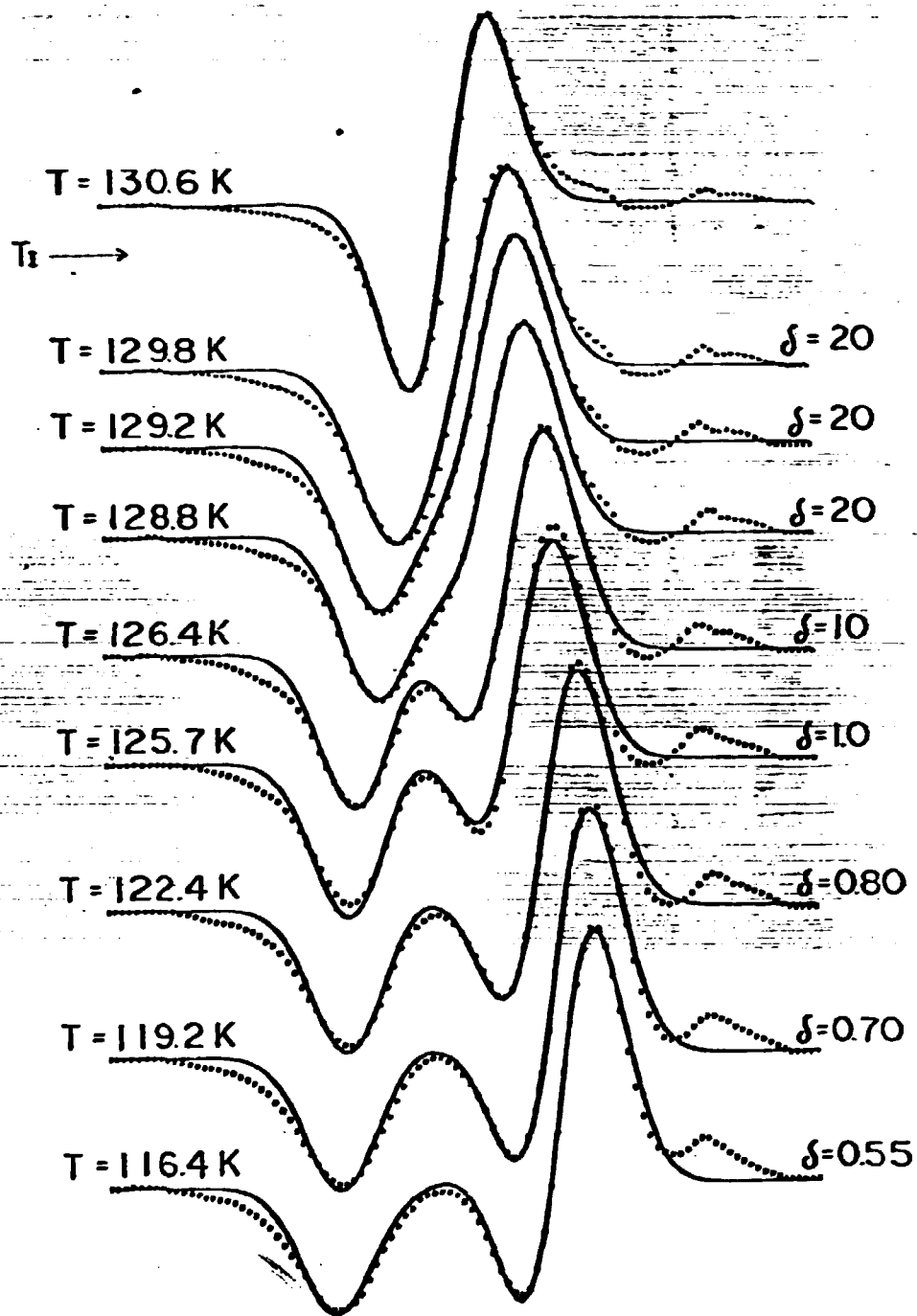


Fig. 6 (a) a (d) - Espectros de EPR do centro  $\text{SeO}_2^-$  na fase incommensurável.

Campo magnético paralelo ao eixo y.

Linha pontilhada: dados experimentais; Linha contínua: teoria.



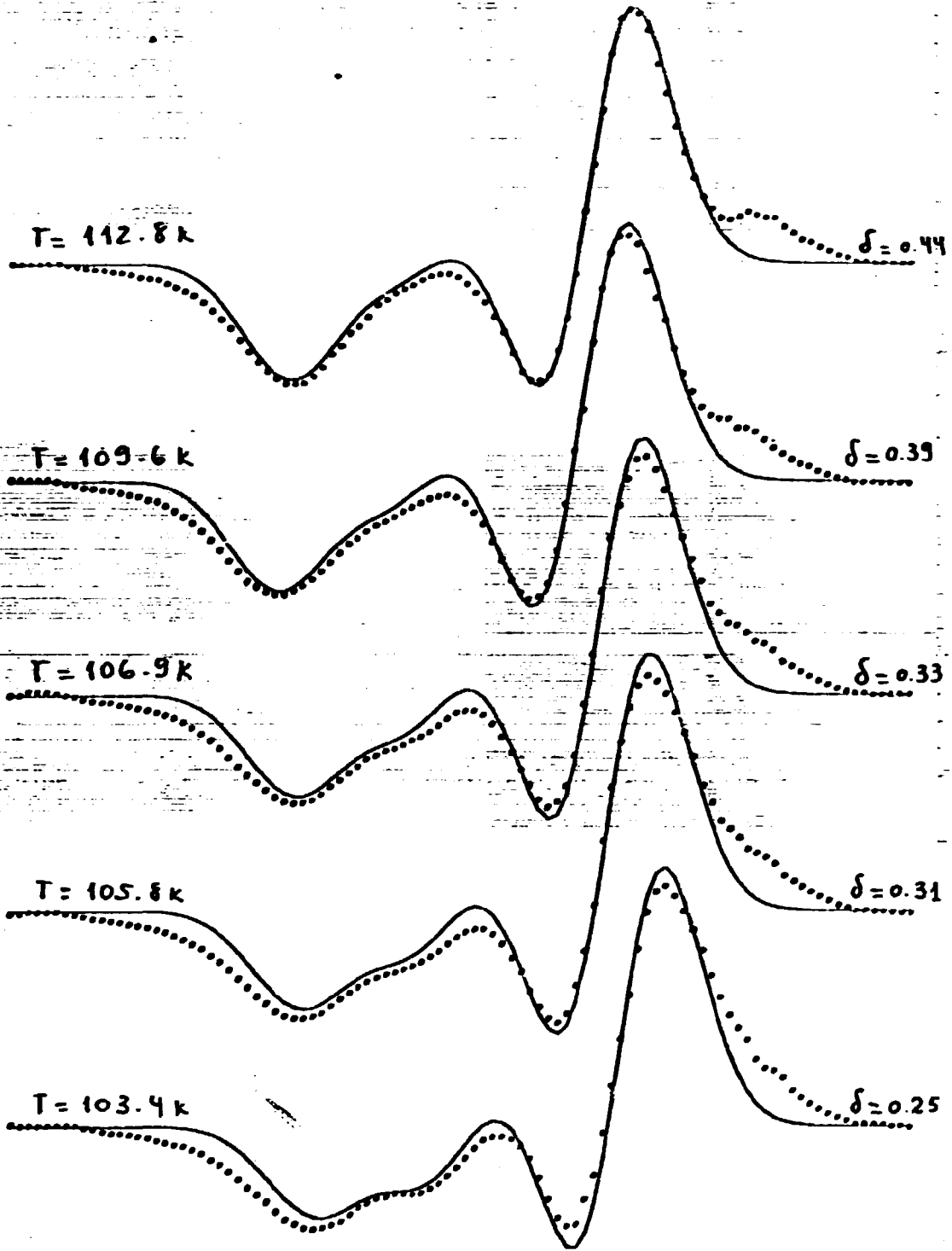


Fig. 6(b)

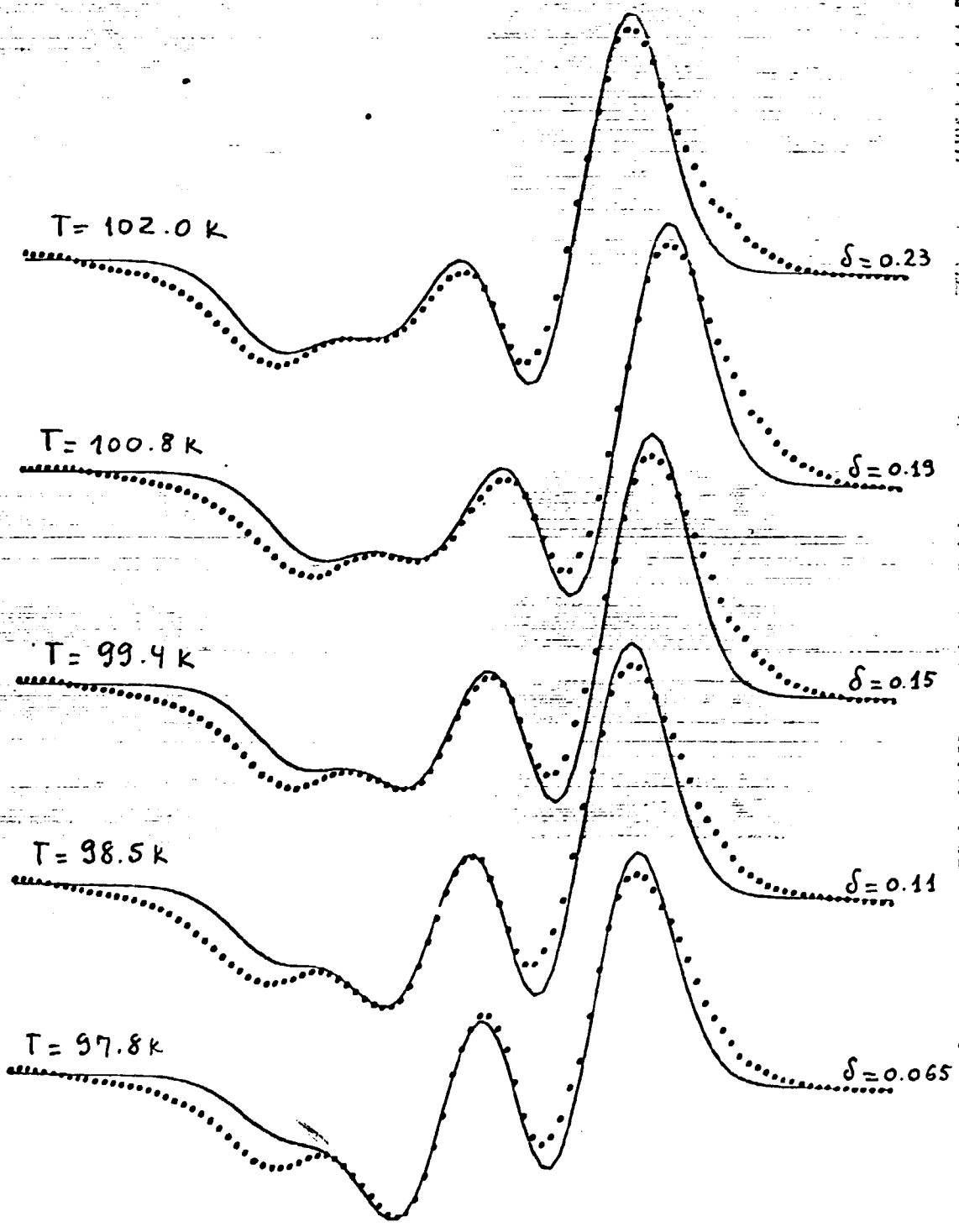


Fig. 6(c)

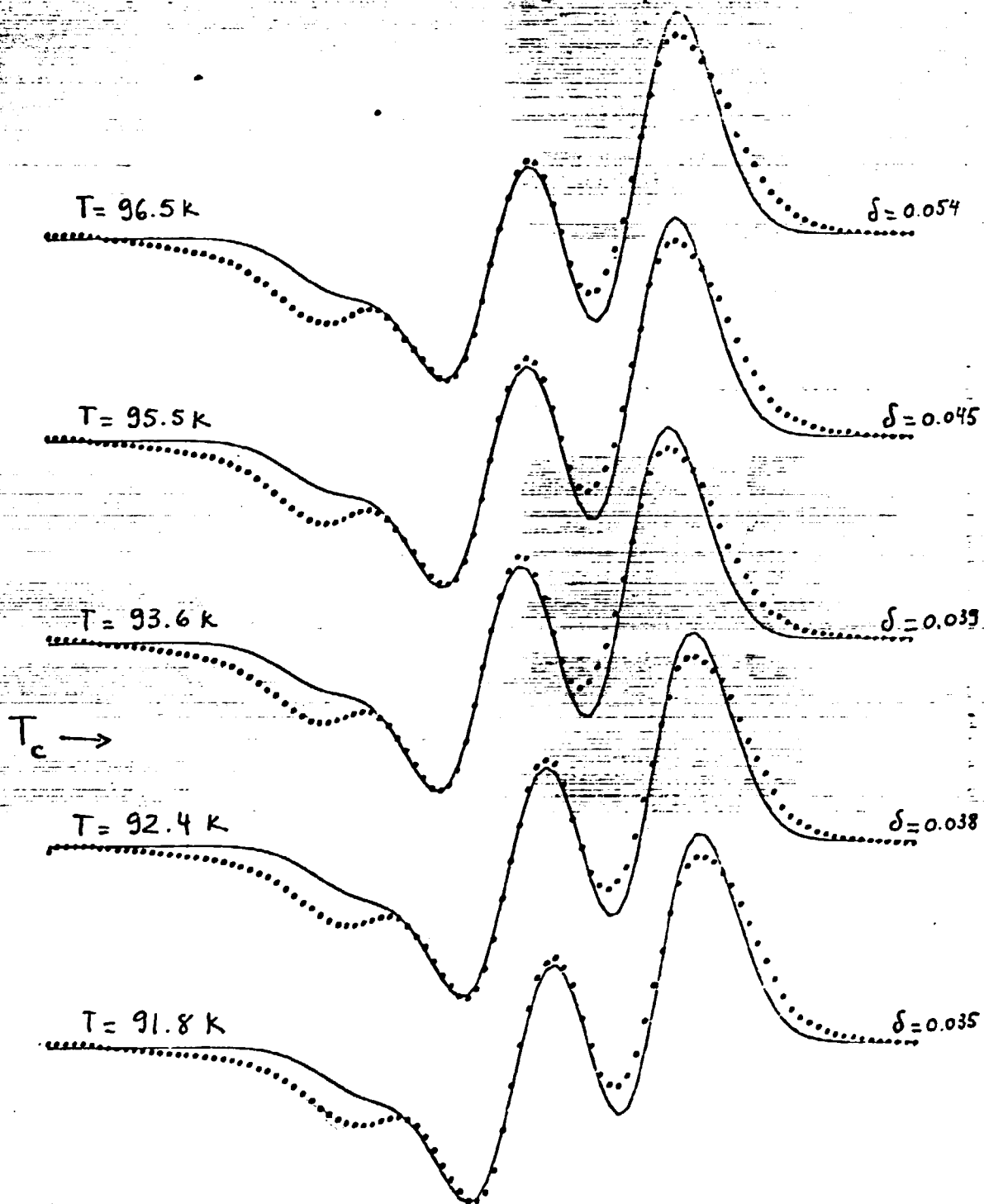


Fig. 6(d)

O primeiro espectro da figura 6 mostra a linha de ressonância ainda na fase protótipo,  $T = 130.7$  K. O melhor ajuste foi conseguido com uma gaussiana, que foi selecionada como a forma de uma única linha  $L(H - H_0)$  para o ajuste no decorrer da fase incommensurável. A largura obtida foi  $\gamma = 2.05$  gauss, que foi mantida fixa para ajustar os demais espectros.

A fase inicial é a mesma para todas as temperaturas, pois ela é uma característica do sítio do íon paramagnético. Na aproximação por onda plana ela não tem relevância nenhuma, qualquer valor conduz ao mesmo resultado. Já no regime de solitons, ela é bem definida, seu valor de ajuste foi  $\phi_0 = 60^\circ$ .

#### Parâmetro de ordem da transição de fase normal - incommensurável

Dos sete parâmetros necessários para o cálculo da forma de linha, fixamos então a fase inicial  $\phi_0$  e a largura de linha  $\gamma$  e ficamos com cinco parâmetros variáveis.

A figura 7 mostra os parâmetros  $h_1$ ,  $h_2$  e  $\delta$  em função da temperatura. A amplitude da modulação  $A(T)$  é o parâmetro de ordem da transição paraelétrica-incommensurável. Os parâmetros  $h_1$  e  $h_2$  estão diretamente relacionados com a amplitude da modulação através da equação

$$h_j(T) = a_j |A(T)|^j \quad (\text{eq. 1, 2 e 3 do cap. 3})$$

devemos ter

$$A(T) \propto (T_i - T)^\beta$$

$$h_1 \propto (T_i - T)^\beta$$

$$h_2 \propto (T_i - T)^{2\beta}$$

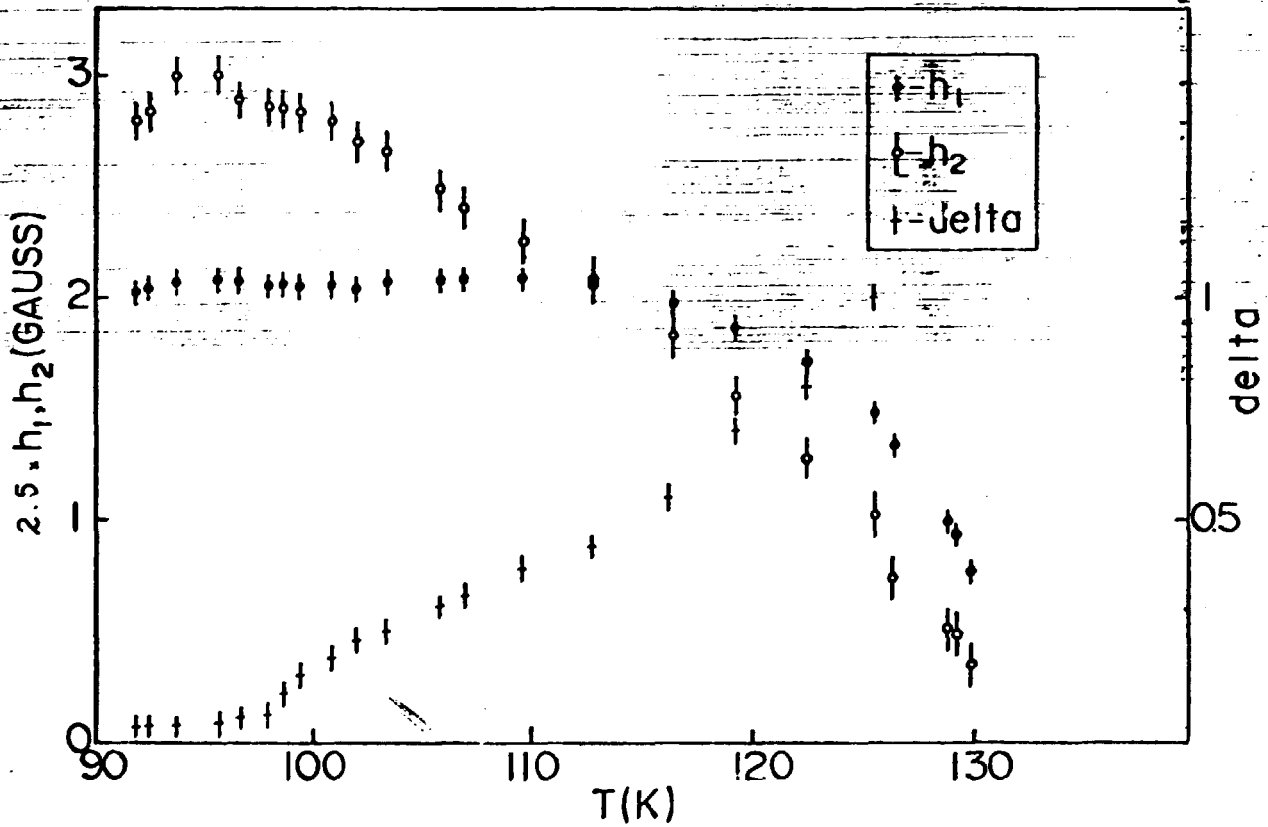


Fig. 7 -  $h_1$ ,  $h_2$  e  $\delta$  versus temperatura.

A figura 8 mostra o gráfico de  $h_1^3$  e  $h_2^{3/2}$  em função da temperatura.

Ambas as linhas retas extrapolam para zero em  $T_1 = 130.6$  K. Podemos concluir que  $\beta = 1/3$ .

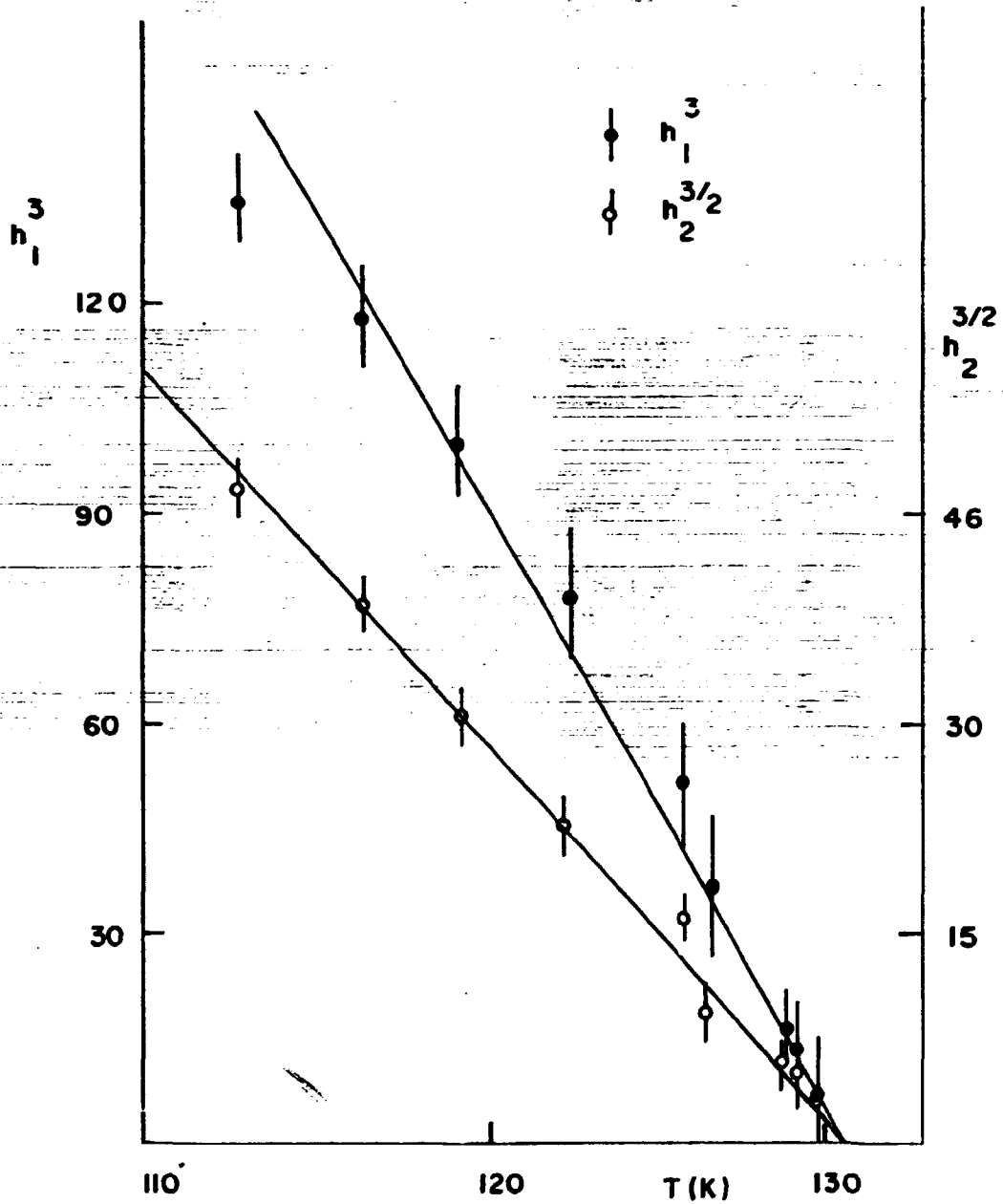


Fig. 8 -  $h_1^3$  e  $h_2^{3/2}$  versus temperatura

A figura 9 mostra o resultado do ajuste de curvas pelo método dos mínimos quadrados. Os valores encontrados foram:

$$\beta = 0.33 \pm 0.03$$

$$2\beta = 0.58 \pm 0.06$$

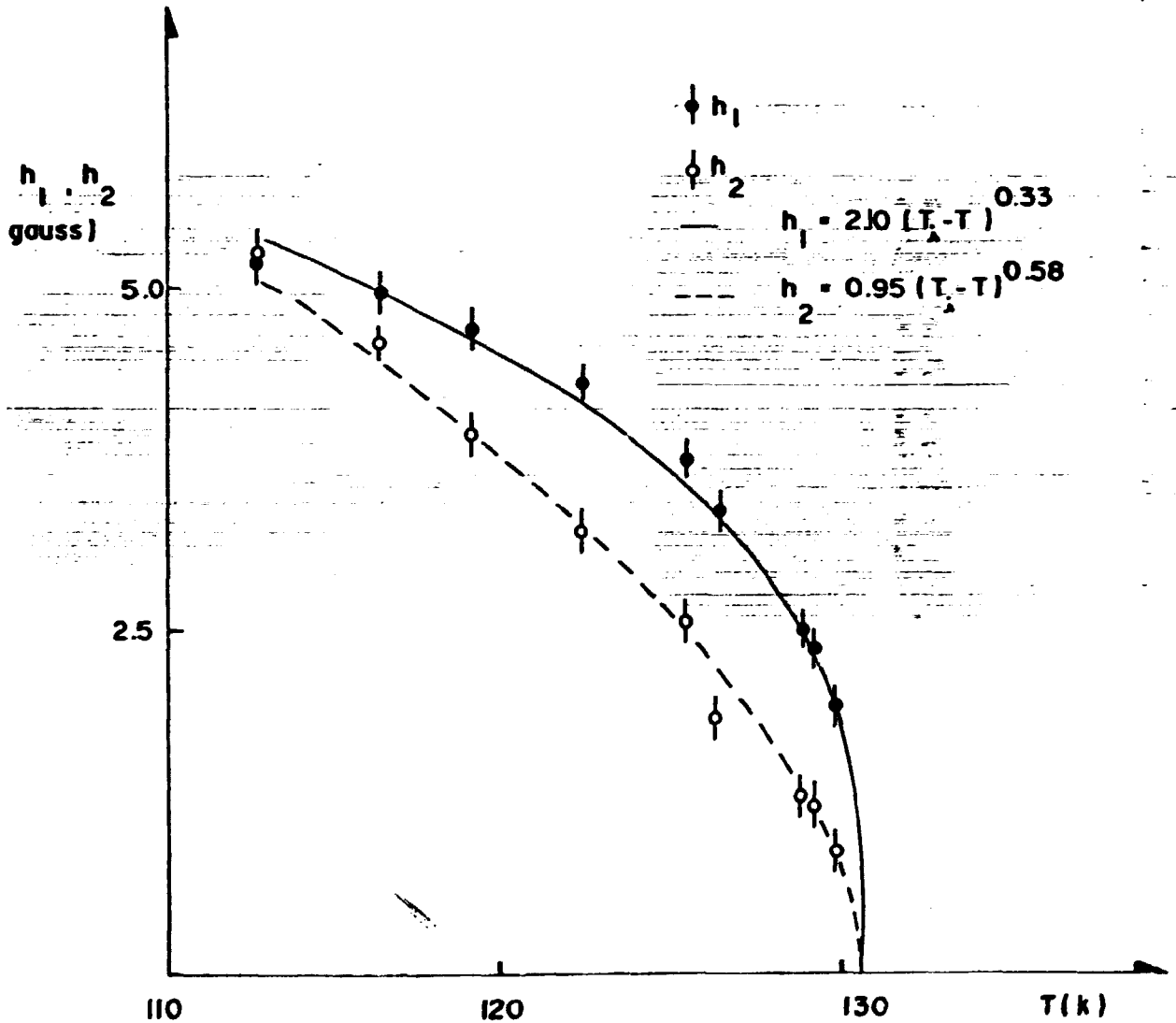


Fig. 9 -  $h_1$  e  $h_2$  versus temperatura.

A tabela 1 mostra alguns dos valores encontrados na literatura para o expoente crítico  $\beta$  em vários sistemas estruturalmente incomensuráveis, com modulação unidimensional. Podemos notar que existem duas classes distintas de resultados, uma mostrando o valor clássico "tipo Landau",  $\beta = \frac{1}{2}$  e a outra mostrando valores de  $\beta$  no intervalo 0.3 - 0.4. Um valor médio de  $\beta$  foi obtido nesta segunda classe, pesando os valores experimentais com o inverso do quadrado dos desvios  $\sigma_i$  relatados pelos autores.

Quando este desvio não consta do artigo, consideramos um erro de 10%. Então,  $\bar{\beta}$  e  $\sigma$  ( $= \Delta\beta$ ) são dados por

$$\bar{\beta} = \frac{\sum_i \beta_i \sigma_i^{-2}}{\sum_i \sigma_i^{-2}}$$

$$\sigma = \left[ \frac{1}{\sum_i \sigma_i^{-2}} \right]$$

O valor médio obtido foi  $\bar{\beta} = 0.347 \pm 0.003$ . Izumi et al (1977) foram os primeiros a apontar que a transição de fase estrutural paraelétrica-incomensurável é dirigida por um modo macio duplamente degenerado ( $n = 2$ ) que satisfaz a Hamiltoniana de Landau - Ginzburg - Wilson. Esta Hamiltoniana tem as mesmas características universais do modelo 3d-XY, cujo valor do expoente crítico é  $\beta = 0.3455 \pm 0.0020$ , calculado por Le Guillou and Zinn-Justin (1980). A concordância entre o valor teórico e o valor obtido experimentalmente é muito boa.



Material	Técnicas	$\beta$	$2\theta$	Referências
$K_2SeO_4$	Constante Dielétrica		0.76	Unruh et al. (1979)
$K_2SeO_4$	Raman	$0.35 \pm 0.05$	0.76	Unruh et al. (1979)
$K_2SeO_4$	Ultra-Som		$0.65 \pm 0.05$	Rehwald et al. (1980)
$K_2SeO_4$	Espalhamento de neutrons		$0.8 \pm 0.1$	Iizumi et al. (1977)
$K_2SeO_4$	Raman	0.5		Wada et al. (1977)
$K_2SeO_4$	Expansão Térmica		0.7	Shiozaki et al. (1977)
$K_2SeO_4$	Espalhamento de neutrons		$0.75 \pm 0.05$	Majkrzak et al. (1980)
$K_2SeO_4$	Espalhamento Brillouin		$0.64 \pm 0.02$	Yagi et al. (1981)
$K_2SeO_4$	Espalhamento Brillouin		$0.7 \pm 0.1$	Hauret et al. (1982)
$K_2SeO_4$	Raman	$0.39 \pm 0.01$		Massa et al. (1982)
$K_2SeO_4:SeO_4^-$	EPR	$0.33 \pm 0.03$		Dantas et al. (1984)
$K_2SeO_4:SeO_4^-$	EPR		$0.58 \pm 0.05$	Dantas et al. (1984)
$K_2SeO_4:VO^{2+}$	EPR	$0.48 \pm 0.05$		Fukui e Abe (1981)
$K_2SeO_4:Ti^{2+}$	EPR		$0.77 \pm 0.1$	Blinc et al. (1985)
$Rb_2ZnCl_4$	Constante dielétrica		0.68	Unruh e Stromich (1981)
$Rb_2ZnCl_4$	Difração de raios X		$0.69 \pm 0.01$	Mashiyama (1981)
$Rb_2ZnCl_4$	Ultra-Som		$0.64 \pm 0.04$	Matsuda e Hatta (1980)
$Rb_2ZnCl_4$	Ultra-Som		$0.62 \pm 0.08$	Matsuda e Hatta (1980)
$Rb_2ZnCl_4$	Ultra-Som		$0.61 \pm 0.05$	Matsuda e Hatta (1980)

$Rb_2ZnCl_4$	Difração de Raios X	0.74±0.06	Gesi e Iizumi (1979), Lopes-Echarri et al (1980)
$Rb_2ZnCl_4$	NMR	0.5	Blinic et al. (1980)
$Rb_2ZnCl_4$	NMR	0.7	Nakamura et al. (1980)
$Rb_2ZnCl_4$	NMR	0.36±0.02	Blinic et al. (1981)
$Rb_2ZnO_4:Mn^{2+}$	EPR	0.36±0.04	Kaziba e Fayet (1976)
$Rb_2ZnCl_4:Mn^{2+}$	EPR	0.36±0.04	Pazeril et al. (1980)
$Rb_2ZnBr_4$	Constante Dielétrica	1.0	Van Kleef et al. (1981)
$Rb_2ZnBr_4$	NMR	0.35±0.03	Rutar et al. (1982)
$Rb_2ZnBr_4$	Espalhamento de neutrons	0.60	de Pater e Van Dijk (1973)
$\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$	Difração de raios X	0.74±0.03	Mashiyama e Tanisaki (1980)
$\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$	Difração de raios X	0.82±0.02	Bziouet et al. (1987)
$\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4:Mn^{2+}$	EPR	0.69±0.02	Tsuchida et al. (1982)
$\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$	Difração de raios X	0.76±0.03	Hasebe et al. (1980)
$\{N(CH_3)_4\}_2CuBr_4$	Difração de raios X	0.67±0.02	Hasebe et al. (1982)
TSHD	EPR	0.5	Fukui et al. (1980)
$Sr_2Nb_2O_7:Fe^{3+}$	EPR	0.34±0.02	Akishige et al. (1983)

## Densidade de Solitons

Na fase incomensurável, próximo de  $T_i$ , a modulação de deslocamento tem um comportamento senoidal. Quando a temperatura decresce, a modulação vai se distorcendo e o regime de onda plana não conduz mais a resultados satisfatórios. A distorção da modulação é melhor descrita pelo modelo de uma rede de solitons. Os solitons são identificados com as regiões do cristal que têm uma fase indefinida e que separam as regiões que já têm a estrutura comensurável da fase ferroelétrica.

McMillan (1976) e Bak e Emery (1976) consideram a densidade de solitons como o parâmetro de ordem da transição incomensurável-comensurável. À medida que a temperatura decresce, e se aproxima de  $T_c$ , a distância inter-solitons aumenta e a densidade de solitons decresce, se anulando em  $T_c$ . A transição de fase é vista como uma instabilidade com relação à criação de solitons.

No modelo do pêndulo no capítulo 3 mostramos como podemos obter a densidade de solitons  $n_s$  a partir do parâmetro de ajuste  $\delta$ , que é indicado ao lado de cada espectro da figura 6.

Observando como a forma de linha varia com a temperatura (figura 6) vemos que a linha de ressonância da fase protótipo se desdobra em duas linhas na fase incomensurável. Estas linhas correspondem às singularidades dos extremos ( $\phi = 0$  e  $\pi$ ). Temos termos lineares e quadráticos na expansão do campo magnético de ressonância  $H(x)$ , resultando em linhas de diferentes intensidades.

Entre as duas singularidades extremas vai surgindo uma linha extra

que fica cada vez mais intensa à medida que a temperatura decresce. Esta linha é proveniente da não linearidade da fase da modulação  $\phi(x)$ , mostrando então que o sistema já se encontra no regime de solitons. Este regime é caracterizado pela presença de linhas que surgem dos platôs comensuráveis. No caso analisado as linhas comensuráveis vão surgir conforme a ilustração abaixo, pois a fase inicial  $\phi_0 = 60^\circ$  indica que os platôs se localizam em  $120^\circ$ ,  $240^\circ$  e  $360^\circ$ .

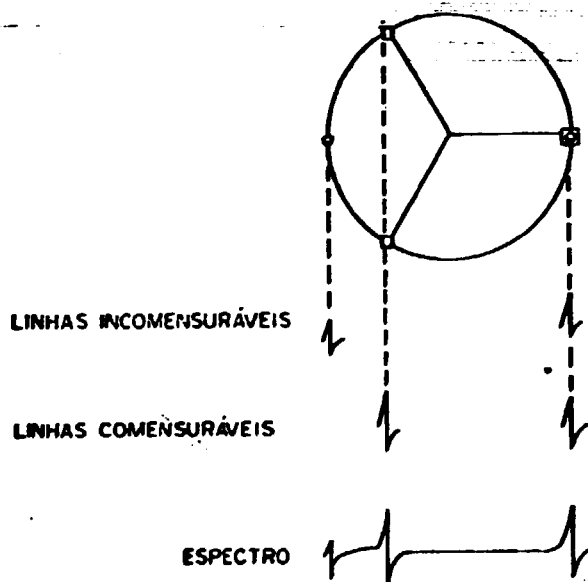
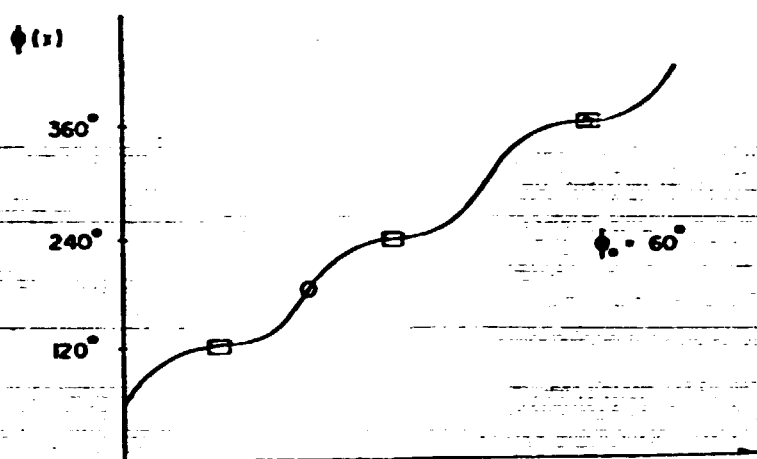


Fig. 10 - Fase da modulação indicando a localização dos platôs (O) e das singularidades incomensuráveis (O), e diagrama do espectro de EPR.

Mesmo a temperaturas tão altas como 125K, a fase da modulação não pode mais ser descrita pelo modelo de onda plana para o qual  $\delta \gg 1$ . Não vemos as linhas extras surgindo dos platôs comensuráveis quando  $\delta > 0.4$ , mas a forma do espectro já mostra mudanças pequenas mas consideráveis. Ao usar o modelo de onda plana, não obtemos a mesma qualidade do ajuste mostrada na figura 6. Este resultado nos convenceu de que o regime de solitons não está restrito apenas a uma região bem próxima a  $T_c$ .

O espectro de ressonância esperado na fase comensurável para o campo magnético ao longo do eixo b, deve ser composto de duas linhas com intensidades 2:1, conforme o diagrama da figura 10. Esperamos então que a linha da esquerda da figura 6 desapareça em  $T_c$ .

Isto não aconteceu, indicando que mesmo na fase comensurável ainda existem regiões com fase não definida. O valor encontrado para a densidade de solitons ( $n_s$ ) à 92k foi de 0.35. Ou seja, 35% do volume do cristal está ocupado por solitons.

Este resultado está de acordo com os dados de NMR para o  $Rb_2ZnCl_4$ ,  $n_s = 0.2, 0.3$  e  $0.4$  em  $T_c$  (Blinc et al. 1982, 1984, 1986) e para o  $Rb_2ZnBr_4$ ,  $n_s = 0.5$  em  $T_c$  (Blinc et al. 1986) e com os dados de EPR para o  $K_2SeO_4:VO^{2+}$ ,  $n_s = 0.4$  em  $T_c$  (Fukui e Abe, 1982).

A figura 11 mostra a densidade de solitons em função da temperatura.

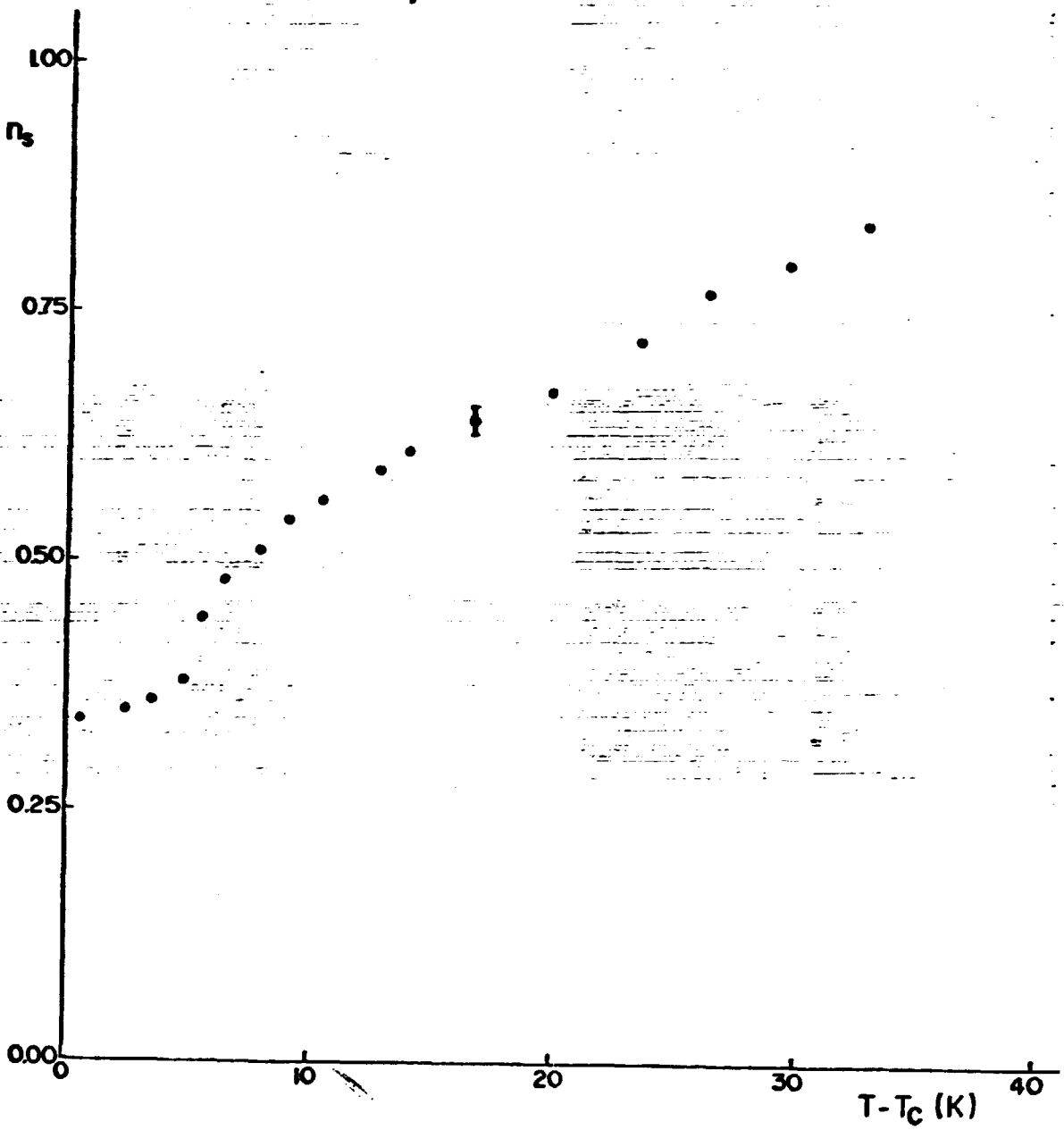


Fig. 11 – Densidade dos solitons versus temperatura.

De acordo com a teoria clássica de Landau (Bak e Emery, 1976) o comportamento esperado para a densidade de solitons é

$$n_s \propto \ln^{-1} \frac{T_c}{T - T_c}$$

Cálculos do grupo de renormalização (Nattermann, 1980) mostram que para um sistema com dimensionalidade  $d > 2$ , exibindo uma estrutura modulada unidimensional, existe sempre uma região crítica para temperaturas finitas, onde a densidade de solitons vai a zero de acordo com

$$n_s \propto (T - T_c)^{1/2}$$

A figura 12 mostra o gráfico de  $T_c \exp(-n_s^{-1})$  versus  $(T - T_c)$  e a figura 13 mostra o gráfico de  $n_s^2$  versus  $(T - T_c)$ . A densidade dos solitons próxima a  $T_c$  foge inteiramente do comportamento previsto pelas duas teorias, pois seu valor é finito em  $T_c$ .

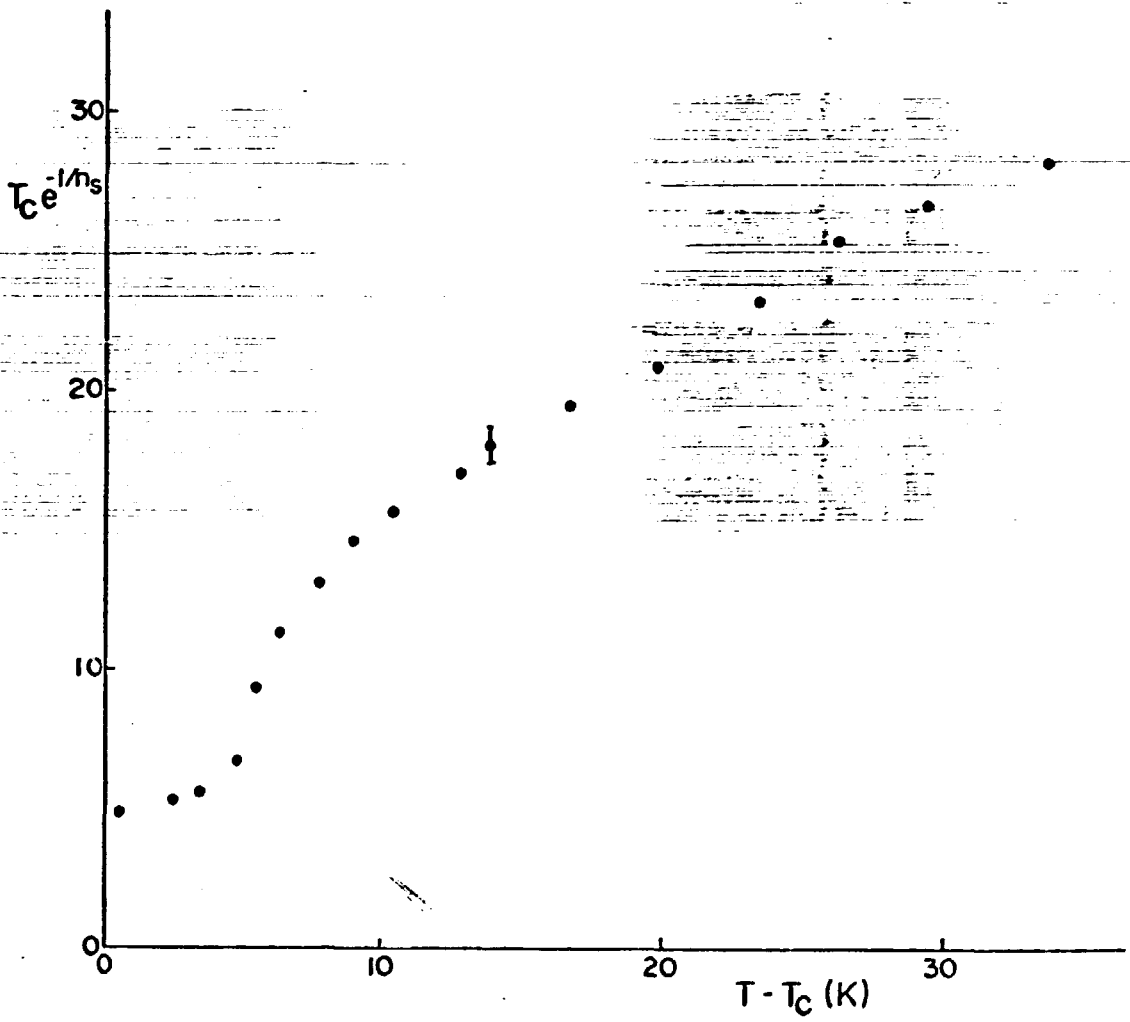


Fig. 12 -  $T_c \exp(-1/n_s)$  versus  $(T - T_c)$



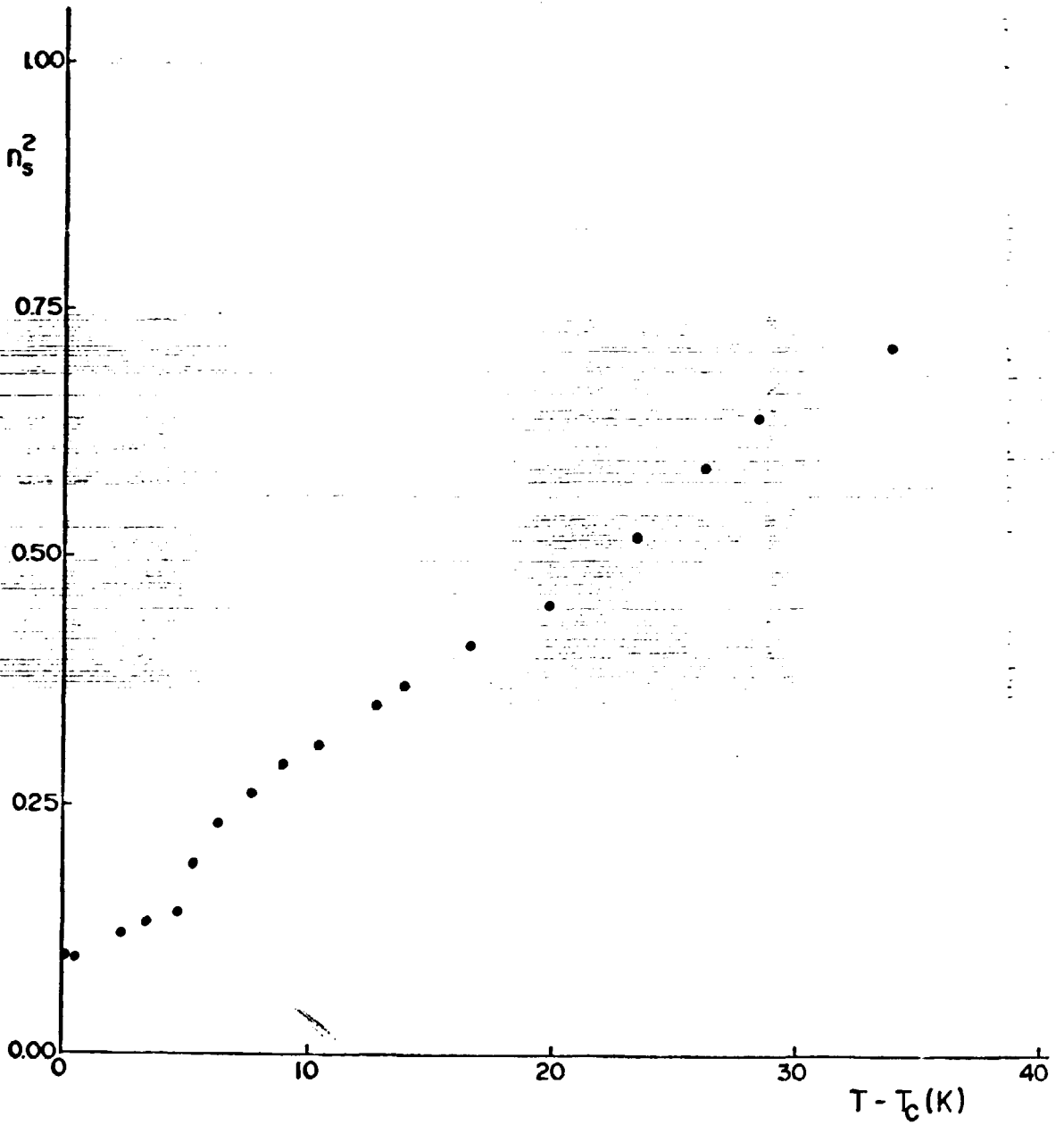


Fig. 13 -  $n_s^2$  versus  $(T - T_c)$

A densidade de solitons deve ir a zero num cristal ideal, sem imperfeições e impurezas. Num cristal real, as impurezas tendem a fixar a fase da modulação, destruindo a ordem de longo alcance (Bruce, 1980, Rice et al, 1981).

A fase imposta pelo defeito conduz à perda de uma distribuição regular dos solitons ou paredes de domínio na direção da modulação. O sistema tende a reduzir o número de solitons, quando a temperatura decresce, de modo a abaixar sua energia livre e as impurezas impedem-no. A força para destruir uma parede pode ser alta e o intervalo de temperatura no qual as fases C e I coexistem fica maior, (Janovec et al, 1983). A fixação das paredes cria então estados metaestáveis que são aptos a formar núcleos de fase incomensurável nas fases comensuráveis e vice-versa.

A transição "lock-in" pode ocorrer então a temperaturas menores que  $T_c$ . Para verificar isto, irradiamos uma outra amostra (~3h) o mesmo tempo da primeira. Mesmo a 77 K a linha da extremidade não desaparece. Mantivemos a amostra no nitrogénio líquido por 2 dias e tornamos a observar o sinal. Não houve alteração. Esperávamos que mantendo o sistema numa temperatura menor que  $T_c$  por um tempo longo, as flutuações da fase acabariam por desencadear a transição "lock-in", pois a diferença na energia livre entre a fase incomensurável e a fase ferroelétrica é pequena. Isto não ocorreu, talvez porque este tipo de defeito tenha uma energia de fixação alta.

Uma nova série de espectros foi obtida desta vez com tempo de irradiação de  $\frac{1}{2}$ h, bem menor que nos casos anteriores. Os dados experimentais e os respectivos ajustes são mostrados na figura 14.

A figura 15 mostra  $\delta$  em função da temperatura para os dois tempos de irradiação  $\frac{1}{2}$ h e ~4h. A densidade de solitons para  $\frac{1}{2}$ h de raios X é menor para temperaturas abaixo de 105 K. Os valores de  $n_s$  próximo a  $T_c$  são 0,27 ( $\frac{1}{2}$ h) e 0,35(4h). Mesmo à temperaturas bem abaixo de  $T_c$  não chegamos ao limite de solitons estreitos,

onde a razão entre a largura do soliton e a distância entre os solitons é  $\sim 0.1$ . O menor valor obtido foi  $n_s = 0.23$  em  $T = 77$  K.

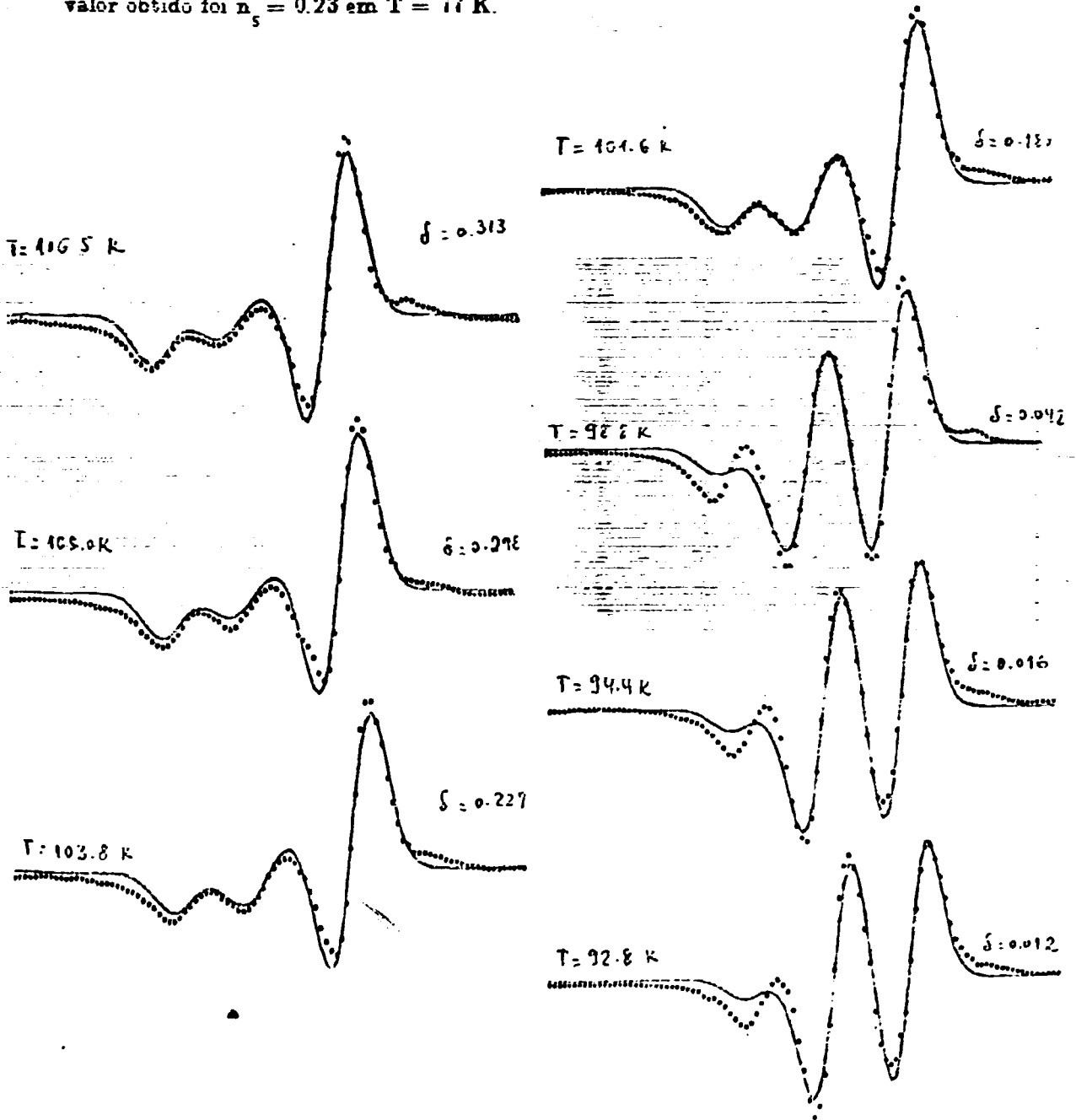


Fig. 14 – Espectros de EPR do centro  $\text{SeO}_2^-$  (0,5 h. de raios X). Campo magnético paralelo ao eixo b. Linha pontilhada: experiência; Linha continua: teoria.

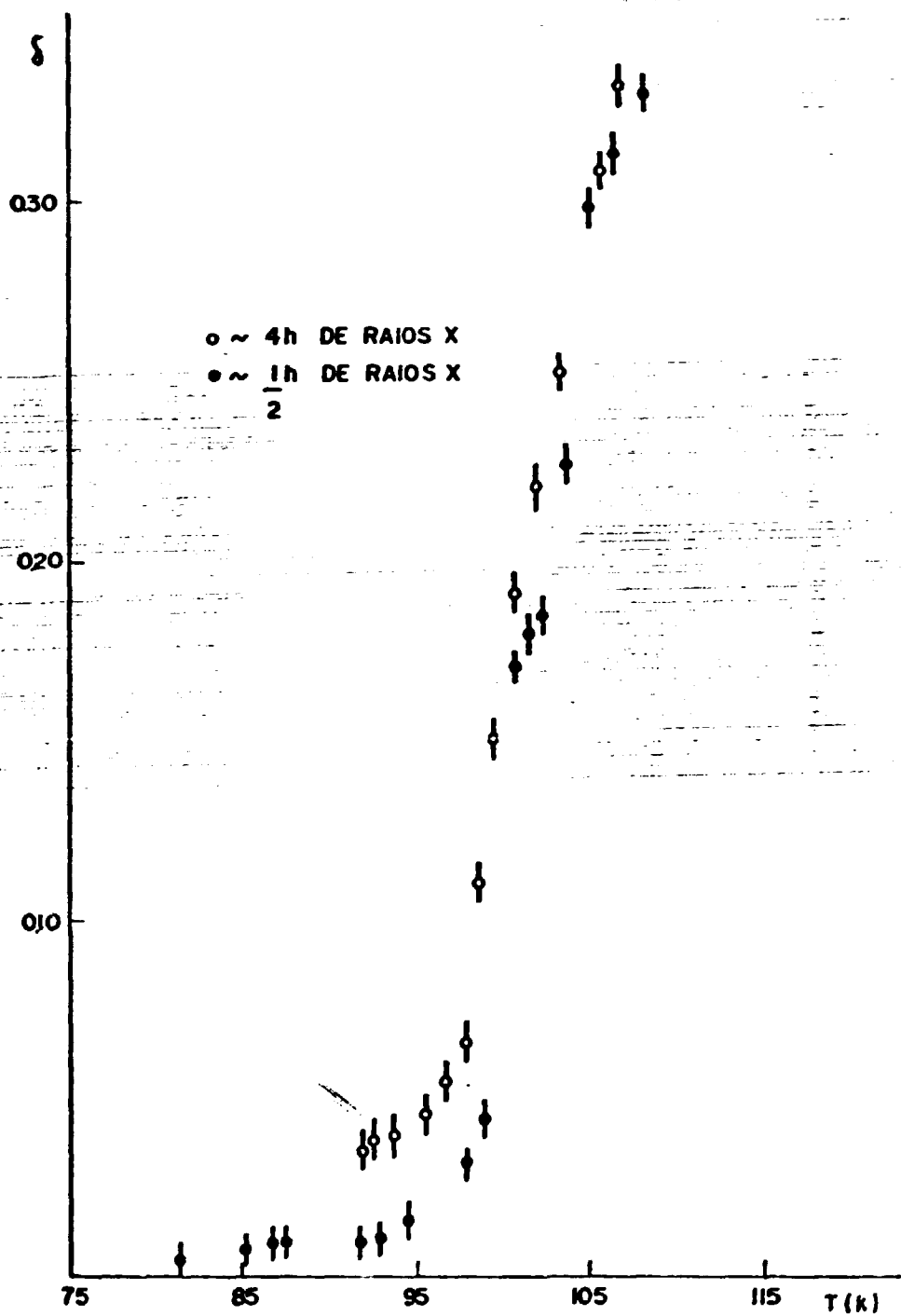


Fig. 15 - Parâmetro  $\delta$  versus temperatura para tempos de irradiação diferentes

Abaixo de  $100\text{ K}$  ( $n_s = 0.5$ ), o modelo de uma rede de solitons regularmente distribuídos não se ajusta bem aos dados experimentais. A linha da esquerda, prevista pelo modelo tem sempre uma intensidade menor. Se os defeitos destroem a periodicidade da rede a fase de modulação deve ser modificada. Ao invés de três patamares igualmente espaçados podemos ter algumas regiões no cristal onde os patamares são desiguais (figura 16).

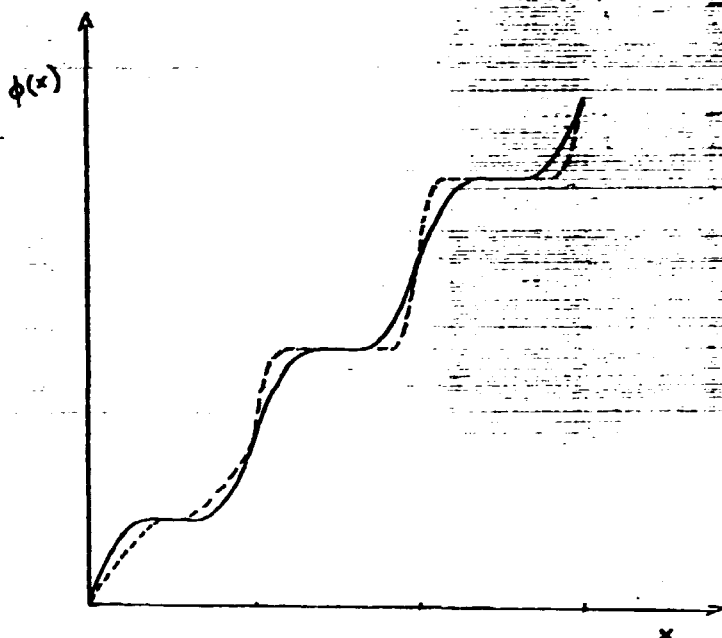


Fig. 16 – Fase da modulação versus  $x$ ;

Linha contínua: patamares iguais; Linha tracejada: patamares diferentes

Simulamos esta nova fase da modulação, colocando diferentes intensidades de linha para cada patamar. Isto significa que a densidade de solitons não é a mesma ao longo do cristal.

O resultado é mostrado na figura 17. Podemos notar que a linha menor é ajustada neste caso. (Comparar a figura 17 com a figura 6(d)).

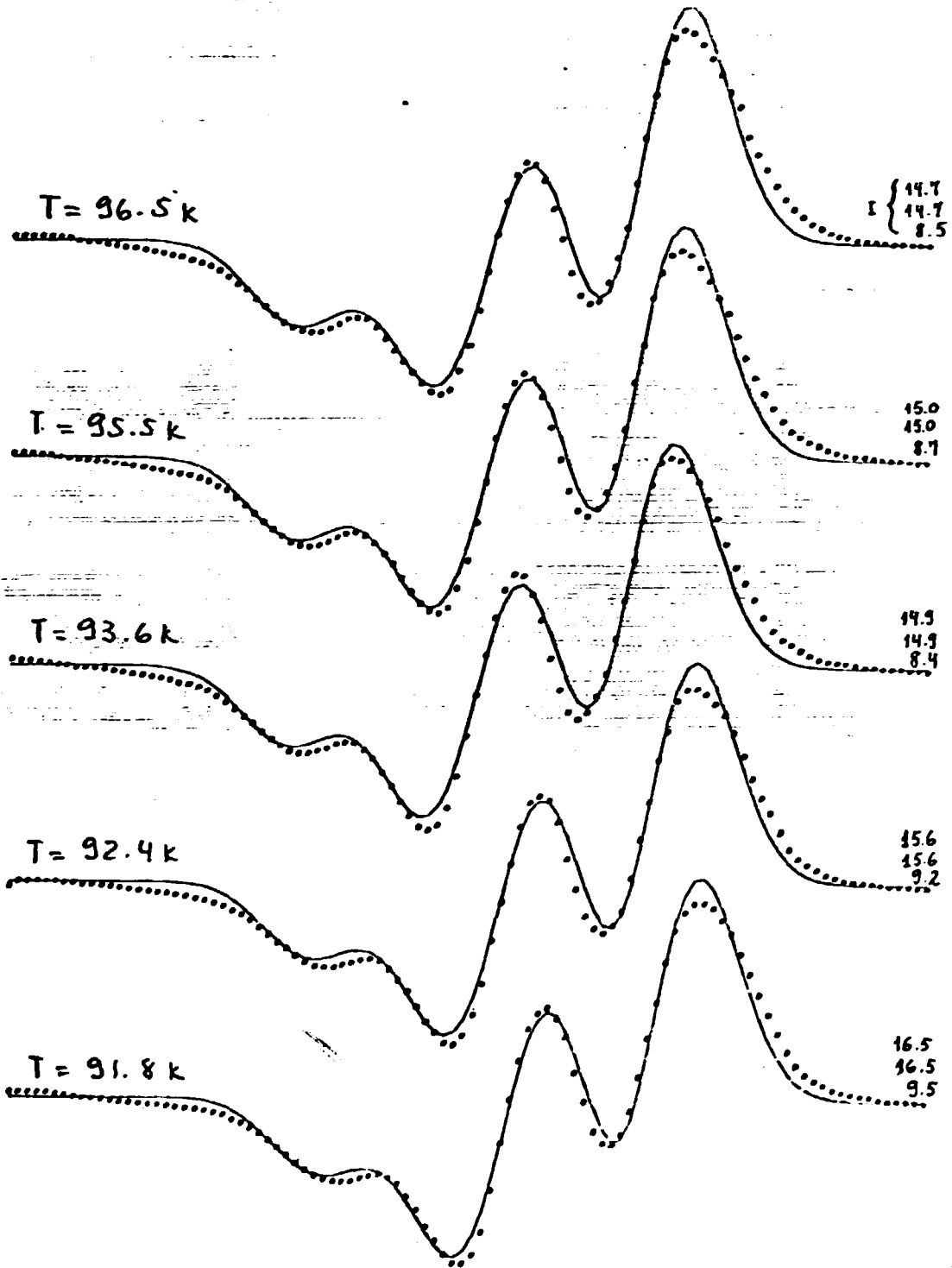


Fig. 17 - Ajuste da forma de linha de EPR considerando diferentes intensidades de linha para cada platô.

### Distorção do radical $\text{SeO}_4^{2-}$ e do centro $\text{SeO}_4^-$

A Hamiltoniana de spin para o centro  $\text{SeO}_4^-$  num campo magnético  $\mathbf{H}$ , contém apenas o termo de interação Zeeman eletrônico

$$H = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$$

A simetria de sítio do  $\text{SeO}_4^{2-}$  na fase protótipo é  $C_{5v}(m)$ , mas esta simetria é perdida quando o radical  $\text{SeO}_4^-$  é formado, conforme dados de Aiki (1970).

Na transição de fase, o modo que amacia tem simetria  $E_2$ , (Iizumi et al, 1977). Os autovetores que se transformam de acordo com  $E_2$  são rotações dos selenatos em torno dos eixos x e y, e translações dos potássios e selenatos ao longo do eixo z. O modo macio determinado por espalhamento de neutrons (Iizumi et al, 1977) conclui que o movimento é constituído principalmente de translações dos átomos  $k_x$  acoplados a rotações dos  $\text{SeO}_4^{2-}$  em torno do eixo y. A análise dos dados de raio X (Yamada and Ykeda, 1984) considera que a rotação em torno do eixo x corapõe também o modo macio.

Podemos considerar a rotação dos tetraedros como sendo modulada pela onda incomensurável, o tensor  $\mathbf{g}$  então varia apenas sua direcção, mantendo os valores principais constantes. Neste caso estamos supondo que a distorção do tetraedro seja nula, caso contrário teríamos de considerar a onda de modulação fazendo os tetraedros rodarem e deformarem ao mesmo tempo. Dados de raios X (Yamada and Ykeda, 1984) mostram que o ângulo da ligação  $\text{O}_1\text{-Se-O}_3$  flutua de célula para célula de acordo com a onda de modulação, mas a flutuação não passa de um grau ( $1^\circ$ ). Então os tetraedros podem ser tratados como corpos rígidos.

O parâmetro de ordem então que a amplitude da modulação será expresso pelo ângulo de rotação do tetraedro:

$$\eta = \phi = \phi_0 \cos \phi(x)$$

Cada centro  $\text{SeO}_4^{2-}$  está numa posição  $x$  na rede e com uma fase  $\phi(x)$ , então o ângulo de rotação para um dado centro será dado por  $\phi_i = \phi_0 \cos \phi(x)$ . O tensor  $\overset{**}{g}$  deste centro na fase incomensurável é dado por

$$\overset{**}{g}_{\text{inc}}(x) = R^{-1}(\phi_i) \overset{**}{g}_{\text{protótipo}} R(\phi_i)$$

onde  $R(\phi_i)$  é uma matriz rotação.

Na fase incomensurável temos uma convolução de linhas cada uma correspondendo a um determinado centro. A forma do espectro dada pelas singularidades  $\sin \phi(x) = 0$ , ou seja, os ângulos de rotação  $\pm \phi_0$ .

Se considerar que os tetraedros rodam em torno do eixo  $y$ , verificamos que o valor de  $g_{ef}$  para  $H \parallel y$  não depende de  $\phi_y$ . Portanto não explicamos os espectros obtidos para esta direção do campo magnético.

Para simular os espectros obtidos experimentalmente devemos rodar o tetraedro fora do eixo  $y$ . O centro  $\text{SeO}_4^{2-}$  deforma a nuvem eletrônica, de modo que o sitio não guarda nenhuma simetria da rede, portanto uma rotação dos tetraedros  $\text{SeO}_4^{2-}$  em torno do eixo  $y$  reflete no  $\text{SeO}_4^{2-}$  como uma rotação fora deste eixo.

Como o objetivo do trabalho era o estudo das formas de linha, não houve uma preocupação em obter a variação angular na fase ferroelétrica e obter a partir daí os valores de  $\overset{**}{g}$ .

O trabalho do Aiki (1970) contém os valores dos eixos principais e cosenos diretores do centro  $\text{SeO}_4^{2-}$  na fase paraelétrica e mostra a variação angular no plano (210) nas três fases — protótipo—incomensurável e ferroelétrica, figura 18.



A idéia então é tentar localizar o eixo de rotação do centro  $\text{SeO}_4^-$ . Partimos do tensor  $\bar{g}$  na fase paraelétrica, aplicamos uma rotação de poucos graus neste tensor e simulamos a dependência angular no plano (210) para comparar com a obtida experimentalmente na fase incomensurável.

A figura 19 mostra a variação angular obtida considerando uma rotação dos tetraedros de  $\phi_0 = \pm 10^\circ$  em torno do eixo x, do eixo y e do eixo z. Comparando com a variação angular obtida experimentalmente figura 18 vemos que a principal componente da rotação é proveniente da rotação em torno do eixo x.

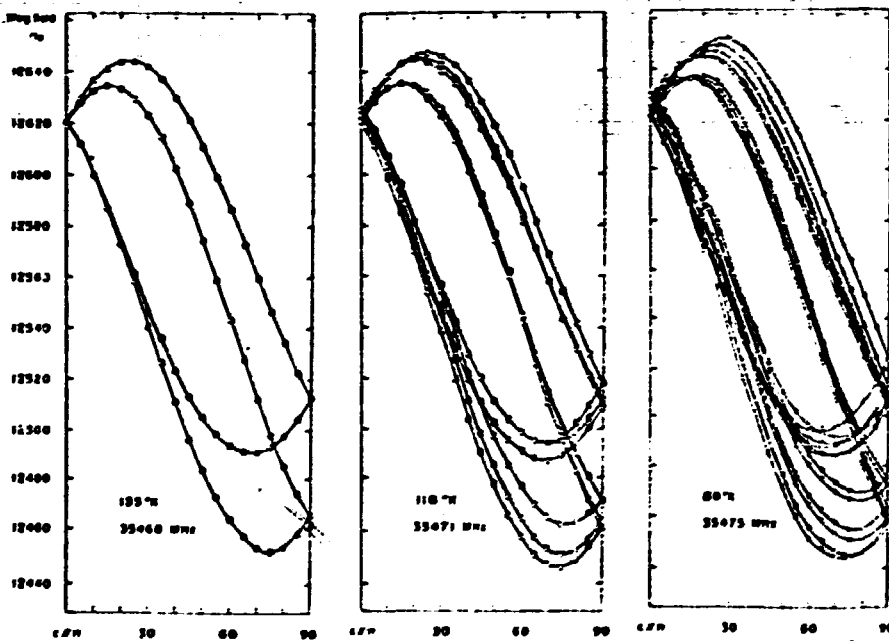


Fig. 18 - Variação angular das linhas espectrais do  $\text{SeO}_4^-$  nas fases paraelétrica, incomensurável e ferroelétrica. Campo magnético no plano (210). Aiki (1970).

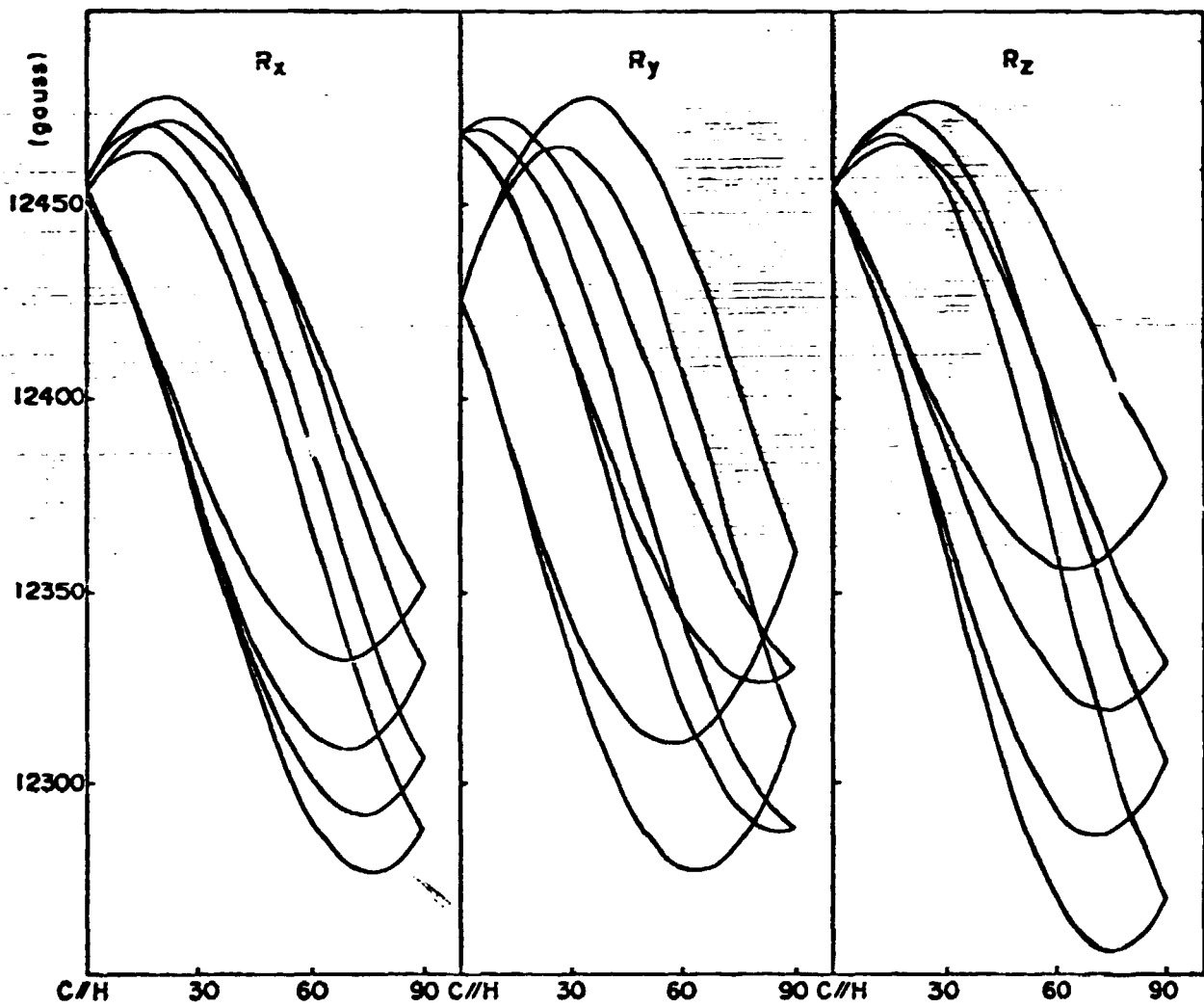


Fig. 19

Tomando a rotação em torno do eixo  $x$  como predominantemente simulamos a variação angular para o eixo de rotação situado nos planos  $xy$  e  $xz$ . Os resultados são mostrados na figura 20.

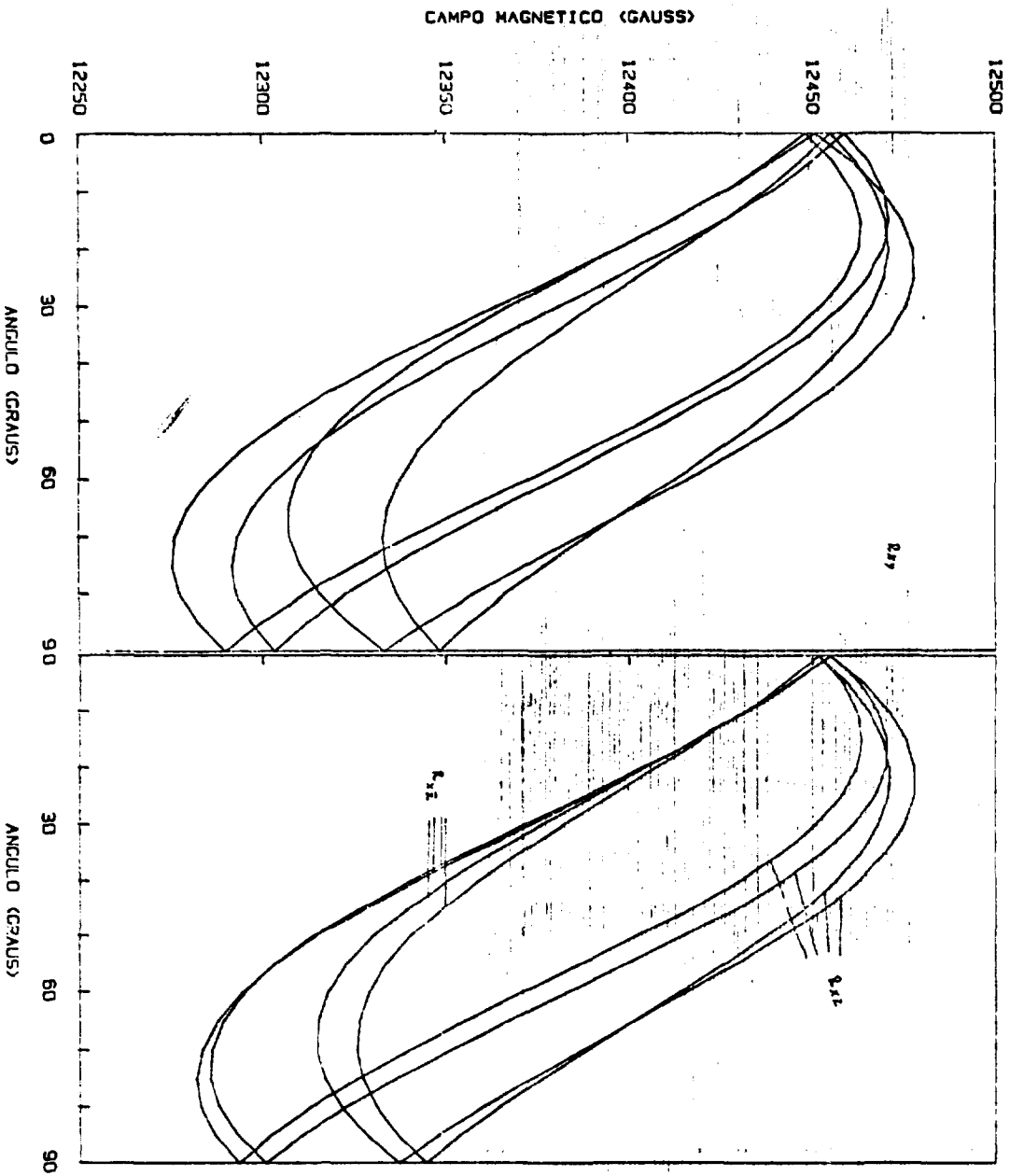


Fig. 20

Concluimos que o eixo de rotação do  $\text{SeO}_4^{2-}$  está próximo ao eixo x e fora dos planos xy e xz.

Como estamos estudando a transição de fase através deste defeito, a rotação dos ions  $\text{SeO}_4^{2-}$  na rede reflete neste centro de maneira distorcida. Ao invés de uma rotação em torno de um eixo paralelo a y ou no plano xy, os tetraedros rodam em torno de um eixo arbitrário. Isto implica em uma distorção local que pode estar fixando espacialmente a modulação. Uma grande quantidade de defeitos deste tipo pode perturbar a rede.

Bziouet et al.(1987) estudaram por difração de raios x amostras de  $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{ZnCl}_4$  puras e com diferentes doses de radiação (raios x, 40KV - 13mA). As curvas  $q_\delta(T)$  não apresentaram histerese nas amostras puras que depois de irradiadas apresentaram curvas  $q_\delta(T)$  diferentes para aquecimento e resfriamento. Doses maiores (4h) de radiação mostraram a presença de platôs nas curvas  $q_\delta(T)$ . Este resultado indica que defeitos produzidos por irradiação de fato contribuem para a fixação da modulação ou soliton podendo formar núcleos de fase incomensurável nas fases comensuráveis. A influência de defeitos na transição "lock-in" foi observada também nas medidas dielétricas feitas em mono-cristais crescidos por diferentes métodos, (Jannot et al, 1985).

## CONCLUSÃO

Neste trabalho estudamos a fase incomensurável do selenato de potássio ( $K_2SeO_4$ ) por Ressonância Paramagnética Eletrônica. A forma de linha de ressonância na fase incomensurável foi investigada a partir de um modelo em que a modulação é descrita por uma equação diferencial (equação de sine-Gordon) idêntica à equação de um pêndulo físico.

A análise da forma de linha permite extrair vários parâmetros de interesse físico, incluindo  $\beta$  (expoente do parâmetro de ordem) e  $2\beta$ , que são determinados de forma independente, e  $\delta$  que é um parâmetro relacionado à densidade de solitons ( $n_s$ ). Os valores encontrados foram  $\beta = 0.33 \pm 0.03$  e  $2\beta = 0.58 \pm 0.06$ . Um levantamento dos valores experimentais de  $\beta$  encontrados na literatura leva a um valor médio  $\beta = 0.347 \pm 0.003$ . Este valor corresponde ao do modelo magnético  $3d - XY$ , cujo valor teórico é  $\beta = 0.3455 \pm 0.0020$ . A boa concordância entre o nosso valor e o valor médio das medidas publicadas mostra que a análise de forma de linha de EPR é um método preciso para a determinação do expoente crítico.

Pela determinação do parâmetro  $\delta$  foi possível detectar a mudança da modulação do regime de onda plana para o regime de multisolitons. Esta mudança ocorre muito próximo à temperatura de transição  $T_1$ . Este resultado está de acordo com os dados de espalhamento inelástico de neutrons que revelam a existência de um "gap" no ramo dos fonons em  $q = q_0$  à 120 K. Isto indica que o cristal já tem então pequenas

regiões comensuráveis à temperatura  $\sim 123$  K.

O desenvolvimento do regime de multisolitons é acompanhado pela observação da densidade de solitons ( $n_s$ ). O gráfico de  $n_s \times T$  mostra um comportamento que não se ajusta bem nem à teoria de campo médio ( $n_s \propto \ln^{-1} \frac{T_c}{T - T_c}$ ) nem a resultados teóricos mais precisos obtidos por cálculos usando grupo de renormalização ( $n_s \propto (T - T_c)^{1/2}$ ). O gráfico mostra que próximo a  $T_c$  a densidade de solitons deixa de seguir a previsão teórica e satura num valor diferente de zero. A interpretação deste resultado pode ser atribuída a defeitos existentes na rede que tendem a fixar a modulação impedindo o crescimento progressivo das regiões comensuráveis. Supomos que os defeitos são predominantemente criados por irradiação X.

Ao diminuir a dose de raios X no cristal, a densidade de solitons adquire um valor menor, confirmando a participação dos defeitos na transição "lock-in". Como os defeitos destroem a ordem de longo alcance, fizemos uma modificação em nosso modelo, simulando um estado caótico que altera a função modulação. O ajuste teórico da forma de linha próximo a  $T_c$  foi melhor que o anterior.

Uma análise da distorção dos defeitos ( $\text{SeO}_4^-$ ) que substituem o ion  $\text{SeO}_4^{2-}$  na rede revela que a rotação dos selenatos que é proporcional ao parâmetro de ordem é modificada pelo defeito. Logo este tipo de defeito pode amarrar ou fixar a fase da modulação, criando então estados metaestáveis que conduzem a um estado caótico entre a fase incomensurável (multi-solitons) e a fase "lock-in".

## REFERÊNCIAS

- Aiki, K. e K. Hukuda, 1969, *J. Phys. Soc. Jap.* 26, 1066.
- Aiki, K., 1970, *J. Phys. Soc. Jap.* 29, 379.
- Aiki, K. K. Hukuda, H. Koga e T. Kobayashi, 1970, *J. Phys. Soc. Jap.* 23, 389.
- Akishige, Y., T. Kubota e K. Ohi, 1983, *J. Phys. Soc. Jap.*, 52, 1290.
- Aubry, S., 1978 - "Solitons and Condensed Matter Physics", ed. A.R. Bishop e T. Schneider, (Springer-Verlag, Berlin), pg. 264.
- Aze, J.D., 1976, *Proc. of Gatlinburg Neutron Scattering Conf.*, CONF-760601 (U.S. Dept. of Comm.) p. 353.
- Aze, J.D., 1983, *Physica* 120B, 256.
- Bak, P. e V.J. Emery, 1976, *Phys. Rev. Lett.* 16, 978.
- Bak, P. 1982, *Rep. Prog. Phys.* 45, 587.
- Blinic, R., S. Juznic, V. Rutar, J. Seliger e S. Zumer, 1980, *Phys. Rev. Lett.*, 44, 609.
- Blinic, R., V. rutar, B. Topic, F. Milia, I.P. Aleksandrova, A.S. Chaves e R. Gazzinelli, 1981, *Phys. Rev. Lett.*, 46, 1406.
- Blinic, R., I.P. Aleksandrova, A.S. Chaves, F. Milia, V. Rutar, J. Selinger, B. Topic e S. Zumer, 1982, *J. Phys. C*, 15, 547.
- Blinic, R., F. Milia, V. Rutar e S. Zumer, 1982, *Phys. Rev. Lett.*, 48, 47.
- Blinic, R., P. Prelovsek, A. Levstik e C. Filipic, 1984, *Phys. Rev. B*, 29, 1508.
- Blinic, R., P. Cevc, J. Selinger e M. Koren, 1985, *Phys. Stat. Sol (b)* 131, K167.

- Blinç, R., P. Prelovsek, V. Rutar, J. Seliger e S. Zumer, 1986, "Incommensurate Phases in Dielectrics", Ed. R. Blinç e A.P. Levanyuk, (North Holland, Amsterdam), pg. 143.
- Bruce, A.D., R.A. Cowley e A.F. Murray, 1978, *J. Phys. C* 11, 3591.
- Bruce, A.D. e R.A. Cowley, 1978, *J. Phys. C* 11, 3609.
- Bruce, A.D., 1980, *J. Phys. C*, 13, 615.
- Bzicuet, M., R. Almairac, P. Saint-Grégoire, 1987, *J. Phys. C*, 20, 2635.
- Chaves, A.S., R. Gazzinelli e R. Blinç, 1981, *Solid State Commun.* 37, 123.
- Cômes, R., M. Lambert, H. Launois e H.R. Zeller, 1973, *Phys. Rev. B*, 8, 571.
- Dantas, M.S., A.S. Chaves, R. Gazzinelli, A.G. Oliveira, M.A. Pimenta e G.M. Ribeiro, 1984, *J. Phys. Soc. Jap.*, 53, 2395.
- de Pater, C.J. e C. Van Dijk, 1978, *Phys. Rev. B* 18, 1281.
- de Wolff, P.M., 1974, *Acta Cryst.* A30, 777.
- Dvorak, V. e J. Petzelt, 1978, *J. Phys. C*, 11, 4827.
- Dvorak, V., 1980, *Lecture Notes in Physics* 115, 447.
- Fukui, M., S. Sumi, I. Hatta e R. Abe, 1980, *Jap. J. Appl. Phys.* 19, L559.
- Fukui, M. e R. Abe, 1981, *Jap. J. Appl. Phys.* 20, L553.
- Fukui, M. e R. Abe, 1982, *J. Phys. Soc. Jap.* 51, 3942.
- Gatow, von G., 1962, *Acta Cryst.* 15, 419.
- Haque, M.S. e J.R. Hardy, 1980, *Phys. Rev. B* 21, 245.
- Hasebe, K., H. Mashiyama e S. Tanisaki, 1980, *J. Phys. Soc. Jap.* 49, 1633.
- Hasebe, K., H. Mashiyama, S. Tanisaki e K. Gesi, 1982, *J. Phys. Soc. Jap.* 51, 1045.
- Hasting, J.M., J.P. Pouget, G. Shirane, A.J. Heeger, N.D. Miro e A.G. MacDiarmid, 1977, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1484.
- Hauret G. e J.P. Benoit, 1982, *Ferroelectrics* 40, 1.
- Herpin A., P. Meriel e J. Villain, *J. Phys. Radium* 21, 67, 1960.



- Inoue, K. e Y. Ishibashi, 1983, *J. Phys. Soc. Jap.* 52, 556.
- Jannot, B., M. Benhmida, M. Fahli, C. Dumas, M. Jannin, S. Gits, M. Ribet e G. Godefroy, 1985, *Jap. J. Appl. Phys.* 24-2, 753.
- Janner, A. e T. Janssen, 1977, *Phys. Rev. B* 15, 643.
- Janner A., T. Janssen e P.M. de Wolff, 1982, *Europhysics News* 13, 1.
- Janovec, V., 1984, *Ferroelectrics* 53, 333.
- Janssen, T., 1977, "Electron-Phonon Interactions and Phase Transitions", ed. T. Riste (Plenum, New York), p. 172.
- Kalman, A., J.S. Stephens e D.W.J. Cruickshank, 1970, *Acta Cryst. B* 26, 1451.
- Kaziba, A. e J.C. Fayet, 1986, *J. Physique* 17, 239.
- Kittel, C., 1971, "Introduction to Solid State Physics", 4<sup>a</sup> ed., (John Wiley & Sons, New York).
- Le Guillon, J.C. e Zinn-Justin, 1980, *Phys. Rev. B* 21, 3976.
- Levanyuk, A.P., 1986, "Incommensurate Phases in Dielectrics", ed. R. Blinc e A.P. Levanyuk, (North Holland, Amsterdam), pg. 1.
- Lopez-Echarri A., M.J. Tello, P. Gili, E.H. Bocanegra, J. Fernandez, 1980, *Ferroelectrics* 29, 695.
- Mashiyama, H. e S. Tanisaki, 1980, *Phys. Lett.* 76A, 347.
- Mahiyama, H., 1981, *J. Phys. Soc. Jap.* 50, 2655.
- Massa, N.E., F.G. Ullman e J.R. Hardy, 1982, *Solid State Commun.* 42, 175.
- Matsuda, T. e I. Hatta, 1980, *J. Phys. Soc. Jap.* 49, 157.
- McMillan, W.L., 1976 - *Phys. Rev. B* 14, 1496.
- Moncton, D.E., J.D. Axe, F.J. Disalvo, 1977, *Phys. Rev. B* 16, 801.
- Nakamura, T., M. Kasahara e I. Tatsuzaki, 1980, *J. Phys. Soc. Jap.* 51, 2199.
- Nakanishi, K. e H. Shiba, 1973, *J. Phys. Soc. Jap.* 45, 1147.
- Nattermann, T., 1980, *J. Phys. C* 13, L265.

- Ohama, N. 1974, *Mat. Res. Bull.* 9, 283.
- Overhauser, A. W., 1971, *Phys. Rev. B* 3, 3173.
- Peierls, R., 1955, "Quantum Theory of Solids". (Clarendon, Oxford).
- Pezzelt, J., G.V. Kozlov, A.A. Volkov e Y. Ishibashi, 1979, *Z. Physik B* 33, 369.
- Pezeril, M., J. Emery e J.C. Fajet, 1980, *J. Physique* 41, L499.
- Pouget, J.P., 1978, "Structures Modulées", Ecole D'Eté - Aursois.
- Qulichini, M. e R. Currat, 1983, *Solid State Commun.* 48, 1011.
- Rehwald, W., A. Vonlanthen, J.K. Kruger, R. Wallerius e H.G. Unruh, 1980,  
*J. Phys. C* 13, 3823.
- Renker, B. e R. Comès, 1975, "Low-Dimensional Cooperative Phenomena", ed.  
 H.J. Keller, (Plenum Press, New York).
- Rice, T.M., S. Whitehouse e P. Littlewood, 1981, *Phys. Rev. B* 24, 2751.
- Rutar, V., F. Milia, B. Topic, R. Blinc e Th. Rasing, 1982, *Phys. Rev. B* 25, 281.
- Shiozaki, S., A. Sawada, Y. Ishibashi e Y. Takagi, 1977, *J. Phys. Soc. Jap.* 42, 353.
- Tsuchida, K., S. Imaizumi, R. Abe e I. Suzuki, 1982, *J. Phys. Soc. Jap.* 51, 2199.
- Unruh, H.G., W. Eller e G. Kirf, 1979, *Phys. Stat. Sol. (a)* 55, 173.
- Unruh, H.G. e J. Stromich, 1981, *Solid State Commun.* 39, 737.
- Van Kleef, Th. Rasing, J.H.M. Stoelinga e P. Wyder, 1981, *Sol. St. Commun.* 39, 433.
- Villain, J., 1983, *Recherche* 14, 1498.
- Villain, J. e M.B. Gordon, 1982, *Surface Science* 125, 1, 1982.
- Wada, M., A. Sawada, Y. Ishibashi e Y. Takagi, 1977a, *J. Phys. Soc. Jap.* 42, 1229.
- Wada, M., H. Uwe, A. Sawada, Y. Shibashi, Y. Takagi e T. Sakudo, 1977b,  
*J. Phys. Soc. Jap.* 43, 544
- Yagi, T., M. Cho e Y. Hiaka, 1981, *Ferroelectrics* 36, 367.
- Yamada, N. e T. Ykeda, 1984, *J. Phys. Soc. Jap.* 53, 2555.

Yamada, N. e T. Ykeda, 1984, J. Phys. Soc. Jap., 53.

Yoshimori, A., 1959, J. Phys. Soc. Jap. 14, 807.

Zeyher R. e W. Finger, 1982, Phys. Rev. Lett., 49, 1833.