

FONONES DE UNA FASE INCOMENSURADA ACTIVOS SOLAMENTE DEBAJO DE T_{INC}

N. E. Massa

*Departamento de Química y Departamento de Física,
Universidad Nacional de La Plata, C.C. 962, 1900 La Plata.*

Si bien con espectroscopía infrarroja y/o Raman no es posible determinar unívocamente si una transición sólido-sólido conduce a una fase incommensurada, estas técnicas son de extrema importancia para su caracterización. En esta comunicación mostramos que modos solamente activos debajo de T_{INC} en un sistema modulado sinusoidalmente en una dimensión, tal como en K_2SeO_4 , crecen en intensidad con dependencia en temperatura cercana al exponente crítico 2β . Además mostraremos que, por el contrario, en aquellos cuasiunidimensionales, como $X_{0.3}MoO_3$ ($X=K, Rb$), a temperaturas debajo de la transición de Peierls se forman "clusters" de material conmensurado que permite delinear con difusión Raman densidades de estados fonónicas en una dimensión, en los cuales las singularidades de Van Hove son los nuevos modos activos de la fase incommensurada.

En esta comunicación haremos un breve revisión de resultados obtenidos con espectroscopías Raman e infrarroja sobre comportamiento fonónico a temperaturas menores que la de una transición de fase conmensurada-incommensurada, cuando se establecen dos regímenes disímiles, uno, consecuencia de una modulación sinusoidal y otro, cuando dominios de material conmensurado están separados con regiones desconmensuradas (i.e. régimen de solitones donde la fase no es una función lineal). Este es el caso de algunos miembros de la extensa familia de compuestos de fórmula A_2BX_4 cuya fase prototípica es la conocida como α - K_2SO_4 .¹

La mayoría de las medidas Raman discutidas en la presente comunicación fueron hechas con un espectrofotómetro Jobin-Ivon (Département de Physique, Université de Sherbrooke, Québec, Canada). Algunas otras fueron reproducidas con un espectrofotómetro Spex-Ramalog (Departamento de Química, Química Inorgánica, Universidad Nacional de La Plata). Ambos sistemas están equipados con técnicas de fotocontaje standard. Las muestras fueron montadas en el dedo frío de sistemas criógenos de ciclo cerrado.

Las medidas infrarrojas fueron hechas en el Laboratorio de Altas Temperaturas-C.N.R.S. (Patrick Etchegut, Francois Gervais), Orléans, Francia, con la ayuda de un espectrómetro Fourier Bruker IFS 113 C, con la muestra montada en un crióstato convencional a nitrógeno líquido.

La característica espectroscópica distintiva de una transición conmensurada-incommensurada de segundo orden es la condensación de un fonón blando de la fase ordenada en una fracción no

entera de la zona de Brillouin de la fase ordenada a $T=T_{INC}$, dando lugar en la incommensurada a los modos amplitudón y fasón. Nos limitaremos al caso uniaxial. Esto es, una modulación sinusoidal que implica un vector de onda $q=a^*(1-\delta)/3$ a lo largo de uno de los ejes cristalográficos principales, siendo δ la desviación respecto del valor del vector de onda en la superestructura conmensurada a más bajas temperaturas a $T=T_C$. Este es el caso para el dieléctrico K_2SeO_4 (ref.2) con $T_{INC}=129K$ y $T_C=93$. Los compuestos KRb_2ZnCl_4 y K_2ZnCl_4 comparten con el anterior una secuencia con fase incommensurada unidimensional con $T_{INC}=302K$ y $T_C=192K$ y $T_{INC}=553K$ y $T_C=403K$ respectivamente. Los sistemas incommensurados que tienen una onda de densidad de carga a temperaturas inferiores a la transición de Peierls, tal como $M_{0.3}MoO_3$ ($M=K, Rb$),³ pueden ser otros buenos ejemplos.

Como puntualizamos en el párrafo precedente, debajo de T_{INC} se detecta el fonón blando cuya actividad Raman corresponde al amplitudón. Este tiene como característica distintiva un incremento en intensidad, calculada a partir de la banda medida normalizada por el factor Bose-Einstein, en función de la temperatura. Es entonces tentador representar el cambio relativo de la misma en función de la temperatura. Si hacemos esto en una escala log. vs. log, encontramos que los puntos se alinean aproximadamente en una línea recta, sugiriendo un comportamiento de ley de potencia tal como $Int \propto (T-T_{INC})^{ct}$ (siendo ct una constante a determinar experimentalmente) que se puede directamente correlacionar con el hecho que el parámetro de orden amplitud Ψ , asociado a la transición

de fase, al cuadrado, es directamente proporcional a la intensidad. Así, a partir de $\Psi^2 \propto I/(1+n) \propto (T - T_{INC})^{2\beta}$ (ref.4) se deduce otra manera para estimar de datos experimentales el valor del exponente crítico. Por un razonamiento similar podemos llegar a una formulación equivalente a partir de espectros de reflectividad infrarroja. En este último caso, con una simulación de la función dieléctrica en la aproximación de multioscilladores es posible calcular la fuerza del oscilador involucrado en una banda analizada y, por ende, asociar esto a la intensidad del mismo. Así, como puntualizamos en referencia 5 y mostramos en la figura 1 y 2, la ley de potencia es fácilmente discernible para los modos que debido a una menor simetría se vuelven activos en la fase incommensurada. Del análisis de los espectros surge que para modos polarizados a lo largo del eje polar c, el eje incipiente ferroeléctrico de los compuesto A_2BX_4 , la pendiente es $0,7(\beta \cong 0,35)$ mientras que para aquellos polarizados a lo largo del eje a es $1 (\beta \cong 0,50)$.

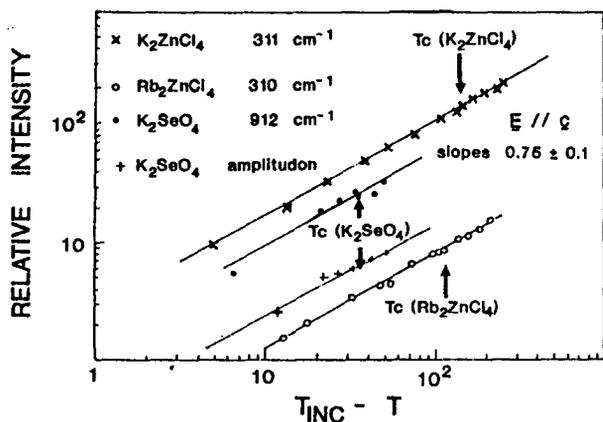


Figura 1: Dependencia en función de la temperatura de la intensidad relativa de algunos modos infrarrojos (E // c) y Raman activos debajo de T_{INC} para K_2SeO_4 , Rb_2ZnCl_4 y K_2ZnCl_4 (referencia 5).

Estos valores son también confirmados a partir de mediciones de la expansión térmica a lo largo de los mismos ejes. Por otro lado, las medidas Raman dan un exponente común 0,7 que también tienen su análogo en mediciones con difusión de neutrones y predicciones basadas en el modelo XY⁶.

Es interesante puntualizar que este comportamiento ha sido también recientemente encontrado en un estudio Raman de la transición incommensurada de $BaMnF_4$ ⁷ Allí se encontró $\beta \cong 0,30$, también de acuerdo con estimaciones de medidas

de birrefringencia y medidas de difusión de neutrones. En ambos tipos de compuesto el valor de dicho exponente es aproximadamente el mismo en un rango mucho más amplio (en $BaMnF_4$ llega a más de 200 grados) que el que *a priori* se esperaría para el valor del exponente en el intervalo "crítico". Es decir, muy cercano a la temperatura en que ocurre la transición de fase commensurada-incommensurada.

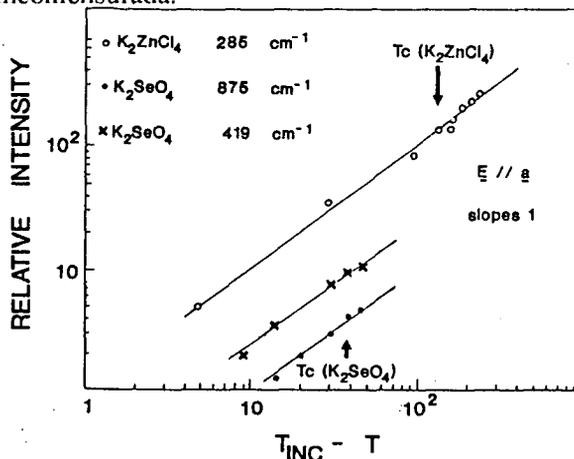


Figura 2: Dependencia en función de la temperatura de las fuerzas de osciladores de algunos modos vibracionales infrarrojos activos (E//a) que se vuelven activos debajo de T_{INC} para K_2ZnCl_4 y K_2SeO_4 . (referencia 5).

En compuestos en que, además de fonones, la presencia de portadores libres juega un papel espectroscópico importante, no es posible, debido al apantallamiento que estos ejercen en la actividad infrarroja o a sus efectos de interferencia en los espectros Raman, obtener una formulación del comportamiento en función de la temperatura tal claramente delineada.

Sin embargo, otro rasgo característico de una fase incommensurada es que cuando se baja la temperatura hay un aumento del número y tamaño de los dominios con material commensurado. En este caso, estos pueden dar origen a suficiente desorden como para permitir la relajación de las reglas de selección del vector de onda q y así obtener información de curvas de dispersión fonónica a través de la zona de Brillouin. Un ejemplo interesante de este efecto se encuentra en los espectros de difusión Raman de bronce azules $K_{0.3}MoO_3$ y $Rb_{0.3}MoO_3$. En la figura 3 se ven fonones altamente apantallados que emergen del continuo a 526 cm^{-1} , 612 cm^{-1} y 626 cm^{-1} , 673 cm^{-1} , que conforman pares unidos por una línea circular cón-

cava interior debida a modos activos como consecuencia de defectos. La fuente primaria de los mismos es dicha formación de estructuras conmensuradas. Luego, el perfil con "cuernos", es identificable con una densidad de estados fonónica en una dimensión con singularidades de Van Hove en sus extremos, activada para modos en que participan iones modulados por la incommensuración que los aparta de la posición cristalográfica perfecta. Una correlación con la contrapartida infrarroja y con MoO_3 permite identificar en dichas ramas parte de la curva de dispersión cuyo modo simétrico de estiramiento a 525 cm^{-1} sufre un ablandamiento de 145 cm^{-1} (la diferencia entre los extremos de los dos valles, i.e. 526 cm^{-1} y 673 cm^{-1}) en la zona central de Brillouin.⁸ Este es un comportamiento inusual para un modo de estiramiento simétrico ya que la regla es la curva de dispersión plana que se encuentra para el modo equivalente a aquel que aparece en los compuestos dieléctricos incommensurados arriba mencionados. Dicho comportamiento puede implicar una renormalización del modo de estiramiento simétrico debida a la abertura del *gap* de Peierls con la consecuente interacción de portadores de banda en un sitio de solitones y enganchado a través del acoplamiento de defectos al reticulado de la onda de densidad de carga.

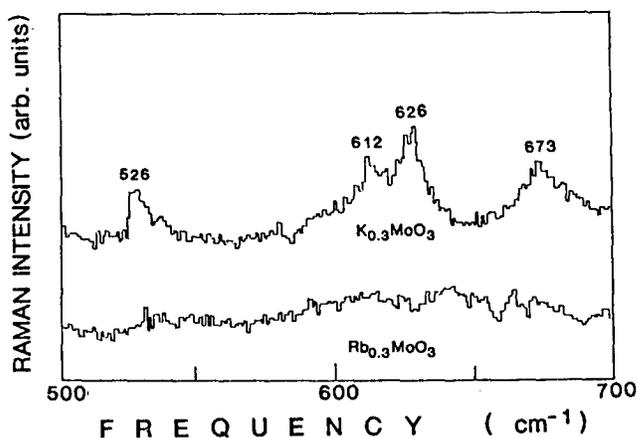


Figura 3: Espectro Raman de la densidad de estados fonónica unidimensional a 20K asignado al modo de estiramiento simétrico de $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ y $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ en la región espectral de 500 cm^{-1} a 700 cm^{-1} .

Resumiendo, en la presente comunicación pasamos revista al comportamiento fonónico activo solamente debajo de T_{INC} . La relación $\text{Int} \propto (T_{\text{INC}} - T)^{2\beta}$ permite entonces conocer el exponente crítico β , así como verificar su validez en un intervalo de temperatura mucho mayor que la región "crítica". Defectos atribuibles a la existencia de dominios de material conmensurado permiten la delineación de densidades de estado fonónica de aquellos iones afectados por la modulación unidimensional. Cabe resaltar que estos resultados, identificados con espectroscopías Raman e infrarroja, son también de esperar en los compuestos de superconductores del alta T_c , tales como $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\Delta}$, donde se verificó la existencia de una fase modulada.⁹

REFERENCIAS

1. F. Tuinstra y A.J. Van der Berg, *Phase Transitions*, 3, 275 (1983).
2. M. Iizumi, J.D. Axe, G. Shirane y K. Shimaoka, *Phys. Rev. B* 15, 4392 (1977).
3. M. Sato, H. Pyjishita, S. Sato y S. Hoshinio, *J. Phys. C* 18, 2603 (1985).
4. H. E. Stanley. *Introduction To Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, London, 1971.
5. P. Echegut, F. Gervais y N.E. Massa, *Phys. Rev. B* 31, 581 (1985). P. Echegut, F. Gervais y N.E. Massa, *Phys. Rev. B* 30, 6039 (1984).
6. C. F. Majkrzak, J.D. Axe y A. D. Bruce. *Phys. Rev. B* 22, 5278 (1980).
7. T. Tsuboi, M. Hangyo y W. Kleeman, *Phys. Rev. B* 39, 8753 (1989) y referencias allí citadas.
8. N. E. Massa, *Sol. State Comm.* 76, 805 (1990).
9. Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, M.A. Subramanian y A. W. Sleight, *Science* 241, 955 (1988).