Dissertação de Mestrado

Explorando as Propriedades Elétricas e Efeitos da Irradiação em Sais de Transferência de Carga

Palavras-chave: condutores moleculares, correlação eletrônica, efeitos de irradiação.

Cesar Augusto Sônego (Mestrando)
Prof. Dr. Valdeci Pereira Mariano de Souza (Orientador)

Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
Câmpus de Rio Claro

18 de janeiro de 2018

Cesar Augusto Sônego

Explorando as Propriedades Elétricas e Efeitos da Irradiação em Sais de Transferência de Carga

Orientador: Prof. Dr. Valdeci Pereira Mariano de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista " Júlio de Mesquita Filho" - Campus de Rio Claro, para obtenção do título de Mestre em Física.

Rio Claro
2018

Cesar Augusto Sônego

Explorando as Propriedades Elétricas e Efeitos da Irradiação em Sais de Transferência de Carga

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista " Júlio de Mesquita Filho" - Campus de Rio Claro, para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Valdeci Pereira Mariano de Souza (orientador)
IGCE/UNESP - Rio Claro, SP

Prof. Dr. Marcos de Abreu Avila
UFABC - Santo André, SP

Prof. Dr. Ricardo Egydio de Carvalho
IGCE/UNESP - Rio Claro, SP

APROVADO

Rio Claro, SP, 22 de Novembro de 2017.

537.5 Sônego, Cesar Augusto
S671e Explorando as propriedades elétricas e efeitos da irradiação em sais de transferência de carga / Cesar Augusto Sônego. - Rio Claro, 2018
68 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Valdeci Pereira Mariano de Souza

1. Eletrônica. 2. Condutores moleculares. 3. Correlação eletrônica. 4. Efeitos de irradiação. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP - Adriana Ap. Puerta Buzzá / CRB 8/7987

Resumo

Os condutores moleculares de Fabre-Bechgaard constituem sistemas de grande interesse para o estudo do efeito de correlação eletrônica em sólidos devido à forte interação eletrônica que apresentam. Tal fenômeno tem sido estudado para melhor entender os mecanismos de fases exóticas que emergem em sólidos com elétrons fortemente correlacionados, como a fase isolante de Mott, o ordenamento de carga e a supercondutividade. Neste trabalho serão apresentados resultados obtidos no grupo "*Solid State Physics*" do Departamento de Física da Unesp de Rio Claro, com ênfase nos sistemas de condutores moleculares e como a irradiação por raio-x afeta a fase de ordenamento de carga, através de medidas de constante dielétrica. Também será calculado o parâmetro de Grüneisen fonônico que é dado pela variação da frequência de vibração de um modo vibracional da molécula de interesse devido à variação do volume da célula unitária com a variação de temperatura.

Abstract

The Fabre-Bechgaard molecular conductors is a system of great interest for the study of electron correlation in solids due to strong electronic interaction they present. Such phenomenon has been studied for better understanding of the mechanisms of the exotic phases that emerge in solids with strongly electrons correlation, the Mott insulating phase, charge ordering and superconductivity are examples of this exotic phases. In the frame of this Master Dissertation we present results obtained by the Solid State Physics group, from Physics department, Unesp - Rio Claro emphasizing the molecular conductors systems and how the x-ray irradiation affects the charge ordering phase, employing dielectrical constant measurements and also the calculation of the phononic Grüneisen parameter that is giving by de change in the frequency of the vibrational mode by the volume variation due to temperature changes.

Índice

1 Introdução **4**

2 Aspectos Teóricos **6**
2.1 Sais de Fabre-Bechgaard 6
2.2 Correlação eletrônica 6
2.2.1 Modelo de Hubbard estendido 7
2.3 Transições de fase 9
2.3.1 Fase de ordenamento de carga 9
2.4 Momento de dipolo elétrico 11
2.5 Resultados da literatura 11

3 Aspectos Experimentais **14**
3.1 Física de baixas temperaturas 14
3.2 Criostato de ciclo fechado Teslatron-PT 15
3.3 Preparação dos contatos elétricos nas amostras investigadas 17
3.4 Medidas de resistividade elétrica 18
3.4.1 Método de quatro pontos 19
3.4.2 Método de dois pontos 19
3.4.3 Lei de Matthiessen 19
3.5 Constante dielétrica 19
3.6 Polarização elétrica 21
3.7 Irradiação por raio - x 23

4 Resultados Experimentais **25**
4.1 Constante dielétrica e resistividade 25
4.2 Polarização elétrica 35

5 O parâmetro de Grüneisen fonônico **43**
5.1 Grandezas termodinâmicas 43
5.2 Modos vibracionais 44
5.3 Análise e resultados 45

6 Conclusões e Perspectivas **48**

7 Apêndice 1: Origem da Expansão Térmica **50**

8 Apêndice 2: Expansão Térmica e o Parâmetro de Grüneisen Efetivo **54**

9 Agradecimentos **59**

10 Publicações e Participações em Eventos **61**

Capítulo 1

Introdução

A área de sistemas fortemente correlacionados é de grande interesse dentro da Física do Estado Sólido, pois os efeitos da interação entre elétrons podem levar ao aparecimento de uma grande quantidade de fases exóticas não apresentadas por sistemas onde a correlação eletrônica é desprezível. Alguns exemplos destas fases são supercondutividade [1], ordenamento de carga [2] e isolante de Mott [3]. Estas fases são estudadas para um melhor entendimento dessa área. Os condutores moleculares de Fabre-Bechgaard [4] pertencem à uma classe de materiais em que a forte correlação eletrônica proporciona um rico diagrama de fases. Desta forma, tal sistema é amplamente estudado para melhor compreensão destas referidas fases e também do fenômeno da correlação eletrônica.

Neste trabalho são discutidos aspectos teóricos e experimentais referentes à família dos sais de transferência de carga quase-unidimensionais (1D) $(TMTTF)_2X$, onde TMTTF, *tetrametiltetratiafuvaleno*, representa uma molécula à base de carbono com átomos de enxofre na cadeia e X representa um dos íons monovalentes centrossimétricos SbF_6, PF_6, AsF_6 e Br ou os íons monovalentes não-centrosimétricos ReO_4, SCN e NO_3. Estes íons ocupam as cavidades formadas pelos grupos metil delimitadas pelas referidas moléculas orgânicas [2, 5]. O eixo cristalográfico utilizado para a realização dos experimentos de constante dielétrica e resistividade elétrica foi o c^*, uma componente do eixo c, devido a célula unitária ser triclínica e não ser possível o acesso ao eixo c utilizando as superfícies do cristal.

Os sistemas $(TMTTF)_2AsF_6$ foram irradiados por raio-x durante 12 h e 3 dias e foram submetidas a experimentos de constante dielétrica para entender como as propriedades físicas e estruturais deste sistema são alteradas com o aumento do tempo de irradiação. A partir de uma análise mais específica da transição de fase de ordenamento de carga, discutida na próxima seção, foi possível observar os efeitos da irradiação sobre as propriedades elétricas.

Parte deste trabalho também é reservada ao estudo e cálculo do parâmetro de Grüneisen fonônico dos sais de transferência de carga. Tal parâmetro é calculado para vários modos vibracionais das moléculas de $(TMTTF)_2X$ e em seguida os resultados foram comparados com os valores próximos da temperatura de transição de fase de carga ordenada.

Esta dissertação de mestrado é dividida em 5 capítulos da seguinte forma:

• Capítulo 2: Neste capítulo são discutidos os aspectos teóricos utilizados para se estudar os tópicos deste trabalho, tal como a estrutura e física envolvida nos sais de Fabre-Bechgaard. Também são discutidas as transições de fase e alguns exemplos estudados nos condutores moleculares tais como os resultados da literatura para essa família. O parâmetro de Grüneisen também é um tópico discutido neste capítulo.

• Capítulo 3: Aspectos experimentais utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho de mestrado como também os aspectos técnicos são descritos neste capítulo. Nele são discutidos a preparação das amostras, os métodos de medidas para realização dos experimentos, os experimentos realizados, o método de irradiação da família de sais de ordenamento de carga e a de Física de baixas temperaturas necessária para entender o funcionamento do criostato Teslatron-PT da empresa Oxford utilizado para realizar medidas na faixa de $1{,}4\,\mathrm{K} \leq T \leq 300\,\mathrm{K}$ e campos magnéticos de até 12 T.

• Capítulo 4: Resultados obtidos no laboratório *Solid State Physics* são apresentados. A análise e as discussões são feitas juntamente com a apresentação dos dados experimentais dos sistemas.

• Capítulo 5: Resultados obtidos para o cálculo do parâmetro de Grüneisen para alguns modos vibracionais são apresentados e analisados em torno da transição de ordenamento de carga.

• Capítulo 6: A apresentação e a discussão das principais conclusões obtidas para os sistemas estudados, bem como perspectivas de estudos futuros fazem parte deste capítulo.

Concluindo, as referências bibliográficas e os agradecimentos são apresentados.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

Nesta seção será discutida a Física básica necessária para o entendimento e análise dos resultados obtidos, incluindo questões históricas e teóricas referentes aos sais de Fabre-Bechgaard. Também é feita uma descrição das propriedades físicas da fase ferroelétrica de Mott-Hubbard, da fase de carga ordenada, do parâmetro de Grüneisen e dos resultados da literatura referentes aos sistemas estudados.

2.1 Sais de Fabre-Bechgaard

Os condutores orgânicos desta classe de sais moleculares são sólidos de estrutura cristalina triclínica onde as moléculas TMTTF são doadoras de elétrons e os íons X são aceitadores. Duas moléculas de TMTTF doam um elétron para um íon, formando a estrutura química $(TMTTF)_2X$. A substituição desses átomos altera a chamada pressão química do material, que é equivalente à aplicar uma pressão hidrostática sobre o mesmo, ou seja, apenas fazendo a substituição dos contra íons os parâmetros de rede são alterados fazendo com que o cristal fique mais pressurizado ou mais relaxado. Isto causa efeitos distintos nas propriedades físicas do material que são apresentados no diagrama de fases da Figura 2.1. A representação dessas moléculas pode ser observada na Figura 2.2.

2.2 Correlação eletrônica

Sistemas fortemente correlacionados constituem uma área de estudo da Física do Estado Sólido que busca entender como a interação entre elétrons em um sólido altera as propriedades físicas do material criando novas fases até então não apresentadas em outros materiais onde a correlação eletrônica não está presente ou é desprezível [7].

Emerge da correlação eletrônica uma fase conhecida na literatura como fase isolante de Mott [3]. Tal fase pode ser dita como metálica caso seja utilizada a teoria de bandas,

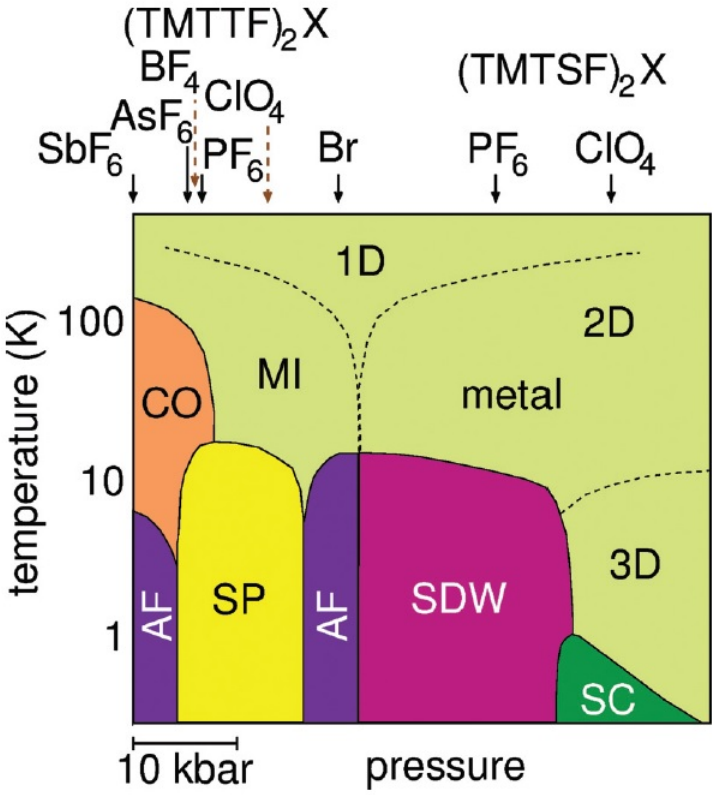


Figura 2.1: Diagrama de fase, temperatura em função da pressão, dos materiais da família de Fabre-Bechgaard. As posições dos diferentes sais em pressão ambiente são indicadas pelas setas. As várias fases indicadas são: Isolante de Mott (MI), carga ordenada (CO), Spin-Peierls (SP), antiferromagnética (AF), ondas de densidade de spin (SDW) e supercondutividade (SC). A passagem do comportamento do sistema de unidimensional (1D) para bidimensional (2D) ou tridimensional (3D) é indicada pelas linhas tracejadas [6].

porém experimentalmente esta fase é isolante [5, 8]. Isto se dá devido ao fato de que a teoria de bandas não leva em conta a interação entre elétrons, considerando apenas o potencial atômico. Para tais sistemas é necessário um tratamento onde as interações entre elétrons sejam considerada e o modelo de Hubbard estendido é adotado para melhor explicar estes sistemas.

2.2.1 Modelo de Hubbard estendido

O Modelo de Hubbard estendido trata de forma mais adequada as interações eletrônicas nos sólidos e a fase de carga ordenada dos sistemas fortemente correlacionados. Tal modelo pode ser descrito pelo Hamiltoniano [5],

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} c^{\dagger}_{i,\sigma} c_{j,\sigma} + U \sum_{i} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V \sum_{i,j} n_i n_j, \tag{2.1}$$

onde, $t_{i,j}$ é a energia necessária para a transferência de elétrons entre sítios da rede, $c^{\dagger}_{i,\sigma}$ é o operador criação de um elétron com spin σ em um sítio i e $c_{j,\sigma}$ é o operador destruição de um elétron de spin σ em um sítio j. U representa a repulsão Coulombiana no mesmo sítio da rede, ou seja, a energia necessária para dois elétrons ocuparem o mesmo sítio obedecendo o princípio de exclusão de Pauli e V representa a repulsão Coulombiana entre sítios vizinhos da rede, que se refere à forte interação eletrônica dos sistemas molecu-

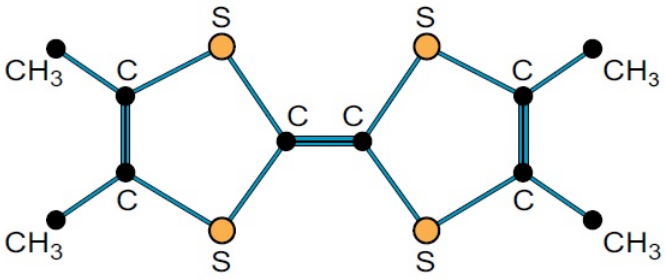


Figura 2.2: Estrutura da molécula orgânica (TMTTF). Observa-se neste esquema a dupla ligação de carbono no centro da molécula, os grupos metil (que podem conter hidrogênio ou deutério) e os átomos de enxofre. No caso dos sais TMTSF os átomos de enxofre são substituídos por átomos de selênio [2].

lares. Os termos $n_{i,\uparrow} e n_{i,\downarrow}$ representam operadores de número para *spin up* e *spin down* respectivamente.

Os dois primeiros termos do Hamiltoniano de Hubbard estendido são referentes ao caráter metálico ou isolante do sistema. Quando o Hubbard t, termo referente à energia de transferência entre sítios vizinhos, é maior ou comparável ao Hubbard U o sistema é dito como metálico. Quando o oposto ocorre o sistema possui um caráter isolante. O Hubbard V, referente a interação eletrônica, é necessário para explicar a fase de ordenamento de carga dos sistemas de condutores moleculares estudados.

A família de condutores moleculares de Fabre-Bechgaard é um sistema apropriado para o estudo da correlação eletrônica, pois a forte interação eletrônica neste sistema ocasiona a transição de fase metal−isolante de Mott. Em baixas temperaturas este sistema é considerado metálico analisando a partir da teoria de bandas, porém utilizando o modelo de Hubbard estendido é previsto que há uma transição para a fase isolante de Mott.

A fase isolante de Mott foi prevista pelo físico britânico Sir Nevil Mott (1905 - 1996) [3] e explicada pelo modelo de Hubbard criado pelo matemático britânico John Hubbard (1931 - 1980), onde o aparecimento das bandas de Hubbard explica o surgimento desta fase isolante de Mott.

A partir da resistividade elétrica do material é possível determinar se o material é um metal, semicondutor ou isolante. A teoria de bandas também pode ser utilizada para maior entendimento destas propriedades. Estas bandas são níveis de energia permitidos para os elétrons, ou seja, em um sólido os elétrons não podem ocupar quaisquer níveis de energia, mas sim níveis de energia específicos.

Os níveis de energia permitidos são agrupados e separados por níveis de energia proibidos, chamados respectivamente de bandas de energia e *gap* de energia. As bandas de energia são separadas em banda de valência, ou seja, regiões de menor energia do sólido, e as bandas de maior energia que são as bandas de condução.

Quando a banda de condução está completamente preenchida ou vazia o sólido se comporta como um isolante. Agora se a banda de condução estiver parcialmente preenchida este sólido se comporta como um condutor. Já no caso em que a banda de condução está quase totalmente preenchida o material é dito semicondutor como pode ser visto na Figura 2.3.

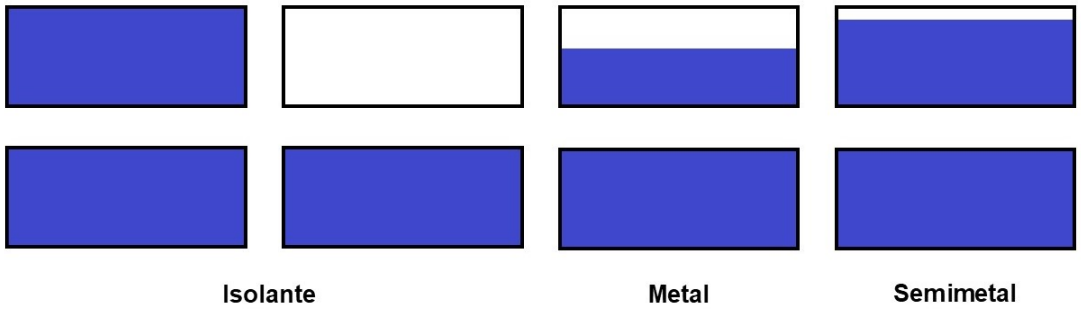


Figura 2.3: Figura esquemática das bandas de energia de um sólido, onde as bandas inferiores representam a banda de valência e as bandas superiores são as bandas de condução. A cor azul representa o preenchimento das bandas, totalmente, parcialmente ou quase totalmente preenchida [9].

Os sistemas estudados possuem banda de condução parcialmente preenchida, porém são isolantes de Mott devido à correlação eletrônica como já foi dito anteriormente. Logo, é utilizada a teoria de Mott-Hubbard que leva em conta todas as interações entre elétrons para uma melhor explicação da fase de carga ordenada e das energias envolvidas nas interações de sistemas correlacionados.

2.3 Transições de fase

Transições de fase consistem em uma alteração, muitas vezes abrupta, do comportamento de materiais devido à variação de algum parâmetro externo como temperatura, pressão ou campo magnético e são de extremo interesse na ciência. Exemplos de transições de fase são o congelamento da água [10], formação de uma fase supercondutora [1] e também a transição metal−isolante de Mott [11].

Existe uma grande diversidade de transições e algumas delas são discutidas nesta seção tal como suas aplicações e diagrama de fase referente aos sais de transferência de carga.

Transições de fase podem ser separadas basicamente em duas classes: primeira e segunda ordem [12]. Elas podem ser descritas a partir da análise da derivada da energia livre em relação ao parâmetro externo que é alterado como por exemplo, temperatura, pressão, e da transferência de calor latente do sistema para o meio externo.

Transições de fase de primeira ordem apresentam uma descontinuidade da primeira derivada da energia livre e a observação de transferência de calor latente. Já uma transição de fase de segunda ordem não apresenta descontinuidade na primeira derivada da energia livre, mas sim na segunda derivada e não apresenta transferência de calor latente durante a transição.

2.3.1 Fase de ordenamento de carga

A fase de ordenamento de carga tornou-se um importante campo para o estudo das propriedades, em baixas temperaturas, dos sistemas com forte correlação eletrônica.

Esta fase não ocorre exclusivamente nos condutores moleculares quase-unidimensionais que é o caso da família TMTTF, a partir de agora chamada de TMs [2]. Os sais quase-

bidimensionais da série (BEDT-TTF)$_2$X, uma família de sais moleculares onde BEDT-TTF refere-se a molécula orgânica bisetilenoditiatetratiafulvaleno e X um contra-ânion monovalente aceitador de elétrons, também apresentam ordenamento de carga [13], o qual é explicado através da forte interação entre os elétrons destes sistemas.

A descrição desta fase é feita a partir do modelo de Hubbard já que a correlação eletrônica tem que ser considerada. Quando o termo do Hamiltoniano referente à repulsão Coulombiana é comparável ou maior do que a energia cinética do sistema as cargas se localizam. A temperatura em que ocorre a localização das cargas é chamada temperatura de ordenamento de carga, T_{co} [5, 7, 8].

Acima da temperatura de ordenamento de carga existe uma fase metálica, Figura 2.4 a. Com a diminuição da temperatura, passando por T_{co}, as cargas se ordenam. Esta transição é acompanhada por uma transição metal−isolante de Mott pois os portadores de carga se organizam e o sistema torna-se isolante, Figura 2.4 b.

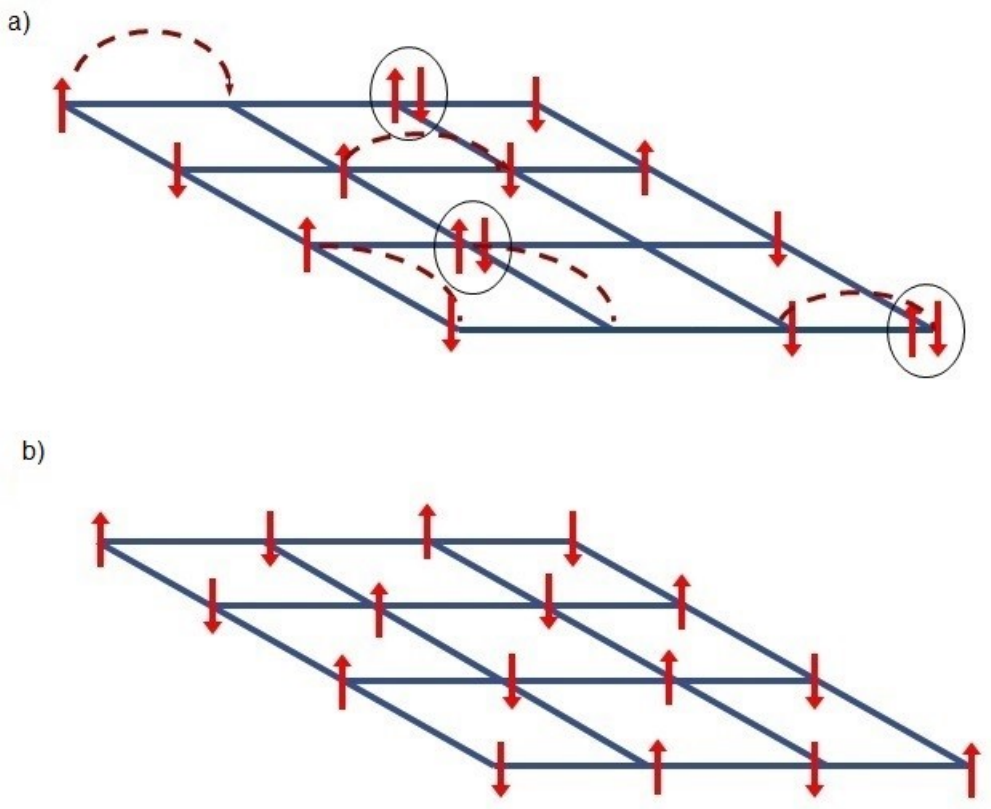


Figura 2.4: Representação esquemática da transição de fase metal−isolante de Mott a) Fase metálica, com spins eletrônicos delocalizados representados pelas setas vermelhas ocupando sítios da rede, intersecções das linhas azuis. b) Fase isolante de Mott com spins localizados na rede. Figura gentilmente fornecida pelo Prof. Dr. Mariano de Souza para fazer parte deste trabalho.

No caso dos TMs, o ordenamento de carga gera também uma fase ferroelétrica devido à desproporcionalidade de carga entre duas moléculas de TMTTF, chamadas de dímeros. Tais moléculas têm cargas equivalentes quando estão acima da temperatura de transição de fase de carga ordenada. A transição de fase faz com que uma das moléculas seja mais

carregada do que a outra criando assim uma quebra de simetria e gerando dipolos elétricos que induzem ao aparecimento da referida fase ferroelétrica [8].

A fase ferroelétrica possui um ciclo de histerese similar ao ciclo de histerese ferromagnética. A caracteristica principal de materiais que apresentam ferroeletricidade é que eles são dielétricos, ou seja, não conduzem corrente elétrica, possuem polarização espontânea e esta polarização pode ser invertida com a variação do campo elétrico externo [14].

2.4 Momento de dipolo elétrico

A formação de dipolos elétricos ($\vec{p}$) entre duas cargas distintas é dada pela magnitude da carga q e a distância d entre elas, através da relação:

$$\vec{p} = q\vec{d}. \tag{2.2}$$

No caso dos sistemas estudados a formação de dipolos elétricos ocorre da mesma forma. Abaixo da temperatura de ordenamento de carga a desproporcionalidade de cargas entre as moléculas TMs faz com que uma molécula tenha mais carga do que a outra, fazendo com que seja gerado um momento de dipolo permanente no sistema.

Esta capacidade do sistema de polarizar-se com a diminuição da temperatura é chamada de piroeletricidade. O coeficiente piroelétrico é a medida da intensidade desta polarização espontânea, dada pela derivada da polarização P do sistema em relação à temperatura T [14]:

$$p_s = \frac{dP}{dT}. \tag{2.3}$$

2.5 Resultados da literatura

Nesta seção serão discutidos resultados da literatura referente aos sais de transferência de carga. Tais resultados foram obtidos a partir de experimentos de resistividade elétrica e constante dielétrica.

Experimentos de resistividade e constante dielétrica em função da temperatura são mostrados a seguir em figuras referentes aos sistemas estudados. Curvas de resistividade em função da temperatura para os três eixos cristalográficos são apresentadas [15]. Estas indicam uma fase metálica acima de $T \simeq 150\,\mathrm{K}$, abaixo desta temperatura é observada a fase isolante de Mott juntamente com a fase de ordenamento de carga para o sistema $(TMTTF)_2SbF_6$, Figura 2.5 a). Já para o sistema $(TMTTF)_2AsF_6$ esta transição de fase ocorre aproximadamente em $T_{co} = 105\,\mathrm{K}$, Figura 2.5 b).

Medidas de constante dielétrica como apresentadas nas Figuras 2.6 e 2.7 são resultados obtidos nas Refs. [16,17]. Diferenças nos valores de constante dielétrica entre os resultados da literatura são devido a dependência de amostra para amostra e a frequência utilizada nos métodos experimentais para medida da capacitância do sistema, 8,6 GHz e 100 kHz, respectivamente. A assinatura de ordenamento de carga pode ser observada em medidas de constante dielétrica, uma vez que tal grandeza física se refere a uma medida indireta da polarizabilidade da rede. O aparecimento da assinatura na constante dielétrica do sistema é devido à máxima variação da energia livre do sistema durante a transição.

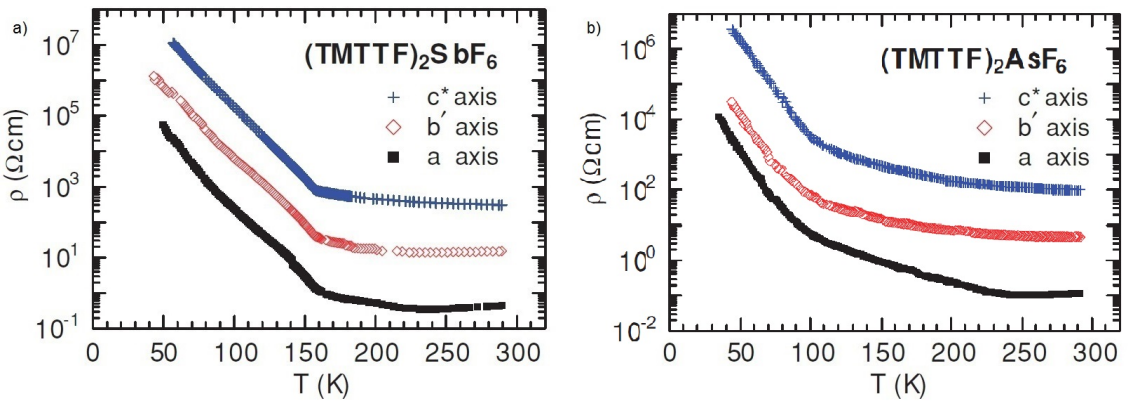


Figura 2.5: a) Resistividade em função da temperatura para o sistema $(TMTTF)_2SbF_6$ ao longo dos eixos cristalográficos; b) Resistividade em função da temperatura para o sistema $(TMTTF)_2AsF_6$ ao longo dos três eixos cristalográficos [15].

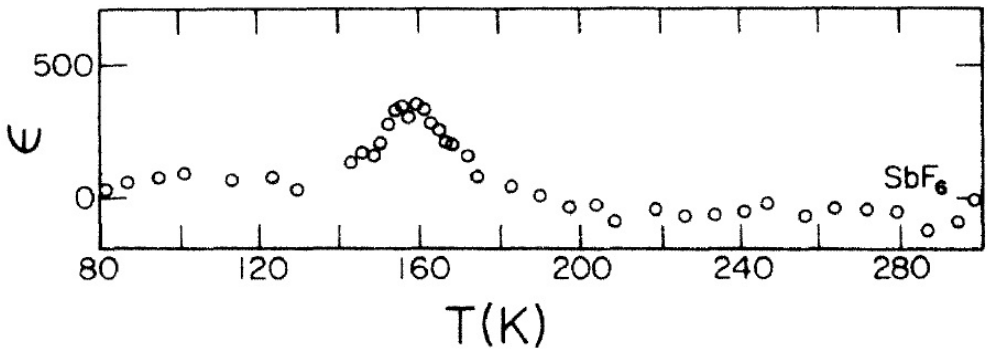


Figura 2.6: Constante dielétrica ϵ em função da temperatura para o sistema molecular $(TMTTF)_2SbF_6$ utilizando frequência de 6,5 GHz [16].

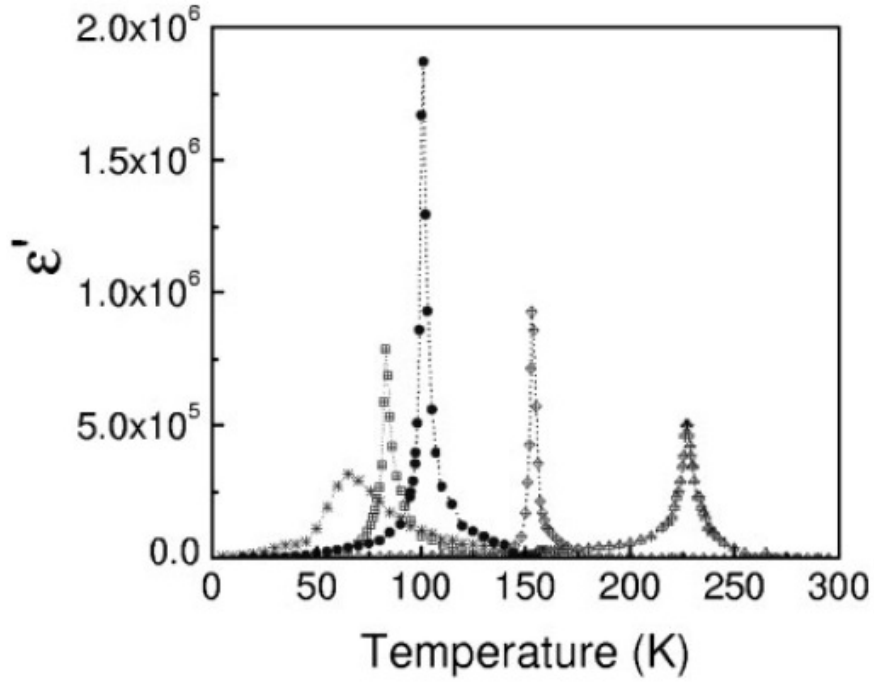


Figura 2.7: Constante dielétrica a 100 kHz dos sistemas $(TMTTF)_2PF_6$ (estrelas), $(TMTTF)_2BF_4$ (quadrados), $(TMTTF)_2AsF_6$ (círculos), $(TMTTF)_2SbF_6$ (losangos) e $(TMTTF)_2ReO_4$ (triângulos) [17].

Capítulo 3

Aspectos Experimentais

Neste capítulo serão apresentadas técnicas experimentais para se obter baixas temperaturas necessárias para o estudo das propriedades físicas de interesse. Também serão apresentados métodos para realização de contatos nos sistemas da família $(TMTTF)_2AsF_6$ devido às baixas dimensões dos cristais e a parte experimental para realização de medidas de constante dielétrica, resistividade elétrica e polarização em função da temperatura.

3.1 Física de baixas temperaturas

Para se estudar as propriedades fundamentais dos sólidos é necessário que baixas temperaturas sejam atingidas, pois muitas destas propriedades só emergem em condições onde os efeitos quânticos são significativamente mais expressivos como, por exemplo, a supercondutividade.

Nesta seção será discutida a Física para se atingir baixas temperaturas, métodos, materiais criogênicos e um pouco da história da corrida do ouro para se atingir baixas temperaturas.

Desde meados do século XIX com a liquefação da amônia atingindo temperaturas próximas a 240 K [18], iniciaram-se os estudos para se atingir temperaturas cada vez mais baixas. Utilizando o processo de liquefação proposto por Faraday, foi possível liquefazer gases como o oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e hélio. Com isso, as temperaturas estão cada vez mais próximas do zero absoluto. Processos e métodos para resfriar e armazenar os líquidos criogênicos também foram desenvolvidos e aperfeiçoados.

Com a liquefação do gás ^{4}He, temperaturas de até 4,2 K foram atingidas. Com um criostato de ciclo fechado e tubo pulsado, o mesmo utilizado nos experimentos deste trabalho, temperaturas de 1,4 K podem ser atingidas. Também com a liquefação do isótopo

raro ^{3}He, uma mistura destes gases em um criostato de diluição fez com que temperaturas da ordem de 10^{-3} K sejam atingidas, melhorando ainda mais os processos de resfriamento. Entre os anos de 1970 e 2000 os criostatos de desmagnetização adiabática conseguiram atingir temperaturas extremamente baixas, da ordem de 10^{-6} K. Um diagrama dos processos de resfriamento, com temperatura em função dos anos, é apresentado na Figura 3.1.

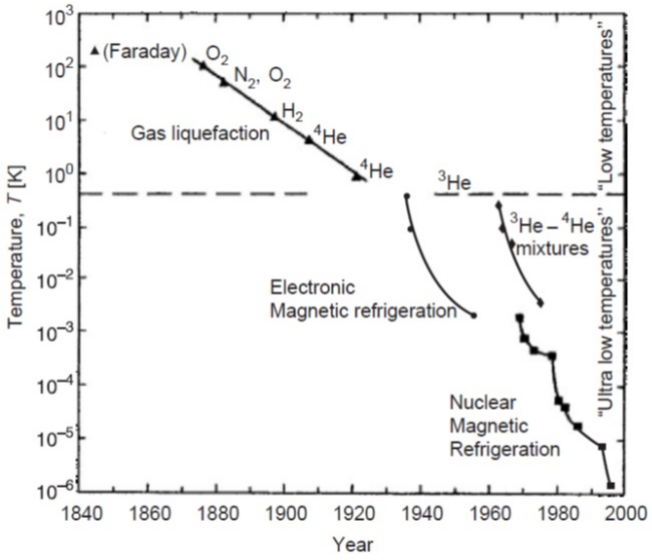


Figura 3.1: Desenvolvimento histórico dos processos para obtenção de baixas temperaturas ao longo dos anos, apresentando o ano referente à temperatura mais baixa atingida até aquele momento, juntamente o processo utilizado [18].

3.2 Criostato de ciclo fechado Teslatron-PT

Os experimentos realizados no Laboratório *Solid State Physics* utilizam um criostato de ciclo fechado de tubo pulsado de hélio 4 da empresa Oxford Instruments, Figura 3.2. Criostatos de ciclo fechado realizam todo o ciclo termodinâmico sem perda de gás refrigerante, ou seja, o gás Hélio 4 não precisa ser substituído durante o processo de resfriamento ou aquecimento do sistema. O tubo pulsado é responsável por fazer com que a temperatura do sistema seja reduzida de 4,2 K (liquefação do ^{4}He) até 1,4 K.

Para se atingir baixas temperaturas é necessário um isolamento térmico do sistema para que a parte interna do criostato não troque calor com o meio externo. Tal isolamento é feito através de uma câmara externa com vácuo da ordem de 10^{-7}mbar feito por uma bomba de vácuo tipo turbo.

O resfriamento do sistema é feito com a circulação de gás hélio de alta pureza nas câmaras internas do criostato. Esta circulação é feita pela bomba de circulação apresentada na Figura 3.3. As linhas criogênicas de aproximadamente 12 m de comprimento são responsáveis por transportar o hélio do interior do criostato até o compressor. Através de um processo de expansão o gás é resfriado e retorna ao sistema, fazendo com que o mesmo atinja baixas temperaturas. O comprimento das linhas criogênicas auxilia para



Figura 3.2: Estrutura do laboratório *Solid state physics*, criostato de ciclo fechado de Hélio 4 de tubo pulsado com temperaturas de $1{,}4 \leq T \leq 300\,\mathrm{K}$ e campos magnéticos de até 12 T e toda a eletrônica para a realização dos experimentos interfaceada para coleta de dados, descrita em detalhes ao longo do texto.

que haja uma maior eficiência da máquina térmica, uma vez que a distância entre a fonte quente e a fonte fria é aumentada.



Figura 3.3: Estrutura do laboratório *Solid State Physics*, linhas criogênicas de 12 m de comprimento, bomba para circulação de hélio do sistema e compressor responsável por resfriar o gás que retorna para o criostato e reduz a temperatura do sistema.

Devido à dissipação de 12 kVA pelo compressor de hélio, um sistema para o arrefecimento do mesmo é necessário. Tal resfriamento é feito por um chiller que circula água a uma temperatura de aproximadamente 16 °C para evitar superaquecimento.

A eletrônica do laboratório conta com dois nanovoltímetros para medidas precisas da tensão. Para realização de experimentos de resistência elétrica por exemplo, uma fonte de corrente é utilizada para gerar correntes da ordem de nanoampère. Um eletrômetro é responsável por medidas de resistência, carga e tensão elétrica de alta resolução. Uma fonte de corrente do magneto aplica até 120 ampères para gerar um campo magnético de 12 T. Além disso, o laboratório dispõe de dois controladores de temperatura, um para controlar a temperatura do sistema e um segundo para monitorar a temperatura da célula dilatométrica quando experimentos de expansão térmica estão sendo realizados.

3.3 Preparação dos contatos elétricos nas amostras investigadas

Devido à fragilidade dos sistemas de condutores moléculares e às dimensões reduzidas, tipicamente $(2 \times 1 \times 0{,}4\,)\mathrm{mm}^3$, as amostras têm que ser preparadas com grande delicadeza e sem aplicar pressão sobre os cristais. A preparação das amostras inicia-se com a escolha do melhor cristal, levando em consideração algumas propriedades básicas como:

- Superfícies paralelas e planas;

É necessário escolher uma amostra com faces no eixo cristalográfico em que o experimento será realizado, que seja o mais plana e paralela possível para que o sistema seja um dielétrico entre placas paralelas metálicas de um capacitor, após tais superfícies serem preparadas, como será discutido a seguir.

- Distância d entre as faces escolhidas.

As amostra têm que ser espessas o suficiente para que a resistência da amostra seja da ordem de 3 kΩ, a fim de aumentar a resolução das medidas de capacitância dos sistemas. Podemos observar isso através da relação entre a Equação 3.1 e a Equação 3.2

$$R = \frac{\rho\, d}{A}, \tag{3.1}$$

onde R é a resistência elétrica, ρ é a resistividade, A é a área da superfície da amostra e d é a distância entre as superfícies paralelas da amostra.

$$C = \frac{\epsilon_0\, A}{d}, \tag{3.2}$$

onde C é a capacitância e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Manipulando essas equações podemos obter uma equação geral da forma:

$$R = \frac{\rho\, \epsilon_0}{C}. \tag{3.3}$$

A Equação 3.3 nos mostra que para a resistência aumentar é necessário que a capacitância diminua. Para diminuir a capacitância é necessário aumentar a distância entre as placas do capacitor, a qual neste caso, é a espessura da amostra.

Após a escolha do cristal adequado, as superfícies perpendiculares ao eixo cristalográfico a ser medido devem ser cobertas com tinta condutora à base de carbono. Estas camadas finas e homogêneas sobre as duas superfícies paralelas da amostra serão como placas de um capacitor, onde a amostra será o dielétrico.

Assim que as superfícies estão completamente pintadas, é importante que não haja tinta carbono nas laterais do cristal, pois isto causaria um curto circuito entre as placas do capacitor ou aumentaria os efeitos de borda. A próxima etapa é a fixação de fios de ouro de 25 μm de diâmetro, esse fio é responsável pelo contato elétrico entre a amostra e os equipamentos empregados nas medidas. Tal fio de ouro é revenido pois tal processo faz com que o fio se torne bastante flexível e a tensão sobre a amostra após os contatos seja mínima para que a mesma não quebre quando a temperatura é variada.

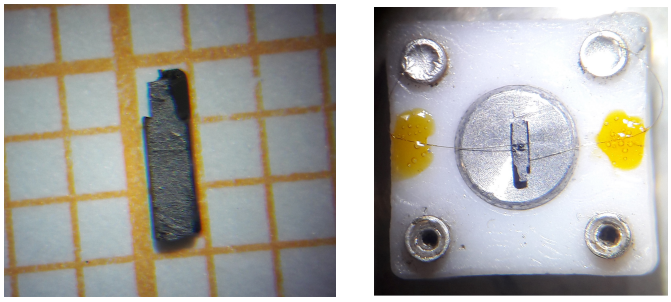


Figura 3.4: Amostra de $(TMTTF)_2AsF_6$ eixo c^* com faces planas e paralelas, utilizadas nos experimentos de constante dielétrica e resistividade elétrica.

3.4 Medidas de resistividade elétrica

Resistividade elétrica é uma grandeza física associada à capacidade que os materiais têm de transportar corrente elétrica ao longo de seu volume. Tal grandeza está associada à liberdade de movimentação dos elétrons na rede cristalina dos materiais [**?**]. A resistividade elétrica é dada por:

$$\rho = \frac{R\,A}{l}, \tag{3.4}$$

onde R é a resistência elétrica, A é a área da secção transversal e l é o comprimento do fio como mostra a Figura 3.5.

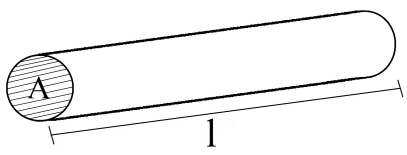


Figura 3.5: Esquema de um fio de comprimento l e área da secção transversal A.

A partir da variação da resistência elétrica em relação à temperatura pode-se classificar o material em questão como metal, semicondutor ou isolante.

3.4.1 Método de quatro pontos

A partir do método de medida e do experimento a ser realizado é determinado como os contatos na amostra serão preparados. Para medidas mais precisas da resistência e resistividade elétrica, as quais são descontadas as resistências de todos os cabos utilizados, o método de quatro pontos é o mais utilizado.

Tal método consiste em aplicar uma corrente constante nos dois cabos externos da amostra e medir a tensão nos cabos internos, como mostra a Figura 3.6.

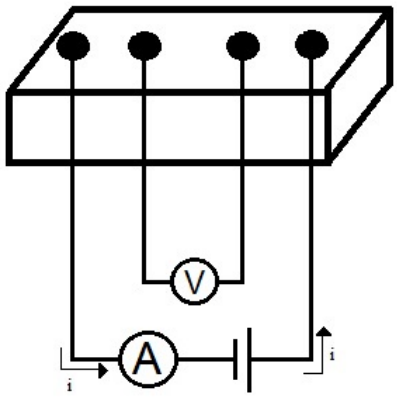


Figura 3.6: Esquema ilustrando o experimento de medida de resistência utilizando o método de 4 pontos sobre a amostra, onde todos os contatos são equidistantes. Os dois pontos externos são utilizados para aplicação de corrente contínua e os dois pontos internos são utilizados para a medida da tensão.

3.4.2 Método de dois pontos

O método de dois pontos consiste na medida de resistência elétrica do sistema através de dois contatos elétricos, um em cada face do cristal, após ser feita uma camada de tinta carbono. Tal medida é realizada por um eletrômetro de alta resolução que mede a resistência do sistema e com os parâmetros geométricos do cristal pode-se determinar a resistividade elétrica.

3.4.3 Lei de Matthiessen

Pela lei de Matthiessen, a resistividade elétrica para materiais convencionais é dividida em quatro componentes principais: o espalhamento dos elétrons pelos fônons da rede ρ_{ef}, o espalhamento dos elétrons pelas impurezas embebidas na estrutura do sólido ρ_{ei}, o espalhamento dos *spins* da rede ρ_{mag} e o espalhamento entre elétrons ρ_{ee}. Esta lei pode ser escrita como [**?**]:

$$\rho_{total} = \rho_{ef} + \rho_{ei} + \rho_{mag} + \rho_{ee}. \tag{3.5}$$

3.5 Constante dielétrica

Uma propriedade muito peculiar da matéria é a constante dielétrica. Materiais dielétricos são semicondutores para que não haja transporte elétrico entre as placas do capacitor.

Quando colocados entre placas condutoras a capacitância do sistema é aumentada de um fator que depende do material do dielétrico.

Experimentos de constante dielétrica nos sistemas estudados são uma ótima ferramenta para o estudo e detecção de transições de fase onde ocorre formação de dipolos elétricos no sistema, ou seja, ocorrem variações na polarizabilidade da rede.

Tais experimento é realizado utilizando a configuração de contatos de dois pontos na amostra discutidos anteriormente, assim a amostra comporta-se como um dielétrico entre duas placas metálicas e paralelas de um capacitor. Uma ponte de capacitância de alta resolução Andeen-Hagerling modelo AH2550A com capacidade de medir valores de até 10^{-6} pF é conectada aos terminais das placas metálicas. Com isso é possível determinar a capacitância deste capacitor de placas paralelas, a partir da capacitância C da amostra, da área A e da distância d entre as placas do capacitor é possível calcular a constante dielétrica ϵ através de [10]:

$$\epsilon = \frac{Cd}{A}. \tag{3.6}$$

Nas vizinhanças de uma transição de fase de ordenamento de carga há uma variação da constante dielétrica, onde um máximo é observado na temperatura de transição conforme já observado na literatura. Isto poderá ser visto na seção de resultados experimentais.

A alta condutividade dos condutores moleculares é um grande desafio para a realização das medidas do sistema pois a ponte de capacitância mede a capacitância do sistema e também o *loss*, ou seja, a medida de quanto o capacitor se desvia de um capacitor ideal. Um alto valor de *loss* pode implicar em erro na medida. Alguns métodos foram idealizados pelo grupo do laboratório *Solid State Physics* para reduzir o *loss* do sistema, são eles:

- Medida de capacitância com capacitor externo em série no circuito:

Um capacitor comercial com valor conhecido e maior do que o valor da amostra é adicionado em série ao circuito quando o *loss* do sistema é muito alto, da ordem de 100.000 nanosiemens. Esse capacitor em série no circuito faz com que esse *loss* seja reduzido, tornando possível a medida exata da capacitância da amostra. Para isto é necessário descontar o valor do capacitor auxiliar adicionado ao circuito utilizando a Equação:

$$C_a = \frac{C_m C_c}{C_c - C_m}. \tag{3.7}$$

onde, C_a é a capacitância da amostra, C_m é a capacitância medida pela ponte de capacitância, ou seja, capacitância total do circuito e C_c é a capacitancia do capacitor auxiliar.

- Medida de capacitância com capacitor externo em paralelo no circuito:

Quando a capacitância da amostra é muito baixa, da ordem de 10 pF e o *loss* não está acima do limite permitido pela ponte de capacitância, o uso de capacitores em paralelo com a amostra no circuito faz-se necessário. Esse capacitor irá aumentar o valor da capacitância possibilitando assim a realização da medida com maior precisão. Após a coleta dos dados é necessário apenas descontar o valor do capacitor externo utilizado.

- Medida de capacitância sem capacitor externo:

Considerando a família em questão, para amostras em que a espessura é de 0,6 mm ou maior, o uso de capacitor auxiliar não é necessário, pois quanto maior a resistência da amostra mais próximo de um dielétrico o sistema estudado se aproxima. Assim é possível realizar as medidas de capacitância e observar assinaturas na constante dielétrica apenas medindo o valor diretamente na amostra.

A relação de Clausius-Mossotti faz uma conexão entre a constante dielétrica do sistema, que depende do modo pelo qual os átomos são agrupados para formar um cristal, com a polarizabilidade eletrônica em estruturas cristalinas [**?**], partindo da equação da constante dielétrica ϵ de um meio cúbico ou isotrópico,

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 \cdot E + P}{\epsilon_0 \cdot E} = 1 + \chi, \tag{3.8}$$

onde E é o campo elétrico macroscópico, P é a polarização e χ é a susceptibilidade dielétrica. Esta última se relaciona com a constante dielétrica por:

$$\chi = \frac{P}{\epsilon_0 \cdot E} = \epsilon - 1. \tag{3.9}$$

O momento de dipolo p é definido pela polarizabilidade da rede α e o campo elétrico local E_{loc},

$$p = \alpha \cdot E_{loc}. \tag{3.10}$$

A polarizabilidade do cristal é dada pela expressão:

$$P = \Sigma_j N_j \cdot p_j = \Sigma_j \cdot N_j \alpha_j \cdot E_{loc}(j), \tag{3.11}$$

onde, N é a concentração e j é o átomo em determinado sítio da rede.

A constante dielétrica e a polarizabilidade dependem do E e E_{loc},

$$P = \Sigma N_j \cdot \alpha_j \left(E + \frac{4\pi}{3\epsilon} p \right). \tag{3.12}$$

Partindo das Equações 3.12 e 3.9, é possível obter a referida relação de Clausius-Mossotti, Equação 3.13.

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \Sigma N_j \cdot \alpha_j, \tag{3.13}$$

onde, ν é volume da célula primitiva.

3.6 Polarização elétrica

Medidas de polarização fornecem informações sobre a formação de dipolos elétricos no sistema. Experimentos de polarização em função da temperatura (P x T) e em função do campo elétrico (P x E) fornecem informações importantes sobre o sistema como histerese ferroelétrica. A partir desta pode-se obter o campo elétrico de saturação, ou seja, o mínimo valor de campo elétrico para alinhar totalmente os dipolos do sistema.

Foram realizados experimentos de P x E ao longo do eixo cristalográfico $c*$ para o sistema $(TMTTF)_2AsF_6$ durante a preparação deste trabalho. Diversas técnicas para medidas de P x E foram estudadas, tal como medidas de polarização elétrica diretamente sobre o sistema a ser estudado, o que não foi possível devido a baixa dimensão do sistema e a alta metalicidade do mesmo. Outro método que gerou melhores resultados e foi adotado neste trabalho é o método Sawyer-Tower [19] (Figura 3.7) que é uma medida indireta da quantidade de carga que o sistema de interesse possue através de medidas sobre um capacitor auxiliar em série, que será melhor explicado a seguir.

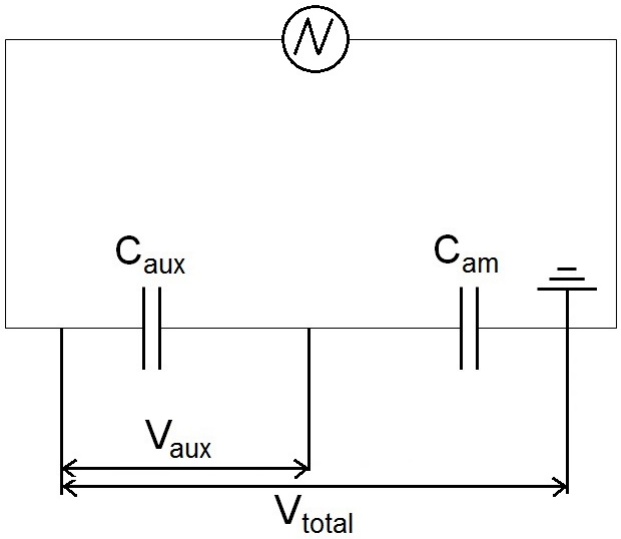


Figura 3.7: Circuito esquemático do experimento de polarização em função do campo elétrico com a amostra sendo representada por C_{am}, capacitor auxiliar por C_{aux}, as tensões medidas por um osciloscópio sobre o capacitor auxiliar e a tensão total do circuito aplicada por um gerador de sinais com onda triangular.

Para a realização destes experimentos onde observa-se a histerese ferroelétrica foi utilizada a configuração Sawyer-Tower. As medidas são feitas de forma indireta através de um capacitor auxiliar, devido a capacitância da amostra ser muito pequena, da ordem de picofaraday. O erro e o ruído na medida são expressivos, portanto a utilização de um capacitor de alta precisão em série com a amostra para diminuir o ruído é necessária. Como o capacitor e amostra estão ligados em série as cargas nos dois capacitores são equivalentes.

Uma vez que a amostra pode ser considerada um capacitor de placas paralelas, é necessário que esse capacitor seja carregado com uma determinada carga Q. Para isso é utilizada uma fonte de tensão alternada com onda do tipo triangular. Essa onda faz-se necessária pois a carga da amostra tem que ser variada de maneira gradual, assim o campo elétrico é aumentado e diminuído de forma linear. Caso fosse utilizada uma fonte com onda quadrada a amostra seria carregada instantaneamente e o campo elétrico aumentaria de forma abrupta.

São utilizados capacitores de alta precisão e com valores de até três ordens de grandeza maior do que a capacitância apresentada pelo sistema. Valores muito baixos de capacitância externa, ou seja, abaixo de três ordens de grandeza, podem ocasionar erros

na medida devido ao fato de que o sinal observado não é puramente o comportamento do sistema e sim do capacitor externo, uma vez que a medida está sendo realizada totalmente através dele.

Um osciloscópio com interface com o computador, para coleta de dados, é utilizado para realizar medidas da diferença de potencial total do circuito e do capacitor. A partir da medida da tensão sobre o capacitor é possível obter o valor de polarização do sistema pela Equação 3.14.

$$P = \frac{Q}{A} = \frac{C.V_{cap}}{A_{am}}, \tag{3.14}$$

onde Q é a carga do capacitor, equivalente à carga da amostra. Essa carga é obtida pela multiplicação da capacitância externa C e a tensão medida pelo osciloscópio sobre o capacitor externo V_{cap}, dividida pela área da amostra A_{am}. A partir da tensão total do circuito descontando a queda de tensão sobre o capacitor, é obtido o campo elétrico aplicado sobre a amostra utilizando a Equação 3.15.

$$E = \frac{V_{am}}{d}, \tag{3.15}$$

onde E é o campo elétrico, V_{am} é a tensão na amostra e d é a espessura da amostra, distância entre as placas de tinta carbono. A partir do esquema da Figura 3.7 pode-se observar o circuito utilizado para as medidas de polarização em função do campo elétrico nos sistemas dos condutores moleculares e a Figura 3.8 apresenta a montagem experimental do circuito utilizado.

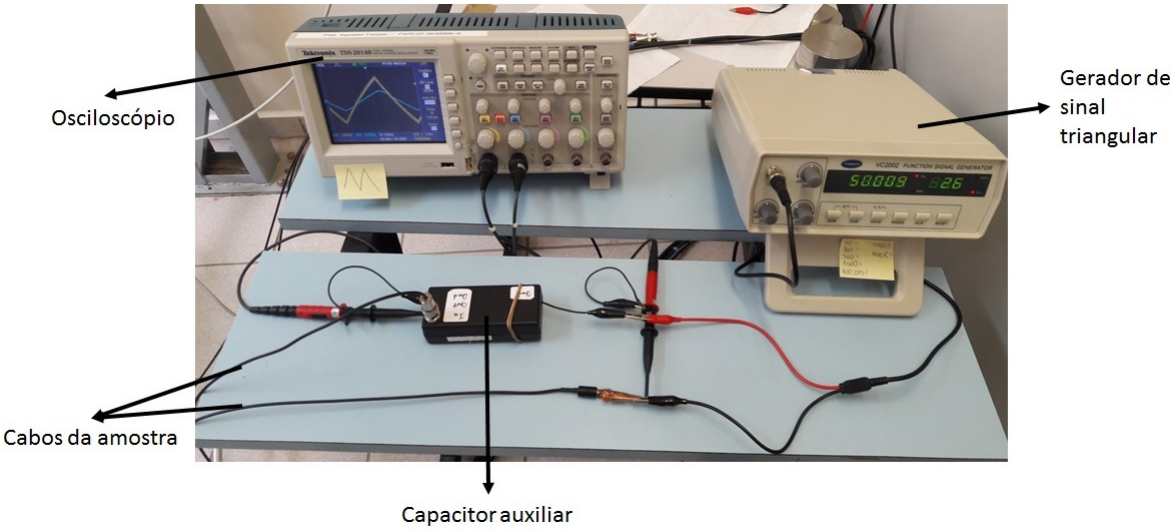


Figura 3.8: Equipamentos utilizados no experimento de polarização em função do campo elétrico: Osciloscópio para medidas de tensão em dois canais, capacitor auxiliar para possibilitar a medida da carga na amostra, gerador de sinais com onda triangular para carregar e descarregar o capacitor auxiliar e o condutor molecular.

3.7 Irradiação por raio - x

Amostras irradiadas com raio - x foram utilizadas para estudo dos efeitos da irradiação na fase de ordenamento de carga. Conforme discutido na Ref. [20, 21], a irradiação foi

aplicada sobre duas amostras do sistema $(TMTTF)_2AsF_6$ durante 12 h e 3 dias, com um feixe de raio-x produzido por um gerador operando a 40 kV e 20 mA. A dosagem de irradiação sobre as superfícies da amostra foi de $\sim$1,2 Sv/h.

A irradiação por raio-x cria defeitos nos condutores moleculares, pois estes são muito sensíveis a irradiação por partículas ionizadas, uma vez que tais partículas causam uma excitação local dos elétrons das moléculas. É visto que os radicais formados pela irradiação por curtos períodos são responsáveis pela criação de regiões neutras. Isto significa que os defeitos causados pela irradiação consistem na quebra e na formação de novas ligações entre cadeias de moléculas que modificam localmente o ordenamento de carga e interrompem a condução ao longo das cadeias, atenuando ou até suprimindo a fase de carga ordenada dependendo do tempo de irradiação.

É possível determinar a concentração de defeitos causados por irradiação a partir do número de spins $\frac{1}{2}$ localizados que podem ser determinados a partir da linha de absorção de NMR. A integral desta linha resulta na quantidade de spins localizados do sistema. Tais spins localizados originam-se quando as duas moléculas de TMTTF doam um elétron para o contra ânion e esse elétron deixa um buraco no dímero. Este é o mecanismo que dá origem ao spin localizado. Também é necessário a quantidade de mols do sistema, determinada pela massa do cristal e a soma da massa molar de todos os átomos que compõem a molécula de TMTTF. A partir disso é possível determinar a quantidade de defeitos no cristal, expressa em % de spins localizados $S = 1/2$ por mol de TMTTF dado em mol% de defeitos.

O número de defeitos causados por irradiação é determinado pela calibração realizada na Ref. [20], a qual indica que para o sistema em que irradiação foi realizada por 12 h a quantidade de defeitos é de 0,035 mol%, enquanto com 3 dias de irradiação a quantidade de defeitos é de 0,2 mol%, ou seja, existem 35 defeitos a cada 100000 e 2 defeitos a cada 1000 moléculas de TMTTF respectivamente para os sistemas irradiados.

A irradiação por curtos períodos de tempo, 12 h, cria defeitos locais que geram clusters não polarizados, alargando a assinatura de transição de fase em relação a um sistema sem irradiação. O sistema sem irradiação será referenciado ao longo do texto a partir de agora como *pristine*.

Em outras palavras, o sistema de elétrons correlacionados é totalmente afetado pela irradiação por raio-x conforme será apresentado no capítulo de resultados experimentais.

As amostras do sistema $(TMTTF)_2AsF_6$ *pristine*, irradiadas por 12 h e 3 dias são as mesmas utilizadas no experimentos de ESR na Ref. [21]. O procedimento de irradiação por raio-x e a determinação do número de defeitos causados pela irradiação a partir da contagem do número de spins 1/2 localizados criados em função do tempo de irradiação é dado na Ref. [20].

Capítulo 4

Resultados Experimentais

Neste trabalho todos os resultados experimentais discutidos foram obtidos utilizando exclusivamente a infraestrutura do *Solid State Physics Lab*[1].

Medidas de resistividade elétrica, constante dielétrica e polarização em função da temperatura e do campo elétrico foram realizados nos condutores moleculares a fim de explorar as propriedades fundamentais desses sistemas, estudar a fase de ordenamento de carga e entender os efeitos da correlação eletrônica nas propriedades físicas dos sistemas. A Tabela 4.1 apresenta as amostras discutidas neste trabalho.

Table 4.1: sistemas de condutores orgânicos da família TMTTF em que foram realizados experimentos para a determinação da constante dielétrica, polarização elétrica e resistividade elétrica para estudo do fenômeno de correlação eletrônica e suas respectivas dimensões.

Contra ânion X	Dimensões (mm^3)	Medidas realizadas	N° da amostra
Pristine AsF_6	1,0×3,0×0,5	ϵ', $P \times E$	1
Irradiada por 12 h	0,7×2,0×0,4	ϵ', $P \times E$	2
Irradiada por 3 dias	0,8×1,5×0,4	ϵ', $P \times E$	3
Pristine SbF_6	0,5×2,0×0,3	ϵ', R, P	4
Pristine SbF_6	1,5×1,0×0,6	ϵ', R, P	5

4.1 Constante dielétrica e resistividade

Para a primeira família, X = AsF_6, foram obtidos resultados de constante dielétrica com frequência fixa de 1 kHz, sem campo magnético e com aplicação de campo magnético de até 10 T. Medidas em aquecimento e resfriamento subsequentes foram realizados neste

[1] O *Solid State Physics Lab* (www.rc.unesp.br/mariano) foi instalado com recursos da Fapesp, Proc. n° 2011/22050-4.

sistema sem irradiação, Figura 4.1, e a assinatura de transição de fase de ordenamento de carga é observada em T=105 K. Também pode ser observado um *shift* em T_{co} devido a diferença no arranjo entre os contra ânions e grupos metil, de forma diferente em aquecimento e resfriamento.

O ruído apresentado nos resultados a seguir é devido à grande dificuldade de medida de constante dielétrica em sistemas metálicos. As baixas dimensões dos cristais e a dificuldade em fazer uma camada fina e homogênea de tinta carbono sobre as superfícies do cristal também podem gerar ruído quando a temperatura do sistema é variada.

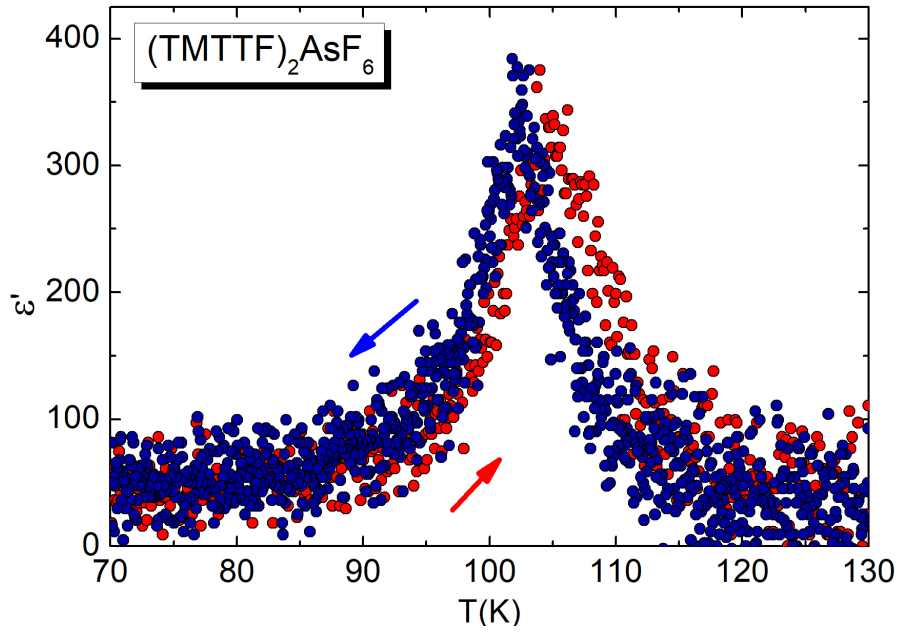


Figura 4.1: Medidas de constante dielétrica realizadas para o $(TMTTF)_2AsF_6$ em aquecimento em função da temperatura na cor vermelha e resfriamento na cor azul escura, sem campo magnético aplicado, apresentam uma histerese entre os resultados de resfriamento e aquecimento. Detalhes são discutidos ao longo do texto.

Resultados para verificar os efeitos de campo magnético nas propriedades elétricas do sistema são apresentados nas Figura 4.2 e pode-se observar que os valores de constante dielétrica e temperatura de transição de fase de carga ordenada permanecem sem alteração mesmo após o campo magnético ser retirado, ou seja, campo magnético externo não implica em alterações eletrônicas e não causam desordem dos grupos metil.

Resultados para os sistemas irradiados com raio-x durante 12 h e também por 3 dias onde também são observadas as assinaturas de transição de fase de ordenamento de carga são apresentados na Figura 4.3 e na Figura 4.4 respectivamente. As assinaturas na transição de fase de ordenamento de carga também foram observadas a partir de experimentos de constante dielétrica com campo magnético externo de até 10 T e também não exibiram efeitos significativos para o sistema irradiado por 12 h, como pode ser observado na Figura 4.5.

Tal irradiação por longo período causa a quebra de ligações e formação de ligações cruzadas entre cadeias de moléculas. Estes defeitos interrompem a transferência de carga de modo a suprimir quase totalmente a transição de fase de ordenamento de carga, como

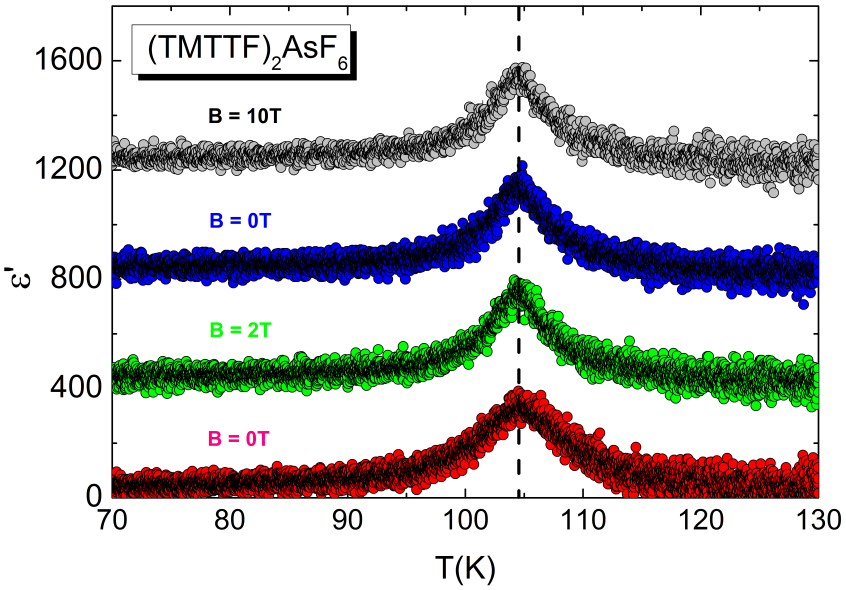


Figura 4.2: Medidas de constante dielétrica realizadas em aquecimento para o $(TMTTF)_2AsF_6$ apresentando resultados sem campo magnético, curvas azul escura e vermelha, e com campo magnético aplicado, 10 T curva azul clara e 2 T curva verde. Apresentadas em ordem de baixo para cima, mostrando que o valor da constante dielétrica e T_{co} não apresentam alterações mesmo após retirar o campo magnético. Resultados com $shift$ vertical de valor para não haver sobreposição.

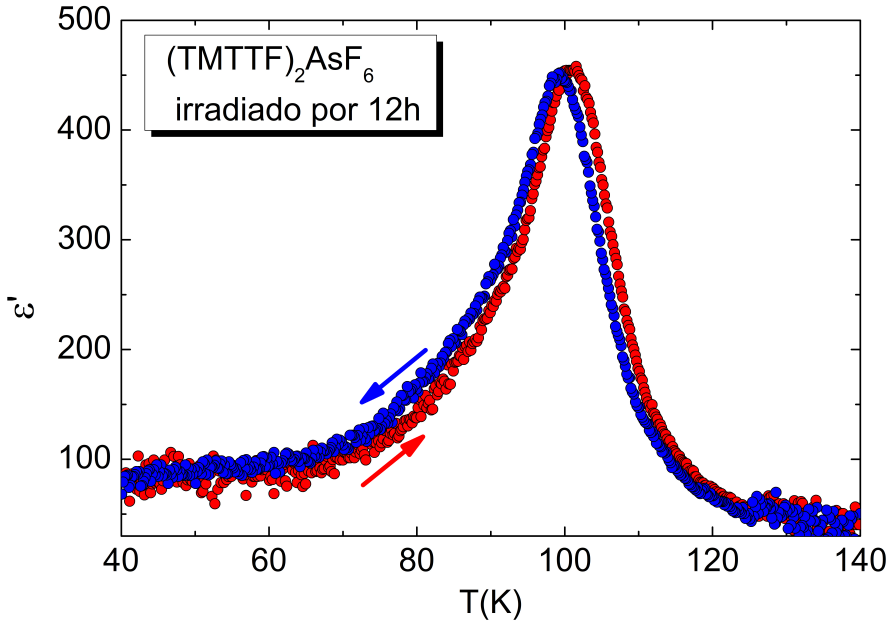


Figura 4.3: Medidas de constante dielétrica em aquecimento e resfriamento subsequentes, com as cores vermelha e azul escura respectivamente, para a amostra de $(TMTTF)_2AsF_6$ irradiada durante 12 h.

observado no sistema irradiado por 3 dias, Figura 4.4. Na Figura 4.6 medidas de constante dielétrica para os três sistemas são apresentadas de forma que é possível observar a variação da constante dielétrica e de T_{co} para os sistemas estudados. Já na Figura 4.7 é feita a comparação entre os sistemas sem irradiação e irradiado por 12 h para que seja possível a observação do alargamento da curva para o sistema irradiado por 12 h durante

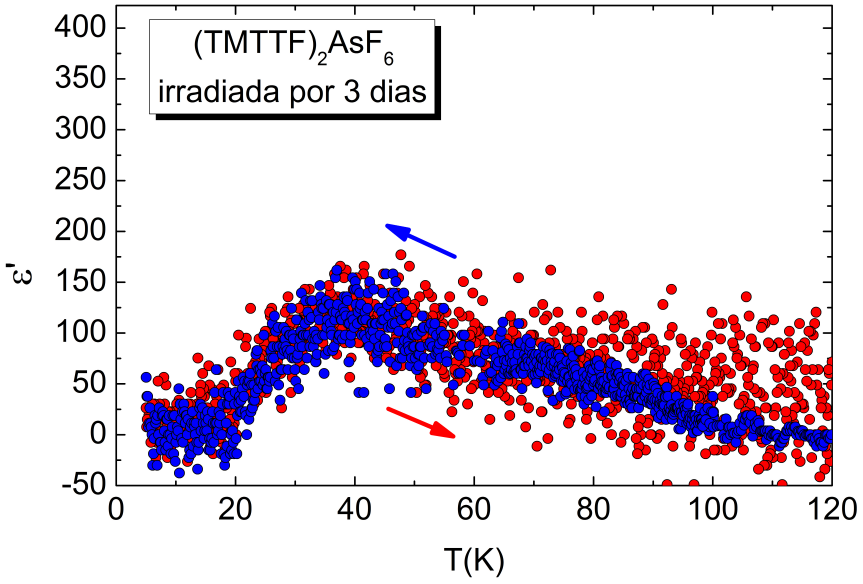


Figura 4.4: Medidas de constante dielétrica em aquecimento e resfriamento subsequentes, com as cores vermelha e azul escura respectivamente, para a amostra de $(TMTTF)_2AsF_6$ irradiada durante 3 dias.

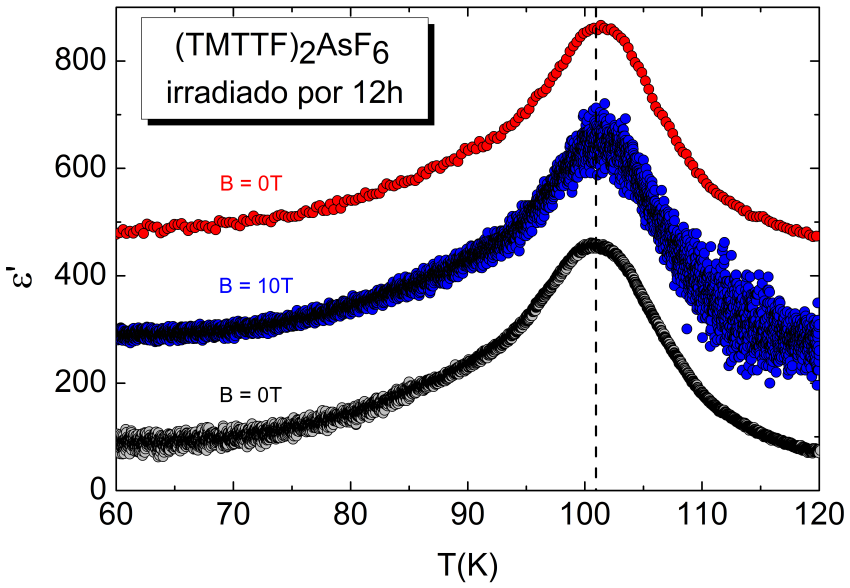


Figura 4.5: Comparação dos resultados em aquecimento sem campo magnético aplicado, curva azul claro e verde, e com campo magnético de 10 T aplicado, curva azul, na amostra de $(TMTTF)_2AsF_6$ irradiada durante 12 h.

a transição de fase de ordenamento de carga, tal diferença é devido à formação de regiões não polarizadas na rede cristalina.

A partir da comparação feita entre o sistema *pristine* e 12 h irradiado é possível observar os efeitos da irradiação sobre o sistema, pois a temperatura de ordenamento de carga é alterada em aproximadamente 4 K e a transição de fase é alargada. Isso se dá devido ao efeito da irradiação e formação de clusters não polarizados no sistema. Para o sistema irradiado por 3 dias a fase de carga ordenada é suprimida quase que totalmente.

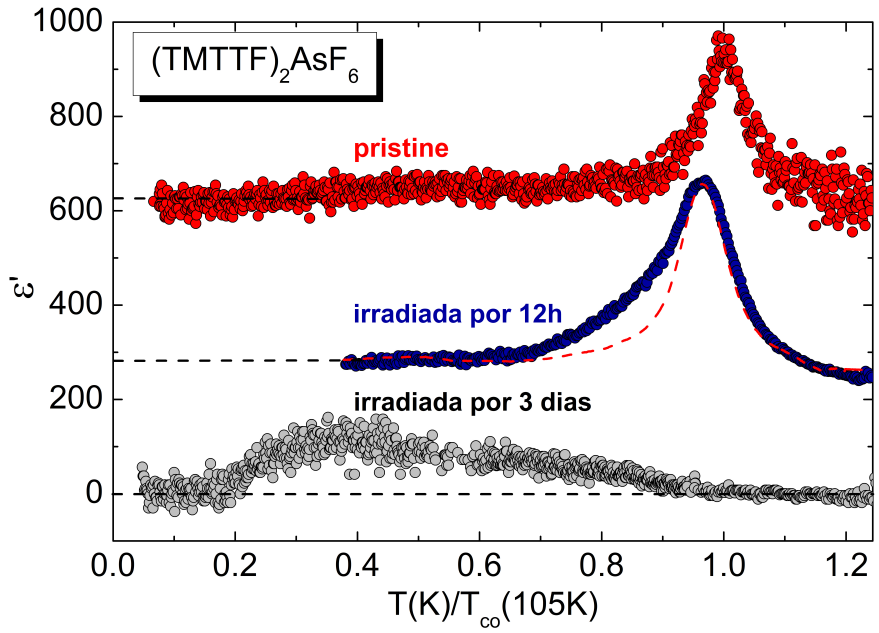


Figura 4.6: Resultados de constante dielétrica para o $(TMTTF)_2AsF_6$ para a amostra *pristine* em vermelho, com 12 h de irradiação em azul escuro e 3 dias de irradiação em azul claro. Com irradiação por 12 h houve variação em T_{co} de aproximadamente 4 K e com irradiação de 3 dias houve a supressão da transição de fase de ordenamento de carga.

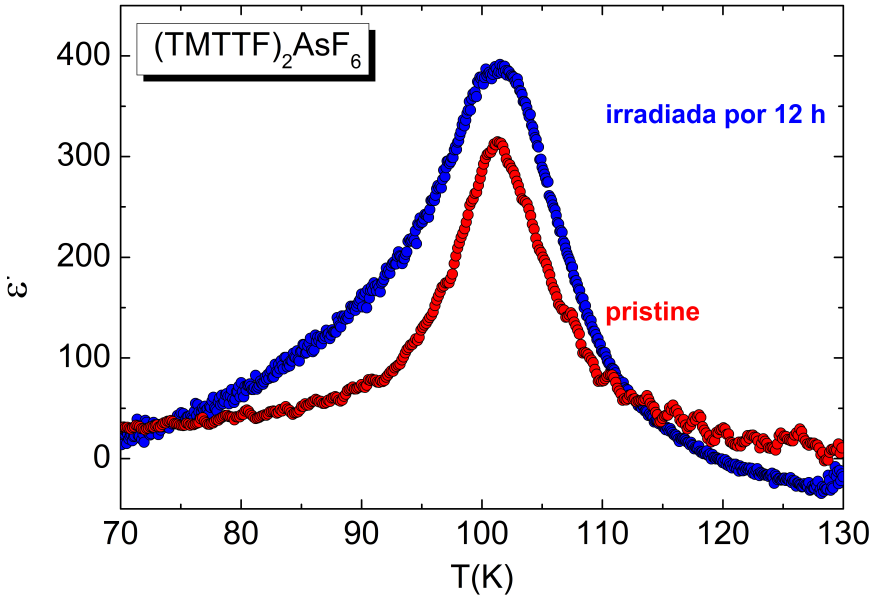


Figura 4.7: Medidas de constante dielétrica realizadas em aquecimento para o sistema $(TMTTF)_2AsF_6$ apresentando resultados sem campo magnético para as amostras irradiadas por 12 h, resultados em azul e amostra *pristine*, resultados em vermelho a qual está com shift de 3,5 K na temperatura para possível comparação e observação do *shape* das curvas das vizinhanças da transição de fase de carga ordenada.

Medidas para outro sistema de interesse, $(TMTTF)_2SbF_6$, também foram realizadas. Acima de $T \simeq 160$ K, na Figura 4.8, os dados de resistividade elétrica para o referido sistema não apresentam uma derivada positiva como era de se esperar para um comportamento metálico, isso é explicado pelo fato dos experimentos serem realizados pelo método de 2 pontos e não de 4 pontos como seria necessário para medidas de alta precisão

da resistividade elétrica. Porém é possível observar uma alteração na derivada da resistividade em função da temperatura em torno de T_{co}, revelando assim a transição metal isolante de Mott.

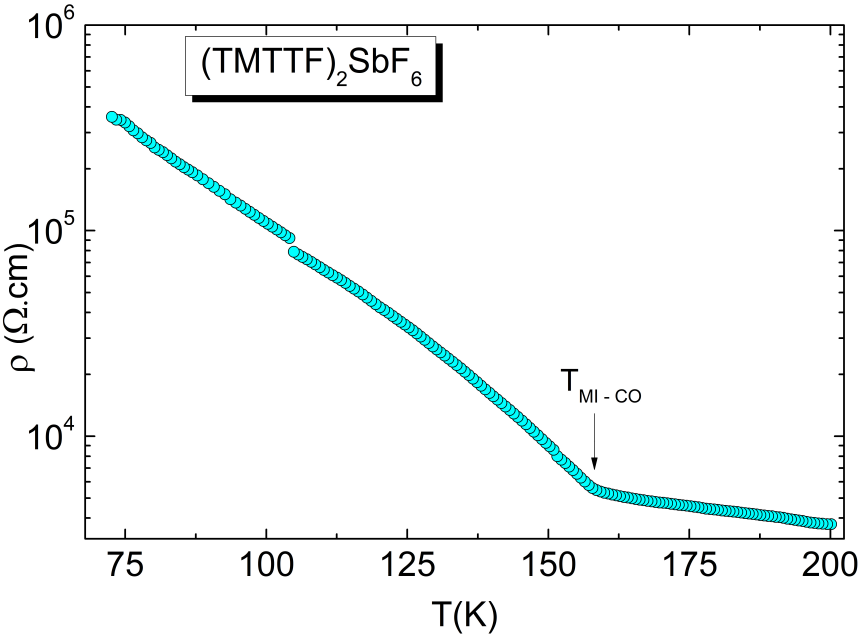


Figura 4.8: Medidas de resistividade elétrica com contatos de dois pontos para a amostra 1 de $(TMTTF)_2SbF_6$, apresentando a transição de fase metal−isolante de Mott em $T = 158\,K$.

Os resultados retratados na Figura 4.9 apresentam um máximo da constante dielétrica em torno de $T \simeq 158\,K$. Isto descreve uma transição de fase de ordenamento de carga onde ocorre uma desproporcionalidade de cargas entre os dímeros de moléculas TMs e dipolos são criados aumentando a polarização do sistema. O que também pode ser observado na Figura 4.10 a partir de uma comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho em vermelho e dados da literatura em verde, onde é possível ter a reprodutibilidade da assinatura de transição de fase de carga ordenada.

Experimentos também foram realizados para uma nova amostra do sistema $(TMTTF)_2SbF_6$, Figuras 4.11 e 4.12. Os resultados mostraram-se reprodutíveis quanto a assinatura de T_{co} na constante dielétrica 4.12, mas a comparação com os resultados da literatura não é possível devido à frequência não ser a mesma utilizada para os dois experimentos 4.13.

Para os sais $X = AsF_6$ e SbF_6, o *plot* de Curie é apresentado na Figura 4.14. Nesta figura é mostrado que a razão entre as inclinações das curvas acima e abaixo de T_{co} para o sistema $(TMTTF)_2SbF_6$, medidas a partir de um eixo na vertical com origem em T_{co}, é próximo de 2. Com isso, é dito que o $(TMTTF)_2SbF_6$ tem um comportamento próximo ao da teoria de campo médio [22]. Para o sistema $(TMTTF)_2AsF_6$ *pristine* não temos este comportamento próximo ao de campo médio pois a razão entre as inclinações é maior do que 2. Isto se dá pelo fato de que a desordem no sistema aumenta e com isso o desvio deste comportamento de campo médio também aumenta.

O aumento de defeitos nos condutores orgânicos *pristine* estão ligados ao aumento dos graus de liberdade dos grupos metil presente nas extremidades das moléculas de TMTTF que por sua vez estão relacionados com a diminuição do tamanho e da massa atômica do contra-ânion. Contra-ânions maiores ocupando as cavidades dos grupos metil

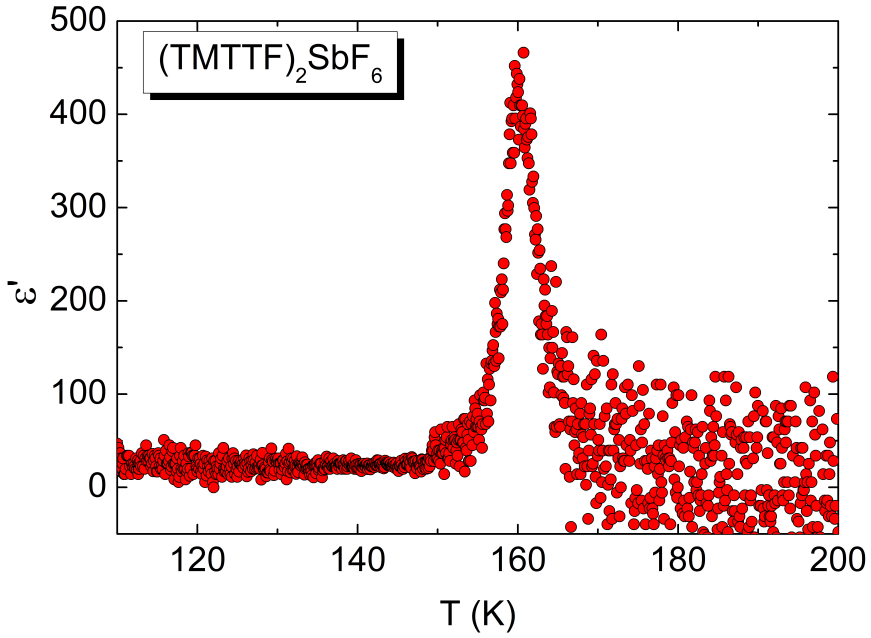


Figura 4.9: Medida de constante dielétrica para a amostra 1 de $(TMTTF)_2SbF_6$, com uma assinatura da constante dielétrica em $T_co \simeq 160\,K$ apresentando uma transição de fase de ordenamento de carga.

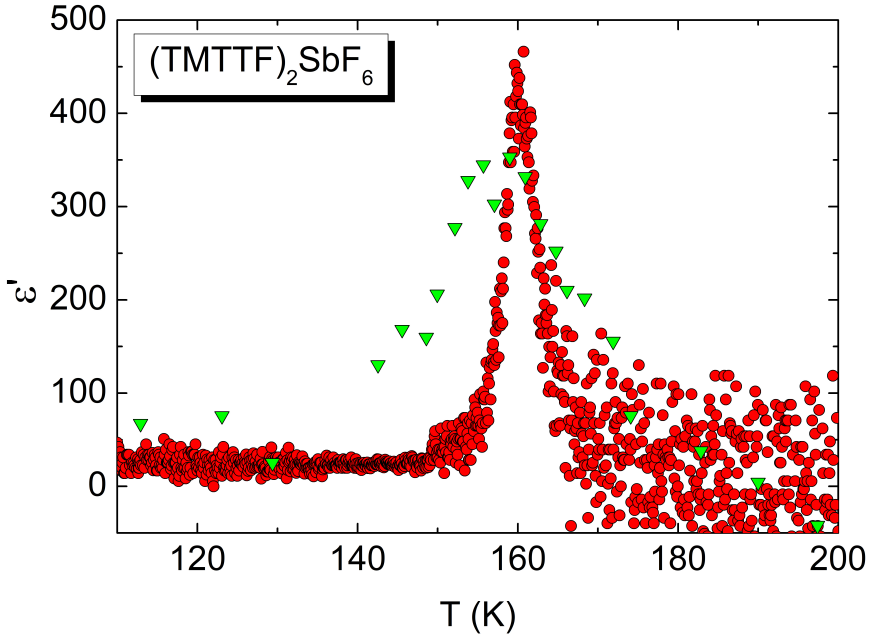


Figura 4.10: Comparação da medida de constante dielétrica para a amostra 1 de $(TMTTF)_2SbF_6$, circulos vermelhos, com os resultados experimentais reportados na literatura, triângulos verdes [16].

diminuem os graus de liberdade e fazem com que o número de defeitos intrínsecos seja reduzido. O condutor orgânico $(TMTTF)_2SbF_6$ é um exemplo de um contra-ânion com massa atômica maior [23] e com menos defeitos, que possui um desvio do comportamento de campo médio menor do que os outros sistemas da mesma família, observado pelo *plot* de Curie na Figura 4.14, o $(TMTTF)_2AsF_6$ *pristine* e o sistema com irradiação por 12 h possui uma quantidade maior de defeitos devido à formação das novas ligações já

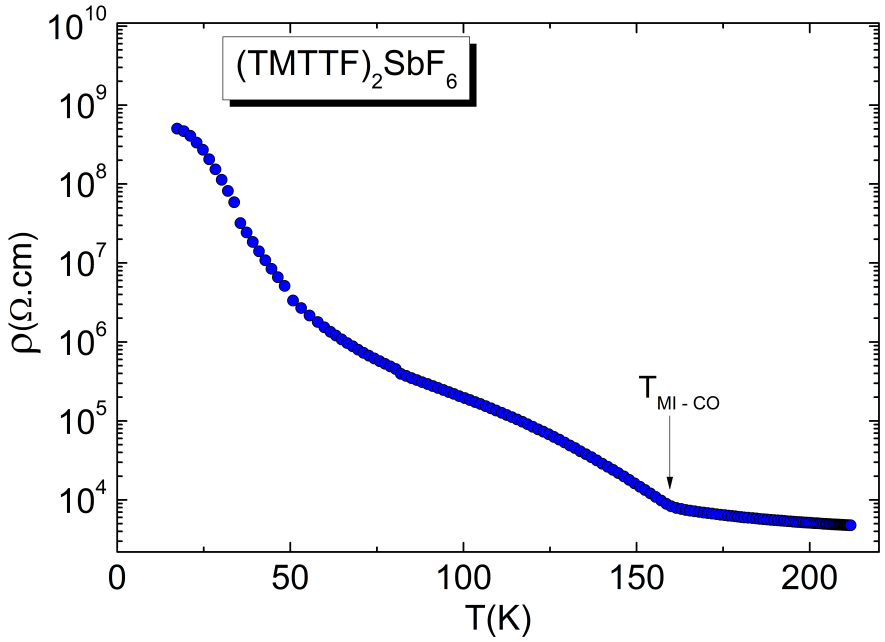


Figura 4.11: Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra 2, com contatos elétricos de 2 pontos, para o sistema $(TMTTF)_2SbF_6$.

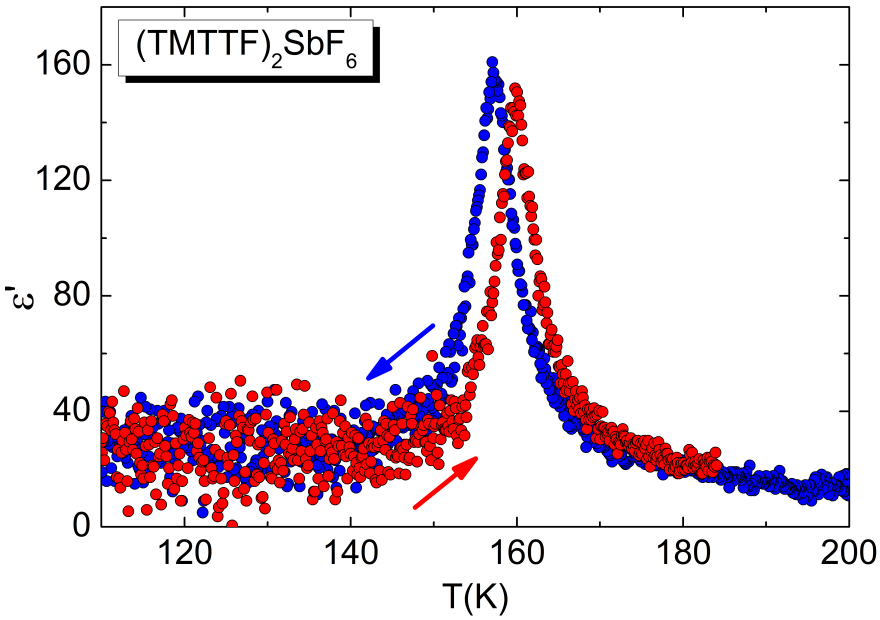


Figura 4.12: Comparação das medida de constante dielétrica do $(TMTTF)_2SbF_6$ em aquecimento e resfriamento amostra 2.

discutidas anteriormente.

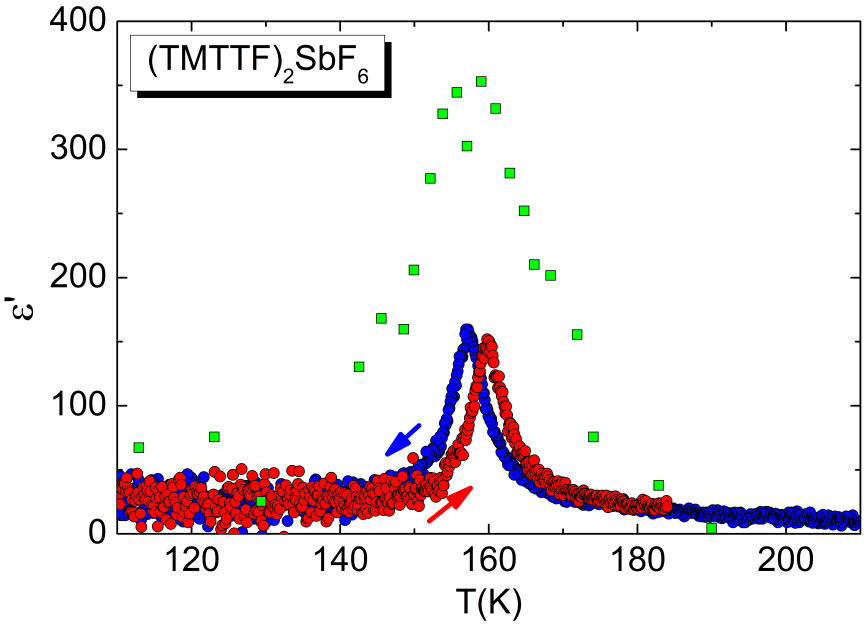


Figura 4.13: Comparação da medida de constante dielétrica do $(TMTTF)_2SbF_6$ em aquecimento e resfriamento para a amostra 2 com Ref. [16], o qual a frequência utilizada na realização dos experimentos é de 6,6 GHz.

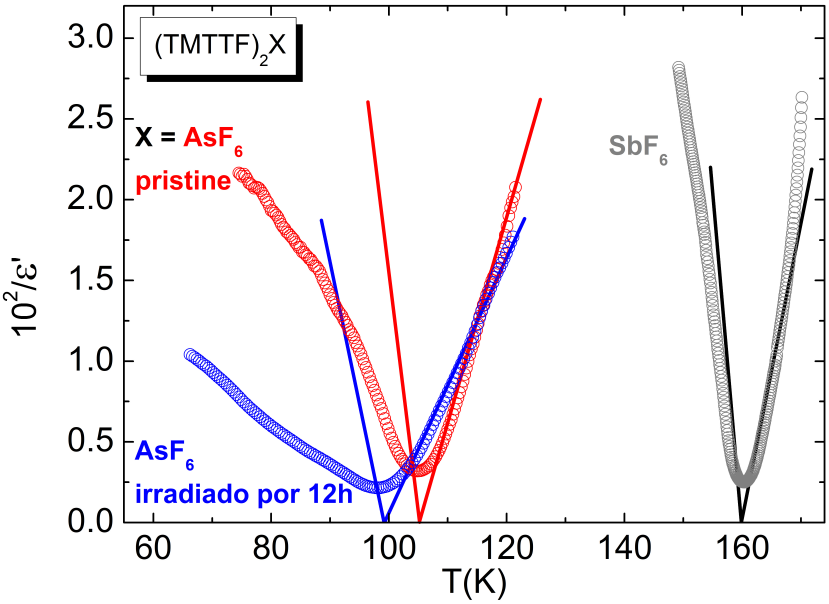


Figura 4.14: Comparação dos resultados de $1/\varepsilon$' em função da temperatura para os sistemas $(TMTTF)_2AsF_6$ *pristine* em vermelho, irradiada por 12 h em azul e $(TMTTF)_2SbF_6$ em cinza. As linhas sólidas são o *plot* de Curie com a razão entre as inclinações acima e abaixo de T_{co} com um fator 2.

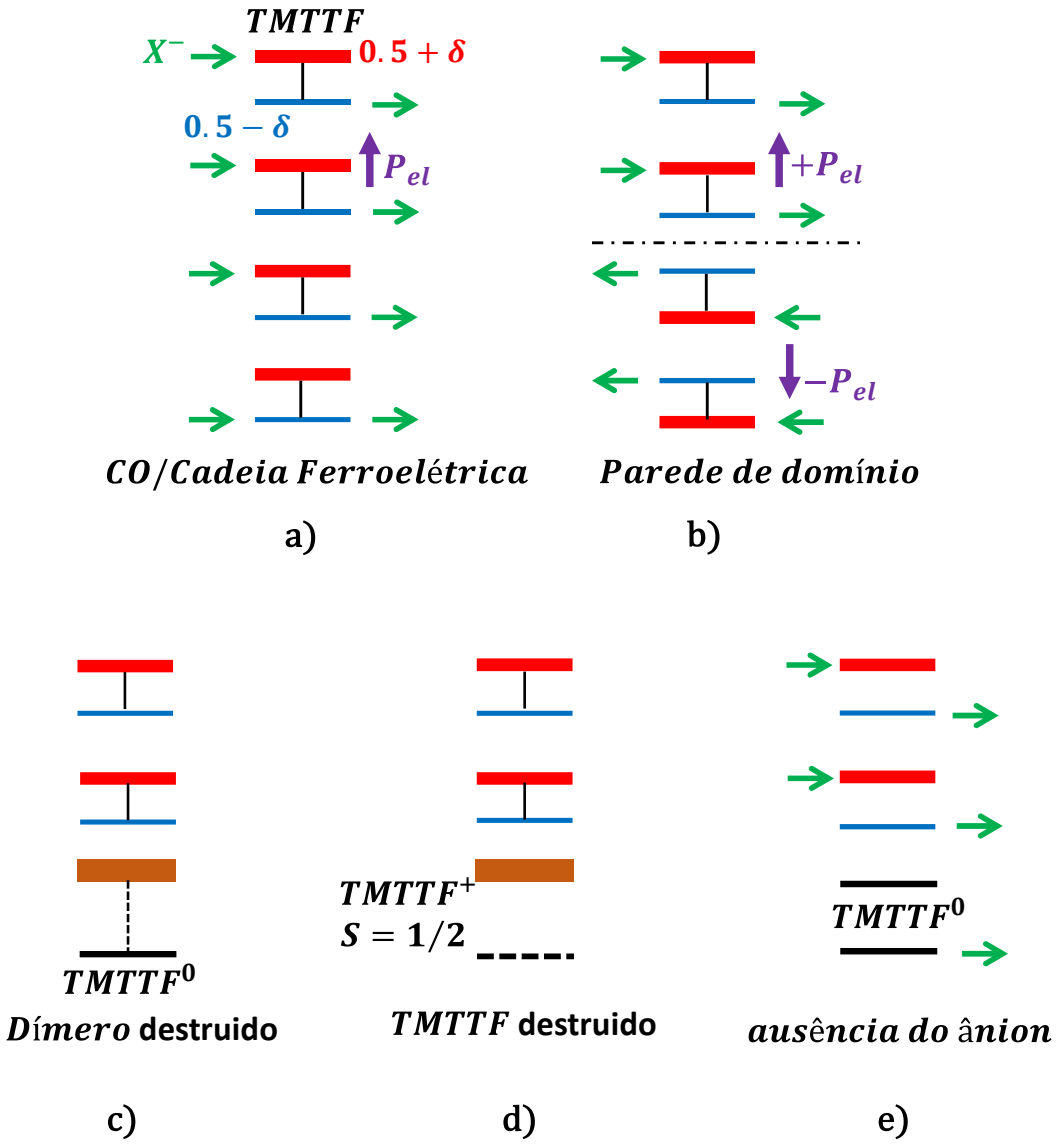


Figura 4.15: Figura esquemática do comportamento das cadeias de TMTTF para as várias configurações, retângulos vermelhos representam moléculas de TMTTF mais carregadas e os azuis as moléculas de TMTTF com menos carga e em preto a ligação entre as moléculas que dão origem ao dímero. a) Fase de carga ordenada com os dímeros apresentando desproporcionalidade de carga, b) Paredes de domínios apresentam clusters com polarização em diferentes sentidos ao longo do cristal, c) Dímero quebrado, resultado da irradiação por raio-x, d) TMTTF quebrado forma espécies neutras devido à quebra da ligação entre cadeias por irradiação, e) Ausência do ânion.

4.2 Polarização elétrica

Os experimentos de P x E para o condutor molecular $(TMTTF)_2AsF_6$ foram realizados para temperaturas e frequências variadas sendo $T = 10\,K$, $30\,K$, $65\,K$, $105\,K$, $150\,K$, $200K$, $300\,K$ e $f = 50\,Hz$, $100\,Hz$, $500\,Hz$ e $1\,kHz$ para a referida família *pristine*, Figuras 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 e também irradiadas por 12 h Figuras 4.20, 4.21, 4.22 e 3 dias Figura 4.23.

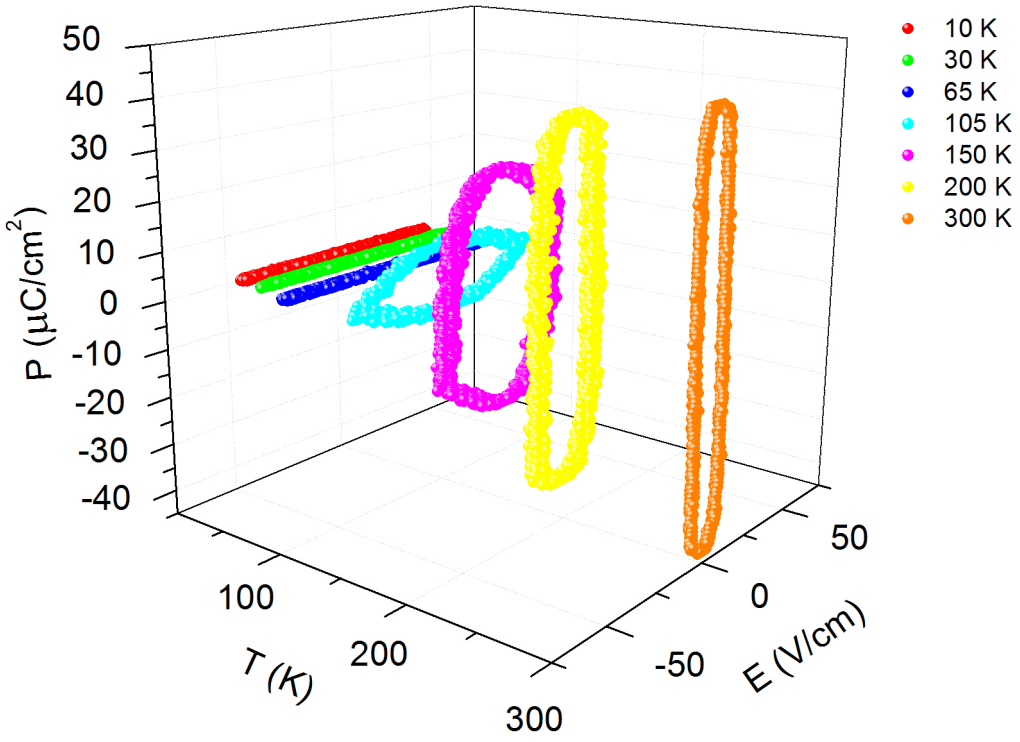


Figura 4.16: Histerese de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado para 7 temperaturas selecionadas utilizando frequência fixa de 50 Hz para o $(TMTTF)_2AsF_6$ *pristine*.

Para este sistema não é possível observar uma saturação da polarização com o aumento do campo elétrico, tal efeito pode estar associado ao fato dos grupos metil presentes nas extremidades das moléculas TMTTF formarem cavidades onde estão alojados os contra ânions. Tais cavidades podem estar relacionadas com a variação da polarização nos sistemas uma vez que contra ânions com massas atômicas diferentes alteram o tamanho das cavidades e o empacotamento das moléculas de TMTTF [24] que por sua vez alteram algumas propriedades do condutor molecular como o valor da temperatura de transição de ordenamento de carga [23].

A comparação dos resultados do sistema AsF_6 *pristine* na Figura 4.16 com os sistemas da mesma família irradiados por 12 h na Figura 4.20 e a de 3 dias na Figura 4.23 é feita de modo que é possível observar a variação da polarização entre as duas primeiras, já para o sistema irradiado por 3 dias a polarização do sistema é em torno de uma ordem de grandeza menor do que no sistema *pristine* e na irradiada por 12 h, uma vez que a fase de carga ordenada é suprimida quase totalmente pela irradiação por raio-x.

A variação da frequência na aplicação do campo elétrico afeta a polarização do sistema de forma que ao aumentar a frequência a polarização elétrica diminui, Figura 4.24, devido ao tempo de carga e descarga das placas do capacitor (tinta carbono) não ser compatível

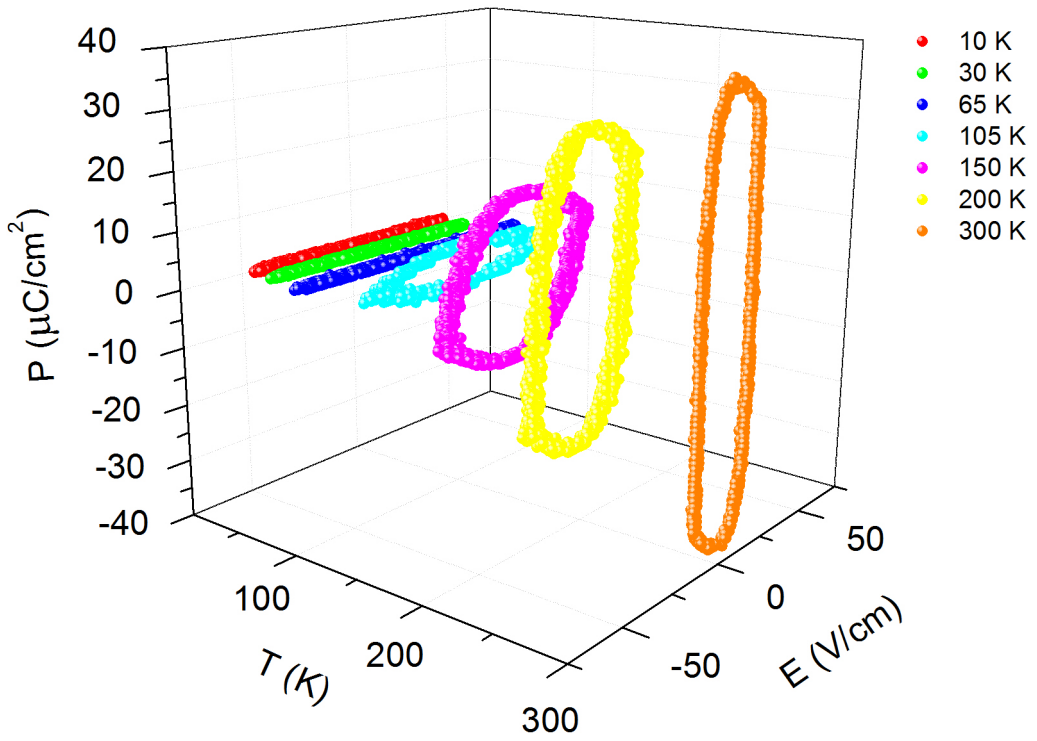


Figura 4.17: Histerese de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado para 7 temperaturas utilizando frequência fixa de 100 Hz para o $(TMTTF)_2AsF_6$ *pristine*.

ao tempo de relaxação do sistema [25].

Como pode ser observado nos resultados desta seção, a polarização máxima dos condutores moleculares observada experimentalmente ao longo do eixo $c*$ aumenta quando o sistema é aquecido, contrariando o comportamento da polarização de materiais ferroelétricos, onde há a formação de dipolos abaixo da temperatura de ordenamento de carga, ou seja, a formação de dipolos aumenta a contribuição da polarização abaixo de T_{co} e é diminuta acima desta temperatura. Para explicar o comportamento dos resultados aqui apresentados a polarização iônica é levada em conta. Com a ativação térmica dos grupos metil e das unidades de modos rígidos e o deslocamento dos contra ânions devido a quebra de simetria do material, dipolos elétricos entre as moléculas de TMTTF e os contra ânions são formados, aumentando as contribuições da polarização com o aumento da temperatura quando o sistema é medido ao longo do eixo $c*$.

Tal contribuição iônica da polarização é observada quando o sistema é medido ao longo da direção cristalográfica $c*$, ou seja, quando o campo elétrico é aplicado ao longo das moléculas TMs e contra ânions. Como pode ser visto esquematicamente na Figura 4.25 há a formação de dipolos acima da temperatura de ordenamento de carga.

Ao longo do eixo cristalográfico a é observada a polarização eletrônica ou polarização ao longo das moléculas de TMTTF como pode ser observado na Figura 4.26, onde o comportamento do parâmetro de ordem da transição, que é a polarização, é obedecido e a polarização ocorre abaixo da temperatura de transição de fase onde há a formação de dipolos elétricos da fase ferroelétrica de Mott-Hubbard.

Também como efeito da irradiação por raio-x a polarização iônica é atenuada para o

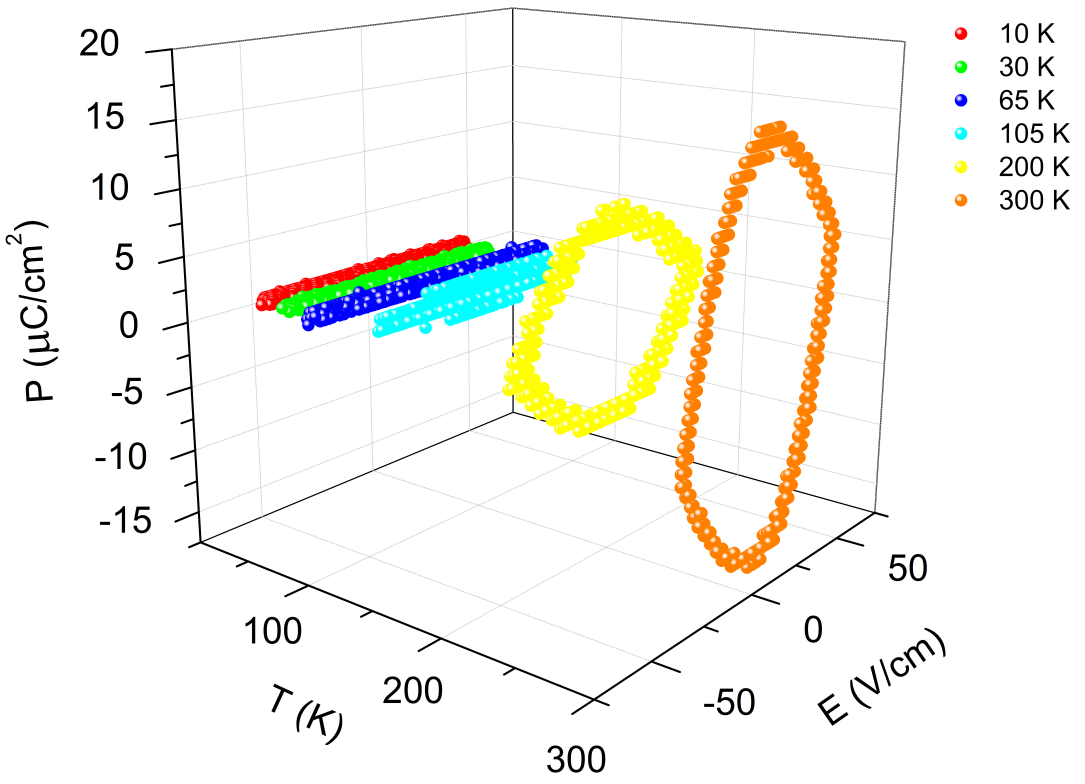


Figura 4.18: Histerese de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado para 7 temperaturas utilizando frequência fixa de 500 Hz para o $(TMTTF)_2AsF_6$ *pristine*.

sistema irradiado por 12 h devido à quebra dos dímeros e a formação de espécies neutras como pode ser visto na Figura 4.27a). Há a formação de regiões não polarizadas no cristal. Isso também ocorre para o sistema irradiado por 3 dias onde a polarização é quase suprimida e menos dipolos são formados devido à quebra dos dímeros como pode ser visto na Figura 4.27b).

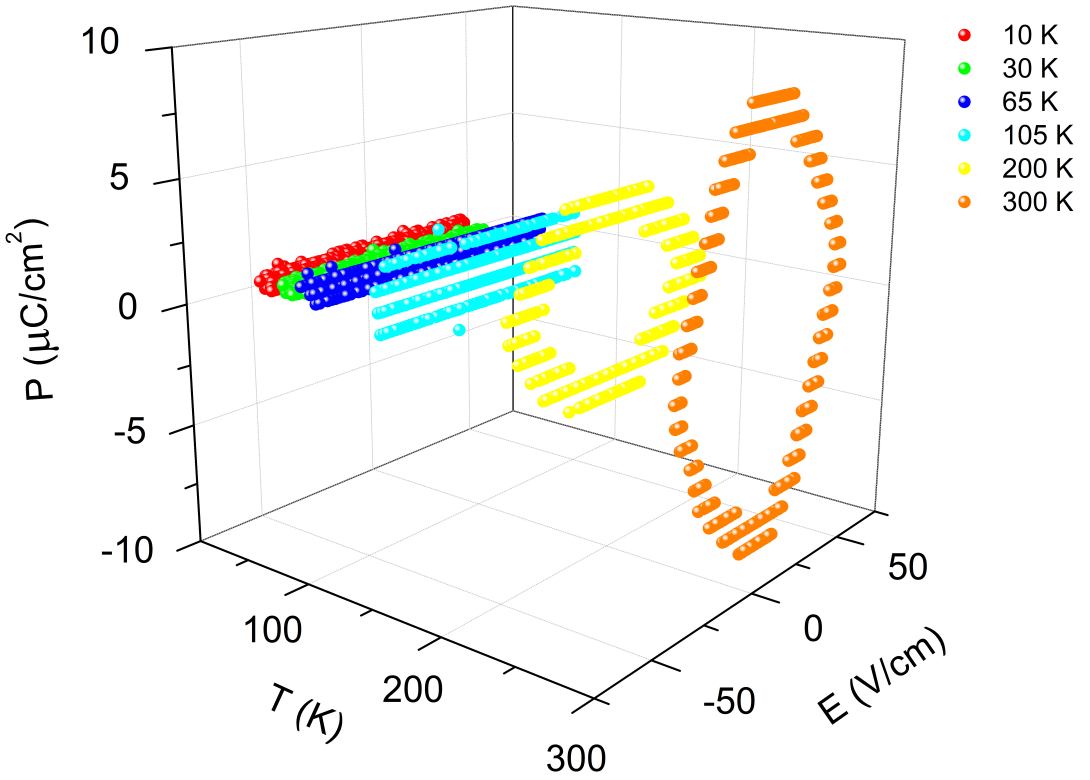


Figura 4.19: Histerese de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado para 7 temperaturas utilizando frequência fixa de 1000 Hz para o $(TMTTF)_2AsF_6$ *pristine*.

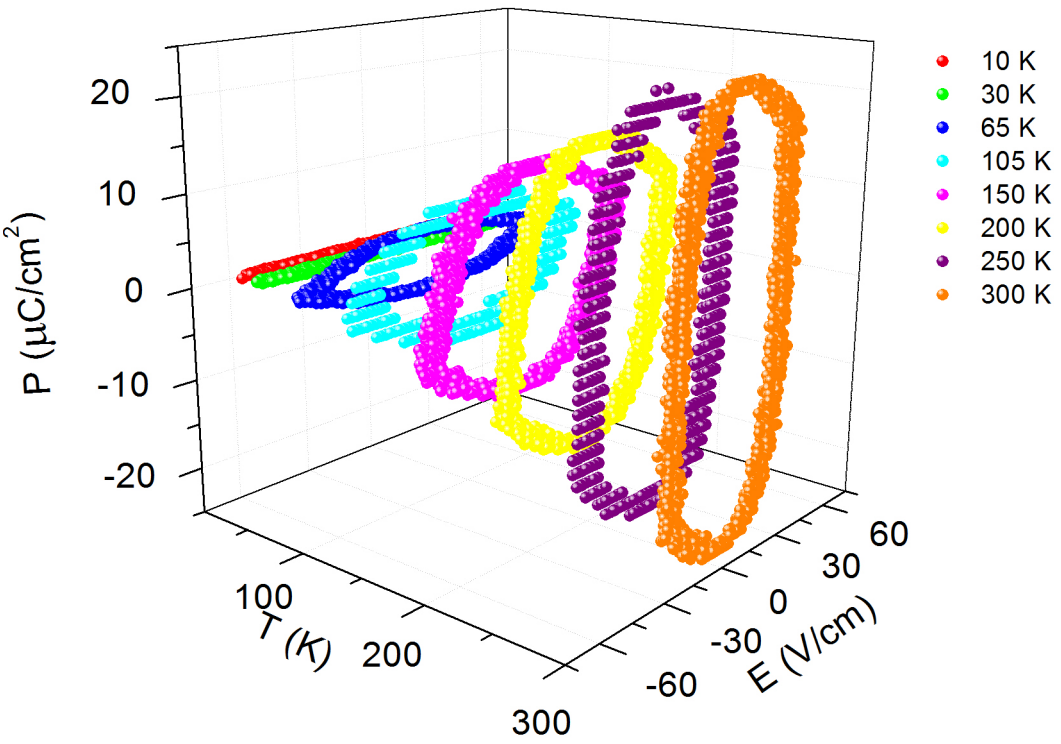


Figura 4.20: Histerese de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado para 7 temperaturas utilizando frequência fixa de 50 Hz para o $(TMTTF)_2AsF_6$ irradiado por 12 h.

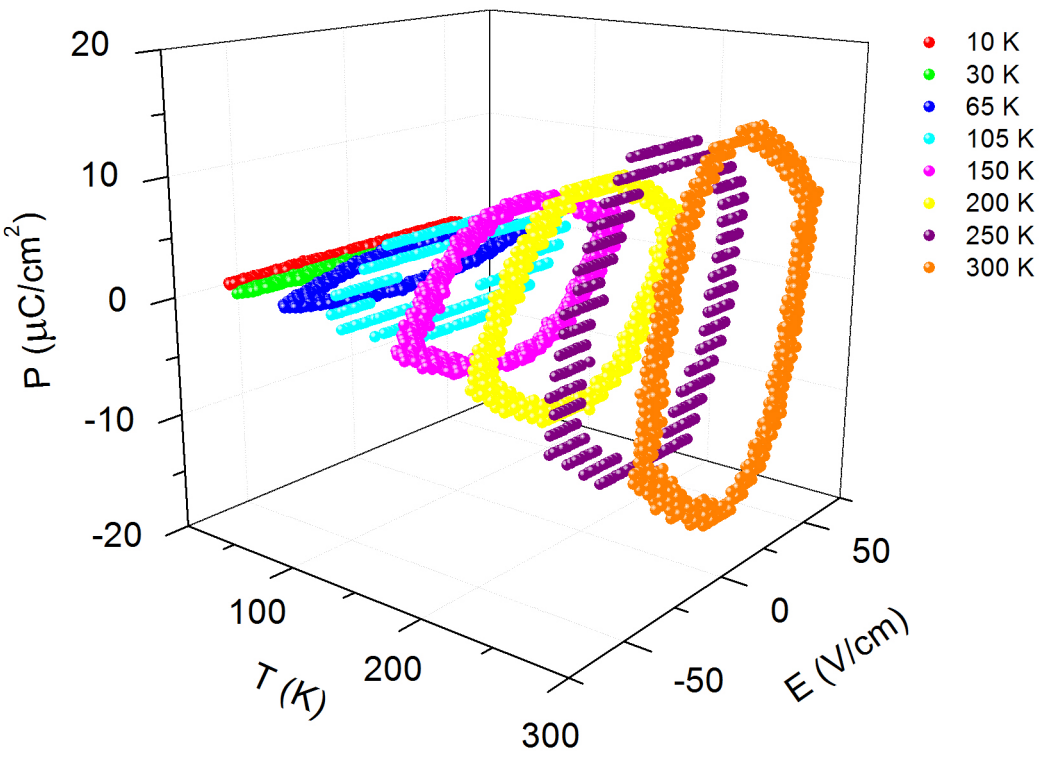


Figura 4.21: Histerese de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado para 7 temperaturas utilizando frequência fixa de 100 Hz para o $(TMTTF)_2AsF_6$ irradiado por 12 h.

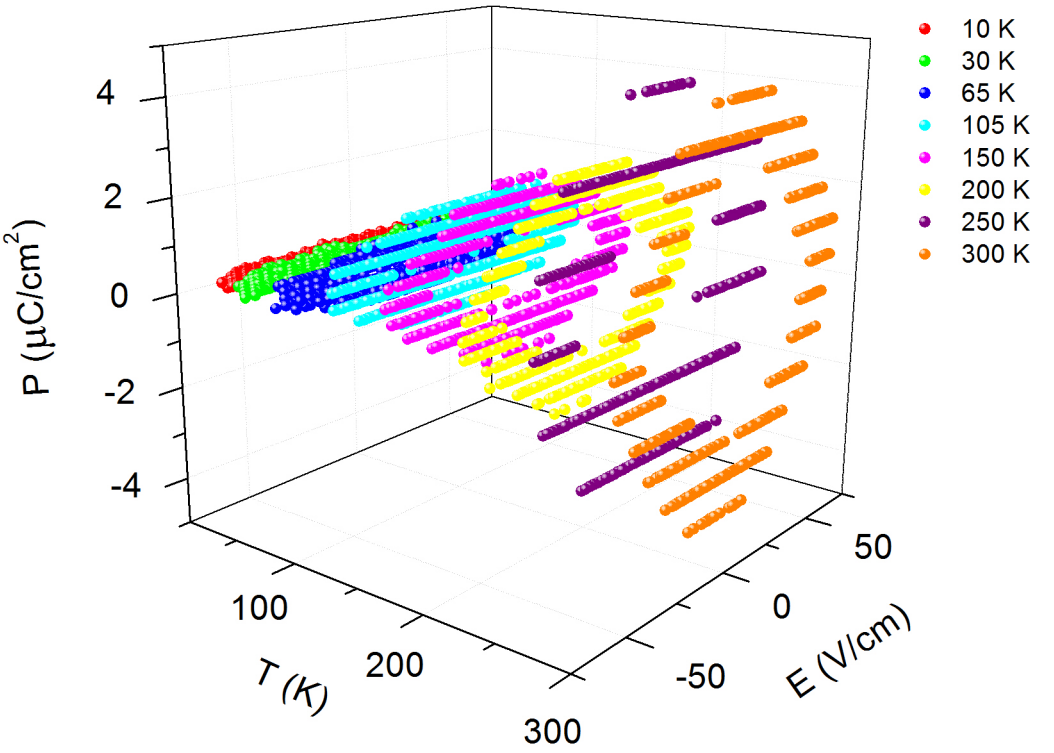


Figura 4.22: Histerese de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado para 7 temperaturas utilizando frequência fixa de 500 Hz para o $(TMTTF)_2AsF_6$ irradiado por 12 h.

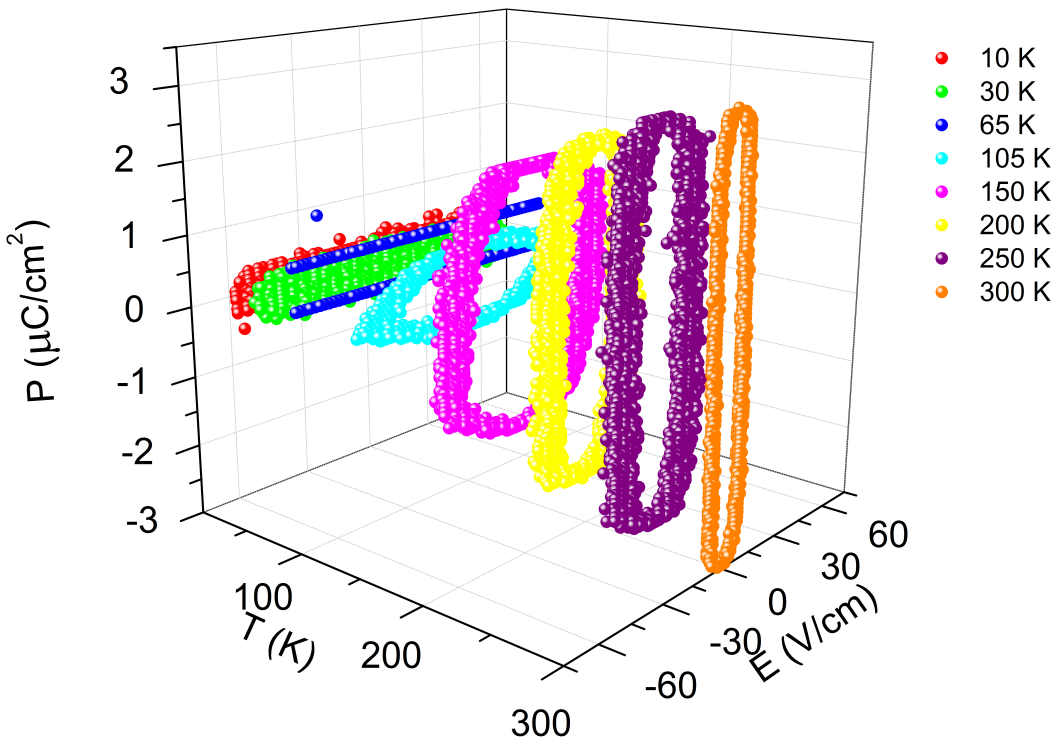


Figura 4.23: Histerese de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado para 7 temperaturas utilizando frequência fixa de 50 Hz para o $(TMTTF)_2AsF_6$ irradiada por 3 dias.

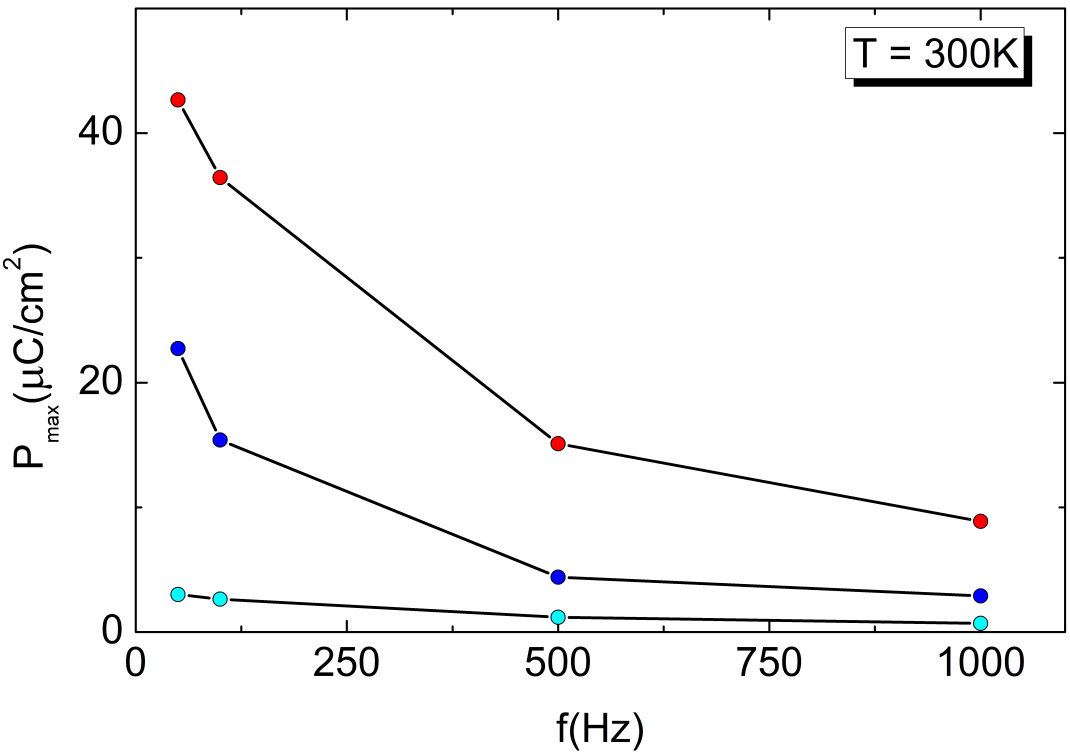


Figura 4.24: Medida da polarização elétrica máxima em função da freqência para os sistema sem irradiação em vermelho, irradiado por 12 h em azul escuro e irradiado por 3 dias em azul claro a uma temperatura fixa de 300K.

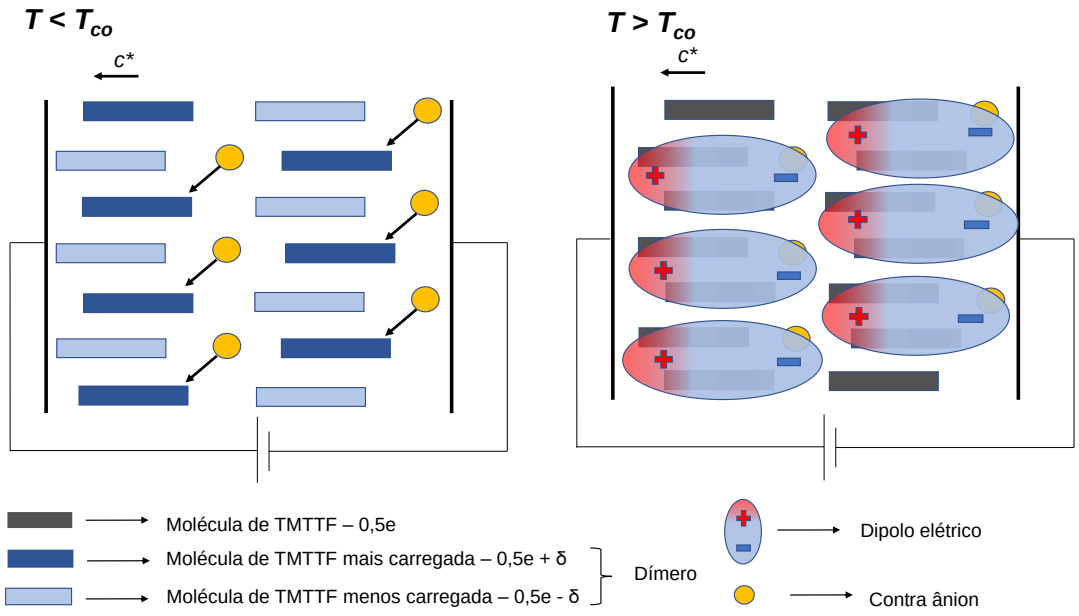


Figura 4.25: Formação de dipolos elétricos acima da temperatura de transição de fase de ordenamento de carga devido ao deslocamento dos contra ânions e ativação térmica dos grupos metil e unidades de modo rígido.

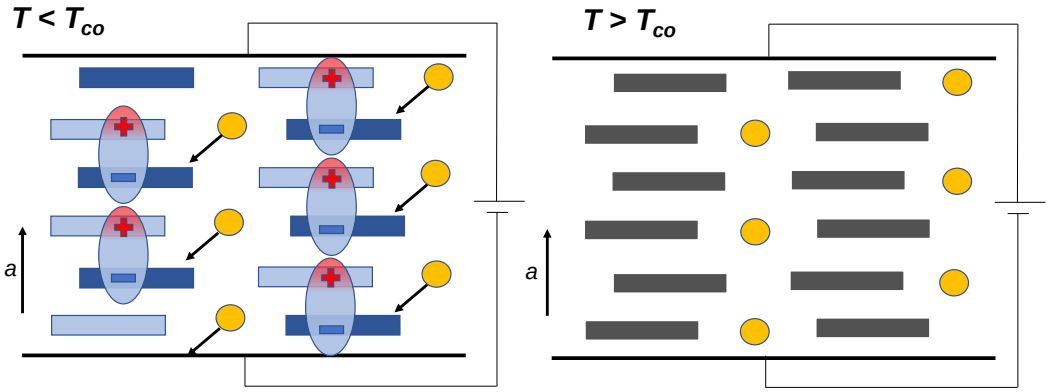


Figura 4.26: Formação de dipolos elétricos abaixo da temperatura de transição de fase de ordenamento de carga devido desproporcionalidade de carga formada entre as moléculas de TMs abaixo de T_{CO}.

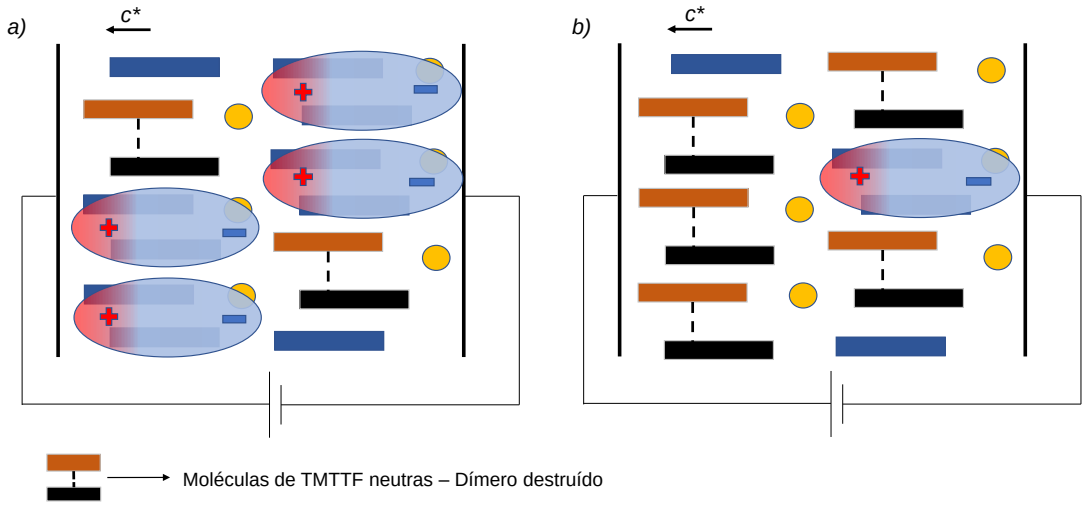


Figura 4.27: Formação de dipolos elétricos acima da temperatura de transição de fase de ordenamento de carga a) Dímeros destruídos devido à irradiação por raio-x e formação de regiões não polarizadas para o sistema irradiado por 12 h b) Supressão quase total da polarização para o sistema irradiado por 3 dias.

Capítulo 5

O parâmetro de Grüneisen fonônico

O parâmetro de Grüneisen é dado pela relação entre expansão térmica e o calor especifico a pressão constante. Tal parâmetro quantifica o grau de anarmonicidade do potencial que governa as propriedades físicas de um sistema e leva em conta as contribuições fonônicas, eletrônicas e magnéticas.

O parâmetro de Grüneisen fonônico leva em conta apenas a contribuição dos fônons da rede e determina quanto um modo vibracional específico é suscetível à variação do volume do sistema, em outras palavras, a resposta da energia do modo vibracional da molécula quando o volume é alterado. A análise deste parâmetro foi feita para o condutor molecular $(TMTTF)_2PF_6$ e os modos vibracionais nomeados $\nu_3(a_g)$ e $\nu_{28}(b_{1u})$ foram utilizados para iniciar um estudo de qual modo vibracional apresenta maior resposta quando a temperatura é reduzida e o sistema atinge a transição de fase de carga ordenada.

5.1 Grandezas termodinâmicas

O parâmetro de Grüneisen discutido anteriormente é dado por [26] e demonstrado analiticamente no Apêndice 2,

$$\beta(T) = \Gamma_{eff} \cdot \frac{\kappa_T}{V_{mol}} \cdot C_V(T), \tag{5.1}$$

onde $\beta(T)$ e V_{mol} são o coeficiente volumétrico de expansão térmica e o volume molar respectivamente; Γ_{eff} é o parâmetro de Grüneisen efetivo e κ_T é a compressibilidade isotérmica, dada por:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\Big(\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T \tag{5.2}$$

O parâmetro de Grüneisen é válido para sólidos, líquidos e gases, mas aqui será levado em consideração apenas o parâmetro de Grüneisen de rede, ou seja, em sólidos. Partindo do modelo de Debye, o parâmetro de Grüneisen fonônico Γ_{pho} é dado por,

$$\Gamma_{pho} = -\frac{d\ln\Theta_D}{d\ln V}, \tag{5.3}$$

onde, Θ_D é a temperatura de Debye para sólidos. Analisando a Equação 5.3 é possível observar que quanto maior o parâmetro de Grüneisen de rede, maior é a dependência do volume nos modos vibracionais, ou seja, o parâmetro de Grüneisen de rede é uma medida da dependência do volume com a vibração anarmônica da rede que por sua vez é responsável pela contribuição de rede para a expansão térmica em sólidos.

Sendo assim, o parâmetro de Grüneisein é definido por:

$$\Gamma_i = -\frac{d\ln\omega_i}{d\ln V}. \tag{5.4}$$

Portanto, de acordo com a Equação 5.4, os modos vibracionais em que a frequência ω_i diminui quando o volume do sólido também diminuir, isto irá resultar em um parâmetro de Grüneisen negativo. E da Equação 8.14, do apêndice 2, estes modos vibracionais, em particular, serão responsáveis por uma contribuição negativa da expansão térmica do material. O parâmetro de Grüneisen pode estar relacionado com o potencial interatômico cuja constante de força elástica é $k \equiv d^2U/dr^2$, a qual, pela aproximação harmônica é proporcional a ω^2. Além da contribuição fonônica para a expansão térmica de um sólido, outras contribuições, que podem ter origens eletrônicas ou magnéticas, têm que ser levadas em conta para a determinação do parâmetro de Grüneisen. Este é o caso de baixas temperaturas, onde tais contribuições podem dominar as propriedades termodinâmicas do sólido. Nestes casos o parâmetro de Grüneisen pode ser escrito como:

$$\Gamma_{eff} = \Gamma_{ph} + \Gamma_{el} + \Gamma_{mag} = \frac{V_{mol}}{\kappa_T}\left(\frac{\beta_{ph}}{c_{ph}} + \frac{\beta_{el}}{c_{el}} + \frac{\beta_{mag}}{c_{mag}}\right), \tag{5.5}$$

onde, β_{ph} (c_{ph}), β_{el} (c_{el}) e β_{mag} (c_{mag}) referem-se respectivamente às contribuições fonônicas, eletrônicas e magnéticas da expansão térmica β, enquanto Γ_{ph}, Γ_{el} e Γ_{mag} são os parâmetros de Grüneisen respectivos. Quando as várias contribuições para o parâmetro de Grüneisen são levadas em conta, o mesmo é dado por [27]:

$$\Gamma = \frac{V\sum_i c_i\Gamma_i}{\kappa_T\sum_i \Gamma_i}, \tag{5.6}$$

onde, i refere-se à contribuição iésima de Γ [28]

5.2 Modos vibracionais

Os modos vibracionais das moléculas $(TMTTF)_2PF_6$ $\nu_3(a_g)$, apresentado na Figura 5.1 e $\nu_{28}(b_{1u})$, apresentado na Figura 5.2 foram analisados e as frequências de vibração destes modos obtidos na Ref. [29].

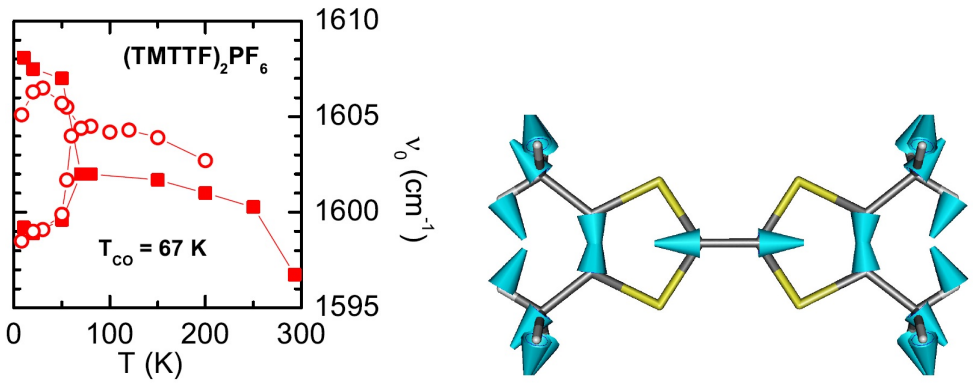


Figura 5.1: Modo vibracional $\nu_3(a_g)$ em função da temperatura do sistema $(TMTTF)_2PF_6$ obtido através de Raman (círculos) e por espectro de infravermelho (quadrados) com transição de fase de carga ordenada em $T_co = 67\,K$ e figura esquemática ilustrando o modo vibracional da molécula TMTTF para este sistema [29].

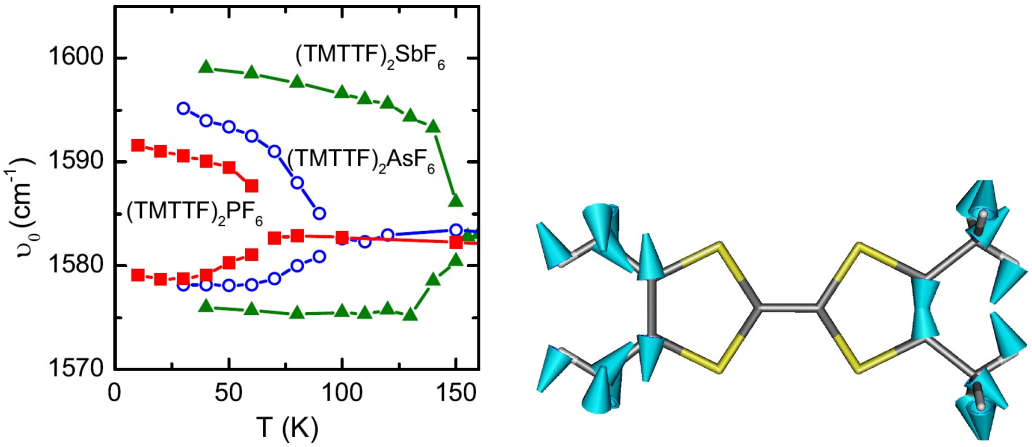


Figura 5.2: Modo vibracional $\nu_{28}(b_{1u})$ em função da temperatura do sistema $(TMTTF)_2X$, $X = PF_6$, AsF_6 e SbF_6 e figura esquemática ilustrando o modo vibracional da molécula TMTTF para este sistema [29].

Tais frequências de vibração são conhecidas como *"breathing mode"* (modo de respiração) e a análise de como esses modos são suscetíveis à variação do volume das células unitárias devido à variação da temperatura do sistema.

5.3 Análise e resultados

Resultados experimentais obtidos pelo espectro de infravermelho para frequência de cada modo vibracional, tal frequência foi derivada em relação ao volume para várias temperaturas e são utilizadas para a determinação do parâmetro de Grüneisen fonônico para cada modo vibracional como na Equação 5.4.

A partir do resultado apresentado na Figura 5.3 observa-se a separação dos valores do parâmetro de Grüneisen fonônico devido à desproporção de cargas entre os dímeros, o que gera uma diferença no modo vibracional das duas moléculas fazendo com que elas tenham comportamentos distintos quando sujeitas à variação de temperatura abaixo da

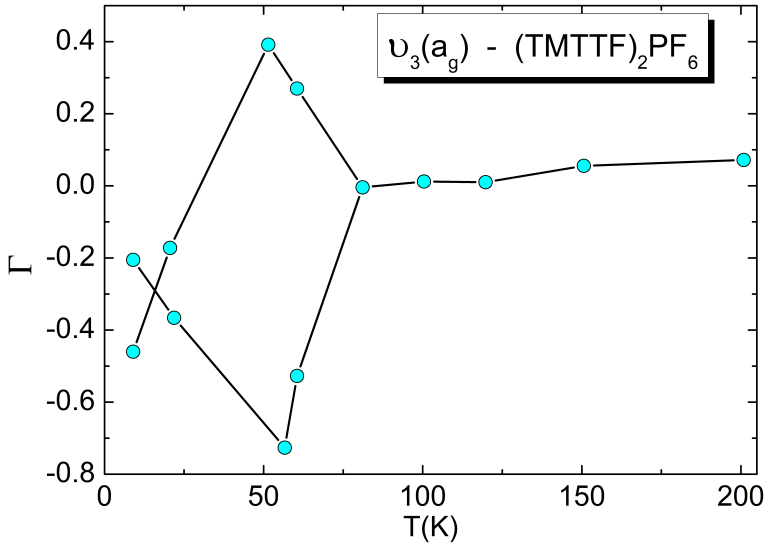


Figura 5.3: Parâmetro de Grüneisen fonônico em função da temperatura para o modo vibracional $\nu_3(\mathrm{a}_g)$ da molécula para o sistema $(\mathrm{TMTTF})_2\mathrm{PF}_6$. A assinatura de transição de fase de carga ordenada em $T = 67\,\mathrm{K}$ para os dois ramos do parâmetro de Grüneisen pode ser observado.

temperatura de ordenamento de carga, porém para este modo vibracional o parâmetro de Grüneisen converge para valores similares em baixas temperaturas, ou seja, após uma certa temperatura o parâmetro de Grüneisen volta a ser equivalente para as duas moléculas com desproporção.

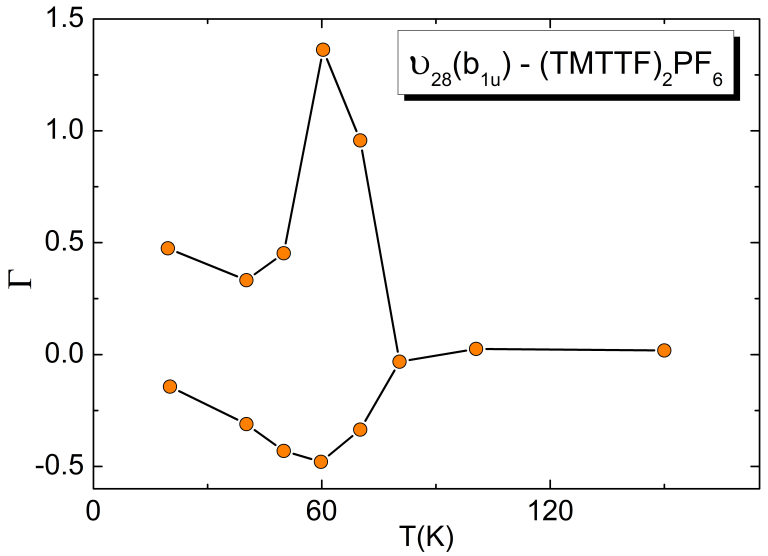


Figura 5.4: Parâmetro de Grüneisen fonônico em função da temperatura para o modo vibracional $\nu_{28}(\mathrm{b}_{1u})$ da molécula para o sistema $(\mathrm{TMTTF})_2\mathrm{PF}_6$.

Na Figura 5.4 os resultados do parâmetro de Grüneisen fonônico para o modo vibracional $\nu_{28}(\mathrm{b}_{1u})$ possuem uma separação abaixo da temperatura de transição de fase de ordenamento de carga porém, diferente do modo vibracional $\nu_3(\mathrm{a}_g)$ ele continua com uma separação até baixas temperaturas porém uma assimetria é verificada.

Com isso, os modos vibracionais apresentados na Figura 5.5 são susceptíveis à transição

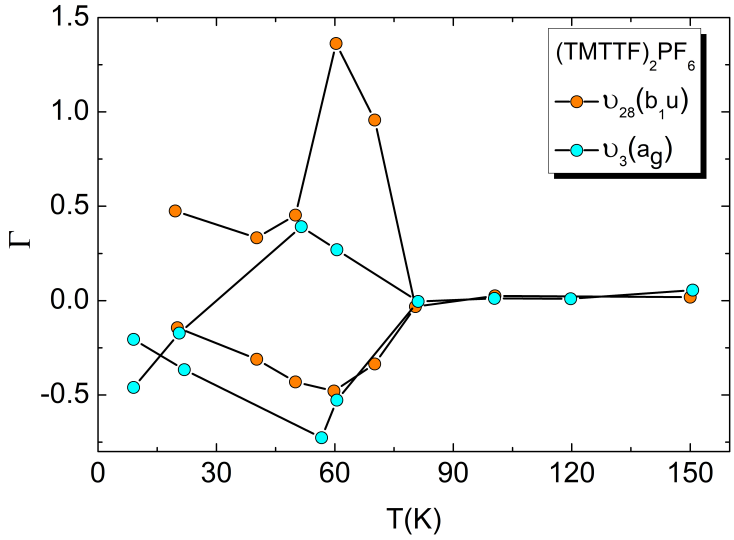


Figura 5.5: Comparação do parâmetro de Grüneisen fonônico para os modos vibracionais $\nu_{28}(\mathrm{b}_{1u})$ e $\nu_3(\mathrm{a}_g)$.

de fase de ordenamento de carga porém possuem comportamentos distintos em baixas temperaturas

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho de mestrado, utilizando medidas de resistividade elétrica, constante dielétrica e polarização elétrica em função da temperatura e campo magnético externo foram explorados diversos aspectos da fase de carga ordenada e ferroelétrica de Mott-Hubbard nos sais de Fabre $(TMTTF)_2X$. Os resultados obtidos e as análises referentes aos sistemas estudados contribuem para o entendimento das propriedades físicas e fases exóticas mencionadas ao longo do trabalho a partir do entendimento de como a referida fase pode ser alterada através de fatores externos como temperatura ou tempo de irradiação, que possíbilitam mudanças nas ligações químicas ou na estrutura do sistema.

Os experimentos de constante dielétrica e resistividade comprovaram a ferroeletricidade e uma fase isolante já bem reportada na literatura para os sais $(TMTTF)_2AsF_6$ e $(TMTTF)_2SbF_6$ sem irradiação. Para o primeiro sal, amostras irradiadas por raio-x durante 12 h e 3 dias apresentam uma atenuação ou até a supressão quase total da fase de ordenamento de carga conforme o tempo de irradiação aumenta. Tal supressão ocorre devido ao efeito da irradiação com as ligações químicas entre as cadeias de moléculas TMTTF que se rompem e ligam-se com outras moléculas criando assim espécies neutras, ou seja, há a formação de moléculas sem carga que não contribuem para a polarização do sistema, criando *clusters* não polarizados que aumentam com o aumento do tempo de irradiação, até que a fase de carga ordenada seja quase totalmente suprimida, o que pode ser observado através da diminuição da assinatura da transição de ordenamento de carga na constante dielétrica.

Para o sal $(TMTTF)_2SbF_6$, medidas de constante dielétrica confirmaram a transição de carga ordenada já reportada na literatura e a partir destas foi possível uma análise da teoria de campos médios para entender melhor sobre os defeitos instrínsecos ou não nos sistemas de sais de transferência de carga.

Partindo da teoria de campo médio os *plots* de Curie, inverso da constante dielétrica,

possibilitam uma análise qualitativa da quantidade de defeitos. Tais análises possibilitam a observação de que o sistema $(TMTTF)_2SbF_6$ *pristine* possui uma quantidade menor de defeitos comparado com o sistema $(TMTTF)_2AsF_6$ pois o contra ânion (Sb) possui massa atômica maior do que o contra ânion do segundo (As), com isso os graus de liberdade dos grupos metil são reduzidos, o que resulta na menor quantidade de defeitos. Isto pode ser visto também comparando os mesmos com o $(TMTTF)_2AsF_6$ irradiado por 12 h que possui maior quantidade de defeitos devido ao tempo de irradiação. Nos *plots* de Curie esse aumento da quantidade de defeitos pode ser observado quando a razão entre os ângulos de inclinação da curva, observado em relação a uma reta vertical em T_{co}, difere de um fator dois. Quanto mais próximo de dois, o sistema possui menos defeitos, este é o caso do $(TMTTF)_2SbF_6$.

Com o parâmetro de Grüneisen é possível inferir qual modo vibracional é mais suscetível à uma determinada transição de fase. A partir de uma análise inicial feita ao longo deste trabalho em dois destes modos de vibração dos sistema, resultou na observação de diferenças nos valores do parâmetro de Grüneisen entre eles e também comportamentos distintos. Com isso podemos inferir que cada modo de respiração da molécula apresenta diferentes comportamentos devido à variação de temperatura e com isso, um pode ser mais suscetível a uma transição de fase do que outro.

Parte dos resultados obtidos neste trabalho contribuiram para a publicação do artigo "Probing the Ionic Dielectric Constant Contribution in the Ferroelectric Phase of the Fabre-Salts", na revista *Physical Review B* (ver artigo no final deste trabalho).

Baseado nos resultados obtidos nesta dissertação, faz-se necessário o estudo da polarização elétrica dos sistemas ao longo dos eixos cristalográficos a e b' para o estudo da anisotropia dos sistemas irradiados e também é de extrema relevância a análise da polarização eletrônica dos sistemas aqui estudados, obtida a partir de medidas de $P \times E$ e constante dielétrica ao longo do eixo cristalográfico a, uma vez que foi obtido apenas a polarização iônica ao longo do eixo $c*$.

Capítulo 7

Apêndice 1: Origem da Expansão Térmica

A discussão sobre expansão térmica em sólidos já foi feita pelo autor desta dissertação no trabalho de conclusão de curso sob o título "Dilatometria de Sólidos com resolução subatômica" sob orientação do Prof. Mariano de Souza. Neste apêndice será feita uma revisão da origem da expansão térmica e discutidas perspectivas para trabalhos futuros utilizando o referido método para estudo dos condutores moleculares de Fabre-Bechgaard *pristine* e irradiados. Tal método será discutido devido ao interesse em se medir a expansão térmica de altíssima resolução nos sistemas utilizados para o estudo dos efeitos da irradiação nos sais da Fabre-Bechgaard.

A origem fonônica da expansão térmica se dá pelas oscilações dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio e para visualizar tal efeito o potencial de Lennard-Jones é utilizado, Figura 7.1 [30].

Partindo do potencial de Lennard-Jones, utilizado para descrever a interação entre duas moléculas. Quando as moléculas estão próximas, elas exercem forças repulsivas entre elas e que aumentam à medida que a separação intermolecular diminui. Em torno da região de menor energia deste potencial, ou seja, onde os átomos vibram harmonicamente em pequenas oscilações, tais oscilações podem ser descritas por uma força do tipo [**?**]:

$$F = -Kx, \tag{7.1}$$

onde K é a constante elástica e x é posição do objeto.

Sendo,

$$F = -\nabla U, \tag{7.2}$$

que pode ser reescrita para o caso unidimensional como

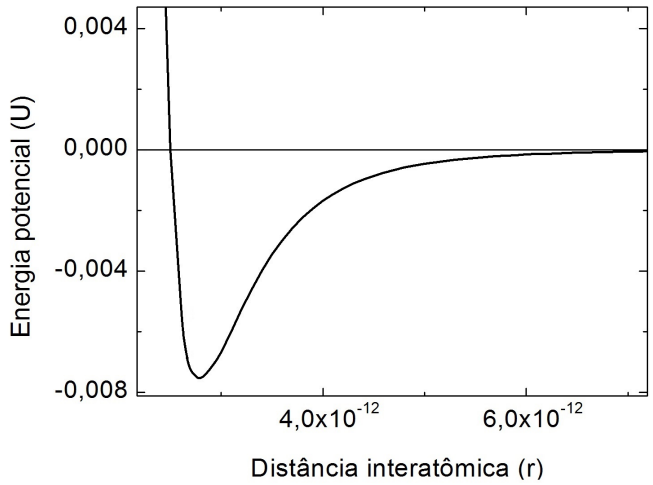


Figura 7.1: Diagrama ilustrando a energia potencial entre duas moléculas separadas por uma distância variável [9].

$$F_i = -\frac{dU}{dx}. \tag{7.3}$$

Reescrevendo,

$$Fdx = -dU. \tag{7.4}$$

Substituindo a Equação (7.1) em (7.4) e integrando de U_0 até U

$$\int_{X_0=0}^{X} Kxdx = \int_{U_0=0}^{U} dU, \tag{7.5}$$

$$U = \frac{1}{2}\,K\,x^2. \tag{7.6}$$

Este é o potencial na aproximação harmônica.

Para x tendendo a zero este modelo é adequado para representar o potencial interatômico do sistema. O deslocamento médio dos átomos pode ser calculado utilizando a função de distribuição de Boltzmann

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x\, e^{-\beta U(x)} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(x)} dx}, \tag{7.7}$$

onde,

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \tag{7.8}$$

$k_B = 1{,}380.10^{-23}$ J/K representa a constante de Boltzmann [10]. Substituindo as Equações (7.6) e (7.8) na Equação (7.7) obtém-se,

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x\, e^{-\frac{1}{2}\frac{Kx^2}{k_B T}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\frac{Kx^2}{k_B T}} dx}. \tag{7.9}$$

Expandindo as exponenciais em série de Taylor,

$$\int_{-\infty}^{\infty} x\, e^{-\frac{1}{2}\frac{Kx^2}{k_B T}} dx \;=\; \int_{-\infty}^{\infty} x \left(1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!}\right) dx. \tag{7.10}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\frac{Kx^2}{k_B T}} dx \;=\; \int_{-\infty}^{\infty} \left(1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!}\right) dx, \tag{7.11}$$

Devido à simetria das integrais, os termos elevados a potências ímpares são zero, portanto:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x\, e^{-\frac{1}{2}\frac{Kx^2}{k_B T}} dx \;= 2\left(\frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{30}\right)_0^{\infty}, \tag{7.12}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x\, e^{-\frac{1}{2}\frac{Kx^2}{k_B T}} dx \;= 2\left(x + \frac{x^3}{6} + \frac{x^5}{120}\right)_0^{\infty}. \tag{7.13}$$

Aplicando os limites e dividindo a Equação (7.12) pela Equação (7.13) obtém-se

$$\langle x \rangle = 0. \tag{7.14}$$

Ou seja, o deslocamento médio é zero, portanto não há expansão térmica, pois, os átomos estão vibrando harmonicamente em torno da posição de equilíbrio.

Para entender melhor a expansão térmica compara-se a oscilação dos átomos com osciladores clássicos considerando apenas os termos anarmônicos da energia potencial entre um par de átomos. Dado por,

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4, \tag{7.15}$$

onde c, g, f são todos positivos. O termo em x^3 e x^4 representam respectivamente a assimetria da repulsão entre os átomos e o enfraquecimento da vibração para amplitudes maiores.

O deslocamento médio dos átomos pode ser calculado como no caso harmônico, pela função de distribuição de Boltzmann Equação (7.7). Substituindo a Equação (7.15) na Equação (7.7), obtém-se:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x\, e^{-\beta(cx^2 - gx^3 - fx^4)} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(cx^2 - gx^3 - fx^4)} dx}. \tag{7.16}$$

Para deslocamentos em que os termos anarmônicos da energia sejam muito menores do que $k_B T$, o integrando pode ser desenvolvido como:

$$\int dx x e^{-\beta U} \cong \int dx e^{-\beta c x^2}(x + \beta g x^4 + \beta f x^5) = \left(\frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{4}\right)\left(\frac{g}{c^{\frac{5}{2}}}\right)\beta^{-\frac{3}{2}}, \tag{7.17}$$

$$\int dx e^{-\beta U} \cong \int dx e^{-\beta c x^2} = \left(\frac{\pi}{\beta c}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{7.18}$$

Portanto,

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T. \tag{7.19}$$

Assim sendo, o deslocamento médio depende diretamente da temperatura, ou seja, com o aumento da temperatura a distância interatômica aumenta dando origem à expansão térmica no sólido.

A expansão térmica em sólidos é uma ferramenta ideal para complementar o estudo de transições de fase e também obter acesso ao parâmetro de Grüneisen do sólido associando a expansão térmica com calor específico.

Capítulo 8

Apêndice 2: Expansão Térmica e o Parâmetro de Grüneisen Efetivo

A expansão térmica expressa a dependência do volume da amostra (V) com a temperatura (T) e a partir desta, a relação entre expansão térmica e o calor específico do sólido é obtido. [5].

Com a variação da temperatura na vizinhança de uma transição de fase genérica, que pode ter sua origem em efeitos magnéticos, eletrônicos ou estruturais, a aproximação harmônica não é mais válida e o cristal expande ou contrai até encontrar um volume onde a energia total é minimizada.

Neste caso, experimentos de alta resolução do coeficiente de expansão térmica podem ser vistos como uma poderosa ferramenta experimental da termodinâmica para revelar transições de fase.

O coeficiente volumétrico de expansão térmica de sólidos é dado por [31]:

$$\beta(T) = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{8.1}$$

Onde,

$$\beta(T) = \alpha_a(T) + \alpha_b(T) + \alpha_c(T), \tag{8.2}$$

e α_i é o coeficiente linear de expansão térmica ao longo das direções cristalográficas $i = a$, b e c.

Nos sólidos em que os eixos cristalográficos da célula unitária são perpendiculares, a Equação (8.2) é válida, porém quando os mesmos não são perpendiculares tal equação

não pode ser utilizada. O coeficiente linear de expansão térmica a pressão constante α é dado pela Equação (8.3) sendo válida nos dois casos.

$$\alpha_i = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l(T)}{\partial T}\right)_P, \tag{8.3}$$

Onde l é o comprimento da amostra na direção cristalográfica na qual se realiza a determinação de α.

A compressibilidade isotérmica de sólidos é definida por

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{8.4}$$

É possível relacionar o coeficiente de expansão térmica volumétrica do sólido, Equação (8.1) e a compressibilidade isotérmica Equação (8.4. A derivada da Equação (8.1) pode ser decomposta em

$$\beta(T) = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_T \frac{\partial P}{\partial T}\Big|_V = \kappa_T \frac{\partial P}{\partial T}\Big|_V. \tag{8.5}$$

O coeficiente volumétrico de expansão térmica está relacionado com a entropia S do sistema. Esta associação pode ser derivada a partir da energia livre de Helmholtz *F(V,T)*, definida por:

$$F = U - TS, \tag{8.6}$$

Onde U refere-se à energia interna do sistema.

Tomando as derivadas parciais da Equação (8.6) obtém-se:

$$\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_V = -S, \tag{8.7}$$

$$\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_T = -P. \tag{8.8}$$

Substituindo a Equação (8.8) na Equação (8.5)

$$\beta(T) = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_T \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V. \tag{8.9}$$

Substituindo as Equações (8.4) e (8.7) na Equação (8.9), encontramos:

$$\beta(T) = -\kappa \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \kappa_T \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T. \tag{8.10}$$

A Equação (8.10) faz uma conexão direta entre o coeficiente volumétrico de expansão térmica com a derivada da entropia em função do volume.

A seguir a relação entre o coeficiente volumétrico de expansão térmica e o calor específico é apresentada como sendo a quantidade de calor Q necessária para aumentar a temperatura T da amostra, sendo:

$$C(T) = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \tag{8.11}$$

Em termos da energia livre de Helmholtz, o calor específico a volume constante é definido por:

$$C_V(T) = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\Big|_V = T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V. \tag{8.12}$$

Rescrevendo a Equação 8.10, obtém-se:

$$\beta(T) = -\kappa_T \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V . \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S. \tag{8.13}$$

Substituindo a última parte da Equação 8.12 em Equação 8.13 e utilizando $(V/T)\partial T/\partial V = \partial \ln\ T/\partial \ln\ V$, a relação entre $C_V\ (T)$ e $\beta(T)$ é obtida,

$$\beta(T) = -\kappa_T \cdot C_V(T) \cdot \frac{1}{V_{mol}} \cdot \frac{\partial lnT}{\partial lnV}\Big|_S. \tag{8.14}$$

Definindo,

$$\Gamma_{eff} = -\frac{\partial lnT}{\partial lnV}\Big|_S, \tag{8.15}$$

a partir das Equações 8.14 e 8.15, a Equação 5.1 é obtida.

Bibliografia

[1] H. K. Onnes, Proc. R. Netherlands Acad. Arts. Sci. **11**, 168 (1909).

[2] M. Dressel, Naturwissenschaften **94**, (2007).

[3] N. F. Mott, Metal-Insulator Transitions, Segunda Edição, Taylor and Francis (1990).

[4] D. Jérome, J. Phys. Lett. **41**, L95 (1982).

[5] M. de Souza, J.-P. Pouget, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 343201 (2013).

[6] A. C. Jacko, H. Feldner, E. Rose, F. Lissner, M. Dressel, R. Valentí, H. O. Jeschke, Phys. Rev. B **87**, 155139 (2013).

[7] G. Kotliar, D. Vollhardt, Strongly Correlated Materials: Insigths From Dynamical Mean-Field Theory, Phys. Today **30**, 53 (2004).

[8] N. Toyota, M. Lang, J. Müller, Low-Dimensional Molecular Metals, Springer (2007).

[9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8^a Edição, LTC (2006).

[10] P. A. Tipler, G. Mosca, Física para cientistas e engenheiros Vol 1, 6^a Edição, LTC (2011).

[11] N. F. Mott, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 677 (1968).

[12] F. Reif, $Fundamentals of Statistical and Thermal Physics$, 2^{nd} Edition, Waveland press (2009).

[13] M. de Souza, L. Bartosh, J. Phys.: Cond. Matt. **27**, 053203 (2015).

[14] M. Lines and A. Glass, *Principles and application of ferroelectrics and correlated materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).

[15] B. Köhler, E. Rose, M. Dumm, G. Untereiner, and M. Dressel, Phys. Rev. B **84**, 035124 (2011).

[16] H. H. S. Javadi, R. Laversanne, A. J. Epstein, Phys. Rev. B **37**, 4280(R) (1988).

[17] F. Nad, P. Monceau, J. Phys. Soc. Japan, **75**, 051005 (2006).

[18] F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures*, Springer-Verlag, Terceira Edição, Springer Science and Business Media (2007).

[19] C. B. Sawyer and C. H. Tower, Phys. Rev. **35**, 269 (1930).

[20] C. Coulon, P. F. Leylekian, J. M. Fabre, and J.-P.Pouget, Eur. J. B **88**, 85 (2015).

[21] C. Coulon, *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 0851126 (2007).

[22] P. Monceau, F. Ya Nad, S. Brazovskii, Phys. Rev. Lett. **86**, 4080 (2001).

[23] J.-P. Pouget, P. Foury-Leylekian, D. Le Bolloc'h, B. Hennion, S. Ravy, C. Coulon, V. Cardoso and A. Moradpour, J. Low Temp. Phys. **142**, 147 (2007).

[24] L. Ducasse, M. Abderrabbat, J. Hoarau, M. Pesquer, B. Gallois and J. Gaultier, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 3805 (1986).

[25] D. Starešinić, K. Biljaković, P. Lunkenheimer and A. Loidl, Solid State Commun. **137**, 241 (2006).

[26] E. Grüneisen, Ann. Phys. **331**, 393 (1908).

[27] D. Wallace, *Statistical Physics of Crystals and Liquids: A Guide to Highly Accurate Equations of State*, World Scientific (2002).

[28] M. de Souza, P. Menegasso, R. Paupitz, A. Seridonio and R. E. Lagos, Eur. J. Phys. **37**, 055105 (2016).

[29] M. Dressel, M. Dumm, T. Knoblauch, M. Masino, Crystals **2**, 528 (2012).

[30] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, $SolidStatePhysics$, Holt, Rinehart and Winston (1976).

[31] T. H. K. Barron and G. K. White, $HeatCapacityandThermalExpansionatLowTemperatures$, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2009).

Capítulo 9

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado toda a sabedoria e força para prosseguir com os meus sonhos e aos meus pais José Maria Sônego e Waldira Ribeiro dos Santos Sônego por confiarem em mim e me ajudarem a concluir esse projeto pois eles foram meu espelho e meu alicerce, pois sem o incentivo e a batalha deles para me proporcionar uma vida confortável com acesso a boa educação e principalmente ser um homem de caráter eu não teria conseguido iniciar uma trajetória acadêmica. Toda essa escalada eu devo a eles, meus amigos e parceiros de todas as horas que me aguentaram em momentos de estresse e sempre estavam prontos para usar algumas palavras mágicas e me acalmar e me mostrar o caminho da tranquilidade e serenidade, somos um time e seremos assim para sempre.

Essa escalada foi feita com muitas participações especiais de professores amigos que me ensinaram desde a alfabetização na pré-escola até cálculos mais elaborados (na época super difíceis) no colegial e níveis mais altos dessa montanha foram atingidos na universidade com professores que me ensinaram a pensar fisicamente e começaram a me ensinar a base da minha profissão.

Segundo ano da graduação, laboratório de Física II com professor novo, recém contratado no departamento de Física. Aulas que me fizeram enxergar o motivo de eu ter escolhido essa carreira que me trouxe tantas alegrias. Com o Prof. Mariano eu aprendi que o trivial e o básico não são desnecessários, eles são a base da Física e dela podemos extrair muita Física bonita, Física fundamental. Ao longo do curso de laboratório me interessei pela pesquisa desenvolvida pelo professor Mariano e resolvi conversar com ele, melhor coisa que fiz naquele ano. Em uma hora de conversa, sai da sala com uma bagagem e informações que demoraria talvez meses para aprender sozinho e depois disso essa bagagem só foi aumentando. Sou muito grato ao Prof. Mariano por todo o apoio que eu não teria com qualquer outro professor em lugar nenhum no mundo.

Também tenho muito a agradecer aos meus irmãos científicos, amigos que estavam junto comigo em todos os momentos dentro e fora do laboratório. Lucas Squillante e Paulo Menegasso, foram os primeiros com quem tive contato e tenho até hoje, me ajudaram e me ensinaram muito durante esses anos juntos, tenho muito a agradecer pelas discussões, pelas conversas sobre Física e temas também interessantes, risadas durante a madrugada enquanto estudávamos no laboratório durante um *cool down* do sistema. Ao Lucas o meu companheiro de mestrado que esteve ao longo desses últimos anos ao meu lado, me auxiliando e aguentando minhas reclamações sobre a vida e sobre o mundo. Dias e noites no laboratório foram muito produtivas entre uma soneca e outra, muita Física e discussões sobre nossos trabalhos. Outros irmãos chegaram há pouco tempo mas, também fizeram a diferença neste estágio da minha vida, Adriano Roman, Renan Andrade, Carlos Cassani e Isys Mello também foram responsáveis por grande parte das discussões sobre Física relacionada aos nossos projetos e dicas sempre visando melhorar cada vez mais o meu trabalho.

Não poderia deixar de agradecer também a uma pessoa que me apoiou bastante no último ano, Jessica Loureiro, minha namorada que esteve junto comigo diariamente aguentando meus dias de estresse e cansaço, noites acordado em que tinha muita coisa na cabeça e precisava estudar e escrever tudo. Entre desabafos e frustrações com experimentos que não deram como esperado, mas no outro dia eu já estava feliz pois tinham dado certo, ela me apoiou e me incentivou a seguir em frente e nunca hesitou em me oferecer uma palavra de conforto e carinho.

Com isso também agradeço a CAPES pela bolsa de mestrado durante 24 meses. E gostaria de deixar meu muito obrigado a todos que estiveram presente e puderam acompanhar o desenvolvimento deste projeto que não se encerra por aqui, este é mais um pedaço da escalada desta grande montanha que ainda quero chegar ao pico com o apoio de todos que estão a minha volta.

Capítulo 10

Publicações e Participações em Eventos

- M. de Souza, L. Squillante, C. Sônego, P. Menegasso, P. F.-Leylekian, J.-P. Pouget, *Probing the Ionic Dielectric Constant Contribution in the Ferroelectric Phase of the Fabre-Salts* (artigo submetido para publicação).
- XL Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, apresentação de pôster sob o título *"Irradiation Effects on the Charge-ordered Phase of the Fabre-salts"*, Armação de Búzios - RJ, 2017.
- Escola de Física da UFF, apresentação de poster sob o título *"Irradiation Effects on the Mott-Hubbard Ferroelectric Phase of Molecular Conductors"* Niterói - RJ, 2017.

Probing the ionic dielectric constant contribution in the ferroelectric phase of the Fabre salts

Mariano de Souza,[1,*] Lucas Squillante,[1] Cesar Sônego,[1] Paulo Menegasso,[1] Pascale Foury-Leylekian,[2] and Jean-Paul Pouget[2]
[1]*São Paulo State University (UNESP), IGCE, Departamento de Física, Rio Claro, SP, Brazil*
[2]*Laboratoire de Physique des Solides, CNRS UMR 8502, Univers. Paris Sud, Université Paris Saclay, Orsay, France*

(Received 15 June 2017; revised manuscript received 21 November 2017; published 16 January 2018)

In strongly correlated organic materials it has been pointed out that charge ordering could also achieve electronic ferroelectricity at the same critical temperature T_{co}. A prototype of such phenomenon are the quasi-one-dimensional $(TMTTF)_2X$ Fabre salts. However, the stabilization of a long-range ferroelectric ground state below T_{co} requires the break of inversion symmetry, which should be accompanied by a lattice deformation. In this paper we investigate the role of the monovalent counteranion X in such mechanism. For this purpose, we measured the quasistatic dielectric constant along the c^*-axis direction, where layers formed by donors and anions alternate. Our findings show that the ionic charge contribution is three orders of magnitude lower than the intrastack electronic response. The c^* dielectric constant (ϵ'_{c^*}) probes directly the charge response of the monovalent anion X, since the anion mobility in the structure should help to stabilize the ferroelectric ground state. Furthermore, our ϵ'_{c^*} measurements show that the dielectric response is thermally broaden below T_{co} if the ferroelectric transition occurs in the temperature range where the anion movement begin to freeze in their methyl groups cavity. In the extreme case of the PF_6-H_{12} salt, where T_{co} occurs at the freezing point, a relaxor-type ferroelectricity is observed. Also, because of the slow kinetics of the anion sublattice, global hysteresis effects and reduction of the charge response upon successive cycling are observed. In this context, we propose that anions control the order-disorder or relaxation character of the ferroelectric transition of the Fabre salts. Yet, our results show that x-ray irradiation damages change the well-defined ferroelectric response of the AsF_6 pristine salt into a relaxor.

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.045122

I. INTRODUCTION

Currently, there is a considerable interest both for fundamental and application purposes in the study of electronic systems exhibiting strong electron-electron interactions. Electronic correlations lead to subtle interplay between charge, lattice, and spin degrees of freedom, whose most illustrative examples can be found among organic metals [1]. As a consequence, the phase diagram of such organic metals exhibits a subtle competition between spin or charge modulated ground states and superconductivity [1–3]. Among the various charge modulated ground states, a ferroelectric phase has been recently discovered in several families of organic materials [4–6]. This discovery has boosted the study of ferroelectric materials because the origin of ferroelectricity in the organics is basically electronic [7–9], in contrast to the ionic origin in conventional ferroelectric systems studied for decades.

Among the organic materials a special attention has been devoted to the Fabre salts $(TMTTF)_2X$, whose structure is shown in Fig. 1 and where electronic ferroelectricity has been first observed [10] (TMTTF is tetramethyltetrathiafulvalene and X a monovalent counteranion such as PF_6, AsF_6, and SbF_6). Fabre salts are composed of well decoupled donor stacks sizeably dimerized in regard of the anions (see Fig. 1) [11]. In these one-dimensional (1D) electronic systems, ferroelectricity follows a 1D charge-ordering (CO) transition, revealed by the detection of a charge disproportion ($\pm\delta$) between successive donors in the stack direction [12,13], occurring at the same temperature as the dielectric constant diverges (below it is noted the common critical temperature T_{co}). Both phenomena are driven by electronic correlation effects, which are particularly enhanced in the 1D quarter-filled organic materials built with the TMTTF donor molecule [14–16]. As the TMTTF stack is made of TMTTF dimers (outlined in Figs. 1 and 2), the charge disproportion breaks all the inversion symmetry of the stack, which bears an electronic polarization [P_{el} in Fig. 2(a)]. Since at T_{co} all the stack polarizations are in phase, the material should be a ferroelectric. The detection of a strong dielectric response at T_{co}, when the electric field is applied along the stack direction a, $\epsilon'_a \sim 10^5$–10^6 in the regime of low frequencies [17,18] is taken as a good indication that ferroelectricity comes primarily from the electronic subsystem [8,9]. Note that the CO/ferroelectric transition breaks also the symmetry of the magnetic degrees of freedom forming localized $S = 1/2$ magnetic chains [19].

However, since the first detection of a conductivity anomaly at T_{co} [20], it is found that T_{co} strongly depends upon the nature of the anion X (from ~60 K, 100 K, and 155 K for $X = PF_6$, AsF_6, and SbF_6 salts, respectively). This clearly indicates that structural effects has to be incorporated in the CO/ferroelectricity mechanism (for a recent review see, e.g., Ref. [21]). Also by their easy shift from the inversion centers of the methyl group cavities, anion degrees of freedom are an important ingredient to choose and to stabilize the 3D long-range order formed below T_{co} [8,9]. Such assertion

*mariano@rc.unesp.br

 ©2018 American Physical Society

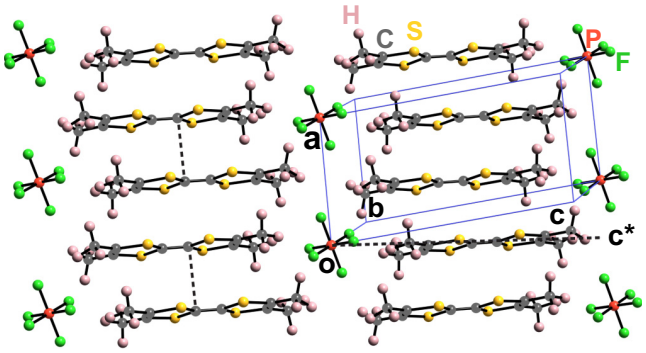


FIG. 1. Projection of the structure of $(TMTTF)_2X$ with octahedral counter-anion X in the (a, c) plane. Donors and anions alternate along the c^* direction perpendicular to a. Dimers are indicated by the dotted vertical segments in the left stack. Details in the main text.

was recently verified by various spectroscopic investigations showing a strengthened interaction of the anion SbF_6 [22] and AsF_6 [23] with the hole-rich donor molecule TMTTF below T_{co}. Nevertheless, evidence for a lattice deformation below T_{co} was only recently obtained by neutron [24] and x-ray diffraction [25] studies of deuterated and hydrogenated $(TMTTF)_2PF_6$ (labeled PF_6-D_{12} and PF_6-H_{12} hereafter, respectively). In particular, the x-ray study was able to prove the break of inversion symmetry, to determine the amount of charge disproportion between donors and to reveal asymmetric

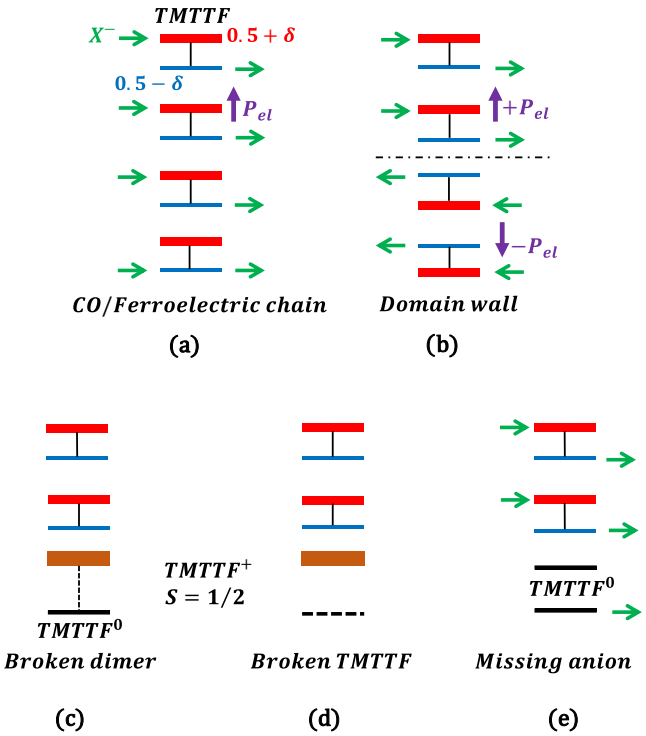


FIG. 2. Scheme of the CO/ferroelectric of (a) the TMTTF chain and (b)–(e) its various types of disorder. Green arrows represent the anion shift and the vertical black segments the dimer. Charge-rich (poor) donors are in red (blue). $TMTTF^+$ is in brown, $TMTTF^0$ is in black, and the horizontal black dotted segment represents a broken TMTTF.

interactions between anions and methyl groups of charge-rich and charge-poor donors [schematically represented by green arrows in Fig. 2(a)].

The pertinence of anion translation and rotation degrees of freedom is assessed by uniaxial lattice thermal expansion measurements exhibiting a sizable singularity at T_{co}, which is more particularly revealed for measurements performed along the interlayer c^* direction [3,26] (defined in Fig. 1). The counteranions should also control the kinetic of the transition and lead, if T_{co} is low enough, to an incomplete ferroelectric order exhibiting the typical charge response of a relaxor, as observed for the PF_6-H_{12} [27]. The frequency dependence of the longitudinal dielectric constant ϵ'_a exhibits a smoothing of its divergence together with a shift of its maximum above T_{co} when the frequency of measurement is increased, proving that the pretransitional dynamics has an intrinsic relaxation character [5]. Also, as expected for a typical order-disorder transition, there is a slowing down of the mean-relaxation time at the ferroelectric transition T_{co} [18]. In this work, we provide evidence that the anion sublattice is responsible for such behavior. In this framework the order-disorder-type transition can be simply rationalized if it is assumed that each anion is localized in a double-well potential where each minima corresponds to the anion position to form H bonds with its methyl group environment [21]. In presence of such a potential kinetics and dynamics are controlled by the ability of the anion to thermally overcome the double-well potential barrier height in order to change its direction of displacement. Also, anions should be also an intrinsic source of disorder limiting the long-range development of ferroelectricity, which should give rise to a relaxor dielectric response if T_{co} is low enough.

In order to complete previous dielectric measurements performed along the stack direction a, we present the first measurements of the dielectric constant (ϵ'_{c^*}) in the transverse inter-layer c^* direction, which is also the direction of contact between anions and the methyl groups of donors. Furthermore, our 1 kHz low-frequency measurements allows to probe the quasistatic dielectric constant. Thus, ϵ'_{c^*} measurements allow to investigate directly the charge response of the monovalent counteranions at the difference of ϵ'_a measurements, which should mix electronic and ionic contributions. In addition, we have investigated the effect of controlled disorder on the dielectric charge response by investigating well-characterized [28,29] x-ray irradiated samples.

II. EXPERIMENTAL ASPECTS

Single crystals of pristine hydrogenated Fabre salts with the monovalent anions $X = PF_6$, AsF_6 and SbF_6 were recently synthesized by Moradpour in the Laboratoire de Physique des Solides (Orsay) employing the standard procedure. Such samples are from the same batches as those investigated in the electron spin resonance (ESR) of Ref. [28]. The 97.5% deuterated Fabre salts with $X = PF_6$ have been also synthesized in Orsay according to the procedure described in Ref. [30]. They are of the same batch as those investigated in the microwave dielectric and ESR studies of Refs. [28,30], respectively. The samples have a needlelike shape with typical dimensions of $(2\times1\times0.5)$ mm^3 respectively along the a, b' [perpendicular to the a axis in the (a,b) layer] and c^* directions.

Two samples of AsF_6-H_{12}, three samples of SbF_6-H_{12}, and PF_6-H_{12} and one sample of PF_6-D_{12} were measured. One 12 h and one three days irradiated AsF_6-H_{12} samples corresponding to the ones probed by ESR in Ref. [28] were also studied.

The x-ray irradiation procedure and the determination of the number of irradiation defects by counting the number of localized spin $S = 1/2$ [see Figs. 2(c) and 2(d)] created as a function of the irradiation time are given in Ref. [29]. Following the notation used in Ref. [29], the number of irradiation defects is expressed in % of localized spin $S = 1/2$ per mole of TMTTF, a quantity denoted mol% of irradiation defects. The calibration performed in Ref. [29] indicates that the 12 h irradiated AsF_6 sample contains 0.035 mol% defect, while the three days irradiated AsF_6 sample contains 0.2 mol% defect.

In order to perform dielectric measurement along the c^* axis, the (a, b) surfaces of each single crystal were covered with carbon paste supplied by SPI supplies. Tempered gold wires provided by Cryogenic with 0.02 mm diameter were attached on the surface of the single crystals already covered with carbon paste.

The capacitance C of the investigated single crystals was then measured along the c^* axis using the standard two-points probe method employing an Andeen-Hagerling 2550 A capacitance bridge with resolution of 10^{-6} pF, operating in the fixed frequency of 1 kHz. The quasistatic dielectric constant ϵ' could be determined by employing the parallel plates capacitor textbook expression, namely $\epsilon = Cd/A$, where C is the capacitance of the sample, A is the capacitor's plates area and d is the distance between them. Hence, the dimensionless dielectric constant $\epsilon' = \epsilon/\epsilon_0$ was obtained, where ϵ_0 is the vacuum permittivity. A Teslatron-PT cryostat supplied by Oxford Instruments was employed in all experiments in the Solid State Physics Lab (Rio Claro).

Before dielectric measurements, the samples were characterized by conductivity measurements along the c^* axis. The c^* resistivity is found to be activated over the whole temperature range. Its thermal dependence, as well as the magnitude of the c^* resistivity, agrees with previous c^* dc resistivity measurements reported in Ref. [31].

Dielectric constant measurements were performed both upon warming and cooling with a temperature rate variation between ± 6 and ± 12 K/h and with an applied electric field between 50 and 150 mV/cm. Note that our 1 kHz dielectric measurements provide a good estimate of the quasistatic dielectric constant.

III. RESULTS AND ANALYSIS OF THE DATA

A. Pristine salts

Figure 3 shows the thermal dependence of the c^* dielectric constant for the SbF_6-H_{12}, AsF_6-H_{12}, PF_6-D_{12}, and PF_6-H_{12} salts measured upon cooling. For all investigated salts, ϵ'_{c^*} exhibits a well-defined peaklike anomaly at the ferroelectric transition T_{co} of the Fabre salts, as previously observed for the dielectric constant measured in the stack direction [17]. As can be directly determined from the data set shown in Fig. 3, the maximum of ϵ'_{c^*} occurs at $T_{co} = 160$ K, 105 K, 86.6 K, and 57 K for the SbF_6-H_{12}, AsF_6-H_{12}, PF_6-D_{12}, and PF_6-H_{12} salts, respectively. The T_{co} values of SbF_6-H_{12} and

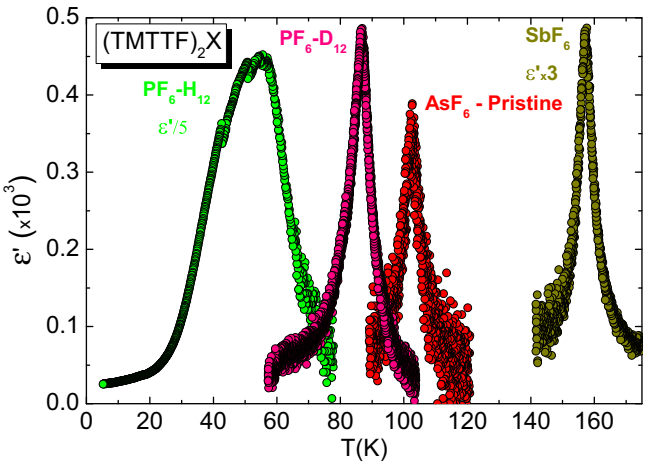


FIG. 3. Temperature dependence of the real part of the c^* dielectric constant ϵ'_{c^*} of the AsF_6-H_{12}, SbF_6-H_{12}, PF_6-D_{12}, and PF_6-H_{12} Sample No. 2 salts measured at fixed 1 kHz upon cooling. For a proper comparison between the various salts, the data for the PF_6-H_{12} was divided by a factor of 5 and the SbF_6 multiplied by a factor of 3.

AsF_6-H_{12} are in good agreement with those reported by previous dielectric constant ϵ'_a [17,18,27] and local spectroscopic measurements [12,32,33]. Also SbF_6-H_{12} T_{co} coincides with a net change of slope in the thermal dependence of the c^* resistivity measured on the same sample. The ϵ'_{c^*} dielectric measurements on PF_6-D_{12} complete an earlier microwave dielectric measurement of ϵ'_a performed in samples of the same batch [30]. The T_{co} value for the PF_6-D_{12} salt ($T_{co} = 86.6$ K) is close to $T_{co} = 84$ K obtained from microwave ϵ'_a and agrees with $T_{co} = (84 \pm 3)$ K obtained for the onset of the lattice deformation transition accompanying the CO and detected in an earlier neutron scattering investigation for PF_6-D_{12} [24]. In PF_6-D_{12} of the same batch, an enhancement of the gap of charge is detected at 85 K by ESR measurements [28]. In the PF_6-H_{12}, the maximum of ϵ'_{c^*} observed at 57 K in Fig. 3 is significantly lower than the T_{co} of 67 K reported in the literature from local measurements techniques [12,33]. Note that the thermal dependence of the 1 kHz dielectric constant ϵ'_a exhibits a maximum at ~50 K [27].

The amplitude of the maximum of ϵ'_{c^*} at T_{co} was found to be strongly sample dependent. The ϵ'_{c^*} maximum was found to be at: −50, 350, and 150 in the three SbF_6-H_{12} samples investigated, −350 and 150 in the two AsF_6-H_{12} samples investigated, −400 in the PF_6-D_{12} sample investigated.

Unlike the others salts, where a well-defined sharp peak anomaly is observed at T_{co}, a broad rounded dielectric response is observed for the PF_6-H_{12} salt. For Sample No. 2 [Fig. 4(a)] a sizable dielectric response was measured with a main peaklike response up to 2000 at ~57 K followed by two secondary peak-like responses at 40 K and 52 K before the vanishing of ϵ'_{c^*} below ~25 K. For Sample No. 1 [Fig. 4(b)] an even broader dielectric response reaching a much weaker intensity of 50 around 55 K was observed. Below its broad maximum the response continuously decreases until ~10 K. A behavior similar to the one of Sample No. 1 is exhibited by a third sample (not shown here) where ϵ'_{c^*} exhibits a broad maximum of 90. Note that a somewhat similar broad response, strongly

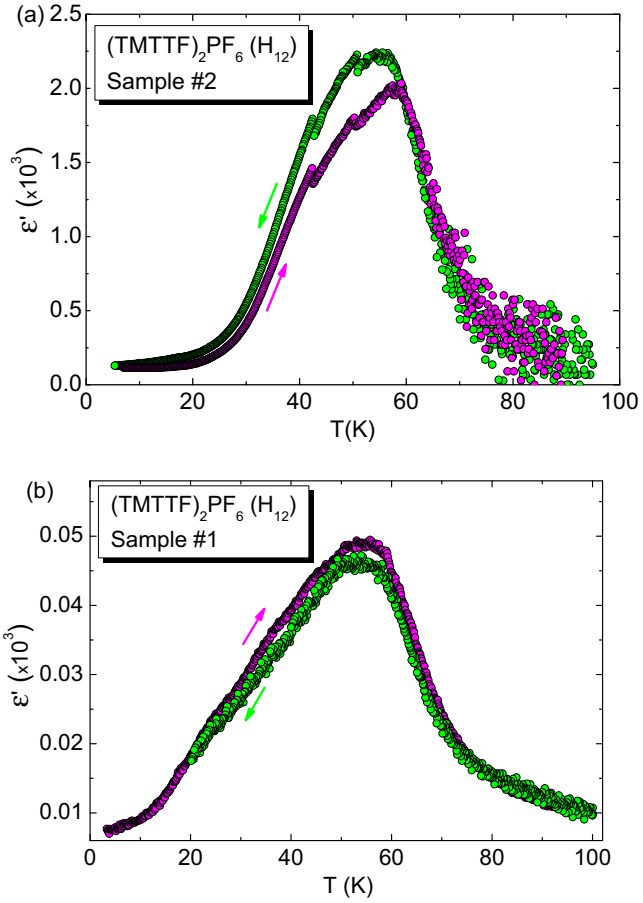


FIG. 4. (a) Dielectric constant as a function of temperature for the fully hydrogenated $(TMTTF)_2PF_6$ salt (Sample No. 2) showing a maximum dielectric response at about 57 K both in the heating and cooling processes with employed rate of ± 7 K/h and 50 mV/cm of applied electric field. Also, the various observed jumps indicate the formation of ferroelectric clusters, details in the main text. (b) Dielectric constant as a function of temperature for the fully hydrogenated $(TMTTF)_2PF_6$ salt (Sample No. 1) showing a broad maximum of dielectric response around 55 K in both heating and cooling measurements with an employed rate of ± 6 K/h and 150 mV/cm of applied electric field.

frequency dependent, is exhibited by the longitudinal dielectric constant ϵ'_a of PF_6-H_{12} investigated in Ref. [27].

Figure 4 shows also that there is a significant global hysteresis between ϵ'_{c^*} of PF_6-H_{12} measured upon heating and cooling. Also ϵ'_{c^*} decreases upon successive thermal cycling (Fig. 5).

B. Irradiated AsF_6-H_{12} salts

Figure 6 depicts the thermal dependence of ϵ'_{c^*}, normalized to T_{co} of pristine AsF_6-H_{12} and for two AsF_6-H_{12} samples irradiated for 12 h and three days. The dielectric response of the irradiated samples broadens pronouncedly in temperature and shifts to lower temperatures. A comparison between the thermal dependence of pristine and 12 h irradiated AsF_6-H_{12} show that the broadening is basically due to the enhancement of the dielectric response below T_{co}. An extreme situation occurs for the three days irradiated AsF_6-H_{12} with the growth of a

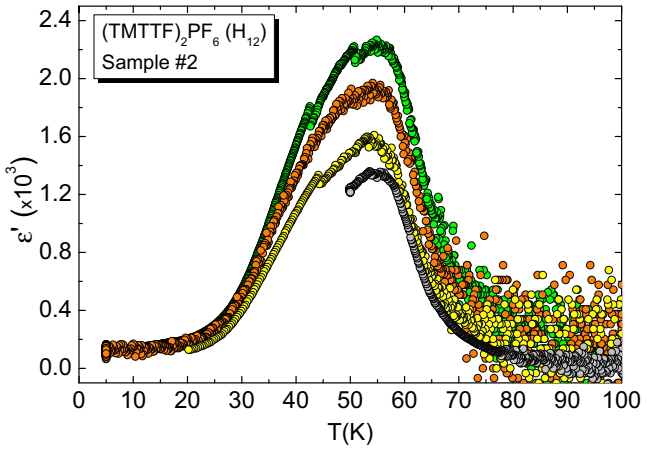


FIG. 5. Dielectric constant of PF_6-H_{12} (Sample No. 2) measured during four successive cooling runs. The green data set was measured employing a rate of -7 K/h, while for the orange, yellow and gray data sets a rate of -10 K/h was employed.

very broad and nonsymmetric dielectric response. The latter grows slowly below T_{co}, presenting a broad maxima centered at ~40 K, vanishing rapidly below 20 K.

The T_{co} peak anomaly of pristine AsF_6-H_{12} rounds and clearly shifts under irradiation. For the 12 h irradiated AsF_6-H_{12} containing 0.035 mol% defect T_{co} was shifted by ~3.7 K. This gives a 1 K shift of T_{co} for 0.01 mol% defect. The sensitivity of the CO transition to irradiation defect is similar to that found in the SbF_6 and ReO_4 salts, where a 1 K shift of T_{co} occurs between 0.017 mol% defect and 0.007 mol% defect, respectively [29].

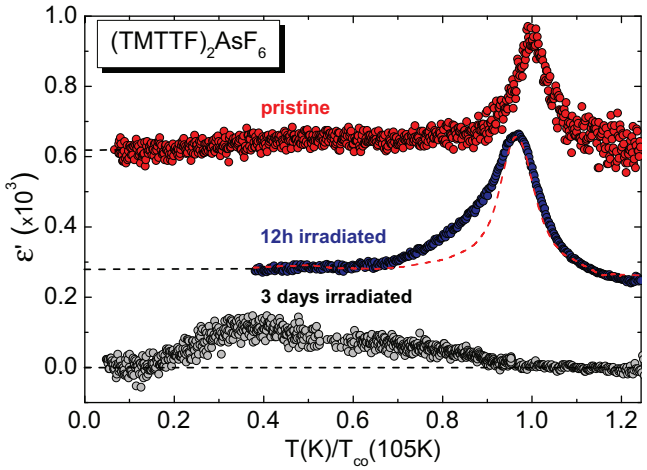


FIG. 6. Dielectric constant (ϵ') as a function of temperature for the pristine $(TMTTF)_2AsF_6$ system (red data set), 12 h irradiated (blue) and three days irradiated (gray). The red dashed line, which refers to the smooth data of the pristine variant, was multiplied by a factor of 1.4 for a proper comparison with the 12 h irradiated variant. The measurements were carried out in warming up employing a rate of $+12$ K/h and with 50 mV/cm of applied electric field. The temperature scale T/T_{co} is expressed in a fraction of the ferroelectric critical temperature of our pristine AsF_6 sample ($T_{co} = 105$ K). For clarity the data have been shifted vertically (the base line of each shifted data is indicated on the left side of the figure).

ϵ'_{c^*} measurements clearly show that irradiation damages change the well-defined peak anomaly of the 1 kHz (i.e., quasistatic) dielectric constant of the pristine salt into a typical broad one of a dielectric relaxor. However, frequency measurements were not performed in order to probe the dynamics of the dielectric response.

IV. DISCUSSION OF THE RESULTS

A. Anisotropy of the dielectric constant

All the c^* dielectric measurements presented in Sec. III show that the transverse dielectric constant ϵ'_{c^*} is lower by several orders of magnitude than the longitudinal dielectric constant ϵ'_a. This proves, as expected for a 1D electronic system, that the charge response is very anisotropic. More quantitatively, if one compares the average transverse ϵ'_{c^*} measured at 1 kHz with the longitudinal ϵ'_a measured at 10 kHz in Ref. [18] for the AsF_6-H_{12}, one obtains a $\epsilon'_a/\epsilon'_{c^*}$ ratio of 400 at T_{co}. A similar $\epsilon'_a/\epsilon'_{c^*}$ ratio of $\sim 10^3$ at T_{co} is obtained in PF_6-H_{12} from the ratio of the 1 kHz longitudinal dielectric constant of Ref. [27] to the average transverse dielectric constant. In these salts the anisotropy of ϵ' is comparable to the anisotropy of electrical conductivity between a and c^* directions at T_{co} [31].

Among the ionic species a special attention must be devoted to the anions, which are the most mobile charged constituents of the Fabre salts and thus should exhibit a strong dielectric response [5]. ^{19}F NMR probe of SbF_6-H_{12} and SbF_6-D_{12} salts shows that the anion begins to rotate in their methyl group cavity above ~75–80 K [32] and undergoes successive reorientation with thermally activated jump movements above 135 and 210 K [34]. In addition, rotation and translational degrees of freedom of the anions are taken as responsible for the negative thermal expansion of lattice parameters detected above ~100 K, this onset temperature being slightly dependent on the nature of the anion, see Refs. [3,26]. Such anomalous behavior is found to be the strongest in the c^* direction, along which the donors and anions layers alternate. Hence, dielectric measurements performed in the c^* direction should mostly probe the anion contribution at the dielectric response. The detection of a critical divergence of ϵ'_{c^*} at T_{co}, which will be more quantitatively analyzed in the next section, means that anions collectively participate at the onset of the ferroelectric ground-state. In particular, its displacement from the inversion centers of the high-temperature lattice is essential to break the inversion lattice symmetry and to stabilize the 3D electronic charge pattern below T_{co}.

Note that it is also expected, due to the isotropic nature of the anion cavity, an ionic contribution at ϵ'_a, which should be of the same order of magnitude as ϵ'_{c^*}. Nevertheless, if the ionic contribution scales with the anion mobility giving rise to the anomalous thermal dependence of the lattice expansion coefficient above ~100 K [3,26], one expects a larger ionic contribution for ϵ'_{c^*}.

B. Thermal dependence of the dielectric response

Figure 3 clearly shows that the thermal broadening of the quasistatic dielectric response ϵ'_{c^*} of the different Fabre salts increases upon decreasing T_{co}. More quantitatively, if one defines ΔT as the full-width at half-maximum temperature range of the dielectric response, one gets $\Delta T/T_{co}$ of 3%, 5.5%, and 8% for the SbF_6-H_{12}, AsF_6-H_{12}, and PF_6-D_{12} salts, respectively. Much larger $\Delta T/T_{co}$ values of 0.47 and of 0.66 are obtained for PF_6-H_{12} Samples No. 2 and No. 1, cf. Figs. 4(a) and 4(b), respectively.

Except for the PF_6-H_{12}, this systematic broadening effect is less apparent in ϵ'_a measured at higher frequency for the various Fabre salts investigated in Ref. [17]. This observation indicates that ϵ'_{c^*}, which mostly probes the anion response, is more sensitive to the structural disorder. Such observation is not surprising as the anions themselves are the source of the disorder. In order to test this assertion, the dielectric response of irradiated AsF_6-H_{12} was similarly analyzed. Figure 6 shows that their dielectric response significantly broadens upon increasing irradiation. More quantitatively, one obtains $\Delta T/T_{co}$ of 0.15 and 1.25 for AsF_6-H_{12} irradiated 12 h (0.035 mol% defect) and three days (0.2 mol% defect), respectively.

If one assumes that the $\Delta T/T_{co}$ broadening is roughly proportional to the amount of defect, one estimates that PF_6-H_{12} intrinsically contains the equivalent of ~0.1 mol% defect. This is five times larger than the estimated amount of intrinsic defects in PF_6-D_{12}, which should contain the equivalent of ~0.02 mol% defect.

The thermal divergence of ϵ'_{c^*} at T_{co} can be quantitatively analyzed by the Curie-Weiss plots of $1/\epsilon'_{c^*}$ as a function of T [Figs. 7(a) and 7(b)]. In the mean-field approximation it is predicted that in both sides of T_{co}:

$$1/\epsilon'_{c^*} = A_{\pm}|T - T_{co}|,$$

with a slope ratio A_-/A_+ of 2. The criteria employed for the Curie-Weiss analysis, depicted in Figs. 7(a) and 7(b), was to fix the right solid line, obtained from a mean-least-square fit of the raw data above T_{co}, and draw the left solid line in accordance with the slope ratio in the mean-field approximation ($A_-/A_+ = 2$), as shown in Ref. [18]. This mean-field dependence is only observed for $1/\epsilon'_{c^*}$ of the SbF_6-H_{12}. In the other Fabre salts one observes a deviation from the linear dependence below T_{co}, which increases upon going from AsF_6-H_{12}, PF_6-D_{12} to PF_6-H_{12}. In contrast, this linear behavior is found in both sides of T_{co} for $1/\epsilon'_a$ reported in Refs. [10,27] in SbF_6-H_{12}, AsF_6-H_{12}, and PF_6-H_{12}. However, a deviation of the linear dependence of $1/\epsilon'_a$ below T_{co}, similar to the one exhibited by $1/\epsilon'_{c^*}$ in Fig. 7, is found in a recent reinvestigation of ϵ'_a of AsF_6-H_{12} [18].

Figure 7 shows that the deviation from the linear dependence of $1/\epsilon'_{c^*}$ below T_{co} is dramatically enhanced in the 12 h irradiated AsF_6-H_{12} sample. Such a behavior is also visible in the ϵ'_{c^*} measurements shown in Fig. 6. Based on such observation, one can thus ascribes the deviation from the mean-field divergence of the dielectric constant to the formation of structural disorders, regardless of their origin. A similar conclusion was achieved from the study of ϵ'_a in AsF_6-H_{12} [18].

C. Sources of disorder

Figures 2(b)–2(e) give schematic illustrations of the various sources of disorder, which can be present in the Fabre salts. As a matter of fact, recent Raman scattering investigations have

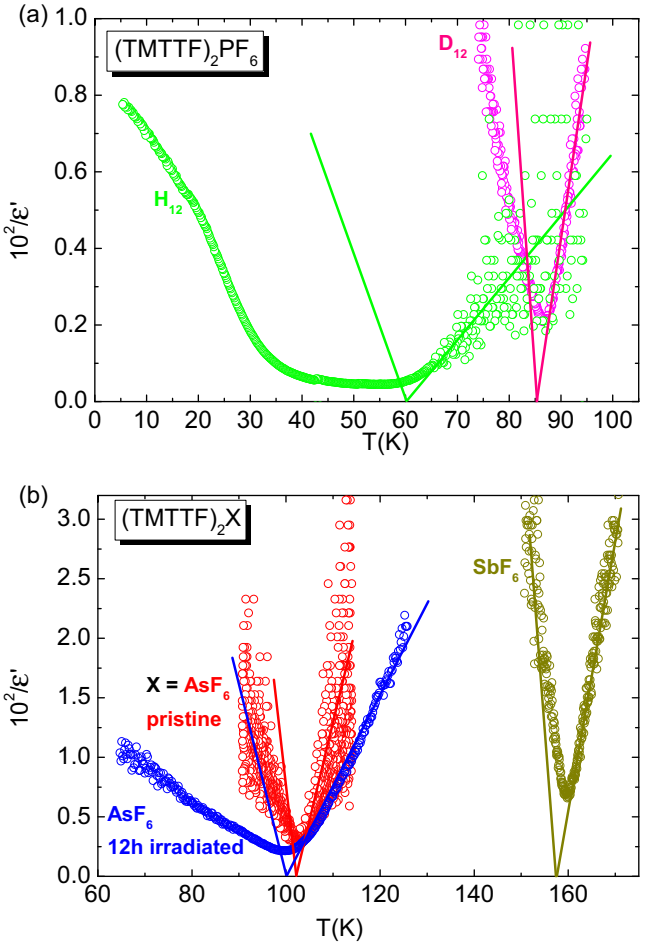


FIG. 7. Curie-Weiss plot, i.e., $1/\epsilon'$ as a function of T upon cooling for: (a) H_{12} Sample No. 2 (green) and D_{12} (pink) PF_6; (b) the pristine $(TMTTF)_2AsF_6$ system (red data set), 12 h irradiated (blue), SbF_6 (dark yellow), cf. label. The solid lines indicate the expected slopes in the frame of the mean-field approximation. The solid lines above T_{co} are obtained from a mean-square fit of the raw data for the various salts. Details in the main text.

detected ionized $TMTTF^+$ and neutral $TMTTF^0$ species in pristine SbF_6-H_{12}, AsF_6-H_{12}, and PF_6-H_{12} [35], which were assigned to ferroelectric domain walls. Since in a dimer the average charged donor is $TMTTF^{+0.5}$, neutral and ionized species indicates the existence of broken dimers [Fig. 2(c)]. It is known that the photoinduced local chemistry caused by x-ray irradiation leads to the break of both donor and anion species [29]. This also induces molecular displacements in the surroundings of a defect. The break of a donor molecule should prevent the pairing of donors into dimers, leading to the formation of $TMTTF^+$ species [Fig. 2(d)]. The break of an anion in turn will prevent the transfer of one electron from the TMTTF stack to the anion. This will provide $TMTTF^0$ species instead of two $TMTTF^{+0.5}$, which usually pair into a dimer [in Fig. 2(e) there are two $TMTTF^0$].

Another important source of disorder arises from the reversal direction of displacement of the anions. As shown in Fig. 2(b), this will interchange the position of charge-rich and charge-poor donors along the stack direction. Such interchange can be viewed as the introduction of a phase shift of π in the CO stack modulation [7]. This phase shift changes the direction of the electronic polarization, introducing a ferroelectric domain wall. As the transverse displacement of the anions fixes the longitudinal direction of the electronic polarization, and vice versa, such defects should affect both ϵ'_{c^*} and ϵ'_a.

Except for the irradiated samples, where $TMTTF^+$ and $TMTTF^0$ defects [Figs. 2(d) and 2(e)] are directly created by the x-ray irradiation local chemistry, it appears that a change of direction in the uniform anion shift should be easily achieved in the pristine Fabre salts. The presence of such defects is most likely frequent, since the anions are less mobile and begin to freeze in the methyl group cavities when the temperature is decreased. For the SbF_6-H_{12} ($T_{co} = 160$ K), the ferroelectric transition occurs in the temperature range, where the presence of mobile anions is assessed by NMR [32,34] together with a c^* negative lattice thermal expansion above $\sim$80 K [3]. Thus, SbF_6-H_{12} is not expected to exhibit important disorder effects, modifying the Curie-Weiss dependence of the dielectric constant. This is not the case for the AsF_6-H_{12} ($T_{co} = 105$ K) because the ferroelectric transition occurs when the anions just begin to freeze with the saturation of the c^* negative lattice thermal expansion regime around 125 K [3,16]. Compared to the SbF_6-H_{12} salt, a longer tail of the dielectric response develops below T_{co} in the AsF_6-H_{12} salt. A somewhat similar observation can be done for the PF_6-D_{12} salt ($T_{co} = 86.6$ K). A very drastic effect occurs in the PF_6-H_{12} salt, since T_{co} occurs below the temperature $\sim$75 K at which the anion movements freeze, according to the c^* thermal expansion measurements reported in Refs. [3,26].

The thermally broadened dielectric response of PF_6-H_{12} exhibits clear characteristics of a ferroelectric relaxor [36]. First, the dielectric response is broad and does not exhibit a clear peaklike anomaly at a well-defined T_{co}. Second, the maxima of ϵ' depends on the frequency of the measurement [27]. In the low-frequency regime, i.e., in quasistatic conditions, the maxima of ϵ'_a occurs at $\sim$50 K [27] and the maxima of ϵ'_{c^*} occurs around 55 K and 57 K for the two samples measured in Fig. 4. All the T_{co} values obtained from the maximum of ϵ' are significantly lower than $T_{co} = 67$ K obtained from local detection, i.e., from spectroscopic techniques [12,33]. Our ϵ'_{c^*} measurements show also that the charge response is sample dependent. A broad response with a low value of ϵ'_{c^*} is observed in Sample No. 1 [Fig. 4(b)], while a narrower response of a larger ϵ'_{c^*} accompanied by several secondary peaks is observed in Sample No. 2 [Fig. 4(a)]. This behavior suggests that Sample No. 2 is composed of ferroelectric clusters with different T_{co}. Third, one observe a global hysteresis between the heating and cooling curves (Fig. 4), and a reduction of ϵ'_{c^*} upon successive cycling (Fig. 5). The global hysteresis point out the presence of disorder, which pins ferroelectric domains and prevents their thermal evolution. Each cycle creates defects, which limit the extent of ferroelectric domains in the subsequent cooling processes because they are not completely resorbed after the heating cycle above T_{co}.

In agreement with the observation of a slowing down of the mean-relaxation time at T_{co} [18], it takes a long time to establish the long-range thermodynamic ferroelectric order. Thus, the slow kinetics associated with the anion displacement

process limit the ferroelectric ordering process. Then, the difficulties to achieve the long-range uniform anion shift should be taken as responsible for the fragmentation of the ferroelectric order into domains. If one assumes that PF_6-H_{12} contains 0.1 mol% defect, there is one defect every 1000 TMTTF molecules or every 500 unit cells (there are two TMTTF per unit cell). If one defect pins one ferroelectric domain, the average volume of the domain should be of (3.5×10^5) Å^3. This volume is close to the average volume of the CO domain, namely (8.7×10^5) Å^3, estimated for irradiated $(TMTTF)_2X$ [29] from the defect concentration at which the singular decay of conductivity at the CO transition vanishes. If the ferroelectric domains pinned on defects are isotropic, its average size is about 70 Å.

V. CONCLUSION

We have measured the quasistatic transverse dielectric constant of the Fabre salts allowing us to probe the ionic charge response, which is the lattice counterpart of the electronic ferroelectricity associated with the CO transition. Measurements along the c^* direction give direct access to the counteranion response, which is a key ingredient to choose and to stabilize the 3D long-range order below T_{co}. Our ϵ'_{c^*} measurements, conjugated with earlier investigations of the lattice thermal expansion, show that the dielectric response is thermally broadened below T_{co} if the transition occurs in the temperature range where the anion movement begins to freeze in the methyl group cavities. In the case of PF_6-H_{12}, where T_{co} occurs in the freezing regime, a relaxor-type ferroelectricity is observed. For the latter, because of the slow kinetics of the anion sublattice, global hysteresis effects and reduction of the charge response upon successive thermal cycling is observed. Finally, ϵ'_{c^*} measurements of x-ray irradiated AsF_6-H_{12} show that irradiations damages change the well-defined dielectric response of the pristine salts into a relaxor one. In this context, we have proposed that anions control the order-disorder or relaxation character of the ferroelectric transition of the Fabre salts.

ACKNOWLEDGMENTS

M.de-S. acknowledges financial support from the São Paulo Research Foundation–Fapesp (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) (Grant No. 2011/22050-4), National Council of Technological and Scientific Development-CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) (Grant No. 305472/2014-3) and CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for support via scholarships for L.S. and C.S.

[1] *Physics of Organic Conductors and Superconductors*, edited by A. G. Lebed, Springer Series in Materials Sciences (Springer-Verlag, Berlin, 2008), Vol. 110.
[2] M. Dressel, Naturwissenschaften **94**, 527 (2007).
[3] M. de Souza and J.-P. Pouget, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 343201 (2013).
[4] S. Tomic and M. Dressel, Rep. Prog. Phys. **78**, 096501 (2015).
[5] P. Lunkenheimer and A. Loidl, J. Phys.: Condens. Matter **27**, 373001 (2015).
[6] S. Ishihara, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 493201 (2014).
[7] S. Brazovskii in Ref. [1], p. 313.
[8] S. Brazovskii, J. Phys. IV France **12**, Pr9 (2002).
[9] S. Brazovskii, Synth. Metals **133–134**, 301 (2003).
[10] P. Monceau, F. Y. Nad, and S. Brazovskii, Phys. Rev. Lett. **86**, 4080 (2001).
[11] J.-P. Pouget and S. Ravy, J. Phys. I France **6**, 1501 (1996).
[12] D. S. Chow, F. Zamborszky, B. Alavi, D. J. Tantillo, A. Baur, C. A. Merlic, and S. E. Brown, Phys. Rev. Lett. **85**, 1698 (2000).
[13] M. Dumm, B. Salameh, M. Abaker, L. K. Montgomery, and M. Dressel, J. Phys. IV (France) **114**, 57 (2004).
[14] C. Bourbonnais and D. Jérome in Ref. [1], p. 357.
[15] J.-P. Pouget, Physica B **407**, 1762 (2012).
[16] J.-P. Pouget, Physica B **460**, 45 (2015).
[17] F. Nad and P. Monceau, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051005 (2006).
[18] D. Starešinić, K. Biljaković, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, Solid State Commun. **137**, 241 (2006).
[19] S. Yasin, B. Salameh, E. Rose, M. Dumm, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, M. Ozerov, G. Untereiner, L. Montgomery, and M. Dressel, Phys. Rev. B **85**, 144428 (2012).
[20] R. Laversanne, C. Coulon, B. Gallois, J. P. Pouget, and R. Moret, J. Phys. (Paris) Lett. **45**, L393 (1984).
[21] J.-P. Pouget, Crystals **2**, 466 (2012).
[22] K. Medjanik, M. de Souza, D. Kutnyakhov, A. Gloskovskii, J. Muller, M. Lang, J.-P. Pouget, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, H.-J. Elmers *et al.*, Eur. Phys. J. B **87**, 256 (2014).
[23] K. Medjanik, A. Chernenkaya, S. A. Nepijko, G. Ohrwall, P. Foury-Leylekian, P. Alemany, E. Canadell, G. Schonhense, and J.-P. Pouget, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 19202 (2015).
[24] P. Foury-Leylekian, S. Petit, G. Andre, A. Moradpour, and J.-P. Pouget, Physica B **405**, S95 (2010).
[25] S. Kitou, T. Fujii, T. Kawamoto, N. Katayama, S. Maki, E. Nishibori, K. Sugimoto, M. Takata, T. Nakamura, and H. Sawa, Phys. Rev. Lett. **119**, 065701 (2017).
[26] M. de Souza, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, J.-P. Pouget, and M. Lang, Phys. Rev. Lett. **101**, 216403 (2008).
[27] F. Nad, P. Monceau, C. Carcel, and J. M. Fabre, Phys. Rev. B **62**, 1753 (2000).
[28] C. Coulon, G. Lalet, J.-P. Pouget, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, and J. M. Fabre, Phys. Rev. B **76**, 085126 (2007).
[29] C. Coulon, P. Foury-Leylekian, J. M. Fabre, and J.-P. Pouget, Eur. Phys. J. B **88**, 85 (2015).
[30] A. Langlois, M. Poirier, C. Bourbonnais, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, and J.-P. Pouget, Phys. Rev. B **81**, 125101 (2010).
[31] B. Köhler, E. Rose, M. Dumm, G. Untereiner, and M. Dressel, Phys. Rev. B **84**, 035124 (2011).
[32] W. Yu, F. Zhang, F. Zamborszky, B. Alavi, A. Baur, C. A. Merlic, and S. E. Brown, Phys. Rev. B **70**, 121101(R) (2004).
[33] M. Dressel, M. Dumm, T. Knoblauch, and M. Masino, Crystals **2**, 528 (2012).
[34] K. Furukawa, T. Hara, and T. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3288 (2005).
[35] R. Świetlik, B. Barszcz, A. Pustogow, and M. Dressel, Phys. Rev. B **95**, 085205 (2017).
[36] G. A. Samara, J. Phys.: Condens. Matter **15**, R367 (2003).