

REFLECTIVIDAD, TRANSMISIÓN Y ACTIVIDAD FOTOINDUCIDA DEL RNiO_3 (R=PR,SM) EN EL INFRARROJO.*

M. A. Mroginski⁽¹⁾, N. E. Massa⁽²⁾, H. Salva⁽³⁾, J. A. Alonso⁽⁴⁾ y M. J. Martínez-Lope⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Depto. de Física, UNNE, Av. Libertad 5600, (3400), Corrientes;

⁽²⁾ LANAIS en Espectroscopia Óptica, CEQUINOR-Depto. de Química y Depto. de Física, UNLP, C.C. 962, (1900) La Plata; (nem@nahuel.biol.unlp.edu.ar)

⁽³⁾ Laboratorio de Resonancias Magnéticas, CAB, 8400 Bariloche;

⁽⁴⁾ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, E-28049 Madrid.

Con el fin de esclarecer el mecanismo responsable de la transición metal-aislador que experimentan RNiO_3 (R = Pr, Sm) a $T_{M-A} \sim 135\text{K}$ y $\sim 403\text{K}$ respectivamente, se ha estudiado con espectroscopia infrarroja la evolución con la temperatura de los espectros de reflectividad, transmisión y la actividad fotoinducida. Los espectros de reflectividad se ajustaron por medio de una simulación de la función dieléctrica mediante un modelo clásico de osciladores de Lorentz amortiguados a los que se agregó un término de Drude para describir el comportamiento del plasma. La conductividad óptica experimental así determinada ha sido analizada empleando la teoría de pequeños polarones de Heese y Reik. El análisis de los espectros de reflectividad y el excelente acuerdo hallado entre la teoría de pequeños polarones y los resultados experimentales nos ha permitido verificar la intensidad de la interacción electrón-fonón y así confirmar la participación determinante de fonones en las propiedades de transporte de RNiO_3 (R=Pr, Sm). De esta manera, la transición metal-aislador esta directamente relacionada con la localización a T_{M-A} de electrones auto-atrapados en entornos polarónicos.

Temperature dependence of reflectivity and transmission infrared spectra and photoinduced activity of RNiO_3 (R=Sm, Pr) were studied in order to elucidate the mechanism responsible for the metal-insulator transition at $T_{M-I} \approx 135\text{K}$ and 403K critical temperatures respectively. Reflectivity spectra were fitted by means of a dielectric function simulation based in a damped Lorentz oscillators classical model where the plasma behaviour is described by a Drude term. Experimental optical conductivity was analysed with Reik and Heese's theoretical expression for small polarons. The reflectivity spectra analysis and the excellent agreement found between the small polaron theory and experimental results allowed us to verify the electron-phonon interaction strength and therefore confirm the determinant participation of the phonons in the transport properties of RNiO_3 (R=Sm, Pr). According to this, metal-insulator transition is directly related with self-trapped electrons in polaronic medium at T_{M-I} .

Introducción.

Los niquelatos de tierras raras (R) son un conjunto de compuestos óxidos pertenecientes a una gran familia de perovskitas ABO_3 intensamente estudiadas debido a sus interesantes propiedades de transporte

Los compuestos del tipo RNiO_3 (R=La) exhiben una fuerte transición de fase metal-aislador (M-A) a una temperatura crítica T_{M-A} , seguida por un orden de espines antiferromagnético y acompañado por una pequeña distorsión de la red.⁽¹⁻⁸⁾

El interés por el estudio de los compuestos de la familia RniO_3 es bastante reciente. Si bien estos compuestos fueron sintetizados por primera vez en 1971, no se han realizado estudios de las propiedades físicas y estructurales de los mismos sino hasta 1989. Hasta el momento se han determinado las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de algunos de los elementos de la familia RNiO_3 (con R=Nd, Pr, Sm, Eu), y se han simplemente esbozado los posibles mecanismos responsables de la transición de fase M-A.

Con el fin de esclarecer el comportamiento de los portadores cuando estos cambios estructurales, eléctricos y magnéticos tienen lugar, se han analizado, en detalle la dependencia con la temperatura de la reflectividad, transmisión y la actividad fotoinducida en el infrarrojo del SmNiO_3 y del PrNiO_3 . Se han estimado las frecuencias

de los fonones y las conductividades ópticas mediante un ajuste de la función dieléctrica basado en un modelo de osciladores de Lorentz amortiguado y en donde los efectos del plasma se describen a través de un término de Drude.^(2,3)

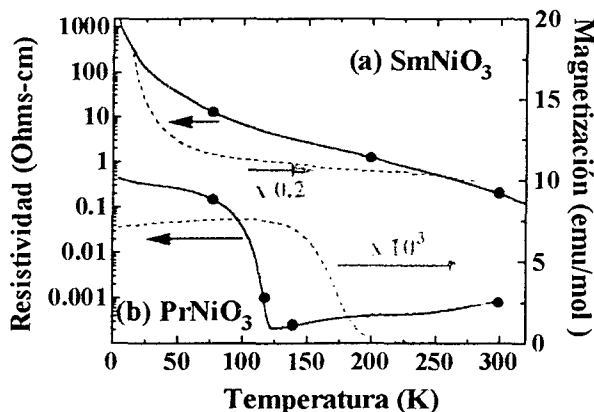
Persiguiendo una mejor caracterización de la interacción electrón-fonón, y explorando una posible formación de polarones, se ajustó la conductividad óptica experimental con una expresión teórica para pequeños polarones desarrollada por Reik y Heese a partir del Hamiltoniano de Holstein.⁽⁹⁻¹³⁾

Caracterización y preparación de las muestras.

Las muestras de SmNiO_3 y de PrNiO_3 , en forma de pastillas, fueron preparadas en el Laboratorio de Ciencias de Materiales del Consejo de Investigaciones Científicas (CSIC) mediante la técnica de la mezcla líquida. Estas muestras policristalinas se sintetizan a partir de una mezcla muy fina de óxidos obtenidos de la descomposición del correspondiente nitrato. Los nitratos se sintetizaron por disolución de una mezcla estequiométrica de óxidos elementales en una solución de ácido cítrico. Luego de la descomposición de los residuos a $200-300^\circ\text{C}$, la mezcla de óxidos fue llevada a 600°C durante varias horas y luego presionadas en pastillas. Estas pastillas fueron calentadas a 1000°C en una

atmósfera de oxígeno bajo una presión de 150-200 bars durante 12hs. Las muestras empleadas fueron caracterizadas mediante espectroscopia de rayos X, difracción de neutrones, análisis termogravimétrico, y determinación de la resistividad eléctrica. Posteriormente se efectuó una medición mas precisa de la resistividad eléctrica de las muestras entre 4 y 300 K mediante el método de las cuatro puntas y la correspondiente susceptibilidad magnética con un SQUID a 1000 Gauss.

Figura 1: Dependencia con la temperatura de la resistividad y la susceptibilidad magnética del (a) SmNiO_3 y del (b) PrNiO_3 .



Los espectros de reflectividad y de transmisión fueron medidos entre $30\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$ (infrarrojo cercano, medio y lejano) con un espectrómetro FT-IR Bruker 113v con resolución de 4 cm^{-1} (FIR y MIR) y de 6 cm^{-1} (NIR). En la obtención de los espectros de transmisión se emplearon pastillas semitransparentes de CsI y de polietileno (según la región espectral) con microcristales de RNiO_3 ($R=\text{Sm, Pr}$) uniformemente distribuidos. Las mismas fueron montadas en el dedo frío del criostato OXFORD DN 1754. Un espejo de oro fue empleado como referencia en las mediciones de reflectividad.

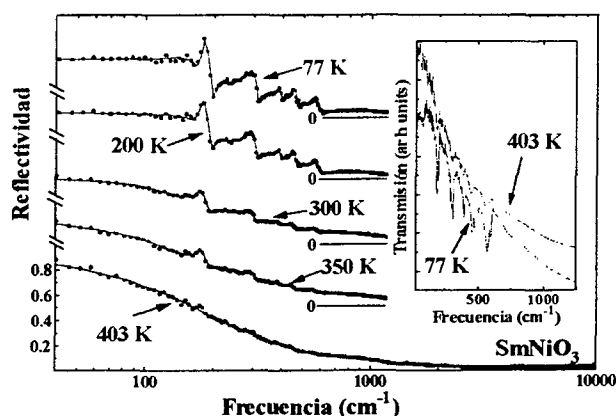


Figura 2: Dependencia con la temperatura del espectro de reflectividad infrarroja del SmNiO_3 . Circulos: valores experimentales; línea continua: reflectividad calculada a partir de la simulación de la función dieléctrica. Cuadro interior: espectros de transmisión a 77K y 403K.

El estudio de la actividad fotoinducida se realizó mediante la irradiación de las muestras con la línea de

4880 Å de un láser de Ar^+ . La potencia del láser sobre la muestra fue de aproximadamente 60 mW/cm^2 .

Análisis y discusión.

Se realizó el análisis de los espectros de reflectividad a distintas temperatura ajustándolos a un modelo clásico de osciladores de Lorentz amortiguados y así calcular funciones ópticas como ser las partes real e imaginaria de la función dieléctrica, la conductividad óptica y los coeficientes de extinción y de refracción. En caso de necesitarlo, se adicionó un término de Drude con el objeto de describir el comportamiento del plasma^(2,3).

Con el fin de estudiar la conductividad óptica con mayor detenimiento, se realizó un ajuste de la misma empleando la formulación teórica desarrollada para pequeños polarones por Reik y Heese, basada en el Hamiltoniano de Holstein.

$$\sigma_1(\omega, \beta) = \sigma_{DC} \frac{\sinh\left(\frac{1}{2} \hbar \omega \beta\right) \exp[-\omega^2 \tau^2 r(\omega)]}{\frac{1}{2} \hbar \omega \beta \left[1 + (\omega \tau \Delta)^2\right]^4} \quad (1)$$

$$r(\omega) = \left(\frac{2}{\omega \tau \Delta}\right) \ln\left\{\omega \tau \Delta + \left[1 + (\omega \tau \Delta)^2\right]^{1/2}\right\} - \left[\frac{2}{(\omega \tau \Delta)^2}\right] \left\{\left[1 + (\omega \tau \Delta)^2\right]^{1/2} - 1\right\}$$

$$\Delta = 2 \omega \tau \quad \tau^2 = \frac{\left[\sinh\left(\frac{1}{2} \hbar \omega \beta\right)\right]}{2 \omega^2 \eta}$$

A temperaturas finitas, la parte real de la conductividad óptica (ec. 1) depende principalmente de tres parámetros: $\sigma_{DC} = \sigma(0, \beta)$ que es la conductividad eléctrica calculada a partir de las curvas experimentales de resistividad (Fig. 1); ω que es la frecuencia media de los fonones que forman el polarón y de η que representa el número medio de polarones que contribuyen en la polarización del entorno que rodea al polarón localizado. El valor de η es una medida que caracteriza la intensidad

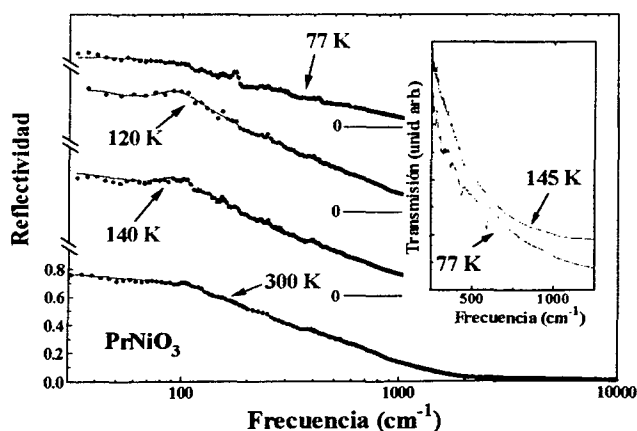


Figura 3: Dependencia con la temperatura del espectro de reflectividad infrarroja del PrNiO_3 . Circulos: valores experimentales; línea continua: reflectividad calculada a partir de la simulación de la función dieléctrica. Cuadro interior: espectros de transmisión a 77K y 145K.

de la interacción electrón-fonón, y constituye además el único parámetro que puede ser ajustado libremente.

En las figuras 2 y 3 se muestran la dependencia con la temperatura de los espectros de reflectividad del SmNiO_3 y el PrNiO_3 respectivamente, entre los 30 cm^{-1} y

que consisten en movimientos vibratorios del ion de tierra rara ubicado en el centro de la celda en contra de octaedros NiO_6 ubicados en los vértices de la misma. La intensidad de esta banda indica que el entorno iónico que acompaña a este modo es mucho más fuerte en el SmNiO_3 que en el PrNiO_3 . Por otro lado, asignamos las bandas que aparecen entre $200\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ a modos que involucran principalmente a los átomos del octaedro NiO_6 de los

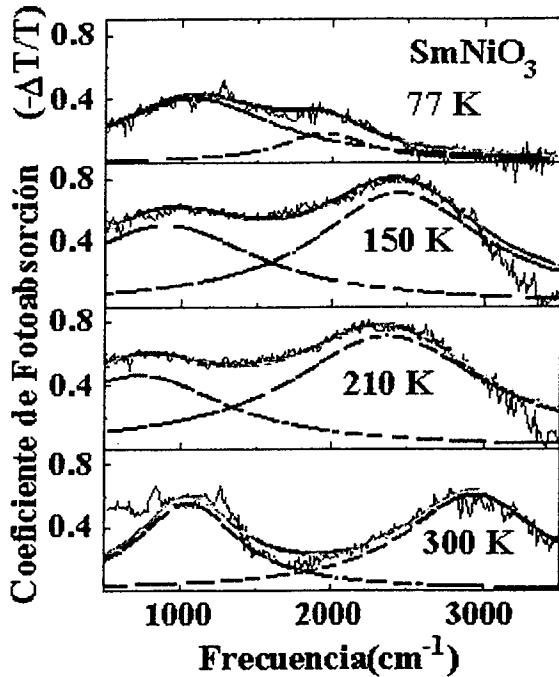


Figura 4: Coeficiente de fotoabsorción del SmNiO_3 a 77K, 150K, 210K y 300K.

10000 cm^{-1} . En ambos casos la transición de fase A-M se manifiesta claramente a medida que el espectro evoluciona de una reflectividad típica de aisladores con bandas de fonones bien definidas, a una reflectividad propia de un óxido metálico caracterizada por un intenso apantallamiento de las bandas vibracionales por los

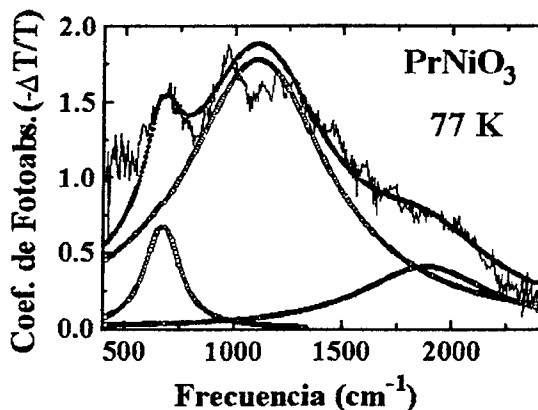


Figura 5: Coeficiente de fotoabsorción del PrNiO_3 a 77K.

electrones cuasi-libres. A bajas temperaturas, ambos compuestos presentan una banda muy intensa en aproximadamente 185 cm^{-1} , asociada a los modos de red

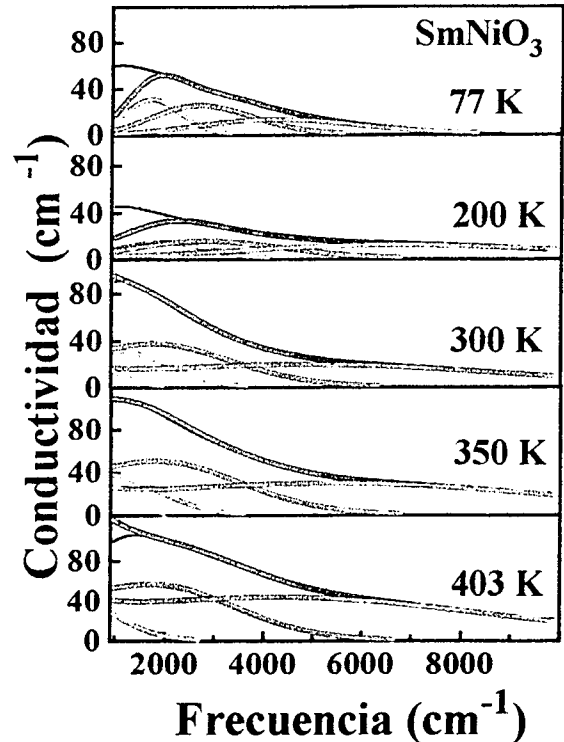


Figura 6: Conductividad óptica del SmNiO_3 a 77K, 200K, 300K, 350K, y 403K. Líneas continuas: conductividad calculada a partir del espectro de reflectividad. Líneas de círculos: conductividad óptica de ecuación 2. Las gaussianas corresponden a distintas contribuciones individuales de fonones.

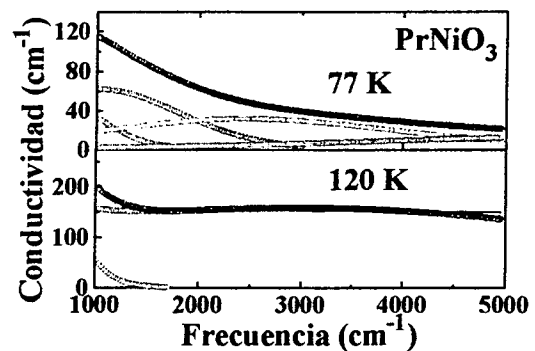


Figura 7: Conductividad óptica del PrNiO_3 a 77K y 120K. Líneas continuas: conductividad calculada a partir del espectro de reflectividad. Líneas de círculos: conductividad óptica de ecuación 2. Las gaussianas corresponden a distintas contribuciones individuales de fonones.

cuales, las bandas comprendidas entre 200-400 cm^{-1} corresponden a modos de deformación simétricos y antisimétricos, mientras que las bandas comprendidas entre 400-600 cm^{-1} están asociadas a movimientos de estiramiento simétrico. En particular los fonones de 570, 502 y 480 cm^{-1} para el SmNiO_3 y 540 y 599 cm^{-1} para el PrNiO_3 están asignadas al modo de respiración (activo IR) en el cual los oxígenos ubicados en los vértices del octaedro se mueven en contra el Ni central, permaneciendo los iones R en sus posiciones de equilibrio. Los espectros de reflectividad de todos los grupos de fonones de ambos compuestos, manifiestan a bajas temperaturas antirresonancias pronunciadas en las proximidades de las frecuencias longitudinales ópticas correspondientes, lo cual indica la existencia de una intensa interacción electrón-fonón en el RNiO_3 (R=Sm,Pr) relacionada con la interacción de los electrones con el campo que separa los modos transversales y longitudinales. Este mismo comportamiento fue reportado para el NdNiO_3 (Ref.2).

Con el fin de estudiar con mayor detenimiento el comportamiento de los portadores cuasi-libres en la red, se determinaron los espectros de transmisión fotoinducidos con la línea de 4880Å del láser de Ar^+ a distintas temperaturas y se calcularon los correspondientes coeficientes de fotoabsorción ($-\Delta T/T$), donde ΔT se define como la diferencia entre el espectro de transmisión fotoinducido y el espectro de transmisión sin fotoinducir^(17,18), y que se muestran en las figuras 4 y 5 para el SmNiO_3 y el PrNiO_3 respectivamente. Las curvas obtenidas fueron ajustadas por medio de Lorentzianas con el propósito de evaluar las principales contribuciones a las mismas. Los parámetros empleados en el ajuste se indican en la tabla 1. Se puede observar que dos bandas muy débiles, una centrada en aproximadamente 1000 cm^{-1} y la otra en 2000 cm^{-1} , contribuyen principalmente al coeficiente de fotoabsorción del SmNiO_3 ; mientras que en el PrNiO_3 , el

movimiento de los polarones desde el sitio perturbado hacia un sitio no perturbado vecino, que se ve acompañado por procesos de creación y de aniquilación de fonones ópticos. En la figura 4 se observa además que a medida que se incrementa la temperatura, se produce un aumento de las intensidades de las bandas de fotoabsorción, especialmente las de aquellas asociadas a polarones con mayores energías de enlace. Este hecho está de acuerdo con la idea de que el grado de deslocalización de las cargas aumenta con la temperatura ya que hay un mayor número de portadores térmicamente activados capaces de poder saltar de un sitio polarónico a otro. Se puede decir entonces que la temperatura favorece la movilidad de los polarones. En el caso del PrNiO_3 , las energías de enlace de los polarones son inferiores en comparación con las del SmNiO_3 y por lo tanto a la misma temperatura, se espera una mayor deslocalización de las cargas en el primero respecto del segundo. Esta es la razón por la cual las bandas de fotoabsorción en el SmNiO_3 son más débiles en que en el PrNiO_3 e intermedias respecto del NdNiO_3 (Ref.2).

En las figuras 6 y 7 se muestran las conductividades ópticas del SmNiO_3 y del PrNiO_3 respectivamente, las mismas se hallan superpuestas con las conductividades ópticas obtenidas teóricamente mediante la expresión de Reik y Heese (ec.1). Los parámetros involucrados en esta ecuación y que dependen de la naturaleza de las distintas contribuciones polarónicas se obtuvieron a través del ajuste. Los valores de los mismos, se hallan listados en la tabla 1.

Se ha logrado un buen ajuste con solo considerar entre 2 y 4 contribuciones polarónicas independientes. A bajas temperaturas (77K), las mismas están asociadas a fonones de red ($\approx 180 \text{ cm}^{-1}$), de estiramiento antisimétrico ($\approx 400 \text{ cm}^{-1}$) y simétrico ($\approx 500 \text{ cm}^{-1}$) respectivamente. A medida que aumenta la temperatura, la anarmonicidad de la red se hace más intensa, y por lo tanto se espera un acoplamiento entre los distintos modos vibracionales.

TABLA 1: Parámetros de la Teoría de Pequeños Polarones para el SmNiO_3 y PrNiO_3 a diferentes temperaturas.

	Temp (K)	$\sigma_{DC} (\text{cm}^{-1})$	η_1	$\omega_1 (\text{cm}^{-1})$	η_2	$\omega_2 (\text{cm}^{-1})$	η_3	$\omega_3 (\text{cm}^{-1})$
SmNiO_3	77	0.5	14	138	10	319	9.9	510.1
	200	4.0	14.5	161.5	6.7	563.4	7.1	1235
	300	28.11	10.43	164.7	4.97	592.87	4.79	1672.6
			5.6	140				
	350	39.8	7.98	196.64	5.1	603.5	4.79	1887
	403	47.8	2.5	382.7	5.68	518.8	4.5	1756
PrNiO_3	77	34.14	5.3	168	6.2	560	8.3	990
	120	4780.1	1.04	300.5	4.34	1395.7	--	--

coeficiente de fotoabsorción se debe también a dos contribuciones, una centrada en 700 cm^{-1} y la otra (un poco más intensa) en 1150 cm^{-1} aproximadamente.

Suponemos que estas bandas de absorción están relacionadas con transiciones electrónicas entre sitios polarónicos en donde las energías asociadas a los picos de fotoabsorción corresponden a energías de enlace de pequeños polarones excitados y que se definen como el producto $E_p = \omega \eta / 2$.⁽¹²⁾ Los fotones (IR) excitan el

Debido a ello, a altas temperaturas no solo las contribuciones resultan de un promedio de fonones ($\approx 350 \text{ cm}^{-1}$), sino que las contribuciones por parte de procesos que involucran 2 o más fonones y las contribuciones debidos a sobretonos adquieren mayor importancia.

Los altos valores de η que se obtienen para el SmNiO_3 a 77K, indican una muy intensa interacción electrón-fonón, que está en perfecto acuerdo con las

pronunciadas antirresonancias que presentan las bandas de reflectividad de los distintos grupos vibracionales.

Como en el PrNiO₃ los portadores están menos localizados que en el SmNiO₃, los valores de η son también más pequeños. A temperaturas superiores a la T_{M-A}, este modelo (en la aproximación para temperaturas finitas) no reproduce correctamente la conductividad óptica experimental del PrNiO₃, debido a que en las proximidades de T_{MA} hay un cambio muy brusco de la resistividad (Figura 1) asociada a una deslocalización de electrones mucho más pronunciada que la calculada experimentalmente a partir de los espectros de reflectividad a frecuencias superiores a 3000 cm⁻¹. Esto último sugiere un cambio en el régimen de localización el cual podría estar relacionado con la participación de grandes polarones en lugar de pequeños polarones.

Del análisis de los valores de los parámetros de la tabla 1 para el SmNiO₃, se observa que a 77K, existen contribuciones por parte de polarones ($\omega_1=138$ cm⁻¹ y $\omega_2=319$ cm⁻¹) con energías de enlace de 966 cm⁻¹ (0.12 eV) y de 1595 cm⁻¹ (0.19 eV). El espectro de transmisión fotoinducido a 77K, presenta bandas bien definidas en las proximidades de 1000 cm⁻¹ y de 1800 cm⁻¹, correctamente asociadas a excitaciones de electrónicas. De manera similar, la conductividad óptica de este mismo compuesto a 200K, resulta de contribuciones bastante importantes de polarones ($\omega_1=161.5$ cm⁻¹ y $\omega_2=563.4$ cm⁻¹) con energías de enlace de 1170 cm⁻¹ (0.14 eV) y de 1887 cm⁻¹ (0.23 eV) las cuales están asociadas a las bandas de aproximadamente 750 cm⁻¹ y de 2000 cm⁻¹ respectivamente.

En el caso del PrNiO₃, las contribuciones polarónicas con energías de enlaces de 796 cm⁻¹ (0.09 eV) y de 1736 cm⁻¹ (0.21 eV) principalmente se corresponden respectivamente con las bandas de 680 cm⁻¹ y de 1900 cm⁻¹ del espectro de transmisión fotoinducido a 77K.

El buen ajuste de la conductividad óptica que se logra con la teoría de pequeños polarones, constituye una evidencia del papel primordial que desempeñan los fonones en las propiedades de transporte de los RNiO₃ (R=Sm y Pr). Este mismo efecto en la conductividad óptica no solo ha sido observado en el NdNiO₃⁽²⁾, sino que ha sido verificado recientemente a través del excelente acuerdo logrado entre resultados experimentales que involucran reemplazo isotópico de O¹⁶ por O¹⁸, con un modelo sencillo basado en la existencia de polarones Jahn Teller en un sistema estequiométrico, metálico y en donde se produzca una transferencia de carga.⁽¹⁹⁾

* Parte de este trabajo fue realizado en el centro CEQUINOR - LANAIS EFO - UNLP como trabajo experimental de la materia Laboratorio II de la carrera Licenciatura en Ciencias Físicas de la Universidad Nacional del Nordeste.

M.A.M. agradece a R.Casali (U.N.N.E.) por todo el apoyo, la dedicación, y los conocimientos brindados durante el desarrollo de este tema.

Referencias:

- 1 - M. L. Medarde, J. Phys., Condens. Mater. **9**, 1 (1997).
- 2 - N.E.Massa, J.A.Alonso, M.J.Martinez-Lope, y I.Rasines, Phys. Rev B **56**, 986 (1997).
- 3 - N.E.Massa, H.Falcón, H.Salva, y R.E.Carbonio, Phys. Rev B **56**, 10178, (1997).
- 4 - J.B.Torrance, P.Lacorre, A.I.Nazzal, E.J.Ansaldo y Ch.Niedermayer, Phys.Rev. B **45**, 8209, (1992).
- 5 - X.Q. Xu, J. L. Peng, Z. Y. Li, H.L. Lu y R.L. Greene, Phys.Rev.B **48**,1112,(1993)
- 6 - P.Lacorre, J.B. Torrance, J. Pannetier, A.I. Nazzal, P.W. Wang y T. C. Huang, J. Solid State Chem. **91**,225 (1991).
- 7 - F. Gervais, J.L.Servoin, Phys.Rev.B **47**, 8187 (1993), y referencias allí citadas.
- 8 - M.Gouzi y P.Von Huong, J.Chem.Phys **189**, 1339,(1972).
- 9 - H.G.Reik y D.Heese. J.Phys.Chem.Solids **28**,581,(1967).
- 10 - D.Emin, Phys.Rev.B **48**, 13691,(1993).
- 11 - D.M.Eagles, Phys.Rev. **145**, 654,(1966).
- 12 - R.Mühlstroh y H.G.Reik, Phys.Rev.**162**, 703, (1967).
- 13 - H.G.Reik, Z.Phys. **203**,346,(1967).
- 14 - X.Granados, J.Fontcuberta, X.Obradors, Ll.Mañosa y J.B. Torrance, Phys. Rev. B **48**, 11666, (1993).
- 15 - T.Katsufuji, Y.Okimoto, T.Arima, Y.Tokura, y J.B.Torrance, Phys.Rev.B **51**,4830,(1995).
- 16 - J.L.García-Muñoz, J.Rodríguez-Caravajal y P.Lacorre, Europhys. Letts. **20**, 241, (1992)
- 17 - C.M.Foster, A.J.Heeger, G.Stucky, y N.Herron, Solid State Com. **71**, 945, (1989)
- 18 - G.Yu,c.H.Lee, A.J.Heeger et al, Physica C **190**, 563, (1992)
- 19 - M.Medarde,P.Lacorre,K.Conder,F.Fauth y A.Furrer, Phys.Rev.Lett. **80**, 2397, (1998).