

Modos vibracionales y frecuencias de plasma en $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 1,00$)

F. P. de la Cruz *

LANAIS en Espectroscopia Optica, Centro CEQUINOR-Depto. de Quimica, Universidad Nacional de La Plata,
C.C. 962, (1900) La Plata y Dpto de Fisica de la Universidad de Buenos Aires, Pab.I Ciudad Universitaria, Capital Federal,
Argentina.

e-mail:ferchu@biol.unlp.edu.ar

N. E. Massa

LANAIS en Espectroscopia Optica, Centro CEQUINOR-Depto. de Quimica y Depto. de Fisica, Universidad Nacional de La Plata,
C.C. 962, (1900) La Plata, Argentina.

e-mail:nem@biol.unlp.edu.ar

S. L. Cuffini y R. E. Carbonio

INFIQC, Depto. de Fisicoquímica, Universidad Nacional de Córdoba,
Suc. 16, C.C. 61, (5016) Córdoba, Argentina.

e-mail:carbonio@fisquim.uncor.edu.ar

Los espectros de reflectividad en el infrarrojo lejano de las soluciones sólidas de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$, ($0,00 \leq x \leq 1,00$), son interpretados con un modelo para la función dieléctrica basado en la generalización de las relaciones de Lyddane-Sachs-Teller y con una contribución de Drude para el plasma. Los valores de las frecuencias de los modos transversales y longitudinales ópticos fueron comparados con los deducidos de las relaciones de Krammers -Kronig.

Far infrared reflectivity spectra of solid solutions $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$, ($0,00 \leq x \leq 1,00$) are fitted with a model for the dielectric function. It is based on a generalization of Lyddane-Sachs-Teller relationship to which a Drude contribution was also added. The optical parameters are compared with those calculated by Krammers- Kronig relations.

El descubrimiento de superconductores con cobre de alta temperatura crítica despertó interés en investigar la gran variedad de propiedades físicas que exhiben los óxidos mixtos principalmente cuando poseen estructuras de perovskitas distorcionadas. En este trabajo centramos nuestra atención en el análisis de los espectros de reflectividad de las soluciones sólidas $\text{SrTi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ con $x = 0,00; 0,01; 0,10; 0,40; 0,50; 0,80$ y $1,00$. Los espectros de reflectividad infrarroja se midieron en función de la frecuencia y la temperatura con un FTIR BRUKER 113v. El rango espectral de 40 cm^{-1} a 10000 cm^{-1} . La dependencia en temperatura (300, 200, 130 y 80K) se obtuvo con las pastillas pegadas en el dedo frío de un criostato OXFORD DN 1754. Las figuras 1 y 2 muestran la evolución de los espectros de reflectividad al intercambiar rutenio por titanio.

Como es bien conocido, la perovskita de SrTiO_3 , presenta tres modos activos en el infrarrojo: la vibración Sr-TiO_3 (125 cm^{-1}), el modo tensión Ti-O-Ti (170 cm^{-1}) y el de estiramiento Ti-O (545 cm^{-1}). Esta estructura de bandas se mantiene al intercambiar titanio por 1% y 10% de rutenio, pero se apantalla cuando los porcentajes de rutenio son de 40% y 50%. Cuffini *et al*^{1,2} realizaron medidas de transporte y magnéticas con estas muestras verificando que para $x = 0,40$ el compuesto cambia su estructura, de cúbica a ortorrómbica y que a $x = 0,50$ hay

una transición aislador-metal (I-M) al variar la temperatura desde 300K a 80K.

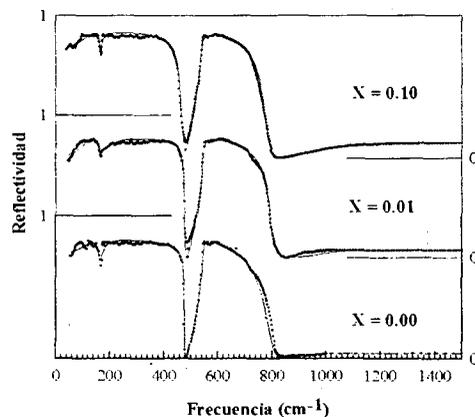


Figura 1: Espectros de reflectividad para las soluciones sólidas con comportamiento aislador.

Cuando el rutenio domina en la solución sólida la reflectividad es alta (semimetálica) para bajas energías, disminuye bruscamente en la frecuencia del plasma para tender asintóticamente a muy bajos valores a frecuencias mas altas. Las muestras con $x = 0,50; 0,80;$ y $1,00$,

(figura 2) poseen portadores correlacionados, esto es, el movimiento de un electrón está vinculado con los demás y a su vez relacionados con las vibraciones de la red cristalina. Es de destacar que al variar la temperatura no se observó en los espectros cambios que impliquen una transición de fase. Al disminuir la temperatura el

amortiguamiento de los fonones también disminuye y por lo tanto las bandas se resolvieron mejor, lo que favorece al análisis y es por eso que graficamos los espectros a 80K y no a otras temperaturas. Usando un programa basado en la generalización de las relaciones de Lydamme-Sachs- Teller (LST) sumado a un término de

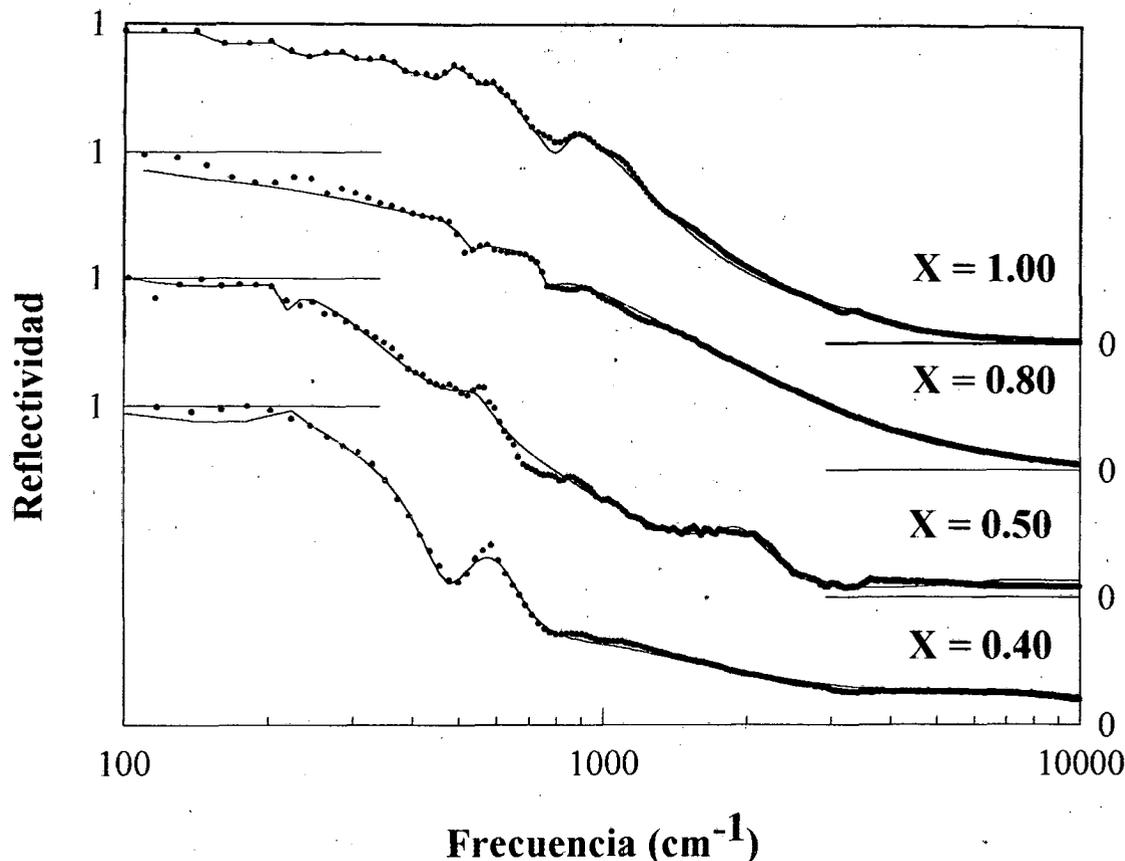


Figura2: Espectros de reflectividad para las soluciones sólidas con comportamiento semimetálico

Drude reconstruimos nuestros espectros de reflectividad en las figuras 1 y 2, (ref.3).

La función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ en este modelo queda expresada como:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_j \frac{(\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega)}{j(\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega)} \frac{(\Omega_{pl}^2 + i(\gamma_{pl} - \gamma_0)\omega)}{(\omega(\omega - i\gamma_0))} \quad (1)$$

El primer término de la ecuación es la generalización de las relaciones LST para fonones independientes donde ϵ_{∞} es la constante dieléctrica a altas frecuencias Ω_{jTO} , Ω_{jLO} los modos transversales y longitudinales ópticos asociados a los fonones y γ_{jTO} y γ_{jLO} los amortiguamientos respectivamente. El segundo término es la contribución del plasma, Ω_{pl} es la frecuencia del plasma, γ_0 representa el amortiguamiento que nosotros asociamos a los defectos de la red cristalina y γ_{pl} es el amortiguamiento del plasma. Cuando $\gamma_0 = \gamma_{pl}$ la expresión se reduce al modelo clásico de Drude.⁴ Otro de los parámetros que podemos determinar

es la fuerza de cada oscilador S_j :

$$S_j = \Omega_{jTO}^{-2} \frac{(\prod_{k \neq j} \Omega_{kLO}^2 - \Omega_{jTO}^2)}{(\prod_{k \neq j} \Omega_{kTO}^2 - \Omega_{jTO}^2)} \quad (2)$$

En la tabla 1 mostramos los parámetros obtenidos de la simulación. Además las frecuencias de los modos vibracionales las comparamos con los deducidas de las relaciones de Kramers-Kronig (K-K) y los inferidos de los espectros, que no pudieron deducirse de éstas ya que para las muestra con $x=0,80$ y $x=1,00$ el aspecto metálico

domina en el espectro y apantalla la estructura de bandas existentes en las perovskitas con menores concentraciones de rutenio. Cabe señalar que las

frecuencias determinadas por ambos métodos no muestran diferencias significativas.

TABLA 1: PARAMETROS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LOS ESPECTROS

% de Ru	ϵ_{∞}	N P ℓ	Ω_{TO} (cm $^{-1}$)	Ω_{LO} (cm $^{-1}$)	γ_{TO} (cm $^{-1}$)	γ_{LO} (cm $^{-1}$)	S $_j$ (cm 2)
				Ω_{pr} (cm $^{-1}$)	γ_0 (cm $^{-1}$)	γ_{pr} (cm $^{-1}$)	
0%	5.7	1	125 (90)	162 (168)	108 (18)	17	134
		2	170 (180)	474 (473)	32 (3)	2	16
		3	545 (550)	788 (801)	8 (14)	39	2
1%	5.0	1	120 (68)	156 (168)	55 (23)	41	97
		2	176 (174)	477 (473)	90 (4)	2	28
		3	545 (540)	790 (791)	8 (17)	21	1
10%	6.2	1	113 (60)	165 (166)	79 (94)	6	197
		2	169 (170)	470 (457)	12 (14)	15	7
		3	535 (538)	774 (769)	12 (13)	28	2
40%	3.3	1	99	218 (160)	2	128	380
		2	219 (147)	508 (455)	20 (16)	1	0.5
		3	510 (555)	1080 (724)	177	345	0.2
		P ℓ	0	1761	570	751	0
50%	3.3	1	98	218	3	7	1143
		2	219	508 (450)	11	149	150
		3	527	785 (673)	119	2130	3
		4	786	1340	7211	1	1
		5	1280	1697	505	489	2
P ℓ	0	2100 (2287)	1185	1050	0		
80%	1.2	1	95	470 (450)	15	26	100
		2	496	720 (660)	45	126	7
		3	748	3385	78	233	3
		4	3500	4200	411	2287	1
		P ℓ	0	7459 (6287)	387	511	0
100%	1.0	1	67	100	396	5338	156
		2	268	455	2069	115	104
		3	480	802	85	60	5
		4	830	3006	122	1814	1
		5	4007	4393	1070	918	1
		P ℓ	0	5971 (5515)	2	928	0

En la tabla se muestran los valores de las frecuencias y los parámetros obtenidos del fito de los espectros de reflectividad. Entre paréntesis se muestran los valores obtenidos con las relaciones de Kramers-Kronig .

Con los parámetros extraídos de la simulación de la función dieléctrica y conociendo la relación $\Omega_{pe}^2 = 4\pi e^2 N/m^*$ (m^* , es la masa reducida de un electrón), deducida de la regla de suma, podemos estimar el número de portadores N, la concentración efectiva de carga $N^* = Nm/m^*$, la movilidad óptica a altas frecuencias μ , la movilidad efectiva μ^* y la conductividad óptica σ_0 , para las muestras en las cuales

el término del plasma está presente. Los valores se encuentran expresados en la tabla 2 y fueron calculados utilizando un cociente de masa $m^*/m = 7,3$ y $3,6$ considerando dos y un electrón libre por rutenio respectivamente.⁵ Los valores de la masa efectiva y por consiguiente, los cocientes de masa fueron obtenidos por Cox *et al.*, que midieron los espectros EELS (Electron Energy Loss Spectra) de SrRuO $_3$.⁶

TABLA 2: MAGNITUDES OPTICAS CALCULADAS CON LOS PARAMETROS DEDUCIDOS DE LA SIMULACION DE LOS ESPECTROS

	SrTi _{0,6} Ru _{0,4} O ₃	SrTi _{0,5} Ru _{0,5} O ₃	SrTi _{0,2} Ru _{0,8} O ₃	SrRuC ₃
N (cm ⁻³)	3.15.10 ¹⁸ (6.39.10 ¹⁸)	4.48.10 ¹⁸ (9.08.10 ¹⁸)	5.65.10 ¹⁹ (1.12.10 ²⁰)	3.62.10 ¹⁹ (7.34.10 ¹⁹)
N* (cm ⁻³)	8.75.10 ¹⁷	1.24.10 ¹⁸	1.57.10 ¹⁹	1.01.10 ¹⁹
μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	21.68 (10.78)	15.51 (7.76)	31.87 (15.85)	17.55 (8.73)
μ* (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	78.05	55.84	114.73	63.18
σ ₀ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	10.93	11.12	288.10	101.65

Los valores de estas magnitudes ópticas fueron calculados utilizando un cociente de masa m*/m = 7,3. Entre paréntesis se encuentran los valores calculados para un cociente de masa de 3,6.

Es interesante destacar que la frecuencia del plasma es mayor para el compuesto con rutenio en un 80% que para el de 100%. Una posible explicación es que debido al desorden, en la primera de estas muestras algunos electrones de titanio pasaron a formar parte de la banda de conducción incrementando de esta forma el número de portadores libres respecto a la muestra pura.

Resumiendo, con la sustitución de titanio por rutenio, las bandas típicas del SrTiO₃ se apantallan gradualmente, el carácter aislador del mismo sufre una transición de Mott cuando la contribución de titanio y rutenio es similar, para dominar el carácter semimetálico cuando el rutenio domina en la muestra.

Referencias

- 1 - Cuffini S.L., Macagno V.A., Carbonio R.E., Melo A., Trollund E. y Gautier J.L., J. Solid State Chem. **105**, 161-170 (1993).
- 2 - Cuffini S.L., Carbonio R.E., Ferroelectrics, **152**, 520-526 (1994).
- 3 - Gervais F. y Servoin J.L., Phys. Rev. B. **47**, 13-20 (1993).
- 4 - Kurosawa T., J. Phys. Soc. Japan, **161**, 298-1310 (1961).
- 5 - de la Cruz F.P., Massa N. E., Cuffini S.L. y Carbonio R.E., Ferroelectrics, **185**, 277-280 (1996).
- 6 - Cox P.A., Egdell R.G., Godenough J.D., Hammet A. y Naish C.C., J. Phys. C. **16**, 213-218 (1983).