

# ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES INTEGRALES DEL ESPECTRO DE FONONES DEL SnO

S.Koval, M. Stachiotti y R. Migoni  
*Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario,  
Bvd. 27 de Febrero 210 Bis, 2000 Rosario, República Argentina.  
e-mail: koval@ifir.edu.ar*

M. S. Moreno  
*Dto. de Química Inorgánica, Fac. Cs. Químicas, Univ. Complutense, 28040 Madrid, España.*

R. C. Mercader  
*Dto. de Física, Universidad Nacional de La Plata, CC67, 1900 La Plata, Argentina.*

Se ha estudiado la dinámica de red del SnO mediante Espectroscopía Mössbauer en el rango 16-296 K, determinando la fracción libre de retroceso (factor  $f$ ) absoluta la cual es una propiedad integral de su espectro de fonones. Por otro lado, se utiliza un modelo de capas para calcular el factor  $f$  en función de la temperatura y se contrasta con los resultados experimentales y con los del modelo de Debye. Se encuentra buen acuerdo con la experiencia con una pendiente similar a altas temperaturas. La discrepancia a  $T = 0$  es debida a la radiación  $\gamma$  no absorbida proveniente de la fuente. Se calcula la densidad de estados fonónicos proyectada sobre los iones. Se individualizan dos bandas de carácter predominante Sn y O respectivamente. No se encuentran prácticamente bandas de carácter mixto.

We have studied the phonon dynamics of SnO with Mössbauer Spectroscopy in the 16-296 K range, obtaining the measured absolute recoil-free fraction ( $f$ ) which is an integral property of the phonon spectra. On the other hand, we use a shell model to calculate  $f$  as a function of temperature and we contrast it with the experimental and Debye model results. We found good agreement compared to the experience with a similar slope of the results at high temperatures. The discrepancy at  $T = 0$  is due to the non-absorbed  $\gamma$  radiation proveniente from the source. We have also calculated the ion projected phonon density of states. We individualize two bands of predominantly Sn and O character respectively. We do not find significant band mixing.

El SnO cristaliza a temperatura ambiente en una estructura tetragonal simple (ver Fig. 1), mientras que el SnO<sub>2</sub> lo hace en la estructura del rutilo. Ambos compuestos poseen una transición de fase a una estructura ortorrómbica a altas presiones.<sup>1,2</sup>, pero el conocimiento de esas estructuras es aún escaso.

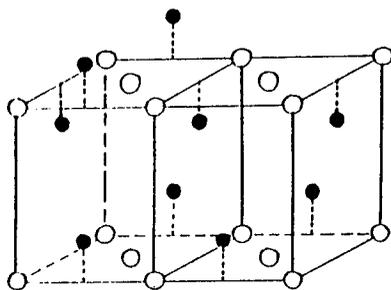


FIG. 1. Estructura tetragonal simple del SnO. Los círculos llenos representan átomos de Sn mientras que los círculos abiertos son los átomos de oxígeno.

Mientras que la dinámica de red de varios óxidos con estructura de rutilo, incluyendo el SnO<sub>2</sub>, ha sido estudiada teóricamente<sup>3</sup>, aún no han sido calculadas las curvas de dispersión de fonones del SnO. Sólo existen algunos pocos datos experimentales para fonones en  $\Gamma^4$ , y un estudio de los fonones del centro de zona mediante un cálculo de primeros principios<sup>5</sup>. Por otro lado, la dinámica de red del SnO ha sido investigada mediante Espectroscopía Mössbauer en un amplio rango de temperaturas<sup>6</sup>, determinándose la dependencia con la temperatura de la fracción libre de retroceso  $f(T)$ .

El objetivo de este trabajo es determinar las curvas de dispersión de fonones del SnO mediante la utilización de un modelo fenomenológico (modelo de capas). Esto nos permitirá analizar la densidad de estados fonónicos y calcular el mencionado factor  $f(T)$ , magnitud integral del espectro que podremos comparar directamente con resultados experimentales.

La dinámica de red del SnO es estudiada mediante un modelo de capas. Este modelo tiene en cuenta interacciones coulombianas de largo alcance e interacciones repulsivas de corto rango. Cada ión está representado por un núcleo y una capa que representa la polarizabilidad electrónica del ión. Cada capa está acoplada con su respectivo núcleo a través de una con-

stante de fuerza armónica  $K$ , y la interacción de corto rango entre iones es representada por un potencial de la forma:  $V(r) = ae^{(-br)} - \frac{c}{r^8}$ .

Como punto de partida para nuestros cálculos, hemos transferido los parámetros utilizados para el estudio de la dinámica de red del  $\text{SnO}_2$ <sup>3</sup>. Los mismos fueron reajustados con el objetivo de fitear los modos de fonón en  $q = 0$  conocidos experimentalmente y por cálculos ab-initio<sup>4,5</sup>. Este cambio de parámetros proviene fundamentalmente del diferente entorno cristalino en el que se encuentran los iones en  $\text{SnO}$  comparado con  $\text{SnO}_2$ . Por otro lado, al igual que en Ref.<sup>3</sup>, la polarizabilidad del Sn es despreciada frente a la del oxígeno, tomando para este ión  $K \pm \infty$ . Además, en vista de la gran distancia de separación entre capas Sn - O a lo largo de la dirección  $z$  ( $> \frac{c}{2}$ ), hemos tenido que incorporar una interacción repulsiva Sn - Sn. Evidentemente, el modelo resulta inestable sin esta última interacción.

Interaction	$a$ (ev)	$b$ ( $\text{Å}^{-1}$ )	$c$ ( $\text{Å}^6$ )	$A_{ij}$	$B_{ij}$
Sn-O	685	2.98	0.0	38.8	-5.9
O-O	16784	3.87	2000	-3.6	7.3
Sn-Sn	2309	2.50	0.0	10.0	-1.1

Ion	$Z( e )$	$Y( e )$	$K$
O	-1.4	-1.3	697
Sn	1.4	0.0	$\infty$

**Tabla 1:** Parámetros del modelo:  $a, b, c$ : parámetros del potencial;  $Z, Y$ : cargas iónicas y de capas;  $K$ : constante de fuerza capa-carozo en el sitio;  $A_{ij}, B_{ij}$ : constantes de fuerza longitudinales y transversales entre iones vecinos.  $A, B$ , y  $K$  están en unidades de  $(e^2/v_a)$ .

El modelo finalmente obtenido consta de 9 parámetros independientes: constantes de fuerzas capa-capa longitudinales ( $A_{ij}$ ) y transversales ( $B_{ij}$ ) entre iones primeros vecinos Sn-O, O-O y Sn-Sn; las cargas iónicas ( $Z_i$ ), y finalmente la carga de capa ( $Y_i$ ) y la constante de interacción capa-carozo ( $K_i$ ) en el ión oxígeno. Los parámetros del modelo pueden verse en la Tabla 1.

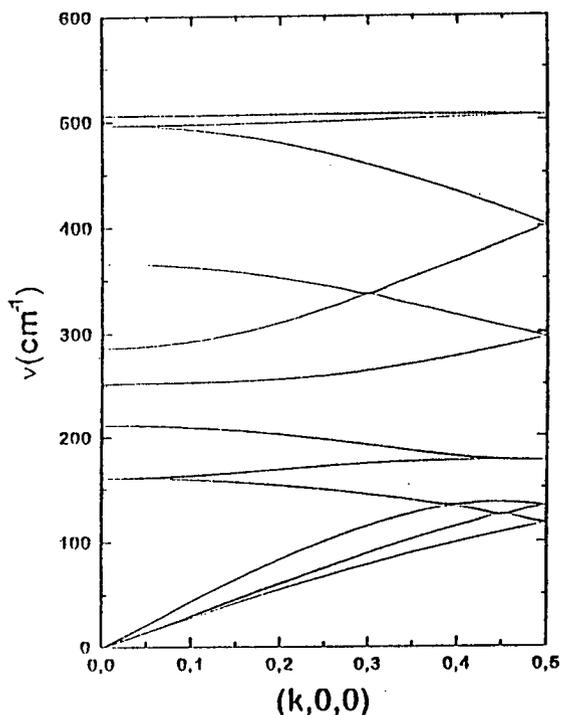
Hemos encontrado que la interacción de corto rango Sn - O es la más importante, pero que la interacción Sn - Sn es claramente no despreciable. Por otro lado, el término de van der Waals en la interacción O - O conduce a una interacción de corto rango atractiva. Este efecto es algo muy común entre los óxidos<sup>7</sup>.

Modo	Modelo de capas	LMTO <sup>5</sup>	Experimento <sup>4</sup>
$E_g$	496	494	
$A_{2u}$	255	396	
$B_{1g}$	368	370	113 ?
$E_u$	286	296	260
$A_{1g}$	213	211	211
$E_{1g}$	160	143	

**Tabla 2:** Frecuencias de los distintos modos del centro de zona del SnO: para el Modelo de capas, para el cálculo de primeros principios LMTO y para el experimento. Unidad:  $\text{cm}^{-1}$ .

En la Tabla 2 vemos las frecuencias del centro de zona calculadas en buen acuerdo con la experiencia y con un cálculo ab-initio. La discrepancia con la experiencia del modo  $B_{1g}$  es atribuida como en el trabajo de Ref. <sup>5</sup> a un asignación errónea de la experiencia. También sugerimos como en la ref. anterior que el modo medido de frecuencia  $113\text{cm}^{-1}$  es de simetría  $E_{1g}$  y que involucra desplazamientos de Sn.

En la Figura 2 mostramos las curvas de dispersión en la dirección de simetría (1,0,0). Puede observarse que las frecuencias fonónicas son estables a lo largo de la zona de Brillouin.



**FIG. 2.** Curva de dispersión de fonones en la dirección principal de simetría (1,0,0).

La densidades de estados fonónicas (PDOS) parciales por ión son mostradas en la Fig. 3. Se observan dos bandas, la de alta energía es predominantemente de oxígeno y la más baja es de Sn. Las bandas tienen un pequeño monto de mezcla del orden del 10% para algunas frecuencias del espectro.

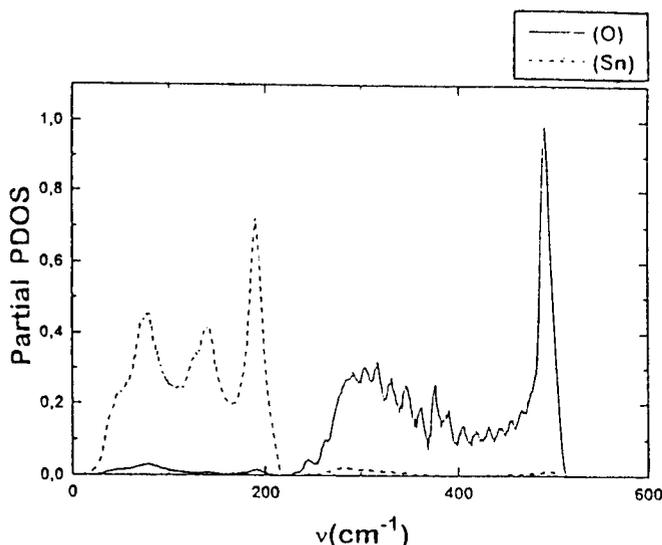


FIG. 3. Densidad de estados parcial de fonones.

La fracción libre de retroceso Mössbauer está dada, en aproximación armónica, por<sup>8,9</sup>:

$$f(T) = \exp \left\{ \frac{2mR}{\hbar^2} \langle (\vec{Q} \cdot \vec{u})^2 \rangle \right\} \quad (1)$$

donde en este caso  $m$ ,  $R$  y  $\vec{u}$  son respectivamente la masa, la energía de retroceso (2,57 meV) y el desplazamiento respecto de la posición media del Sn, mientras que  $\vec{Q}$  es un vector unitario en dirección de la radiación  $\gamma$  incidente. Para evaluar el valor medio térmico  $\langle (\vec{Q} \cdot \vec{u})^2 \rangle$  es necesario promediar todos los modos normales del cristal, por lo cual  $f(T)$  es una propiedad integral del espectro fonónico. Si el núcleo Mössbauer contribuyera a los estados fonónicos ópticos de alta energía, la diferencia con un modelo de Debye sería importante<sup>10</sup>. Hemos mencionado que las bandas del Sn están en el espectro de baja energía y prácticamente no se mezclan con los estados del oxígeno (Fig. 3). El hecho que la interacción Sn - Sn es más débil que las otras explicaría estas características. Esto llevaría a que el espectro de  $f(T)$  para el modelo de capas no debería diferenciarse mucho del calculado con un modelo de Debye bien ajustado.

En la Fig. 4, mostramos el resultado de  $-\ln(f)$  como función de la temperatura. En el régimen de alta temperatura en aproximación armónica la curva es lineal con  $T$ . La pendiente calculada depende de las propiedades dinámicas del modelo y está en buen acuerdo con la experiencia. Queremos notar que la línea de la pendiente de  $-\ln(f)$  experimental a altas temperaturas debe ir a cero con  $T \rightarrow 0$ . Esto no ocurre con los valores experimentales de la Fig. 4, lo que indica la importancia de los efectos de la fuente. Por otro lado, el término lineal a altas temperaturas es ajustado con un modelo de Debye con  $\Theta_D = 245K$  en Ref.<sup>6</sup>. Observamos una pequeña diferencia con el cálculo arrojado por el modelo de capas que confirma lo explicado en párrafos anteriores. La mayor pen-

ente a altas temperaturas del modelo de capas comparado con el de Debye se debe al pequeño carácter de Sn de la banda de mayor energía. Por otro lado, la densidad parabólica de estados para el modelo de Debye no tiene en cuenta la intensidad de la banda de energía de Sn centrada en  $\approx 80\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3). Esto conduce a una intensidad suavemente inferior de  $-\ln(f)$  para el modelo de Debye con  $T \rightarrow 0$  comparada con el resultado del modelo de capas.

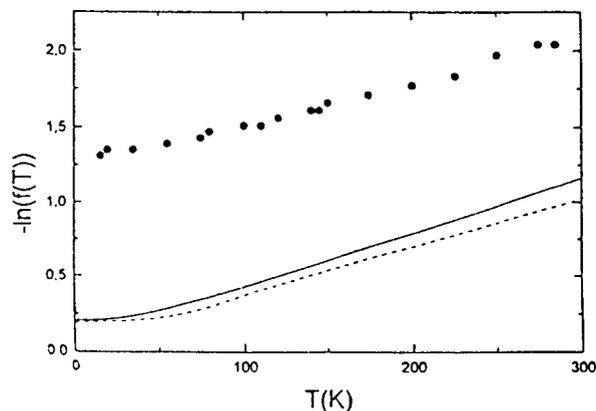


FIG. 4.  $-\ln(f)$  en función de la temperatura  $T$ . (círculos llenos: datos experimentales; línea continua: cálculo con un modelo de capas; línea a trazos: Modelo de Debye con  $\Theta_D = 245K$ ).

- <sup>1</sup> D. Adams *et al.* *Phys. Rev. B*, 46:11358, 1992.
- <sup>2</sup> M. Suito *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 10:677, 1975.
- <sup>3</sup> F. Gervais and W. Kress. *Phys. Rev. B*, 31:4809, 1985.
- <sup>4</sup> J. Geurts *et al.* *Thin Solid Films*, 121:217, 1984.
- <sup>5</sup> E. Peltzer y Blancá *et al.* *Phys. Rev. B*, 48:15712, 1993.
- <sup>6</sup> M. Moreno and R. Mercader. *Phys. Rev. B*, 50:9875, 1994.
- <sup>7</sup> C. S. Vempati and P. W. Jacobs. *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, 10:9, 1983.
- <sup>8</sup> Yu Kagan. *Soviet Phys. JETP*, 40:312, 1961.
- <sup>9</sup> Yu Kagan. *Soviet Phys. JETP*, 13:211, 1961.
- <sup>10</sup> Yu Kagan and V. A. Maslov. *Sov. Phys. JEPT*, 14:922, 1962.

CEILAP  
CITEFA CONICET  
ZUFRIATECUI Y VARELA  
1603 VILLA MARIELLI  
REPUBLICA ARGENTINA