

# REFLECTIVIDAD INFRARROJA DE SrRuO<sub>3</sub>

F. P. de la Cruz

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab I,  
Capital Federal, Argentina.  
*e-mail.ferchu@biol.unlp.edu.ar*

N. E. Massa

LANAIS en Espectroscopia Óptica, CEQUINOR-Depto. de Química y Depto. de Física, Universidad Nacional de La Plata, C.C.  
962, (1900), La Plata, Argentina.  
*e-mail.nem@biol.unlp.edu.ar*

S. Cuffini, 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*

En este trabajo presentamos los espectros de reflectividad infrarroja a temperatura ambiente y a 80K para la perovskita distorsionada SrRuO<sub>3</sub>. Con las relaciones de Krammers-Kronig calculamos las funciones ópticas y reconstruimos el espectro de reflectividad con un modelo basado en la generalización de la relación de Lyddane-Sachs-Teller y el modelo de Drude. Con estos datos calculamos el número de portadores, la movilidad efectiva y la conductividad óptica, comparando nuestros resultados con los conocidos para diferentes compuestos.

In this work we present far infrared reflectivity spectra of the distorted perovskite SrRuO<sub>3</sub> measured at 80K and room temperature. We calculated the optical functions using the Krammers Kronig relations and reconstructed the measured spectrum with a model based on the generalization of the Lyddane-Sachs-Teller relation and the Drude model. With these data we calculate the number of carriers, the effective mobility, and the optical conductivity. These results are compared with known values for other compounds.

## Introducción

Los compuestos SrTiO<sub>3</sub>, aislador y SrRuO<sub>3</sub>, un material con portadores altamente correlacionados, poseen estructuras típicas de perovskitas. Por ser estas las estructuras básicas de los superconductores de alta temperatura crítica y la escasa información sobre las propiedades ópticas del segundo, motivaron nuestra investigación.

En esta comunicación discutimos los espectros de reflectividad en función de frecuencia y temperatura de la perovskita distorsionada SrRuO<sub>3</sub> entre 20 cm<sup>-1</sup> y 10000 cm<sup>-1</sup>.

Los datos experimentales fueron analizados mediante las relaciones de Krammers-Kronig, con las cuales se obtuvieron la parte real, la imaginaria y la imaginaria de la recíproca de la función dieléctrica y se calcularon los índices de refracción y extinción. A partir de estos datos calculamos las frecuencias de los fonones activos en estos compuestos y de la regla de suma inferimos la frecuencia del plasma. De esta deducimos el número de portadores, la movilidad óptica a altas energías y la conductividad óptica.

Con un programa basado en la generalización de las relaciones de Lyddane-Sachs-Teller sumado a un término de Drude reconstruimos nuestro espectro de reflectividad utilizando la frecuencia del plasma obtenida a partir de

la parte imaginaria de la inversa de la función dieléctrica y una contribución fonónica.

La característica metálica del SrRuO<sub>3</sub> se refleja en la relativa alta reflectividad del espectro medido, que a su vez es similar a la que presentan los superconductores de alta temperatura crítica en su estado normal. Esto sugiere que esta respuesta aproximadamente lineal de la reflectividad en función de la frecuencia no es una propiedad intrínseca de estos últimos compuestos. También comparamos los resultados antes mencionados con los medidos para la perovskita clásica, SrTiO<sub>3</sub>.

## Experimental

La fabricación de la muestra de SrRuO<sub>3</sub> se realizó por medio de una síntesis de estado sólido donde se molió en un mortero de ágata una apropiada mezcla de SrCO<sub>3</sub> y RuO<sub>3</sub> (99,99%), la que luego fue calentada en aire durante 3 horas a 1100°C. La solución sólida de SrTiO<sub>3</sub> fue preparada con la mezcla de TiCl<sub>4</sub> y Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en solución acuosa, luego se agregó NH<sub>4</sub>OH y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hasta que la precipitación fue completa. El precipitado sólido fue filtrado, lavado con agua y secado a 120°C y luego calentado en aire durante 3 horas a 1100°C.<sup>1</sup>

Los espectros de reflectividad infrarroja fueron medidos con el espectrofotómetro a transformada de Fourier BRUKER IFS 113v a temperatura ambiente y a 80K, entre 20 cm<sup>-1</sup> y 10000 cm<sup>-1</sup>. Para las mediciones a

bajas temperaturas, las muestras fueron pegadas en el dedo frío del criostato OXFORD DN 1754, regulando la temperatura del mismo con el controlador ITC4.

Los datos de los espectros de reflectividad obtenidos fueron analizados con las relaciones de Kramers-Kronig. Estas relaciones utilizan la reflectividad compleja donde  $R(\omega)$  es la reflectividad medida y la fase  $\theta(\omega)$  es calculada con la expresión:

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

donde P es el valor principal. Esta integral se resuelve numéricamente con la rutina Simpson.<sup>2</sup>

Una vez obtenida  $\theta(\omega)$ , las funciones ópticas  $\eta$  y  $\kappa$  son calculadas:

$$\eta = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta}$$

$$\kappa = \frac{2\sqrt{R} \sin \theta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta}$$

donde  $\eta$  es el índice de refracción y  $\kappa$  el de extinción.

La parte real e imaginaria de la función dieléctrica,  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ , se expresan como:

$$\epsilon_1 = \eta^2 - \kappa^2$$

$$\epsilon_2 = 2\eta\kappa$$

A efecto de eliminar posibles errores en la integración numérica fue necesario extrapolar el espectro a bajas energías, llevando la reflectividad a la unidad y altas energías, generando los valores de la reflectividad asintóticos a cero.<sup>2</sup>

Para reconstruir el espectro de reflectividad se utilizó un programa basado en un modelo en el cual la función dieléctrica queda expresada como:<sup>3</sup>

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_j \frac{(\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega)}{(\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega)} \frac{(\Omega_p^2 + i(\gamma_p - \gamma_0)\omega)}{(\omega(\omega - i\gamma_0))}$$

donde  $\gamma_0$  representa el amortiguamiento que nosotros asociamos a los defectos de la red cristalina y  $\gamma_p$  es el amortiguamiento del plasma. El primer término de la ecuación es la generalización de las relaciones LST y el segundo es la contribución del plasma del cual cuando  $\gamma_0 = \gamma_p$  se reduce al modelo clásico de Drude.<sup>4</sup>

### Resultados y discusiones

Los espectros de SrRuO<sub>3</sub> presentan una reflectividad semimetálica entre 20 cm<sup>-1</sup> y 1900 cm<sup>-1</sup> mostrando dos absorciones asignadas a la interacción de los portadores con los fonones longitudinales  $\Omega_{1LO} \sim 450$  cm<sup>-1</sup> y  $\Omega_{2LO} \sim 800$  cm<sup>-1</sup>.

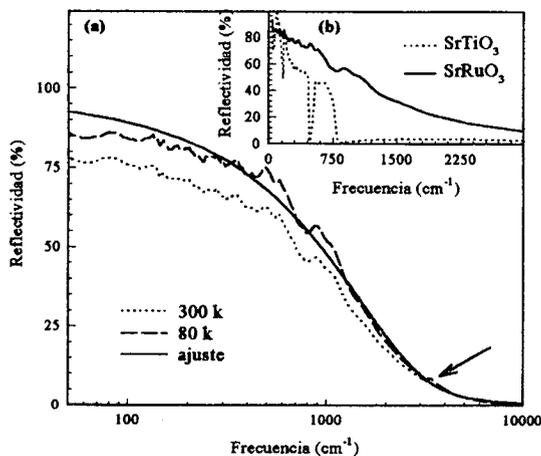


Figura 1: (a) Espectros de reflectividad de SrRuO<sub>3</sub>. (b) Comparación del espectro de SrRuO<sub>3</sub> con el de SrTiO<sub>3</sub>.

Esta decrece abruptamente en la frecuencia del

plasma,  $\Omega_p \sim 3519$  cm<sup>-1</sup>, para tender a cero a más altas energías.

En la figura 1(a) la flecha indica que en el espectro medido a 80K presenta una pequeña banda que nosotros relacionamos con transiciones electrónicas localizadas en regiones en la cual el compuesto tiene un comportamiento cercano al de un semiconductor. Un efecto similar se observa en las mediciones realizadas por Calvani *et al*<sup>5</sup> en muestras de SrTiO<sub>3</sub>.

En la figura 1(b) nosotros apreciamos que los modos longitudinales ópticos del SrTiO<sub>3</sub> se encuentran a más altas frecuencias ( $\sim 25$  cm<sup>-1</sup>) que la de los fonones longitudinales presentes en el SrRuO<sub>3</sub> que interactúan con los portadores. Este pequeño corrimiento lo asignamos a la diferencia de masas entre los cationes de rutenio y titanio.

Con las relaciones K-K calculamos las funciones ópticas: en  $\epsilon_1$  domina el carácter metálico del compuesto, se hace cero en 2135 cm<sup>-1</sup>, frecuencia en la cual  $\eta = \kappa$  como muestra la figura 2(c), la parte imaginaria de la inversa de la función dieléctrica presenta dos máximos en 2957 cm<sup>-1</sup> y 3519 cm<sup>-1</sup>.

Nosotros también observamos que la conductividad óptica presenta un comportamiento lineal con el cuadrado de la frecuencia, como se ve en la figura 3(a), para energías mayores a la del plasma, apareciendo tres máximos a 817 cm<sup>-1</sup>, 1453 cm<sup>-1</sup> y 3287 cm<sup>-1</sup> en frecuencias menores que la del plasma (figura 3(b)).

Con los parámetros utilizados en la reconstrucción del espectro y conociendo la relación  $\Omega_p^2 = 4e^2N/m^*$  ( $m^*$  es la masa reducida), deducida de la regla de suma,<sup>2</sup> el número de portadores es  $N = 5,16 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> ( $2,54 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>), la concentración efectiva de portadores  $N^* =$

$Nm/m^* = 7,07 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , la movilidad óptica a altas frecuencias  $\mu = e/m^* \gamma_p = 19,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  ( $36,52 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ), la movilidad efectiva  $\mu^* = \mu m/m^* = 142,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  y la conductividad óptica  $\sigma_0 = eN^* \mu^* = 175,6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Los valores entre paréntesis son los calculados utilizando un cociente de masa considerando un electrón libre por rutenio.<sup>6</sup>

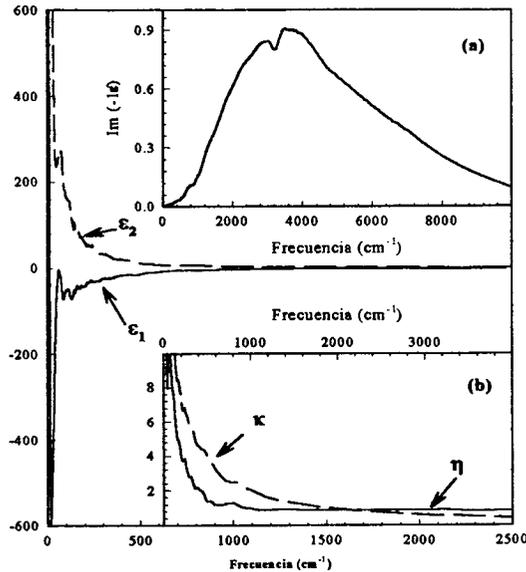


Figura 2: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica. (a) Parte imaginaria de la inversa de la función dieléctrica. (b) Índice de extinción y refracción

Para el bronce azul,  $K_{0.3}MoO_3$ , Travaglini<sup>7</sup> publicó estos resultados:  $N^* = 5,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu^* = 2,3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  y  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  el mayor amortiguamiento que exhibe este conductor se puede atribuir a la unidimensionalidad del mismo mientras que su carácter metálico supone un mayor número de portadores libres.

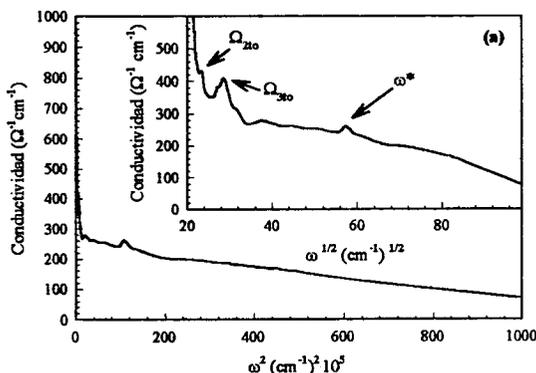


Figura 3: Conductividad óptica en función del cuadrado de la frecuencia. (a) Detalle de sus máximos en función de la raíz cuadrada de la frecuencia.

Es interesante destacar que el espectro de reflectividad medido, presenta un aspecto similar al de diferentes compuestos superconductores de alta temperatura crítica en su estado normal, de esto podemos

inferir que la respuesta lineal de la reflectividad con la frecuencia no es una característica inherente solamente a los superconductores. Bozovic *et al*<sup>8</sup> sugieren un  $\gamma_p = 7259 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto superconductor  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ,<sup>9</sup> mayor que  $\gamma_p = 411 \text{ cm}^{-1}$  obtenido para el  $SrRuO_3$ , esto implicaría una menor movilidad en dichos superconductores influenciada por la bidimensionalidad de estas muestras. Además, la densidad de estados en el  $SrRuO_3$  tiene una contribución finita mas allá del nivel de Fermi, situación en cierta manera análoga a la experimentada por los superconductores de alta temperatura crítica.

Resumiendo, medimos los espectros de reflectividad infrarroja a temperatura ambiente y a 80K para la perovskita  $SrRuO_3$ , con las relaciones K-K calculamos las funciones ópticas en función de la frecuencia y reconstruimos el espectro medido con un modelo basado en la generalización de las relaciones LST y el modelo de Drude. Con los datos generados en este modelo calculamos: el número de portadores, la movilidad efectiva y la conductividad óptica y comparamos nuestros resultados con los obtenidos para diferentes compuestos por otros autores.

## Referencias

- 1 - Cuffini, S. L., Macagno, A., Carbonio, R. E., Melo, A., Trollaud E. y Gautier, J.L., J. Solid State Chem. **105**, 161-170 (1993).
- 2 - Wooten, F. "Optical Properties of Solids", Academic Press, Inc, California (1972).
- 3 - Kurosawa, T., J. Phys. Soc. (Jpn), **16**, 1298-1311 (1961).
- 4 - Gervais, F., Servoin, J. L., Phys. Rev. B **47**, 13-20 (1993).
- 5 - Calvani, P., Capizzi, M., Donato, F., Lupi, S., Maselli, P. y Peschiaroli, D., Phys. Rev. B **47**, 14-20 (1993).
- 6 - Cox, P.A., Egdell, R.G., Goodenough, J. B., Hammet, A., Naish, C. C., J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 6221- 6227 (1983).
- 7 - Travaglini, G., Watcher, P., Marcus, J., Schlenker, C., Solid State Com. **37**, 599-605 (1981).
- 8 - Bozovic, Y., Hellman, E. S., Hartford, E. H., Chan, P. K., Kim, J. H., Harris, J. S., Phys. Rev. B **46**, 1182-1191 (1992).
- 9 - Sato, H. Tajima, S. Takagi, H. y Uchida, S. Nature **338**, 241-247 (1989).