

# Reflectividad y transmisión infrarroja de $\text{CaRuO}_3$

**F. P. de la Cruz \***

Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios en Espectroscopía Óptica, Centro CEQUINOR-Depto. de Química, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 962, (1900) La Plata y Dpto. de Física de la Universidad de Buenos Aires, Pab. I Ciudad Universitaria, Capital Federal, Argentina.  
*e-mail: ferchu@biol.unlp.edu.ar*

**N. E. Massa**

Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios en Espectroscopía Óptica, Centro 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. L. Cuffini y R. E. Carbonio**

Instituto de Físicoquímica de Córdoba, Dpto. de Físicoquímica, 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 y transmisión infrarroja para la perovskita distorsionada  $\text{CaRuO}_3$  a temperaturas entre 450 y 80K. Con un modelo basado en la generalización de la relación de Lyddane-Sachs-Teller y el modelo de Drude reconstruimos los espectros de reflectividad y calculamos las funciones ópticas. Con los parámetros obtenidos en la simulación de la función dieléctrica calculamos el número de portadores, la movilidad efectiva y comparamos los resultados con los obtenidos para la perovskita distorsionada  $\text{SrRuO}_3$ .

In this work we present far infrared reflectivity and transmission spectra of the distorted perovskite  $\text{CaRuO}_3$  measured at temperatures between 450 and 80K. We reproduce the spectra using a model based on the generalization of the Lyddane-Sachs-Teller relation and the Drude model and calculate the optical functions. With the parameters obtained in the dielectric simulation we estimate the number of carriers and the effective mobility. These are then compared with our earlier results on  $\text{SrRuO}_3$ .

El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica ha marcado el resurgimiento del interés en óxidos metálicos con elementos de transición 3d. Con el paso del tiempo las investigaciones se extendieron a óxidos metálicos con elementos de transición 4d y 5d con estructuras de perovskitas. De estos  $\text{SrRuO}_3$  y  $\text{CaRuO}_3$  son excepcionalmente interesantes.  $\text{SrRuO}_3$  es el único óxido metálico de transición 4d conductor ferromagnético ( $T_c = 165$  K) mientras  $\text{CaRuO}_3$  es conductor paramagnético. Ambos compuestos poseen estructura de perovskita con redes ortorrómbicas distorsionadas y grupo espacial  $P_{4mm}^{-1}$ . Además existen evidencias de que en  $\text{SrRuO}_3$  a temperaturas cercanas a 800 K hay una transición estructural débil.<sup>2</sup> La resistividad metálica a temperatura ambiente también es similar, mientras que para  $\text{CaRuO}_3$   $\rho = 220 \mu\Omega\text{cm}$ , para  $\text{SrRuO}_3$   $\rho = 195 \mu\Omega\text{cm}$ .<sup>3</sup>

En este trabajo centramos nuestra atención en el análisis de los espectros de reflectividad y transmisión infrarroja de  $\text{CaRuO}_3$ . Estos se midieron en función de la frecuencia y la temperatura en un espectrofotómetro a transformada de Fourier (FTIR) BRUKER 113v, en el rango espectral de 40 a 10000  $\text{cm}^{-1}$ , medidos a 450, 300, 170 y 80K para los espectros de transmisión y 300 y 80K para los de reflectividad. Los espectros se obtuvieron con

las pastillas pegadas en el dedo frío de un criostato OXFORD DN 1754.

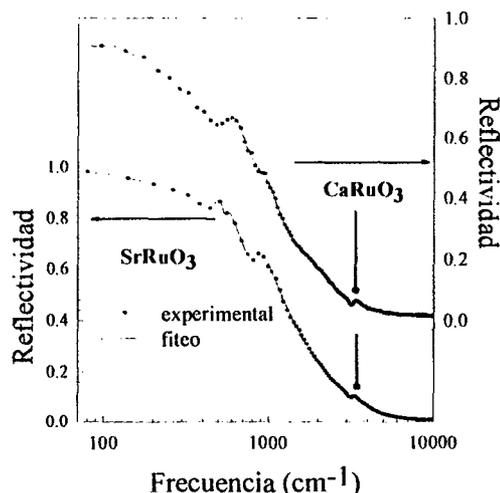


Figura 1: Espectros de reflectividad para  $\text{CaRuO}_3$  y  $\text{SrRuO}_3$ . Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea llena a la simulación teórica.

Las muestras utilizadas en las medidas de reflectividad fueron fabricadas por medio de una síntesis de estado sólido moliendo en un mortero de ágata las

cantidades apropiadas de SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> y RuO<sub>3</sub>.<sup>4,5</sup> Las pastillas utilizadas en las medidas de transmisión se obtuvieron moliendo una concentración diluida de muestra en Csl.

La figura 1 muestra los espectros de reflectividad del CaRuO<sub>3</sub> y del SrRuO<sub>3</sub> a 80K. La reflectividad es semimetálica, disminuye bruscamente a la frecuencia del plasma para tender asintóticamente a muy bajos valores a más de 1eV. Ambos espectros revelan la existencia de 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 bajar la temperatura no se apreció en los espectros cambios que impliquen una transición de fase, pero si la aparición de una débil banda entre 3300 y

3800 cm<sup>-1</sup> que podría entenderse como impurezas de hidrógeno atrapadas en la muestra que denotan localización. Además, el amortiguamiento de los fonones disminuye al disminuir la temperatura y por lo tanto las bandas se resolvieron mejor, lo que favorece al análisis y es por eso que solamente graficamos los espectros a 80K.

Por otro lado, los espectros de transmisión de CaRuO<sub>3</sub> medidos a 450, 300, 170 y 80K, si bien presentan perfiles propios de óxidos metálicos, no revelan información adicional.

Usando un programa basado en la generalización de las relaciones de Lydane-Sachs-Teller (LST) sumado a un término de Drude reconstruimos nuestros espectros de reflectividad.<sup>6</sup>

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

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

El primer término de la ecuación es la generalización de las relaciones LST para fonones independientes donde  $\epsilon_{\infty}$  es la constante dieléctrica a altas frecuencias  $\Omega_{jTO}$ ,  $\Omega_{jLO}$  los modos transversales y longitudinales ópticos asociados a los fonones y  $\gamma_{jTO}$  y  $\gamma_{jLO}$  los amortiguamientos respectivamente. El segundo término es la contribución del plasma,  $\Omega_{pl}$  es la frecuencia del plasma,  $\gamma_0$  representa el amortiguamiento que nosotros asociamos al arrastre que sufren los electrones en su interacción con la red y  $\gamma_{pl}$  es el amortiguamiento del plasma. Cuando  $\gamma_0 = \gamma_{pl}$  la expresión se reduce al modelo clásico de Drude.<sup>7</sup> Otro de los parámetros que podemos determinar es la fuerza de cada oscilador  $S_j$ :

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

A partir de la obtención de la función dieléctrica, calculamos su parte real  $\epsilon_1$ , su parte imaginaria  $\epsilon_2$ , la imaginaria de la inversa  $\epsilon_3$ , el índice de refracción  $\eta$ , de extinción  $\kappa$  y la parte real de la conductividad  $\sigma_1$ , las que graficamos en la figura 2. El comportamiento de las funciones ópticas es similar al que presenta el SrRuO<sub>3</sub>.<sup>8</sup>

En la tabla 1 mostramos los parámetros obtenidos de la simulación para el CaRuO<sub>3</sub> y SrRuO<sub>3</sub>.<sup>8</sup> El grupo de fonones de más baja frecuencia, 92 cm<sup>-1</sup>, corresponde a la vibración existente entre el catión Ca y RuO<sub>3</sub> (modo de red), los grupos de fonones de frecuencias de 486 cm<sup>-1</sup> y 606 cm<sup>-1</sup> corresponden a los modos de deformación y estiramiento entre los iones de Ru y O respectivamente. Tres bandas débiles asociadas a portadores anclados en la red se encuentran en un rango espectral entre 1000 y 4000 cm<sup>-1</sup>.

Tanto los grupos de fonones como las bandas débiles se repiten a frecuencias parecidas en ambos compuestos. Esto está de acuerdo con lo esperado por tener la misma estructura.

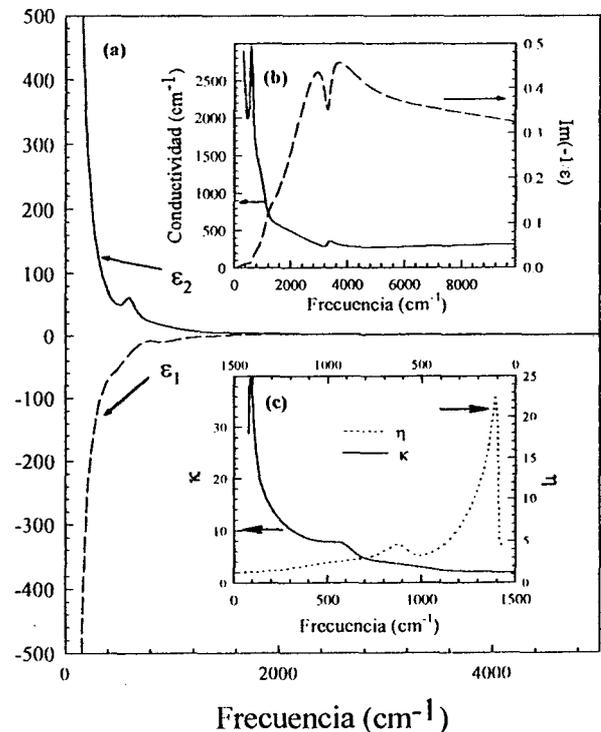


Figura 2: Funciones ópticas del CaRuO<sub>3</sub>. (a) Parte real  $\epsilon_1$ , e imaginaria  $\epsilon_2$  de la función dieléctrica. (b) Parte imaginaria de la inversa de la función dieléctrica y la parte real de la conductividad óptica  $\sigma_1$ . (c) Índice de extinción  $\kappa$  y refracción  $\eta$ .

TABLA 1: PARAMETROS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LOS ESPECTROS

| Muestra            | $\epsilon_{\infty}$ | N               | $\Omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$ | $\Omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$ | $\gamma_{TO}(\text{cm}^{-1})$ | $\gamma_{LO}(\text{cm}^{-1})$ | Sj( $\text{cm}^2$ ) |
|--------------------|---------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------|
|                    |                     |                 | Pl                            | $\Omega_{pL}(\text{cm}^{-1})$ | $\gamma_0(\text{cm}^{-1})$    | $\gamma_{pL}(\text{cm}^{-1})$ |                     |
| CaRuO <sub>3</sub> | 0.93                | 1               | 92                            | 120                           | 19                            | 5649                          | 3.0                 |
|                    |                     | 2               | 436                           | 488                           | 916                           | 168                           | 1.8                 |
|                    |                     | 3               | 606                           | 768                           | 136                           | 614                           | 1.6                 |
|                    |                     | bd <sub>1</sub> | 1046                          | 1300                          | 564                           | 987                           | 0.4                 |
|                    |                     | bd <sub>2</sub> | 2702                          | 3238                          | 4417                          | 124                           | 0.5                 |
|                    |                     | bd <sub>3</sub> | 3313                          | 3832                          | 254                           | 695                           | 0.3                 |
|                    |                     | Pl              | --                            | 4115                          | 3005                          | 241                           | --                  |
| SrRuO <sub>3</sub> | 0.92                | 1               | 81                            | 154                           | 0.2                           | 1896                          | 3.6                 |
|                    |                     | 2               | 392                           | 484                           | 920                           | 327                           | 2.9                 |
|                    |                     | 3               | 508                           | 794                           | 236                           | 200                           | 1.9                 |
|                    |                     | bd <sub>1</sub> | 857                           | 2089                          | 251                           | 3802                          | 1.2                 |
|                    |                     | bd <sub>2</sub> | 2701                          | 3231                          | 4413                          | 86                            | 0.3                 |
|                    |                     | bd <sub>3</sub> | 3313                          | 3833                          | 254                           | 695                           | 0.2                 |
|                    |                     | Pl              | --                            | 6171                          | 2970                          | 1759                          | --                  |

bd: bandas débiles

Con los parámetros extraídos de la simulación de la función dieléctrica y conociendo la relación  $\Omega_{pl}^2 = 4\pi e^2 N/m^*$  ( $m^*$ , es la masa reducida de un electrón), deducida de la regla de suma,<sup>9</sup> podemos estimar el número de portadores N, la concentración efectiva de carga  $N^* = Nm/m^*$ , la movilidad óptica a altas frecuencias  $\mu$ , la movilidad efectiva  $\mu^*$  y la conductividad óptica  $\sigma_{DC}$ , para las muestras en las cuales el término del plasma está presente. Estos valores están 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. 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<sub>3</sub>.<sup>9</sup>

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

| Magnitud  | SrRuO <sub>3</sub>                               | CaRuO <sub>3</sub>                               |
|---|--|--|
| N ( $\text{cm}^{-3}$ )                                | $3.80 \cdot 10^{19}$<br>( $7.71 \cdot 10^{19}$ ) | $1.72 \cdot 10^{19}$<br>( $3.44 \cdot 10^{19}$ ) |
| $N^*$ ( $\text{cm}^{-3}$ )                            | $1.56 \cdot 10^{19}$                             | $4.78 \cdot 10^{18}$                             |
| $\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )   | 5.48<br>(2.70)                                   | 67.57<br>(33.78)                                 |
| $\mu^*$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | 19.74  | 243  |
| $\sigma_0$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )           | 33.38  | 186  |

Las magnitudes están calculadas para un cociente de masa de 7,3, entre paréntesis los valores obtenidos con un cociente de 3,6.

Es interesante destacar que la frecuencia del plasma es mayor en SrRuO<sub>3</sub> que en CaRuO<sub>3</sub>, lo que a su vez implica que el número de portadores es mayor para el primero, y da una idea del carácter más metálico del mismo. Los órdenes de magnitud obtenidos para el número de portadores está de acuerdo con lo expresado por otros autores al considerar a estas perovskitas como malos metales.

Resumiendo, si bien los espectros de reflectividad a diferentes temperaturas no ofrecieron evidencias de transiciones de fases, el análisis de los mismos nos permitió indagar acerca de los modos vibracionales del CaRuO<sub>3</sub> y la interacción de los electrones con la red cristalina y sus defectos, su estructura de perovskita distorsionada similar al SrRuO<sub>3</sub> estudiado por nosotros anteriormente,<sup>8</sup> nos permitió comparar las magnitudes ópticas de ambos compuestos.

#### Referencias

- 1 - Bouchard J. and Gillson J. L., Matter. Res. Bull., 7, 837-845 (1972).
- 2 - Catchen G. L., Rearick T. M. y Schlom D. G., Phys. Rev. B 49, 318-323 (1994).
- 3 - Bom C. B. et al, Science 258, 1766-1771 (1992).
- 4 - Cuffini S.L., et al, J. Solid State Chem. 105, 161-170 (1993).
- 5 - Cuffini S.L., Carbonio R.E., Ferroelectrics 152,520-526 (1994).
- 6 - Gervais F. y Servoin J.L., Phys. Rev. B. 47, 13-20 (1993).
- 7 - Kurosawa T., J. Phys. Soc. Japan, 161, 298-1310 (1961).
- 8 - de la Cruz F.P., Massa N. E., Cuffini S.L. y Carbonio R.E., Ferroelectrics, 185, 277-280 (1996).
- 9 - Cox P.A., Egdell R.G., Godenough J.D., Hammet A.y Naish C.C., J. Phys. C. 16, 213-218 (1983).