

# CALCULO DE ANCHOS DE LINEA FONONICOS Y DEL ESPECTRO INFRARROJO CON UN MODELO DE CAPAS ANARMONICO EN $La_2CuO_4$

S. Koval 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*

Calculamos por primera vez los anchos de línea ( $\Gamma$ ) de fonones TO y el espectro de reflectividad infrarrojo (ERI) del  $La_2CuO_4$  con un modelo de capas anarmónico desarrollado recientemente. La forma de los picos del ERI está determinada en general por la dependencia en frecuencia de  $\Gamma(\omega)$ . Esta última se tomó frecuentemente en trabajos anteriores como un parámetro constante conduciendo a la aparición de fonones ficticios o desplazados en frecuencia cuando se ajustaba el ERI con funciones Lorentzianas. Con nuestro cálculo reproducimos muy bien la forma de la reflectividad medida experimentalmente en el plano x-y y en la dirección z. En experiencias de dopaje con portadores fotoinducidos como también con el dopaje por cambio de concentración de oxígenos, se concluye indirectamente la formación de polarones asociados por ej. con el modo de alta frecuencia  $E_{2u}$  "Stretching"<sup>1,2</sup>. Comportamientos polarónicos han sido hallados también en diversos cálculos teóricos<sup>3</sup>. Nuestros resultados no dan cuenta de la fuerte asimetría del pico asociado a éste fonón observada en el ERI, lo que nos permite presumir que la interacción electrón-fonón es importante para este modo.

We calculate for the first time the TO phonon linewidths ( $\Gamma$ ) and the infrared reflectivity spectra (IRS) of  $La_2CuO_4$  with an anharmonic shell model developed recently. The band shapes of the IRS have their origin in the frequency dependency of  $\Gamma(\omega)$ . The last magnitude is always taken as a constant parameter in the IRS oscillator fits, which can lead to wrong interpretation of ambiguous features of the spectra. Our calculation leads to a good agreement with the IRS measured in the x-y plane and the z-direction. In experiences with photoinduced carrier doping as also in experiences where the doping is controled by oxygen concentration changes, it is concluded indirectly that polarons are formed asociated with the high frequency  $E_{2u}$  "Stretching" mode. Polaronic behaviour was also found in theoretical calculations. Our results do not show the strong asymmetry of the mentioned phonon observed in IRS. This fact may be an indication that the electron-phonon interaction is important for this mode.

El espectro de reflectividad infrarrojo (ERI) del  $La_2CuO_4$  se midió con la polarización incidente paralela al plano basal<sup>4,5</sup> (espectro xy) y perpendicular<sup>4</sup> (espectro z). En el espectro xy se deberían observar cuatro bandas correspondientes a los modos  $E_{2u}$ , pero sólo hay tres. En ref.<sup>5</sup> se especularon varias explicaciones. Por otro lado, la respuesta dieléctrica del  $La_2CuO_4$  se calculó recientemente con un modelo de capas (SM) armónico pero se usaron parámetros *ad-hoc* constantes para los anchos de línea. El último punto es crucial para entender porque la cuarta banda falta en el espectro xy, como diversos detalles de la forma de las bandas de reflectividad.

En este trabajo calculamos el ERI del  $La_2CuO_4$  usando un SM que da una buena descripción de las curvas de dispersión en las direcciones principales de simetría<sup>6</sup>. Los anchos de línea de los fonones TO son determinados con una teoría anarmónica para SM<sup>7,8</sup> que fue aplicada satisfactoriamente al silicio<sup>9</sup>. El potencial cristalino es desarrollado hasta tercer orden en los desplazamientos como sigue:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = & \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\beta} \left[ \frac{1}{2} u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l'\kappa') + u_\alpha(l\kappa) v_\beta(l'\kappa') \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} v_\alpha(l\kappa) v_\beta(l'\kappa') \right] \Phi_{\alpha\beta}^S(l\kappa, l'\kappa') \\ & + \sum_{l\kappa\alpha}' \sum_{l'\kappa'\beta}' \left\{ \frac{1}{2} X_\kappa X_{\kappa'} [u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l'\kappa') \right. \\ & - u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l\kappa)] \\ & + \frac{1}{2} Y_\kappa Y_{\kappa'} [v_\alpha(l\kappa) v_\beta(l'\kappa') - v_\alpha(l\kappa) v_\beta(l\kappa)] \\ & \left. + X_\kappa Y_{\kappa'} \left[ u_\alpha(l\kappa) v_\beta(l'\kappa') - \frac{1}{2} u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l\kappa) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} v_\alpha(l'\kappa') v_\beta(l'\kappa') \right] \right\} \Phi_{\alpha\beta}^C(l\kappa, l'\kappa') \\ & + \Phi_3^S(\mathbf{v}) + \Phi_3^C(\mathbf{u}, \mathbf{v}) \end{aligned} \quad (1)$$

donde  $\Phi_3^S(\mathbf{v})$  son las interacciones cúbicas anarmónicas de tercer orden y  $\Phi_3^C(\mathbf{u}, \mathbf{v})$  representa los términos de tercer orden del potencial Coulombiano:

$$\Phi_3^C(u, v) = \sum_{l\kappa} \sum_{l'\kappa'} \sum_{\alpha\beta\gamma} [X_\kappa(X_{\kappa'} + Y_{\kappa'}) u_\alpha(l\kappa)u_\beta(l'\kappa')u_\gamma(l\kappa) + X_\kappa X_{\kappa'} u_\alpha(l\kappa)u_\beta(l'\kappa')u_\gamma(l'\kappa') + Y_\kappa(X_{\kappa'} + Y_{\kappa'}) v_\alpha(l\kappa)v_\beta(l'\kappa')v_\gamma(l\kappa) + Y_\kappa Y_{\kappa'} v_\alpha(l\kappa)v_\beta(l'\kappa')v_\gamma(l'\kappa') + X_\kappa Y_{\kappa'} u_\alpha(l\kappa)v_\beta(l'\kappa')v_\gamma(l'\kappa') + Y_\kappa X_{\kappa'} v_\alpha(l\kappa)u_\beta(l'\kappa')u_\gamma(l'\kappa')] \Phi_{\alpha\beta\gamma}^C(l\kappa, l'\kappa') \quad (2)$$

En las ecuaciones de arriba tenemos:  $u_\alpha(l\kappa), v_\alpha(l\kappa)$ : desplazamientos absolutos de carozo y capa;  $\Phi_{\alpha\beta}^S(l\kappa, l'\kappa')$ : interacción armónica capa-capa y  $\Phi_{\alpha\beta}^C(l\kappa, l'\kappa')$ : constantes de fuerza Coulombianas armónicas.  $X_\kappa, Y_\kappa$  son las cargas de carozo y capa del ión  $\kappa$  en la celda unitaria. La prima en las sumas significa que esta corre para  $(l'\kappa') \neq (l\kappa)$ . Las interacciones de corto rango acoplan capas de iones vecinos a través de potenciales de Born-Mayer (se suma un término de Van der Waals para la interacción O-O)<sup>6</sup>.

La reflectividad se calcula desde la función dieléctrica:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \epsilon_{\alpha\beta}(\infty) + \sum_j \frac{S_{\alpha\beta}(j)}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j(\omega)} \quad (3)$$

$$S_{\alpha\beta}(j) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} p_\alpha(j)p_\beta^*(j) \quad (4)$$

Para el SM,  $p_\alpha(j)$  contiene la polarizabilidad proveniente tanto del desplazamiento de los carozos como el de las capas.

En figuras 1 y 2 graficamos los espectros xy y z (la línea a trazos corresponde a los parámetros del potencial de<sup>6</sup> y la línea continua es un ajuste con parámetros cambiados, ver Tabla 1). El acuerdo general con la experiencia es mucho mejor que en previos cálculos con valores *ad-hoc* para los anchos de línea<sup>10</sup>. En nuestro cálculo, el espectro xy muestra sólo tres bandas de reflectividad debido a que el valor de  $S_{xx}(2)$  es dos ordenes de magnitud menor que los correspondientes a los otros tres modos  $E_{2u}$  (ver Tabla 2). El modo  $j=2$  es un "bending" de la ligadura Cu-O<sub>z</sub> producida por la vibración de la subred del oxígeno apical paralela

| Cu - O <sub>xy</sub> | Cu - O <sub>z</sub> | La <sub>z</sub> - O <sub>xy</sub> | La <sub>z</sub> - O <sub>z</sub> | O <sub>x</sub> - O <sub>y</sub> |
|----------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| -84.85               | -7.42               | -17.39                            | -39.07                           | -2.13                           |
| 61.90                | -18.14              | -8.01                             | 48.42                            | -15.43                          |

Tabla 1: Derivadas terceras del potencial de corto rango para los diferentes pares de átomos primeros vecinos. Los valores de la línea de arriba son los derivados de los potenciales del ajuste con un modelo de capas armónico<sup>6</sup>. La línea de abajo son los valores que ajustan los datos de reflectividad infrarroja. Unidad:  $\frac{eV}{\text{Å}^3}$ .

al plano Cu - O<sub>z</sub> casi rígido. El momento dipolar despreciable para este modo está relacionado por su similitud con el modo silencioso de las perovskitas ideales. La pequeña estructura de nuestro cálculo en el lado derecho del segundo pico que también aparece en el experimento, es debida a la dependencia en frecuencia de  $\Gamma_3(\omega)$ . Esta estructura fue mal interpretada mediante un fonón ficticio a 400cm<sup>-1</sup> por un ajuste con funciones oscilatorias<sup>5</sup>.

En el espectro z (Fig. 2) la banda ancha es producida por el segundo modo  $A_{2u}$  de frecuencia

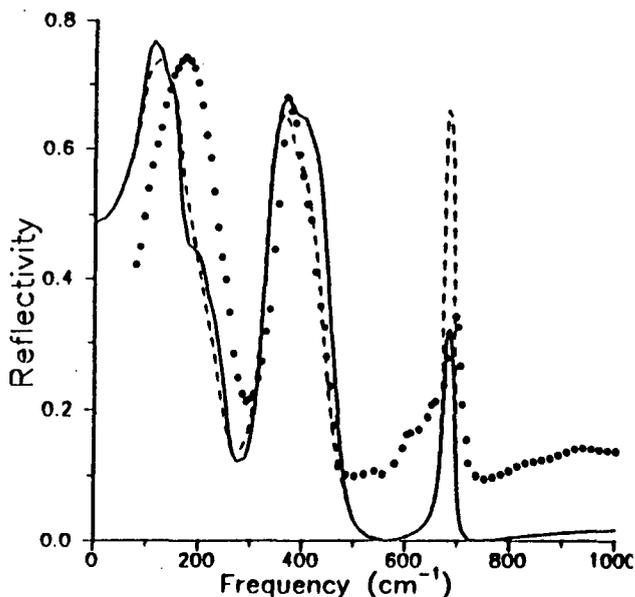


FIG. 1. Reflectividad para el campo eléctrico incidente a lo largo del plano x-y vs. Frecuencia. La línea sólida corresponde a los parámetros anarmónicos ajustados y la línea a trazos es obtenida con los parámetros anarmónicos derivados de los potenciales del SM<sup>6</sup>. Los círculos llenos corresponden a los datos experimentales de Ref.<sup>5</sup>.

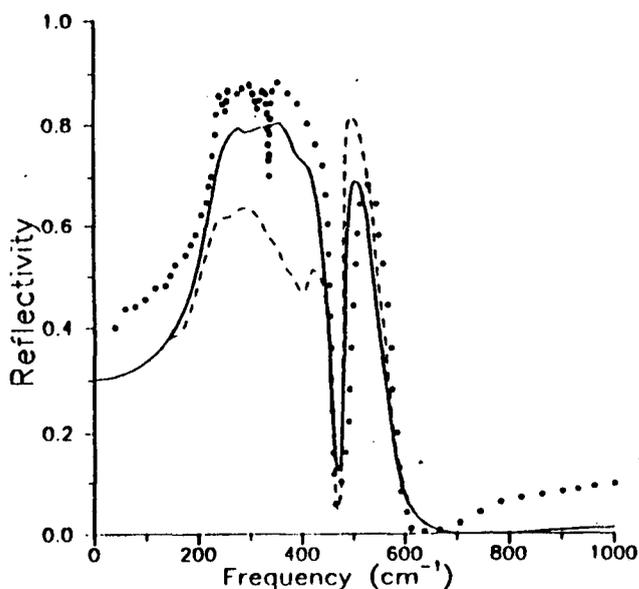


FIG. 2. Análogo a la Fig. 1 para el campo eléctrico a lo largo de z. Los datos experimentales son de Ref.<sup>4</sup>.

$229\text{cm}^{-1}$ . La profunda depresión a  $\approx 330\text{cm}^{-1}$  condujo erróneamente a la asignación de un fonón ficticio con un ajuste por osciladores<sup>4</sup>. Esta depresión es atribuida por nuestro cálculo a un pico en el ancho de línea  $\Gamma_2(\omega)$  como función de la frecuencia (ver depresión y pico a  $\approx 400\text{cm}^{-1}$  en la línea a trazos de Fig. 2 y Fig. 3, respectivamente). El primer modo  $A_{2u}$  tiene un  $S$  tan bajo que no aparece en el espectro.

El pico del espectro  $xy$  a  $\approx 680\text{cm}^{-1}$  es debido al modo "stretching" de las ligaduras  $\text{Cu}-\text{O}$  (modo 4 en Tabla 2). El hombro ancho visto en el lado izquierdo de éste, está ausente en nuestro cálculo. El ancho del pico en nuestro cálculo corresponde al mismo desdoblamiento LO-TO visto por difracción de neutrones<sup>6</sup>. Por esta razón, el hombro mencionado parece tener otro origen que el de la interacción fonón-fonón. Esta idea se refuerza por experiencias de medición del espectro de absorción fotoinducida, donde se observa un hundimiento a la frecuencia de ese modo, lo que estaría relacionado con la formación de polarones<sup>1</sup>. El mismo efecto es visto con oxidación creciente en  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ <sup>2</sup>. En las muestras de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  donde el ERI fue medido<sup>5</sup>, no se descartó la presencia de una concentración baja de portadores. Concluimos que la interacción electrón-fonón es responsable de esta estructura, que también se manifiesta en cálculos en "clusters" con correlaciones fuertes<sup>3</sup>.

Finalmente, queremos mencionar que la contribución anarmónica de la interacción Coulombiana es importante y no debe despreciarse como fue hecho en cálculos previos para compuestos iónicos<sup>11</sup>.

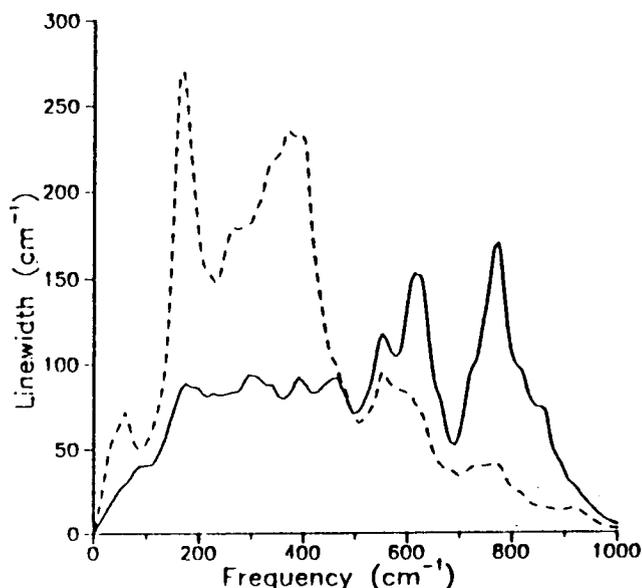


FIG. 3. Ancho de línea del modo  $A_{2u}$  a  $\approx 229.5\text{cm}^{-1}$  como función de la frecuencia. La línea continua corresponde a los parámetros anarmónicos ajustados y la línea a trazos es el resultado con los parámetros del potencial derivado de Ref.<sup>5</sup>.

|                         | Este trabajo | ERI <sup>5</sup> | ERI <sup>4</sup> | Dif. neut. <sup>6</sup> | Anarm. domin.      |
|-------------------------|--------------|------------------|------------------|-------------------------|--------------------|
| $\omega_1$              | 98           | 145              | 132              | 126                     | $La_z - O_z$       |
| $\omega_1(LO)$          | 168          |                  |                  | 171                     |                    |
| $10^{-3}S_{xx}(1)$      | 856          | 488              | 624              |                         |                    |
| $\Gamma_1(\omega_1)$    | 66           | 45               | 52               |                         |                    |
| $\omega_2$              | 168          | (400)?           |                  | 171                     | $C, La_z - O_z$    |
| $\omega_2(LO)$          | 260          |                  |                  | 279                     |                    |
| $10^{-3}S_{xx}(2)$      | 4.8          | (48)?            |                  |                         |                    |
| $\Gamma_2(\omega_2)$    | 19           | (60)?            |                  |                         |                    |
| $\omega_3$              | 330          | 360              | 358              | 350                     | $C, La_z - O_{xy}$ |
| $\omega_3(LO)$          | 461          |                  |                  | 459                     |                    |
| $10^{-3}S_{xx}(3)$      | 328          | 233              | 305              |                         |                    |
| $\Gamma_3(\omega_3)$    | 54           | 20               | 28               |                         |                    |
| $\omega_4$              | 673          | 695              | 667              | 675                     | $O_x - O_y, C$     |
| $\omega_4(LO)$          | 692          |                  |                  | 679                     |                    |
| $10^{-3}S_{xx}(4)$      | 114          | 174              | 168              |                         |                    |
| $\Gamma_4(\omega_4)$    | 25           | 27               | 16               |                         |                    |
| $\epsilon_{xx}(\infty)$ | 1.092        | 6.0              | 5.5              |                         |                    |

Tabla 2: Frecuencias de los modos transversales ( $\omega_j$ ) y longitudinales ( $\omega_j(LO)$ ), "oscillator strengths"  $S_{xx}(j)$  y anchos de línea a la frecuencia del modo  $\Gamma_j(\omega_j)$  de los fonones  $E_{2u}$  polarizados según el plano  $x-y$ . Los valores de  $\Gamma_j(\omega_j)$  corresponden a los parámetros ajustados de la segunda línea de la Tabla 1. Las contribuciones dominantes para  $\Gamma_j(\omega_j)$  son dadas en la última columna, donde  $C$  denota la interacción de Coulomb.  $\omega$  and  $\Gamma$  están dadas en  $\text{cm}^{-1}$  y  $S$  en  $\text{cm}^{-2}$ . Los valores calculados y experimentales de la constante dieléctrica de alta frecuencia  $\epsilon_{xx}(\infty)$  son también dados.

<sup>1</sup> D. Mihailovic et al. *Phys. Rev. B*, 44:237, 1991.

<sup>2</sup> G. Thomas et al. *Phys. Rev. B*, 47:11369, 1994.

<sup>3</sup> A. Dobry, A. Greco, J. Lorenzana, and J. Riera. *Phys. Rev. B*, 49:505, 1994.

<sup>4</sup> R. T. Collins et al. *Phys. Rev. B*, 39:2251, 1989.

<sup>5</sup> Tajima et al. *Phys. Rev. B*, 43:43, 1991.

<sup>6</sup> S. Chaplot et al. *Physical Properties of High-Temperature Superconductors IV*. Singapore, World Scientific, pag.295, 1994.

<sup>7</sup> A. Dobry, A. Greco, and O. Zandron. *Phys. Rev. B*, 43:1084, 1991.

<sup>8</sup> A. Greco, S. Koval, and R. Migoni. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:5291, 1992.

<sup>9</sup> S. Koval and R. Migoni. *Phys. Rev. B*, 49:998, 1994.

<sup>10</sup> H. Chen and J. Callaway. *J. Phys. C*, 210:309, 1993.

<sup>11</sup> R. Heid and H. Rietschel. *Phys. Rev. B*, 44:734, 1991.