

Электронная структура и SK-спектры поглощения в хромсодержащих халькогенидных шпинелях $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$

© О.А. Лещева, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров

Донской государственной технической университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ngmarost@aanet.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2002 г.)

С использованием программы FEFF8 рассчитана электронная энергетическая структура и рентгеновские спектры поглощения серы в нормальных ферромагнитных шпинелях $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ (где $x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$). В данных расчетах при построении самосогласованного кристаллического потенциала использовалась частично нелокальная модель обменно-корреляционного потенциала, основанная на приближении Дирака–Фока для остовных и Хедина–Лунквиста для валентных электронов. Расчет SK-краев поглощения проводился в приближении полного многократного рассеяния на 27-атомном кластере. Сверх этого учитывались также одно-, двух- и трехсторонние пути рассеяния на кластерах из 981 атомов. Настоящий расчет показал, что уже незначительное появление в кластере $CdCr_2S_4$ атомов меди приводит к сдвигу в высокоэнергетическую область основных особенностей SK-краев поглощения, что можно связать с изменением рельефа ближайшего окружения поглощающего атома и активным участием ионов меди в образовании химической связи халькогенидных шпинелей.

Настоящая работа является продолжением исследования формы K-краев поглощения в соединениях со структурой шпинели, начатого ранее [1] на примере ферритов $Me(Mn, Mg, Ni, Zn)Fe_2O_4$. В данной работе в качестве объектов исследования выбраны твердые растворы системы $CdCr_2S_4-CuCr_2S_4$ со структурой нормальной шпинели, которым присуще ферромагнитное упорядочение магнитных моментов с температурой Кюри около 90 К.

Исследованные шпинели с хромом имеют общую формулу ACr_2X_4 (где $X = S, Se$), обычно создаваемую твердыми растворами типа $A_{1-x}A'_xCr_2X_4$ во всей области концентраций иона A' . Однако для ряда с $A' = Cu$ предельная растворимость встречается, если $A = Zn, Cd, Mn$. Например, для твердых растворов $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ однородные соединения получены для концентрации меди как при $X \leq 0.2$, так и при $X \geq 0.9$. Они являются нормальными ферромагнитными шпинелями с проводимостью p -типа для $X \leq 0.2$ и ферромагнитными шпинелями с проводимостью p -типа для $X \geq 0.9$. В случае же твердых растворов $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, где $CdCr_2S_4$ — ферромагнетик с полупроводниковой проводимостью p -типа и $CuCr_2S_4$ — ферромагнетик с металлической проводимостью p -типа, можно получать однофазные соединения только для концентрации меди $X \leq 0.2$. Для шпинелей ряда $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ наблюдаются ферромагнитное упорядочение магнитных моментов, локализованных на ионах хрома, и метамагнитные переходы.

Насколько нам известно, в настоящее время отсутствуют данные о рентгеновских спектрах испускания и поглощения атомов в твердых растворах $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, поэтому для проверки достоверности получаемых результатов произведен расчет шпинелей указанного ряда при переходе от чистого $CdCr_2S_4$ к

чистому $CuCr_2S_4$ с изменением концентрации меди в $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$. Ранее нами в работе [2] был проведен расчет спектров соединений $CdCr_2S_4$ и $CuCr_2S_4$ и показано хорошее соответствие основных особенностей экспериментальных и теоретических рентгеновских эмиссионных спектров и SK-краев поглощения с локальными парциальными плотностями электронных состояний.

1. Методика расчета

Кристаллическая структура шпинелей, имеющих пространственную симметрию O_h^7-F3dm , представляет плотную гранецентрированную кубическую упаковку атомов аниона, образующих тетраэдрические и октаэдрические пустоты, частично занимаемые катионами.

Соединения $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ имеют структуру нормальной шпинели, так как катионы кадмия или меди располагаются в тетраэдрических, а катионы хрома — в октаэдрических позициях. Таким образом, на формульную единицу ACr_2S_4 приходится один катион $Me(Cd, Cu)$ в тетраэдре и два катиона хрома в октаэдре [3]. Положения атомов в кластере шпинели определялись с помощью формул для длин тетраэдрических l_m и октаэдрических связей l_o катион-анион [4]

$$l_m = \sqrt{3(1/8 + \delta)}a \quad \text{и} \quad l_o = (1/4 - \delta)a,$$

где a — параметр кубической элементарной ячейки шпинели, состоящей из 56 атомов, 32 из которой — анионы серы, образующие ГЦК решетку; $\delta \equiv u - 3/8$, u — анионный параметр, определяющий положение атомов серы и учитывающий их смещения из идеальных позиций в направлении [111]. В данной работе $a = 10.242 \text{ \AA}$, $u = 0.39$ для $CdCr_2S_4$; $a = 9.814 \text{ \AA}$, $u = 0.384$ для $CuCr_2S_4$ [4].

Шпинели нестехиометрического состава $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, где $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$, представляют собой упорядоченную подрешетку атомов серы, в октаэдрических пустотах которой размещаются катионы хрома, а в тетраэдрических позициях некоторая часть катионов Cd случайным образом замещается катионами Cu в соответствии с атомной концентрацией меди в соединении (5, 10, 15 и 20%) [5].

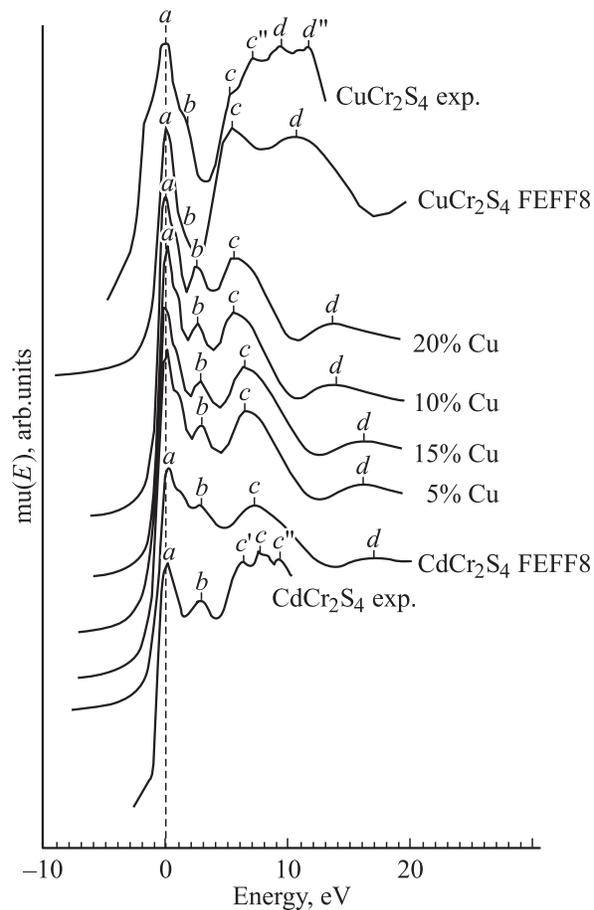
В настоящей работе для теоретического расчета электронной структуры и SK-краев поглощения использовалась программа FEFF8, авторами которой являются Пер, Альберс и Анкудинов [6]. Эта программа основана на приближении многократного рассеяния высокого порядка, в котором рассчитывается сечение рентгеновского фотопоглощения.

Расчет формы SK-спектров исследуемых шпинелей проводился в рамках единой модели, предложенной ранее [1,2]. Однако в данном случае при построении самосогласованного кристаллического потенциала использовалась модель нелокального обменно-корреляционного потенциала, основанная на приближении Дирака-Фока для остовных, а Хедина-Лунквиста только для валентных электронов, причем процедура самосогласования кристаллического потенциала также проводилась на кластере до 30 атомов, а число итераций достигало 10.

2. Результаты расчета и их обсуждение

На рисунке представлены теоретические SK-края поглощения тройных соединений $CdCr_2S_4$ и $CuCr_2S_4$, а также их твердых растворов $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, где $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$. Совмещение теоретических и экспериментальных [7] SK-краев поглощения проводилось в единой энергетической шкале, на нуль которой принято положение основного максимума a SK-края. Сравнение XANES расчета SK-края поглощения и локальных парциальных плотностей состояний показывает, что дно зоны проводимости в $CdCr_2S_4$ образуют смешанные свободные p -состояния серы и s - и p -состояния кадмия и хрома. Максимум b экспериментального SK-края поглощения связан с гибридизацией p -состояний серы и s -состояний кадмия. Особенности c' и c'' , не выявленные данным расчетом, но существующие на экспериментальном SK-крае, вырождаются в один максимум c , который также связан с гибридизацией p -состояний серы с p -состояниями хрома и кадмия, а также с s -состояниями хрома.

Аналогичное сравнение в $CuCr_2S_4$ показывает, что дно зоны проводимости здесь образует сильно смешанные свободные p -состояния серы, s - и p -состояния меди, а также s - и p -состояния хрома. „Наплыв“ b экспериментального SK-края поглощения, выявленный настоящим расчетом, можно интерпретировать как примесь s -состояний меди и p -состояний хрома к свободным p -состояниям серы. Особенности c' и c'' , существующие



Теоретические SK-края поглощения в $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ и экспериментальные SK-края поглощения в $CdCr_2S_4$ и $CuCr_2S_4$ [7].

на экспериментальном SK-крае, вырождаются в один наплыв c на теоретическом крае поглощения, который можно связать с гибридизацией p -состояний серы с s - и p -состояниями хрома и меди, что подтверждается соответствующими максимумами кривых парциальных плотностей состояний меди и хрома. Аналогично особенности d' и d'' на теоретическом крае поглощения вырождаются в один наплыв d , который интерпретируется как примесь к p -состояниям серы p -состояний хрома и меди.

После введения в кластер $CdCr_2S_4$ атомов меди соответствующей процентной концентрации особенности теоретических SK-краев поглощения b , c и d смещаются в низкоэнергетическую область. Так, для твердого раствора $Cd_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, где $x = 5\%$, сдвиг максимума b составляет 0.01 eV, максимума c — 0.09 eV (см. таблицу). С увеличением концентрации меди в кластере особенности теоретических SK-краев поглощения еще больше смещаются в низкоэнергетическую область и для 20% концентрации меди видно, что максимум b смещен на 0.4 eV, максимум c — на 0.26 eV и максимум d — на 0.48 eV относительно их расположения в чистом соединении $CdCr_2S_4$. Поскольку во всем диапазоне изменения концентрации меди от 5 до 20% заметна

Энергетическое расположение основных особенностей SK-краев поглощения в $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

Кристалл	b	c	d
CdCr_2S_4 , эксперимент [7]	4.25	4.84	
CdCr_2S_4 , FEFF8	4.25	4.77	5.98
$\text{Cd}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$	4.25	4.68	5.85
$\text{Cd}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$	4.24	4.68	5.84
$\text{Cd}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{Cr}_2\text{S}_4$	4.22	4.57	5.58
$\text{Cd}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$	4.21	4.56	5.54
CuCr_2S_4 , FEFF8	4.08	4.57	5.17
CuCr_2S_4 , эксперимент [7]	4.12	4.55	5.05

Примечание. За нуль отсчета принято положение главного максимума поглощения a (eV).

тенденция смещения основных максимумов b , c и d в низкоэнергетическую область, можно предположить, что дальнейшее увеличение числа атомов меди в кластере CdCr_2S_4 приведет к дальнейшему смещению, и при полной замене атомов кадмия атомами меди — к SK-краю поглощения CuCr_2S_4 , особенности b , c и d которого лежат ниже по энергии, чем соответствующие особенности на экспериментальном SK-крае поглощения CdCr_2S_4 . Смещение в низкоэнергетическую область основных особенностей теоретических SK-краев поглощения по мере увеличения концентрации меди в $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ можно объяснить более глубоким расположением максимумов плотностей состояний меди по сравнению с состояниями кадмия, которое, согласно модели Лотгеринга [8], связано со смещением уровня Ферми в CuCr_2S_4 относительно его положения в CdCr_2S_4 , что приводит также различному типу проводимости этих соединений.

Список литературы

- [1] Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. ФТГ **43**, 1, 61 (2001).
- [2] Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров, О.А. Лещева. Химическая физика и мезоскопия **2**, 2, 234 (2001).
- [3] Е.В. Гортер. УФН **57**, 2, 279 (1955).
- [4] В.М. Таланов. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону (1986). 157 с.
- [5] J. Krok-Kowalski, T. Gron, J. Warczewski, T. Mydlarz, I. Okonska-Kozłowska. Magnetism and Magnetic Materials **168**, 129 (1997).
- [6] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson. Phys. Rev. B **58**, 2, 7565 (1998).
- [7] Yu.V. Sukhetsky, A.V. Soldatov, A.N. Gusatinskii. Physica B **176**, 219 (1992).
- [8] З. Метфессель, Д. Маттис. Магнитные полупроводники. Мир, М. (1972). 405 с.