

XANES-расчеты халькогенидной шпинели CdIn_2S_4

© Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров

Донской государственный технический университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: root@sintez.md.su

(Поступила в Редакцию 5 октября 1999 г.
В окончательной редакции 4 февраля 2000 г.)

С использованием программы FEFF7 произведен расчет формы рентгеновского K -спектра поглощения серы в нормальной шпинели CdIn_2S_4 . В рамках теории многократного рассеяния в приближении локального когерентного потенциала рассчитаны локальные плотности свободных электронных состояний S, Cd и In. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальным рентгеновским SK -спектром, показано их хорошее согласие.

В настоящее время в технике особое место занимают ферриты, кристаллическая решетка которых представляет нормальную или обращенную [1] шпинели. Являясь, как правило, полупроводниками, многие ферриты получили большое распространение в технике связи. Подавляющее большинство ферритов обладает также ферромагнитными свойствами, поэтому неферромагнитные кубические шпинели Zn и Cd со структурой нормальной шпинели не имели бы значения в технике, если бы они не являлись той легирующей добавкой к ферромагнитным ферритам Cu, Mg, Ni и Mn, которая приводит к получению замечательных свойств: понижению температуры Кюри, увеличению магнитной проницаемости и магнитного насыщения в сочетании с электрическим сопротивлением, превышающим сопротивление железа.

1. Методы расчета

Настоящая работа посвящена исследованию свободных состояний шпинели кадмия CdIn_2S_4 различными теоретическими методами.

1) С помощью программы FEFF7 авторами которой являются Рер, Забински, Альберс и Анкудинов [2–4], рассчитан K -край поглощения серы. Поскольку главные особенности рентгеновских спектров поглощения обусловлены процессами упругого рассеяния фотоэлектронной волны в сложном потенциальном рельефе ближнего окружения поглощающего атома в твердом теле, программа FEFF7 использует "золотое правило Ферми" при расчете сечения рентгеновского фотопоглощения

$$\mu(E) \sim \sum_f |\langle \psi_i | \hat{e} \mathbf{r} | \psi_f \rangle|^2 \delta(E - E_f), \quad (1)$$

где $E \equiv \omega - E_i$, ω — энергия рентгеновского излучения (атомные единицы Хартри $h = 1$), $|\psi_i\rangle$, E_i , $|\psi_f\rangle$, E_f — волновые функции и энергии начального (основного) и конечного (незанятого) состояний ионизируемого электрона, \hat{e} — рентгеновский вектор поляризации.

2) Рассчитанные по программе FEFF7 кристаллические потенциалы по стандартной схеме Матхейса использовались для вычисления фаз рассеяния, полной T -матрицы рассеяния и, наконец, локальных парциальных плотностей электронных состояний в рамках

кластерной версии локального когерентного потенциала (ЛКП)

$$n_l^A(E) = -\sqrt{E} \pi^{-1} \int_0^{r_{WS}} \{R_l^A(E, r)\}^2 dr \frac{\text{Im Tr } T_{lm}^{00,A}}{\text{Im } t_l^A(E)}, \quad (2)$$

где l — орбитальное квантовое число, $R_l^A(E, r)$ — радиальная часть волновой функции электрона атома A , $T_{lm}^{00,A}$ — матричный элемент оператора рассеяния, $t_l^A(E)$ — одноузельные матрицы рассеяния, r_{WS} — радиус ячейки Вигнера–Зейтца,

Метод ЛКП, предложенный Джорджи [5,6] и реализованный в пакете программ, разработанных под руководством Никифорова, с успехом используемый ранее для исследования как занятых, так и свободных электронных состояний, различных по кристаллической структуре и типу химической связи соединений [7–10], впервые применен для расчета свободных электронных состояний соединения со структурой шпинели CdIn_2S_4 . Подобный расчет стал возможен только в настоящее время, так как сложность структуры (56 атомов на элементарную ячейку и их неэквивалентные позиции) приводит к необходимости анализа кластеров больших размеров, а следовательно, требует использования самой современной компьютерной техники.

Для построения кристаллических потенциалов по программе FEFF7 использовались кластеры, содержащие до 1000 атомов. Положения атомов в кластере шпинели определялись с помощью формул для длин тетраэдрических $l_T(\text{Cd-S})$ и октаэдрических $l_O(\text{In-S})$ расстояний катион–анион [1,11]

$$l_T = \sqrt{3}(1/8 + \delta)a; \quad (3)$$

$$l_O = (1/4 - \delta)a, \quad (4)$$

где a — параметр кубической элементарной ячейки шпинели, взятый для CdIn_2S_4 равным 10.797 \AA , согласно [12],

Таблица 1. Радиусы МТ-сфер (RMT) и длины связей в соединении CdIn_2S_4

RMT _{Cd} , Å	RMT _{In} , Å	RMT _S , Å	$l_{T\text{Cd-S}}$, Å	$l_{O\text{In-S}}$, Å
1.381	1.314	1.238	2.618	2.537

Таблица 2. Расстояния между основными максимумами теоретических и экспериментального спектров и локальных парциальных плотностей электронных состояний S, Cd, In

Расстояние, eV	$a' - a$	$a - b$	$a - b'$	$a - c$	$a - d$
SK-край теоретический (однократное рассеяние)	–	2.85	–	–	13.13
SK-край теоретический (многократное рассеяние)	–	3.24	–	9.01	–
SK-край эксперимент [13]	~ 1	~ 3	~ 4.5	~ 10	~ 13
p -состояния S	0.82	3.26	6.44	9.25	12.24
p -состояния S ⁻	0.82	2.00	4.35	9.24	12.51
p, d -состояния Cd	–	2.72	4.08	9.52	12.24
p, d -состояния In	–	2.45	4.35	7.34	–

$\delta \equiv u - 3/8$, u — анионный параметр, определяющий положения атомов серы и учитывающий их смещения из своих идеальных позиций в направлении [111]. В данной работе $u = 0.390$ [12].

Радиусы muffin-tin-сфер (MT-сфер), а также длины связи Cd–S и In–S, используемые в настоящих расчетах, представлены в табл. 1.

2. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены теоретические и экспериментальный [13] XANES-спектры серы в CdIn₂S₄ (за ноль выбран край поглощения). Первый теоретический SK-край поглощения рассчитан по программе FEFF7 только с использованием однократных путей рассеяния (т.е. двухсторонних путей) на кластере, состоящем из 154 атомов. В данном расчете учитывались 33 пути рассеяния, и как видно из рис. 1 и табл. 2, расстояния между основными максимумами теоретического и экспериментального спектров хорошо согласуются между собой. Второй теоретический XANES-спектр рассчитан в рамках многократного рассеяния на кластере, состоящем из 106 атомов. При этом из всех путей рассеяния были выбраны те, чья амплитуда составляет не меньше 35% от амплитуды наибольшего пути. Максимальная длина путей как однократного, так и многократного рассеяния была выбрана порядка постоянной решетки и ее увеличение не приводило к изменению формы теоретических XANES-спектров. В случае многократного рассеяния использовался частичный нелокальный обменно-корреляционный потенциал в отличие от потенциала Хедина–Лунквиста, примененного для двухсторонних путей. Как видно из рис. 1, расщепление теоретического XANES-спектра серы удалось достичь уже при однократном рассеянии. Наплывы a' и b' , имеющиеся на экспериментальном SK-крае как с низко-, так и с высокоэнергетической стороны, в расчетах получить не удалось. Необходимо заметить также, что использование многократных путей рассеяния приводит к подавлению основных особенностей около SK-края поглощения, на

основании чего можно заключить, что основную роль в формировании формы края поглощения играют однократные пути рассеяния. Данный факт можно интерпретировать как отсутствие ”теневых” эффектов [14], приводящих к экранировке поглощающего атома серы атомами ближайшего окружения. Это обстоятельство

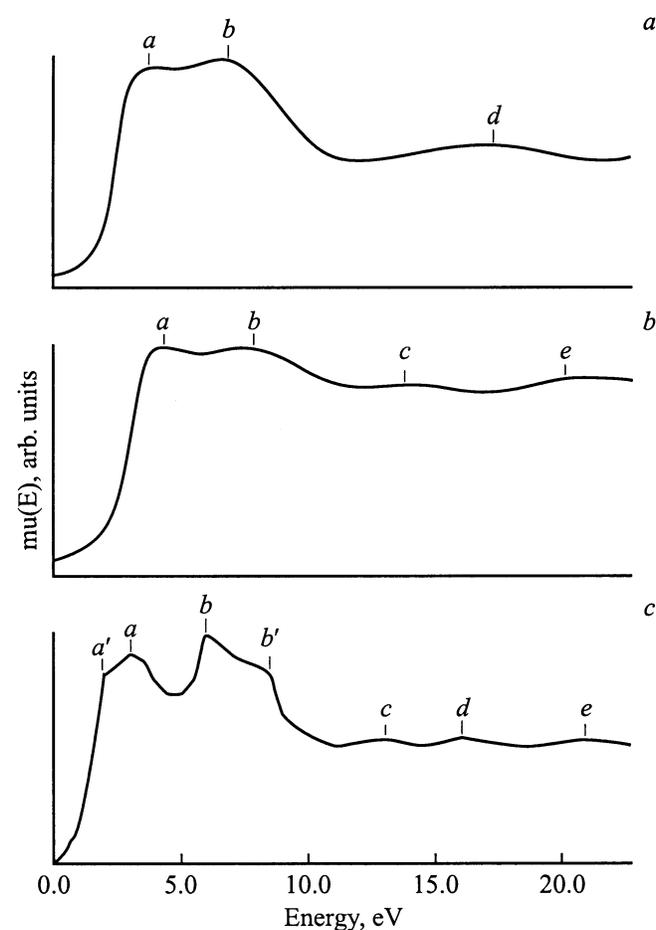


Рис. 1. SK-край поглощения. a — теоретический, полученный с использованием только однократных путей рассеяния (FEFF7); b — теоретический, полученный при учете многократного рассеяния (FEFF7); c — экспериментальный [13].

может быть связано с особенностями симметрии решетки и неплотной упаковкой катионов, особенно в тетраэдрических позициях.

На рис. 2 представлены локальные парциальные плотности свободных p -состояний серы, полученные в приближении ЛКП с учетом вакансии на $1s$ -остовном уровне. Для учета экранировки вакансии на $1s$ -уровне произведено увеличение числа электронов в поглощающем атоме серы на единицу, т.е. произведена его ионизация до минус единицы и введен в рассмотрение дополнительный p -электрон. Плотность p -состояний ионизованной серы также представлена на рис. 2. При сравнении расстояний между основными максимумами плотности электронных состояний ионизованной серы видно, что они хорошо согласуются с основными особенностями экспериментального SK-края. За ноль на рис. 2 (и далее на рис. 3) принят MT-ноль. Из анализа p -плотностей состояний серы видно, что наличие остовой вакансии на $1s$ -уровне приводит к перераспределению интенсивности по основным максимумам и смещению свободных состояний серы на ~ 2 eV в сторону меньших энергий.

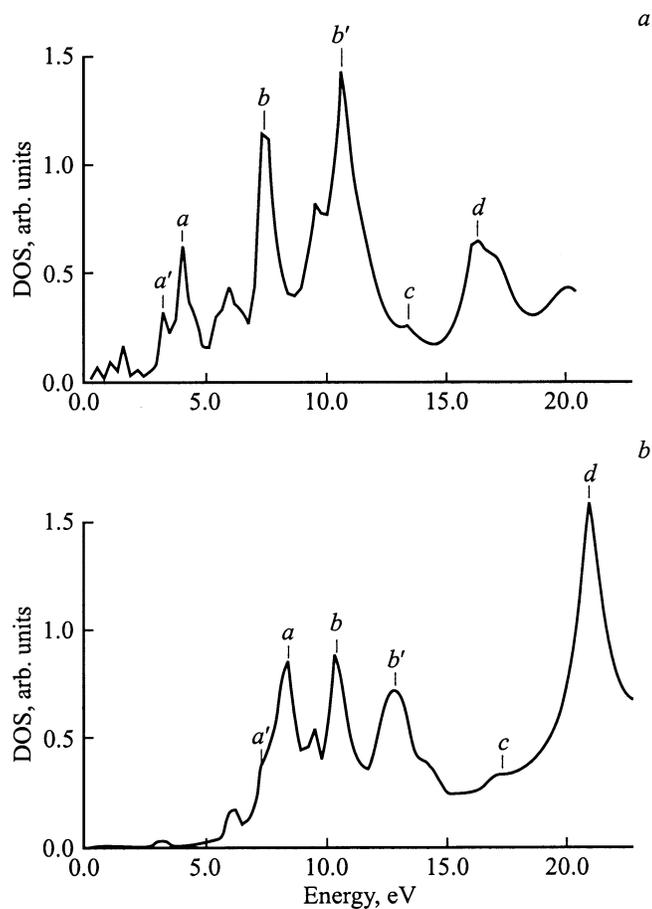


Рис. 2. Плотности свободных p -состояний серы. *a* — с учетом остовой вакансии, *b* — без учета остовой вакансии (ионизированный атом S).

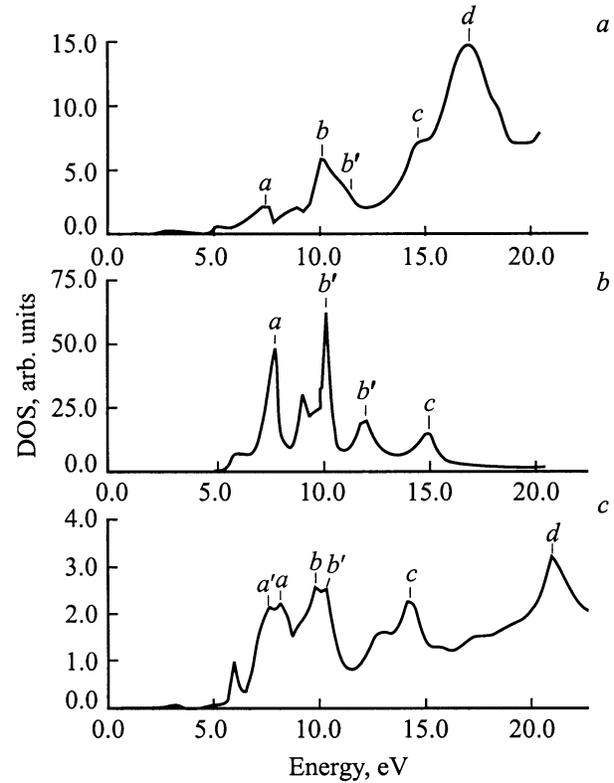


Рис. 3. Плотности свободных p - и d -состояний атомов соединения $CdIn_2S_4$. *a* — кадмий, *b* — индий, *c* — сера без остовой вакансии.

Расчет плотностей состояний Cd и In (рис. 3) показал также, что дно зоны проводимости формируют не только p -состояния серы, которые являются существенно делокализованными и сильно гибридованными с d -состояниями серы, но и p, d -состояния кадмия и индия, взаимодействие с которыми объясняет основные особенности SK-края. Положения основных максимумов p - и d -состояний индия и кадмия близки по энергии положениям основных максимумов p - и d -состояний серы. При этом интенсивность основных максимумов плотности состояний индия значительно выше, чем у кадмия. Это факт можно объяснить тем, что ближайшее окружение атома серы составляют три атома индия и только один атом кадмия. Расстояния между основными максимумами теоретического и экспериментального спектров, а также между пиками плотностей электронных состояний серы, кадмия и индия приведены в табл. 2.

Список литературы

- [1] Е.В. Гортеп. УФН **57**, 8, 279 (1955).
- [2] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers, M.J. Eller. Phys. Rev. **B52**, 4, 2995 (1995).
- [3] J.J. Rehr, R.C. Albers. Phys. Rev. **B41**, 12, 8139 (1990).
- [4] J. Mustre de Leon, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.S. Albers. Phys. Rev. **B44**, 9, 4146 (1991).

- [5] B.L. Gyorffy. Phys. Rev. **B5**, 6, 2382 (1972).
- [6] D. House, B.L. Gyorffy, G.M. Stocks. J. de Phys. **35**, 5, C4–75 (1974).
- [7] V.V. Ilyasov, I.Ya. Nikiforov, N.Yu. Safontseva. Phys. Stat. Sol. (b). **185**, 171 (1994).
- [8] В.В. Илясов, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. ФТТ **36**, 2, 451 (1994).
- [9] I.Ya. Nikiforov, V.V. Ilyasov, N.Yu. Safontseva. J. Phys.: Condens. Matter. **7**, 6035 (1995).
- [10] Б.В. Габрильян, А.А. Лаврентьев, И.Я. Никифоров. ФТТ **41**, 1, 41 (1999).
- [11] V. Talanov. Phys. Stat. Sol. (b). **106**, 1, 99 (1981).
- [12] Ж. Бляссе. Кристаллохимия шпинелей. Металлургия, М. (1968). 184 с.
- [13] A.A. Lavrentyev, I.Ya. Nikiforov, B.V. Gabrelian. J. Phys. IV France **7**, C2–285 (1997).
- [14] Р.В. Ведринский, Л.А. Бугаев. ФТТ **28**, 8, 2516 (1986).