

УДК 538.61:538.221

МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХРОМОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ШПИНЕЛЕЙ

Э. Т. Кулатов¹, Ю. А. Успенский, С. В. Халилов²

Выполнены расчеты электронной структуры, оптических и магнитооптических спектров соединений $CuCr_2Se_4$ и $CdCr_2Se_4$. Для соединения $CuCr_2Se_4$, обладающего металлической проводимостью, рассчитанные значения коэффициента отражения, угла Керра и эллиптичности неплохо согласуются с данными эксперимента. Для соединения $CdCr_2Se_4$ расчет не воспроизводит запрещенной области спектра и удовлетворительно описывает только видимую и ультрафиолетовую области спектра.

Хромовые халькогенидные шпинели с формулой MCr_2X_4 (M – 3d-металл, X – халькоген) относятся к числу магнитных соединений, которые в течение долгих лет привлекают внимание специалистов. Многие из этих соединений являются полупроводниками с сильной зависимостью ширины запрещенной зоны от температуры и магнитного поля [1, 2], тогда как другие обладают металлической проводимостью. Последние имеют температуру Кюри выше 273 K и показывают одну из самых высоких магнитооптических (МО) активностей при комнатной температуре. Относительно электронной структуры хромовых халькогенидных шпинелей были высказаны две точки зрения. Согласно первой, в формировании электронного спектра существенную роль играют сильные электронные корреляции на атомах хрома [3, 4], тогда как, согласно второй [5], эти эффекты

¹Институт общей физики РАН.

²Российский научный центр институт им. Курчатова.

не слишком велики и вполне могут быть описаны в рамках теории функционала спиновой плотности. В настоящей работе сделана попытка описать электронную структуру, оптические и МО спектры соединений $CdCr_2Se_4$ и $CuCr_2Se_4$, обладающих, соответственно, полупроводниковыми и металлическими свойствами, в рамках стандартного зонного подхода, базирующегося на функционале спиновой плотности. Совместное рассмотрение полупроводника и металла предпринято из-за известной проблемы диэлектрической щели в теории функционала плотности [6, 7]. Даже в элементарных полупроводниках Si и Ge , явно не обладающих сильными электронными корреляциями, ширина щели, вычисленная с помощью теории функционала плотности, оказывается сильно заниженной. Представляется важным отделить этот эффект от эффекта сильных электронных корреляций.

Самосогласованное вычисление электронной и спиновой структуры ферромагнитных соединений $CdCr_2Se_4$ и $CuCr_2Se_4$ было выполнено релятивистским методом ЛМТО [8] с обменно-корреляционным потенциалом [9]. Рассчитанные значения спиновых моментов этих соединений (5.95 и $5.57 \mu_B$) удовлетворительно согласуются с данными эксперимента (6 и $5 \mu_B$, соответственно). Найденные плотности электронных состояний $N_{\uparrow}(E)$ и $N_{\downarrow}(E)$ представлены на рис. 1. Обращает на себя внимание отсутствие в расчетном спектре соединения $CdCr_2Se_4$ полупроводниковой щели (экспериментальная ширина щели равна 1.25 эВ). Щель с шириной около 1 эВ имеется только на кривой $N_{\downarrow}(E)$, тогда как на $N_{\uparrow}(E)$ существует лишь сильный провал вблизи E_F . Расчет показывает, что в обоих соединениях вблизи уровня Ферми основной вклад в плотность электронных состояний вносит $3d$ -зона хрома. Ниже располагается $4p$ -зона селена, которая относительно сильно гибридизуется с $3d$ -зоной хрома и дает заметный вклад в плотность электронных состояний в окрестности уровня Ферми. Отсутствие щели в $CdCr_2Se_4$ вызвано слабым расщеплением t_{2g} - и e_g -подзон атомов Cr . В соединении $CuCr_2Se_4$ это расщепление выражено еще слабее, причем E_F лежит на 0.5 эВ ниже, внутри t_{2g} -подзоны. Отметим также, что в этом соединении заметный вклад в $N_{\uparrow}(E_F)$ вносит $3d$ -зона меди, которая располагается на 2 эВ ниже E_F .

Отсутствие полупроводниковой щели в расчетных спектрах соединения $CdCr_2Se_4$ приводит к неверному воспроизведению частотной зависимости коэффициента отражения $R(\omega)$ при $\hbar\omega < 1.5 \text{ эВ}$ (рис. 2). В частности, максимум при 2 эВ , связанный с началом интенсивных электронных возбуждений на атомах Cr через запрещенную зону, в расчете сильно сглажен и смещен до 1 эВ . При более высоких энергиях достаточно верно воспроизводятся абсолютная величина $R(\omega)$ и небольшое увеличение коэффици-

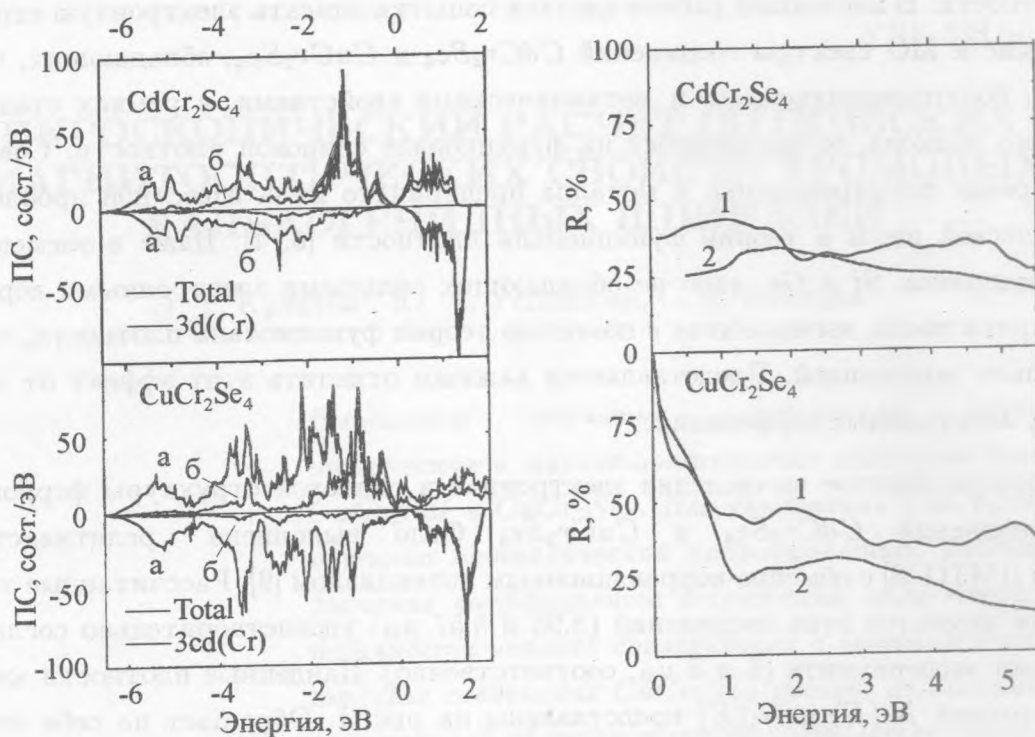


Рис. 1. Вычисленные плотности электронных состояний (ПС) для соединений CdCr_2Se_4 и CuCr_2Se_4 . За начало отсчета энергии принята энергия Ферми, сплошные линии (а) показывают полные плотности электронных состояний со спином вверх и вниз (последние изображены со знаком минус), а пунктирные (б) – плотности $3d$ -состояний на атомах Cr.

Рис. 2. Рассчитанные (1) и экспериментальные (2) [10, 11] частотные зависимости коэффициента отражения R соединений CdCr_2Se_4 и CuCr_2Se_4 .

ента отражения при 4.3 эВ, однако экспериментальная зависимость имеет существенно более сглаженный характер. В соединении CuCr_2Se_4 расчет показывает более слабо выраженный край поглощения при 1.2 эВ и дает заметно большую величину $R(\omega)$ по сравнению с экспериментом. Отметим также, что экспериментальный максимум $R(\omega)$ расположен при 2.7 эВ, тогда как в расчете он приходится на энергию 1.9 эВ. Данный факт, как и отсутствие полупроводниковой щели в соединении CdCr_2Se_4 , тесно связан со слишком слабым расщеплением $3d$ -зоны хрома на t_{2g} - и e_g -подзоны.

Измеренные частотные зависимости угла Керра $\theta_K(\omega)$ и эллиптичности $\epsilon_K(\omega)$ вос-

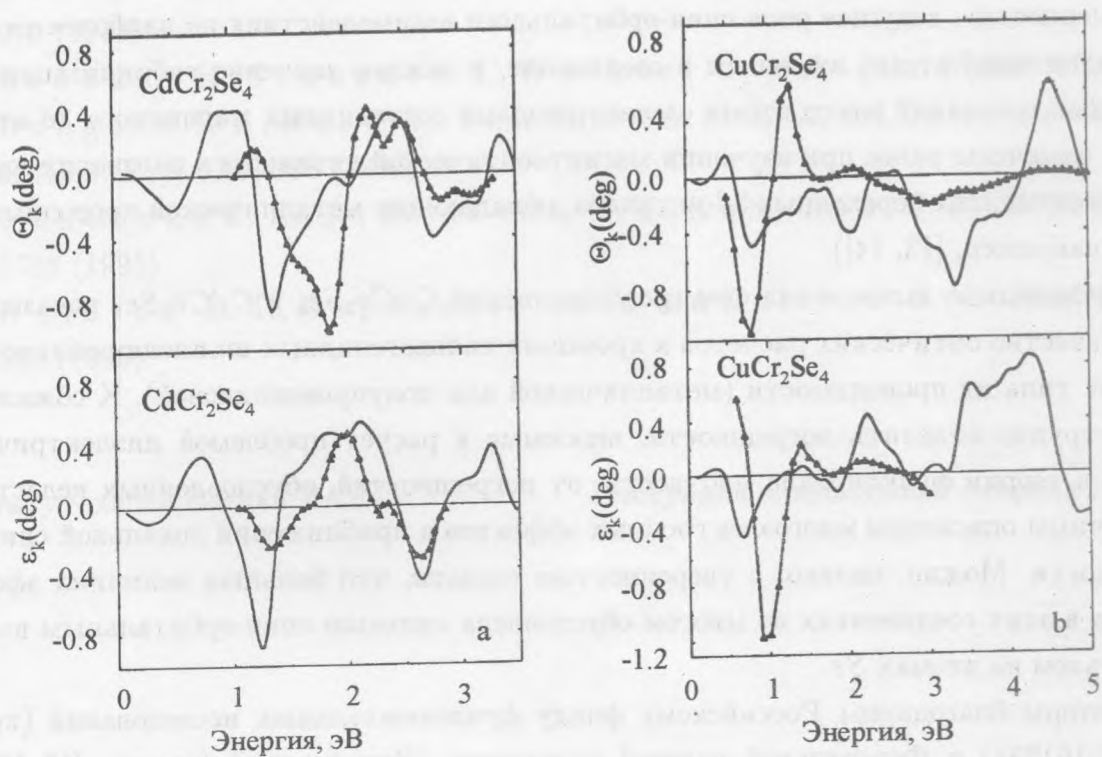


Рис. 3. Рассчитанные (сплошные линии) и экспериментальные (пунктирные линии с треугольниками) [12] частотные зависимости угла Керра θ_K и эллиптичности ϵ_K для соединений $CdCr_2Se_4$ (a) и $CuCr_2Se_4$ (b).

производятся расчетом в обоих соединениях, в целом удовлетворительно (рис. 3). Все основные максимумы и минимумы $\theta_K(\omega)$ и $\epsilon_K(\omega)$ приходятся в расчете на те же области энергии, что и в эксперименте и, в большинстве случаев, близки по абсолютной величине. Отсутствие в расчете полупроводниковой щели в $CdCr_2Se_4$ проявляется в неверной форме главного экстремума $\theta_K(\omega)$ и в более широком по сравнению с экспериментом расчетном максимуме $\epsilon_K(\omega)$ при 2.0 эВ. Для соединения $CuCr_2Se_4$ можно отметить достаточно хорошее воспроизведение расчетом главных экстремумов угла Керра и эллиптичности. Однако в области 4 – 5 эВ абсолютная величина угла Керра получается в расчете намного большей по сравнению с экспериментом. Наши численные эксперименты с величиной спин-орбитального взаимодействия на различных атомах показали, что высокая магнитооптическая активность рассмотренных соединений тесно связана с большим спин-орбитальным взаимодействием на атомах селена. Важную роль играет

также довольно сильная гибридизация $3d$ -зоны хрома с $4p$ -зоной селена. Похожие закономерности – ведущая роль спин-орбитального взаимодействия на наиболее тяжелом (немагнитном) атоме, входящем в соединение, и важное значение гибридизации электронных состояний этого атома с электронными состояниями магнитного $3d$ -атома – были отмечены ранее при изучении магнитооптической активности во многих магнитных соединениях переходных $3d$ -металлов, обладающих металлической проводимостью (см., например, [13, 14]).

Проведенные вычисления спектров соединений $CuCr_2Se_4$ и $CdCr_2Se_4$ показывают, что качество оптических расчетов в хромовых халькогенидных шпинелях сильно зависит от типа их проводимости (металлической или полупроводниковой). К сожалению, пока трудно отделить погрешности, вносимые в расчет проблемой диэлектрической щели в теории функционала плотности, от погрешностей, обусловленных недостаточно точным описанием многоэлектронных эффектов в приближении локальной спиновой плотности. Можно, однако, с уверенностью сказать, что большая величина эффекта Керра в этих соединениях во многом обусловлена сильным спин-орбитальным взаимодействием на атомах Se .

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект 98-02-16133а) и Федеральной целевой программе "Интеграция" (проект К0 573) за частичную поддержку настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М., Наука, 1979.
- [2] Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В., Королева Л. И., Кеслер Я. А. Магнитные полупроводники – халькогенидные шпинели. М., МГУ, 1981.
- [3] Fleurov V. N. and Kikoin K. A. J. Phys., **C12**, 61 (1979).
- [4] Голант К. М., Тугушев В. В., Юрин И. М. ФТТ, **32**, 2100 (1990).
- [5] Камбара Т., Огучи Т., and Gondaira K. I. J. Phys., **C13**, 1493 (1980).
- [6] Sham L. J. and Schlüter M. Phys. Rev. Lett., **51**, 1888 (1983).
- [7] Мазин И. И., Максимов Е. Г., Саврасов С. Ю., Успенский Ю. А. ФТТ, **29**, 2629 (1987).
- [8] Andersen O. K. Phys. Rev., **B12**, 3060 (1975).
- [9] Von Barth U. and Hedin L. J. Phys., **C5**, 1629 (1972).

- [10] Zvara M., Prosser V., Schlegel A., and Wachter P. JMMM, **12**, 219 (1979).
- [11] Brändle H., Schoenes J., Wachter P. et al. Proc. EMRS (1990).
- [12] Bongers P. F., Haas C., Van Run A. M. J. G., and Zanmarchi G. J. Appl. Phys., **40**, 958 (1969).
- [13] Успенский Ю. А., Кулатов Э. Т., Халилов С. В. ЖЭТФ, **107**, 1708 (1995).
- [14] Kulatov E. T., Uspenskii Yu. A., and Halilov S. V. JMMM, **163**, 331 (1996).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 5 февраля 1999 г.