

УДК 539.261,535-34
PACS 87.64.Gb

РЕНТГЕНІВСЬКІ СПЕКТРИ ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $ErMn_2Ge_2$

І. Щерба^{1,2}, М. Сахаревич², М. Коник²,
Н. Савицький², Б. Яцик³

¹ Інститут Техніки, Педагогічний Університет, Краків, Польща

² Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

³ Національний лісотехнічний університет України, Львів,
Україна
e-mail: ishcherba@gmail.com

За допомогою методу високоенергетичної спектроскопії досліджено електронну структуру та валентний стан нової тернарної інтерметалічної сполуки, що кристалізується з структурою $ThCr_2Si_2$. Розрахунок електронних енергетичних зон $E(k)$ та парціальних густин для сполуки виконаний напіврелятивістським методом лінійних МТ орбіталей без врахування спін-орбітальної взаємодії. На основі результатів фотоелектронної, рентгенівської емісійної спектроскопії і теоретичних розрахунків встановлено, що максимуми р- і d-станів германію знаходяться в зонах з енергією 8-3 еВ та 28-23 еВ, відповідно. Експериментальні рентгенівські емісійні спектри та розраховані парціальні густини компонент в сполуці $ErMn_2Ge_2$ добре узгоджуються між собою.

Ключові слова: рентгенівська спектроскопія, парціальні густини, інтерметалід

Вступ

Найбільш розповсюдженими серед інтерметалідів структурного типу $CeGa_2Al_2$ є сполуки формульного складу RM_2X_2 ($R =$ рідкісноземельний елемент, $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$; $X = Al, P, Si, Ge$) [1,2], оскільки існують практично зі всіма лантаноїдами, включаючи скандій та ітрій. Систематичне вивчення сукупності рентгенівських спектрів різних серій компонент сполук RM_2Si_2 дозволило прослідкувати еволюцію їх електронної структури, яка викликана зміною порядкового номера R - та M -елементів. В системі $Er - Mn - Ge$ найбільш відомими є сполуки: $ErMn_6Ge_6$, $ErMn_2Ge_2$, $ErMn_{0,27}Ge_2$ і $ErMnGe$.

1 Методика експерименту

Рентгеноспектральні дослідження були виконані на рентгенівському тубус-спектрометрі унікальної конструкції [3], з використанням кристал-аналізатора кварцу, з відбиваючою площиною ($10\bar{1}0$) та з радіусом згину 2 м. Реєстрація спектрів здійснювалася за допомогою рентгенівського координаторного детектора РКД-01. Точність вимірювання ширини лінії на половині висоти не перевищувала 0,05 еВ.

Спектри остових рівнів та валентної зони у германіді мангану досліджено на рентгеноелектронному спектрометрі фірми "Kratos" (Інститут металофізики НАНУ). Джерелом фотонів служила $K\alpha$ -лінія магнію з енергією 1253,6 еВ. Очищення поверхні зразків здійснювали іонами аргону. Розділення спектрометра становило 0,9 еВ, а точність визначення положення максимумів – 0,1 еВ. Методика одержання сполуки $ErMn_2Ge_2$ описана у [4].

2 Результати досліджень та їх обговорення

Розглянемо результати високоенергетичного дослідження потрійної інтеметалічної сполуки $ErMn_2Ge_2$ (структурний тип $CeGa_2Al_2$). Суміщені в єдиній шкалі енергій рентгенівські емісійні спектри мангану та германію в сполуці $ErMn_2Ge_2$ наведено на рис. 1. Суміщення спектрів одного компонента проводили за допомогою енергії відповідного рентгенівського $K\alpha_1$ – фотона, а поєднання спектрів в єдиній енергетичній шкалі – за допомогою енергій їх остових 2р-рівнів.

Сполука $ErMn_2Ge_2$ займає особливе місце, ще і тому, що d-зона мангану є частково заселена, а d-зона германію повністю заповнена і знаходиться на порівняно великій енергетичній віддалі від рівня Фермі. А тому важливо прослідкувати за зміною тонкої структури валентної зони в залежності від концентрації компонент і встановити, чи зберігається в цьому випадку локалізація d-станів германію і мангану. Кристалографічні характеристики сполуки $ErMn_2Ge_2$ наведено у табл. 1.

Табл. 1: Кристалографічні характеристики сполуки $ErMn_2Ge_2$

Сполука	СТ	СП	ПГ	a, нм	b, нм	c, нм
$ErMn_2Ge_2$	$CeGa_2Al_2$	$tI10$	$I4/mmm$	0,3945(6)	-	1,076(8)

Окрім цього, розгляд спектрів різних серій обох компонент дозволяє виявити можливість створення умов в германіді мангану для виникнення гібридаційного р-d- резонансу, який мав місце у сполуках систем $R - Cu - Si(Al)$ [5,6]. В табл. 2 наведено енергії зв'язку остових електронів. Площа перерізу фотоіонізації електронів d-симетрії мангану та германію значно більша, ніж для s-, p- електронів, тому максимуми А і Е відображають, в основному, розподіл густини d-станів відповідно мангану та германію з енергією зв'язку 2,5 еВ і 32 еВ, відповідно.

В сполуці $ErMn_2Ge_2$ розподіл d-станів мангану суттєво змінюється у порівнянні з аналогічним у елементному стані (рис. 1). Зі зменшенням концентрації мангану спостерігається помітна зміна півширини смуги d-електронів мангану. Таке звуження d-зони мангану і зміщення її в сторону більших енергій зв'язку можна пояснити

Табл. 2: Енергії зв'язку остових електронів сполуці $ErMn_2Ge_2$

	$Mn2p_{3/2}$	$Ge2p_{3/2}$	$Ge3p_{3/2}$	Положення, eV		Півширина, eV	
				A	E	A	E
Mn	640,4	-	-	2,2		3,0	1,7
$ErMn_2Ge_2$	642,3	1220,6	123,8	2,5	17,9	2,9	1,6
Ge	-	1217,1	122,3		32,3		

тим, що проходить збільшення віддалей між атомами мангану. Внаслідок чого перекриття d-орбіталей мангану зменшується і 3d-стани мангану стають більш локализованими, що супроводжується збільшенням енергії зв'язку d- електронів мангану. Аналогічна картина була спостережена у потрійних сполуках RM_2P_2 [7].

Півширина Ge d- смуги у сполуці $ErMn_2Ge_2$, як і її енергетичне положення, не зазнає суттєвих змін, тобто, залишаються такими ж, як у чистому германію. Врахування незмінності рентгеноструктурних параметрів $L\alpha$ - смуги германію, яка відображає розподіл d-густини в заповненій частині валентної зони, свідчить про незначну участь d-електронів в формуванні хімічного зв'язку.

$K\beta_{2,5}$ -смуга германію в сполуці $ErMn_2Ge_2$, так як і в чистому напівпровіднику, позбавлена тонкої структури, що пов'язано з достатньо великою шириною скануючого K-рівня (~ 2 eV). На відміну від $K\beta_{2,5}$ -смуг 3d-перехідних металів, у германію вона складається з двох чітко розділених $K\beta_2$ - і $K\beta_5$ -підсмуг. Енергетична віддаль між ними становить 26,6 eV. $K\beta_5$ -підсмуга германію відображає розподіл d-станів і по зміні її параметрів можна також судити про участь в хімічному зв'язку 3d-електронів. В сполуці $ErMn_2Ge_2$ $K\beta_5$ - підсмуга зміщується в низько енергетичну сторону, що призводить до збільшення енергетичного перекриття хвильових функцій p- і d-електронів германію. Суміщення $K\beta_{2,5}$ -смуг германію з рентгенівським фотоелектронним спектром валентних електронів показало, що максимум в розподілі p-станів германію розташований енергетично нижче максимуму А. А тому появу особливості В у сполуці $ErMn_2Ge_2$, слід пов'язувати зі значним вкладом р-електронів германію в рентгенофотоелектронний спектр валентних електронів.

На низькоенергетичній вітці $MnK\beta_{2,5}$ -смуги у сполуці $ErMn_2Ge_2$ спостерігається $K\beta''$ - сателіт, який генетично пов'язаний з 4s- станами германію. Низька інтенсивність вказаного сателіту у випадку сполуки $ErMn_2Ge_2$ логічно пояснити меншим ступенем гібридизації s- електронів германію і p-електронів мангану. Це відбувається внаслідок зміни найближчого оточення атомів мангану. Кристалічна структура сполуки $ErMn_2Ge_2$ є така, що в найближчому оточенні мангану є атоми ербію і германію. Наведенні результати дослідження електронної структури досліджуваної сполуки дозволяють зробити деякі висновки відносно будови її валентної зони. Прилегла до рівня Фермі зона характеризується високою густиною d-станів мангану, максимум якої зі збільшенням вмісту германію (тобто до переходу сполуки $ErMn_2Ge_2$) зміщується в низько енергетичну частину валентної зони. На цю ж область енергії припадає максимум р-густини мангану ($MnK\beta_2$ -смуга).

Смугу з енергією зв'язку 7,5 eV формують р-стани германію, вклад яких у рентгенофотоелектронний спектр $ErMn_2Ge_2$ є помітним. Найбільш глибокою у валентній зоні розташована d-зона германію (32,5 eV). Збіг максимумів $L\alpha$ - смуг мангану

і германію з особливостями А і Е фотоелектронного спектру при суміщенні у єдиній енергетичній шкалі підтверджує правильність інтерпретації попередніх.

В той час, коли ширина d- зони германію у сполуці $ErMn_2Ge_2$ залишається незмінною, ширина d- зони мангану зменшується при збільшенні концентрації германію. Звуження d-зони мангану викликане також зменшенням дисперсії, оскільки пониження координаційного числа атома мангану призводить до атомно-подібного d- піка.

Відомо, що виміряти перенесення заряду, використовуючи лише зсув внутрішніх рівнів атомів, достатньо важко, оскільки необхідно враховувати залежні від складу сполуки релаксації і екранування. Тим не менш, деяку закономірність у зміні енергій остових електронів мангану та германію, що приведені у 2, можна знайти. У сполуці $ErMn_2Ge_2$ зсув остових рівнів мангану та германію відбувається в сторону більших енергій зв'язку, що дає підставу стверджувати про передачу зарядової густини у міжсферичний простір. Слід відзначити, що більш активною стороною в цьому процесі є атоми мангану.

Відсутність мінімуму на $K\beta_2$ -підсмузі германію у сполуці $ErMn_2Ge_2$ дає підставу стверджувати, р-d- резонанс, що характерний для сполук RCu_2Si_2 (цього ж структурного типу) не реалізовується. Очевидною причиною цього є відсутність збігу максимумів d-зони мангану та р-зони германію.

Повернемося ще раз до аналізу $MnK\beta_{2,5}$ -смуги у сполуці $ErMn_2Ge_2$, яка зображена на рис.1. Відзначимо, що півширина $K\beta_{2,5}$ -смуги мангану у сполуці $ErMn_2Ge_2$ дещо більша від такої у елементному стані. Одночасно з цим спостерігається зміщення максимуму К-смуг у довгохвильову сторону відносно чистого мангану. Генезис $K\beta''$ - сателіта добре встановлений, що було показано у численних працях, зокрема відображає гібридизовані 3s-стани кремнію у валентній смузі силіцидів перехідних металів. Відносна інтенсивність $K\beta''$ - сателіта, що зумовлена $Mn - Ge$ взаємодією, в досліджуваному зразку є дещо меншою, ніж у подвійних. Найбільш ймовірною причиною цього факту є відмінність координаційних многогранників випромінюючого атома мангану і, насамперед, різного числа атомів германію: у подвійних силіцидах атом марганцю оточений сімома атомами германію, а у подвійних – шістьма.

Табл. 3: Рентгеноспектральні параметри $K\beta_{2,5}$ -смуги та $L\alpha$ -смуги мангану у сполуці $ErMn_2Ge_2$

Сполука	δ , eV	$\Gamma_{1/2}$, eV	Γ , eV	$\frac{IK\beta''}{IK\beta_{2,5}}$	$Mn L\alpha$ Γ , eV	$Mn L\alpha$ δ , eV	$MnL\alpha$ а
$ErMn_2Ge_2$	-0,8	5,1	8,8	0,31	2,0	+0,4	0,5
Mn	-	4,2	7,5	-	2,4	-	

На $Mn K\beta_{2,5}$ -спектрі у сполуці $ErMn_2Ge_2$ у довгохвильовій частині спостерігається тонка структура у вигляді додаткових максимумів. Аналогічний ефект, який був виявлений для $VK\beta_{2,5}$ -смуги метаванадатів, було пояснено наявністю в сполуках кристалографічних нееквівалентних атомів кисню.

В досліджуваній сполуці $ErMn_2Ge_2$ атоми мангану мають однакову систему

правильних точок. В той же час, наприклад у моносиліциді мангану в ближньому оточенні атомів Mn є кристалографічні нееквівалентні атоми кремнію (міжатомна віддаль 2,3–2,5 Å). Однак, розщеплення $MnK\beta_{2,5}$ - смуги не було спостережено ні в ньому, ні в сполуках $Y Mn_2 Si_2$ і $La Mn_2 Si_2$. З цього видно, що тонка структура спектру в області $K\beta''$ -підсмуги має іншу природу.

Співставимо форму $Mn\beta_{2,5}\beta''$ -спектрів з розрахованим рентгенофотоелектронним 4f- спектром ербію. На рис. 1 лініями зображено положення 4f-мультиплету ербію (в області енергій 7–9 eV від рівня Фермі). Відсутність розщеплення $K\beta''$ -підсмуги у $Y Mn_2 Si_2$ і $La Mn_2 Si_2$ [8] можна розглядати як підтвердження того, що в $K\beta_{2,5}\beta'''$ - спектрі сполуки $Er Mn_2 Ge_2$ проявляються 4f-стани рідкісноземельного елемента за рахунок їх гібридизації з 4p-хвильовими функціями атомів мангану. Деякі лінії 4f- мультиплету ербію проявляється і в $K\beta_{2,5}$ - спектрах германію. Більш чітко проявлення деталей спектра в нижній частині валентної зони К-емісійної смуги мангану, в порівнянні з К-спектрами германію, зумовлено тим, що у Ge $K\beta_{2,5}$ -спектрі ці особливості припадають на спад інтенсивності, тоді як в спектрі мангану вони проявляються на достатньо пологій частині кривої.

Відзначимо, що при теоретичному і експериментальному дослідженнях сульфідів рідкісноземельних металів було встановлено існування взаємодії f-станів R-елементу з відповідними станами сірки. У випадку більш електропозитивних елементів, якими є манган і германій, гібридизація їх валентних станів p- симетрії з 4f-станами рідкісноземельних металів є тим більш правдоподібною.

Питання генезису змішування 4s-станів германію і 4f-станів ербію і відповідний прояв f-станів у спектрах, вимагає додаткового вивчення.

Нами вперше використано метод лінійних МТ-орбіталей для розрахунку повної та парціальних густин компонентів сполуки $Er Mn_2 Ge_2$. Розрахунки енергетичних зон $E(\kappa)$ і парціальних густин електронних станів у сполуці $Er Mn_2 Ge_2$ були проведені напіврелятивістським методом лінійних МТ- орбіталей без врахування спин-орбітальної взаємодії. Власні функції були розраховані в 244 точках $1/16$ зони Брілюена. Обмінний потенціал вибирався в наближенні Барта і Гедіна [10].

Співставлення розрахованих смуг з експериментально отриманими дало задовільне узгодження.

На основі теоретичного розрахунку повних та парціальних густин електронних станів сполуки $Er Mn_2 Ge_2$ покажемо її зонну структуру (рис. 2–3).

Густина електронних станів мангану на рівні Фермі у сполуці $Er Mn_2 Ge_2$ є низькою, а максимум густини незаповнених d-станів припадає на енергію +1 eV. Дно валентної зони сформовано s- електронами германію, які можуть частково гібридуватися f- станами ербію, вклад яких є домінуючим у цій частині валентної зони. Відношення вкладу $d_{3/2}$ - і $d_{5/2}$ -станів ербію в інтенсивність емісійних смуг вважається одним з найважливіших характеристик спин-орбітальної взаємодії у валентній зоні. Без врахування спин-орбітальної взаємодії цей вклад є наступним:

$$\frac{I d_{3/2}}{I d_{5/2}} = 9$$

Розрахунок показав, що у сполуці $Er Mn_2 Ge_2$, це відношення для L_{III} - валентної смуги ербію незначно відрізняється від цього числа. На нашу думку, це може слу-

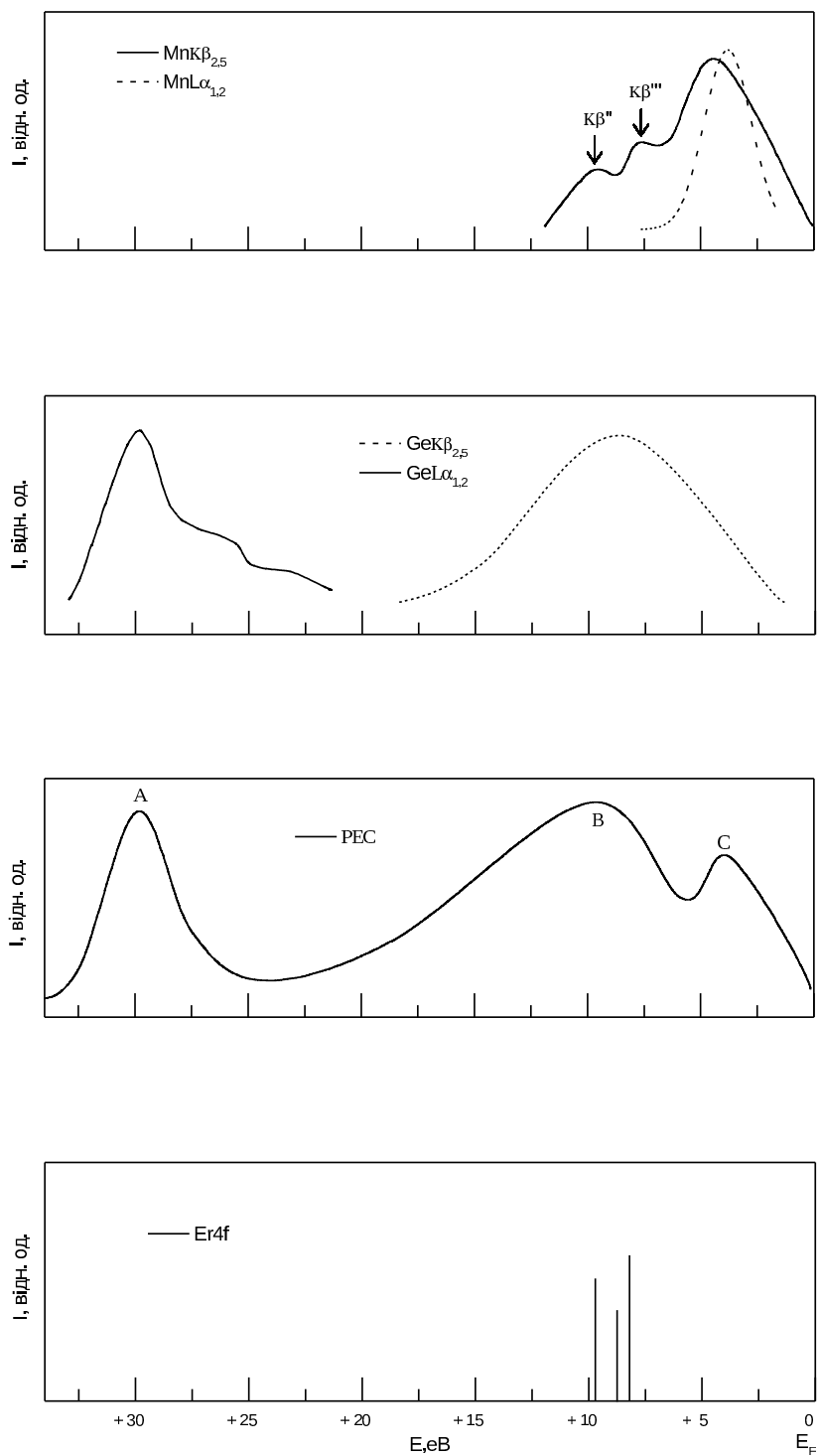


Рис. 1: Суміщені в єдиній шкалі енергій рентгенівські емісійні та фотоелектронні спектри у сполуці $ErMn_2Ge_2$

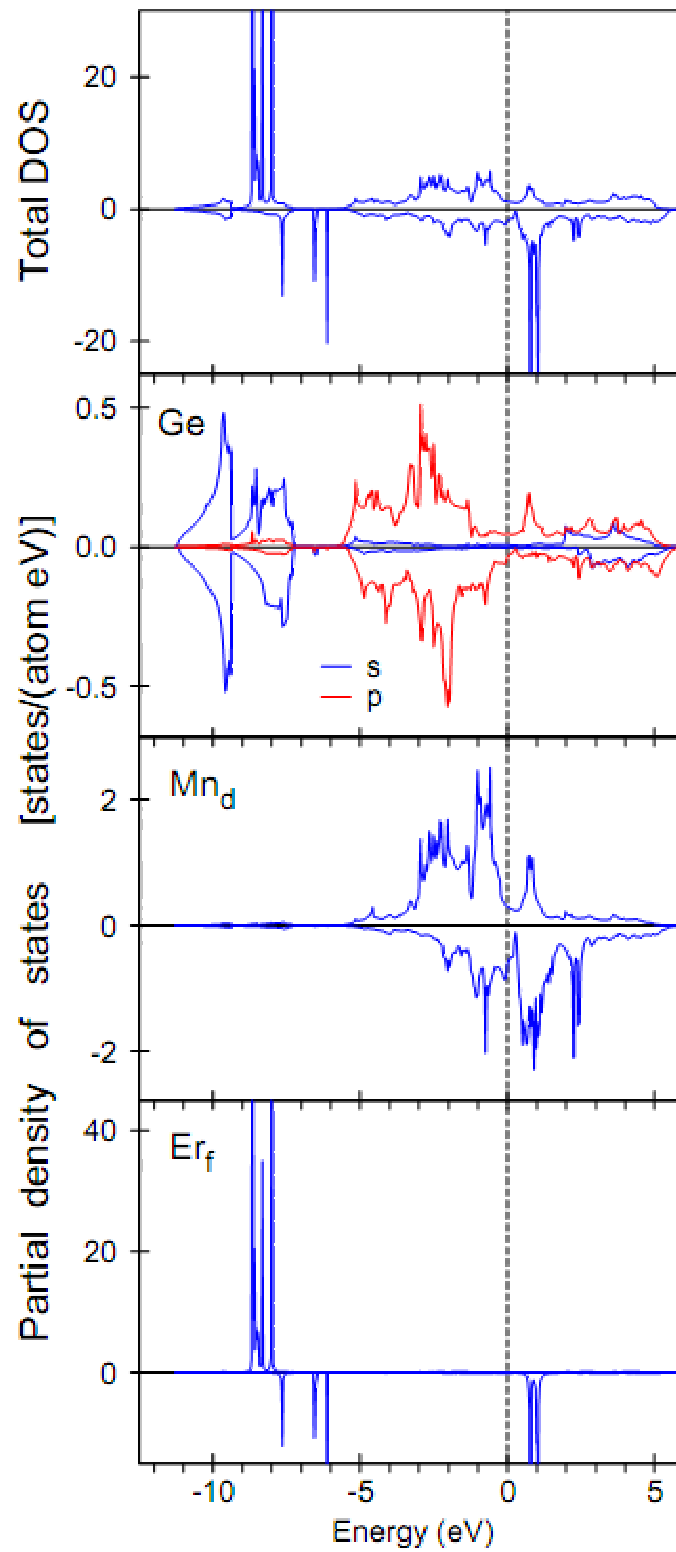


Рис. 2: Парціальні та повна густини електронних станів у сполуці $ErMn_2Ge_2$

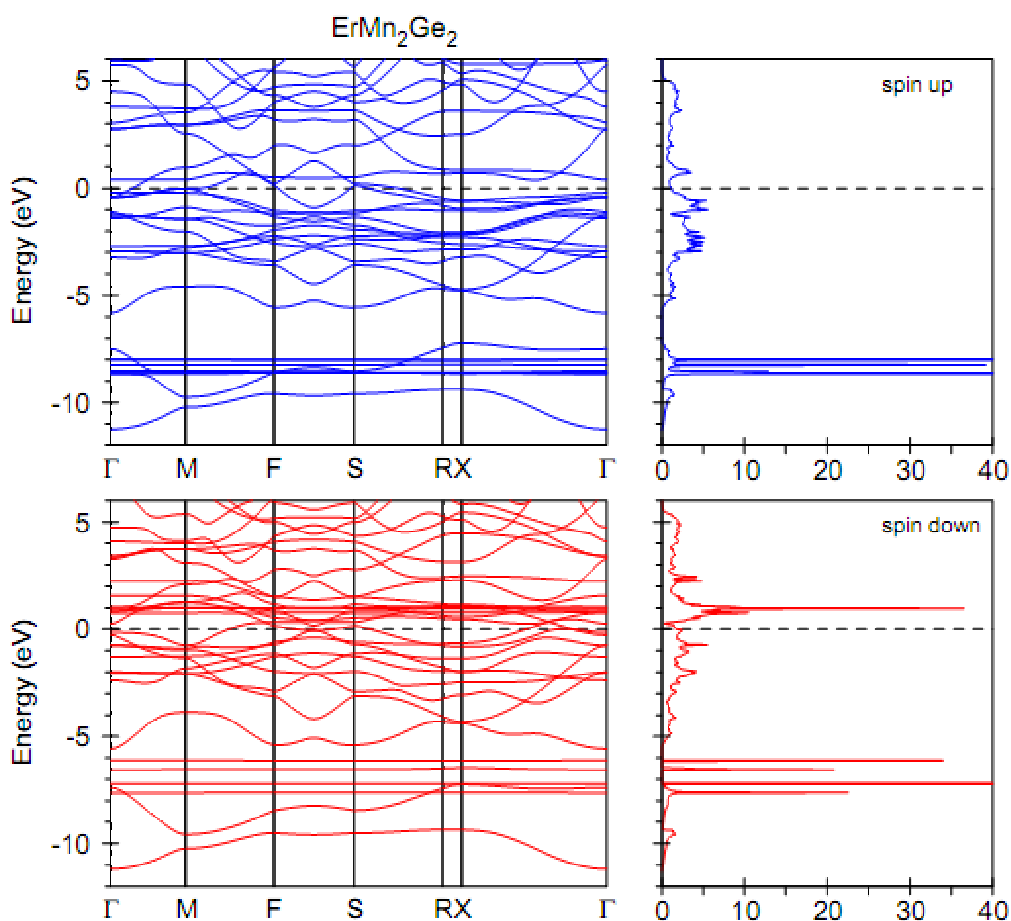


Рис. 3: Структура енергетичних зон по основних напрямках симетрії сполуки ErMn_2Ge_2

жити підтвердженням необов'язковості врахування спін-орбітальної взаємодії при подібного роду розрахунках.

Висновки

Вперше для вирішення проблеми фізики нової інтерметалічної сполуки $ErMn_2Ge_2$ залучено комплекс методів високоенергетичної спектроскопії, які у сукупності з проведеними теоретичними зонними розрахунками дозволи встановити основні закономірності формування її електронно-енергетичної будови.

Значне перекриття $GeK\beta$ - та $MnL\alpha$ - смуг аргументовано доказує превалювання гібридизації р- d- станів відповідно Ge та Mn над s- d- гібридизацією; стани р- та d- симетрії формують основу зв'язуючої енергетичної підсмуги. Встановлено, що в $MnK\beta_{2.5}\beta''$ - спектрі у сполуці $ErMn_2Ge_2$ проявляються 4f-стани рідкісноземельного елемента за рахунок їх гібридизації з 4p-хвильовими функціями атомів мангану.

Список використаної літератури

1. *E.I. Gladyshevskiy, O.I. Bodak*, in Crystal Structure of the Rare Earth Intermetallic Compounds (Lviv: Vyshcha Shkola, 1982).
2. *Z. Van, M. Sicirica*, Acta Cryst. **18**, 594 (1965).
3. *І.Д. Щерба* Високоенергетична спектроскопія матеріалів (Львів: Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України, Львівський національний університет імені Івана Франка, 2012).
4. *I.D. Shcherba, Yu. Gorelenko, Yu. Stadnyk et al.*, J. Mag. & Mag. Mat. **192/193**, 49 (2001).
5. *I.D. Shcherba, V.M. Antonov, B.Ya. Kotur*, J. of Alloys and Compounds. **242**, 58 (1996).
6. *I.D. Shcherba, M. Koterlyn, A. Kushnir et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **157-158**, 688 (1996).
7. *I.D. Shcherba, V.M. Antonov, L.O. Dobrianska*, J. of Alloys and Compounds. **286**, 56 (1999).
8. *І. Щерба, Л. Книженко, Ю. Гореленко*, ФММ. **12**, 143 (1992).
9. *I.D. Shcherba, V.V. Nemoshkalenko, V.M. Antonov et al.*, J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomenon. **11**, 125 (2003).
10. *U. Barth, L. Hedin*, Phys. Status Sol. **B13**, 1629 (1972).

Стаття надійшла до редакції 27.05.2014
прийнята до друку 10.09.2014

X-RAY SPECTRA AND ELECTRON STRUCTURE OF $ErMn_2Ge_2$ COMPOUND**I. Shcherba^{1,2}, M. Sakharevych², M. Konyk², N. Savyckyj²,
B. Jacyk³**¹ *Інститут Техніки, Педагогічний Університет, Краків, Польща*² *Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Methodiy Str., 8, 79005 Lviv, Ukraine*³ *Національний лісотехнічний університет України, Львів,
Україна
e-mail: ishcherba@gmail.com*

High-energy spectroscopy has been used to study the electron structure and valence state of new ternary intermetallic compound, which crystallize in the $ThCr_2Si_2$ type. The calculations of electron energy bands $E(k)$ and partial DOS for compound were performed by the semi relativistic linear muffin-tin orbital method (LMTO) without considerations of spin-orbit interactions. On the basis of the obtained, photoelectron, X-ray emission spectra and calculation of density of total and partial electron states in $ErMn_2Ge_2$ compound, the localization of electron of p- and d-states of Ge has been established within the energy ranges 8-3 eV and 28-23 eV, respectively. Between the experimental X-ray emission spectra and calculated partial DOS in the $ErMn_2Ge_2$ good agreement has been obtained.

Key words: X-ray spectroscopy, partial density, intermetalid

**РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ
СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $ErMn_2Ge_2$**

**І. Щерба^{1,2}, М. Сахаревич², М. Коник², Н. Савицкий²,
Б. Яцик³**

¹ *Институт Техники, Педагогический Университет, Краков,
Польша*

² *Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина*

³ *Национальный лесотехнический университет Украины, Львов,
Украина
e-mail: ishcherba@gmail.com*

Методом высокоэнергетической спектроскопии была исследована электронная структура и валентное состояние нового тернарного интерметаллического соединения, которое кристаллизуется со структурой $ThCr_2Si_2$. Расчет электронных энергетических зон $E(k)$ и парциальных плотностей для соединения был проведен полурелятивистским методом линейных МТ орбиталей без учета спин-орбитального взаимодействия. На основе результатов фотоэлектронной, рентгеновской эмиссионной спектроскопии и теоретических расчетов было установлено, что максимумы р- и d-состояний германия расположены в зонах с энергией 8-3 эВ и 28-23 эВ, соответственно. Между экспериментальными рентгеновскими эмиссионными спектрами и рассчитанными парциальными плотностями компонентов в соединении $ErMn_2Ge_2$ наблюдается удовлетворительное согласие.

Ключевые слова: рентгеновская спектроскопия, парциальные плотности, интерметаллид