

УДК 548.736.4

КРИСТАЛІЧНА ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ $YMn_{0,30}Ge_2$

М. Коник, Л. Ромака, Н. Кульматицька

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: m_konyk@franko.lviv.ua*

Рентгенівським дифракційним методом порошку досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки $YMn_{0,30}Ge_2$ (структурний тип $CeNiSi_2$, просторова група $Cmcm$, $a = 4,11623(3)$, $b = 15,8971(2)$, $c = 3,99490(3)$ (Å) $R_1 = 0,0577$, $R_{prof} = 0,0746$). Вимірюванням магнітних властивостей виявлено парамагнетизм сполуки $YMn_{0,30}Ge_2$ з ефективним магнітним моментом Mn 2,71 μ_B , що відповідає Mn(V). Розрахунки електронної структури узгоджуються з даними структурних і магнітних досліджень.

Ключові слова: тернарна сполука, кристалічна структура, електронна структура, магнітні властивості.

Структурний тип $CeNiSi_2$ (символ Пірсона oS16, просторова група $Cmcm$) [1] поширений серед структур тернарних германідів рідкісноземельних (РЗМ) і перехідних металів завдяки систематичним дослідженням потрійних систем за участю цих елементів (R–M–Ge), які активно проводять з 80-х років XX ст. Сьогодні є відомості про 50 досліджених потрійних систем R–{Mn,Fe,Co,Ni,Cu}–Ge [2–10]. Огляд літератури засвідчує, що практично в кожній з цих систем утворюється сполука зі структурою типу $CeNiSi_2$. Про утворення сполук зі структурою цього типу загального складу $RM_{1-x}Ge_2$ у системах R–M–X (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Re, Pt; X = Ge, Sn) додатково повідомлено в працях [11, 12]. Більшості з них притаманна нестехіометричність складу, зумовлена частковим заповненням однієї з правильних систем точок (4c) атомами перехідного металу (M). Гомологічні серії інтерметалічних сполук на основі РЗМ з германієм найповніше представлені для M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu: $RMn_{1-x}Ge_2$ (R=Nd, Sm, Gd-Tm, Lu); $RFe_{1-x}Ge_2$ (R= Y, La-Sm, Gd-Lu); $RCo_{1-x}Ge_2$ (R = Y, La-Sm, Gd-Lu); $RNi_{1-x}Ge_2$ (R = Y, La-Lu); $RCu_{1-x}Ge_2$ (R = La-Sm, Gd-Tm, Lu) [13].

Відомостей про існування сполуки $YMn_{1-x}Ge_2$ в літературі нема. Оскільки в разі дослідження магнітних властивостей інтерметалідів рідкісноземельних металів, особливо з магнітними перехідними елементами, сполуки за участю немагнітного ітрію можуть слугувати еталонним матеріалом, то синтез і вивчення структурних та магнітних характеристик відповідних сполук є надзвичайно важливим. Тому наша мета – дослідження кристалічної та електронної структури, а також магнітних властивостей нового тернарного германіду $YMn_{1-x}Ge_2$.

Зразок для дослідження виготовляли методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас. %) з подальшим гомогенізувальним відпалюванням при 870 К протягом 720 год. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2.0М,

Fe K_{α} випромінювання (Mn-фільтр). Кристалічну структуру сполуки $YMn_{1-x}Ge_2$ уточнювали для зразка складу $Y_{30}Mn_{10}Ge_{60}$ методом порошку з використанням масиву відбить, одержаного на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD (Cu $K_{\alpha 1}$ -випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор [1 1 1] типу Іоганна, $2\theta/\omega$ -сканування). Усі обчислення, пов'язані з розрахунком кристалічної структури сполуки, виконували з використанням комплексу програм CSD [14]. Дослідження залежності магнітної сприйнятливості від температури проводили відносним методом Фарадея в температурному інтервалі 300–850 K [15].

Розподіл густини електронних станів розраховано із застосуванням методу CPMD, який використовували за умов наближення псевдопотенціалу в представленні плоских хвиль. Як обмінно-кореляційні потенціали використовували наближення локальної густини (LDA) [16, 17].

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення кристалічної структури сполуки $YMn_{0,30}Ge_2$ наведені в табл. 1. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми однофазового зразка складу $Y_{30}Mn_{10}Ge_{60}$ зображені на рис. 1. Уточнені координати та ізотропні параметри теплових коливань атомів у структурі сполуки $YMn_{0,30}Ge_2$ наведено в табл. 2, а міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів – у табл. 3. Результати уточнення кристалічної структури германіду $YMn_{0,30}Ge_2$ підтвердили наші припущення про належність цієї сполуки до структурного типу $CeNiSi_2$. Координаційні многогранники атомів Y, Ge1 та Ge2 є аналогічними до многогранників структури $CeNiSi_2$. КМ атомів Mn – десятивершинники [MnGe5Y5]. У найближчому координаційному оточенні є атоми Германію, які утворюють тетрагональну піраміду навколо атомів Мангану.

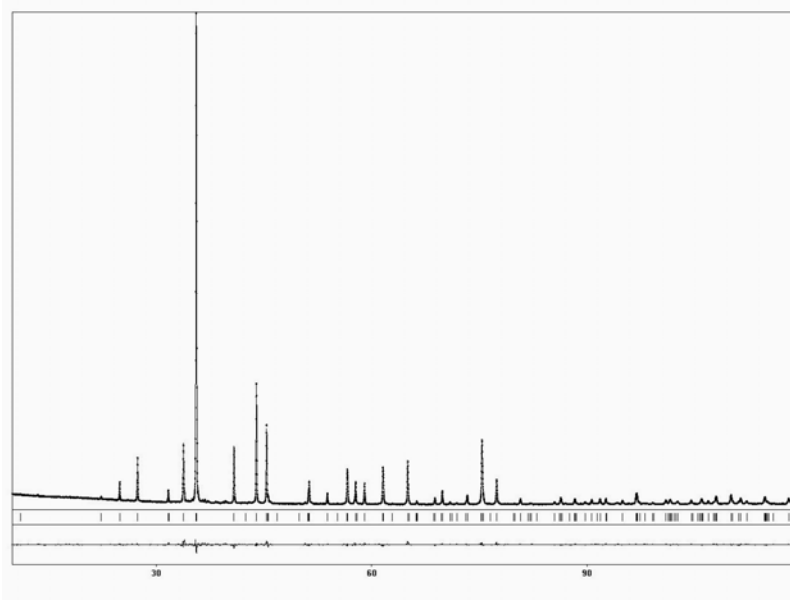


Рис. 1. Теоретична (суцільна лінія), експериментальна (точки) та різницева (внизу) дифрактограми сполуки $YMn_{0,30}Ge_2$

Таблиця 1

Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки $Y_{30}Mn_{10}Ge_{60}$

Склад зразка	$Y_{30}Mn_{10}Ge_{60}$
Уточнений склад сполуки	$Y_{30}Mn_{0,299(6)}Ge_{60}$
Структурний тип, просторова група	$CeNiSi_2$, $Cmcm$
Символ Пірсона	$oS16-2,8$
Параметри комірки: a , Å	4,11623(3)
b , Å	15,8971(2)
c , Å	3,99490(3)
Об'єм комірки V , Å ³	261,411(7)
Кількість формульних одиниць, Z	4
$F(000)$	441,9
Кількість атомів у комірки	13,2
Густина D_x , г·см ⁻³	6,3647(2)
Коефіцієнт абсорбції, см ⁻¹	700,47
Параметр текстури G [напрямок]	0,635(5) [100]
Крок сканування, °	0,05
Час сканування в точці, с	20
$2\theta_{max}$	119,97
Фактори достовірності: R_I R_{prof}	0,0577 0,0746

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $Y_{30}Mn_{10}Ge_{60}$

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	B_{isot} Å ²
Y	4c	0	0,10349(8)	1/4	1	0,42(4)
Mn	4c	0	0,30009(5)	1/4	0,299(6)	0,7(2)
Ge1	4c	0	0,44854(9)	1/4	1	0,57(6)
Ge2	4c	0	0,74786(9)	1/4	1	1,21(7)

Значення міжатомних віддалей добре узгоджуються з сумами атомних радіусів відповідних компонентів. Найбільше скорочення міжатомних віддалей ($\Delta = \delta - \Sigma r / \Sigma r \cdot 100\%$; ($r_Y = 1,81$ Å, $r_{Mn} = 1,12$ Å, $r_{Ge} = 1,39$ Å) [18]) зафіксовано між атомами Mn–Ge (~12–15%) і Ge–Ge (~6–8%), що відповідає частці ковалентного зв'язку між ними.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки $Y_{30}Mn_{10}Ge_{60}$

Атоми	δ , Å	КЧ	Атоми	δ , Å	КЧ
Y - 4Ge1	2,9849(6)	21	Y	3,138(7)	9
2Ge2	3,083(2)		4Y	3,246(3)	
2Ge2	3,094(2)		Ge1 - Mn	2,347(7)	
Mn	3,138(7)		2Ge1	2,582(1)	
2Ge1	3,210(2)		4Y	2,9849(6)	
4Mn	3,246(3)		2Y	3,210(2)	
2Y	3,849(2)		Ge2 - 2Mn	2,143(3)	
2Y	3,9949(1)		2Mn	2,224(3)	
2Y	4,1162(1)		4Ge2	2,8688(1)	
Mn - 2Ge2	2,143(3)		2Y	3,0383(2)	
2Ge2	2,224(3)	2Y	3,094(2)		
1Ge1	2,347(7)	10			

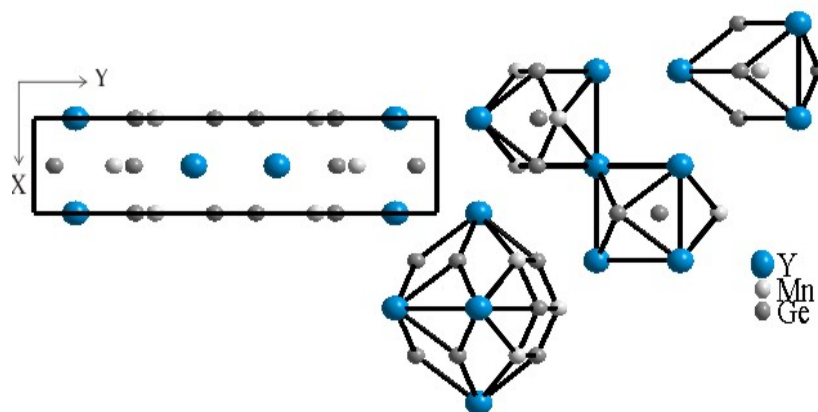


Рис. 2. Елементарна комірка структури сполуки $YMn_{0,30}Ge_2$ та координаційні многогранники атомів

Вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості сполуки $YMn_{0,30}Ge_2$ засвідчили її парамагнітний характер у температурному інтервалі 300–850 К з парамагнітною температурою Кюрі $\theta_p=406$ К. Розрахований ефективний магнітний момент на атом Mn становить $2,71(1) \mu_B$ і є близьким до теоретичного значення для іона Mn^{+5} ($2,83 \mu_B$).

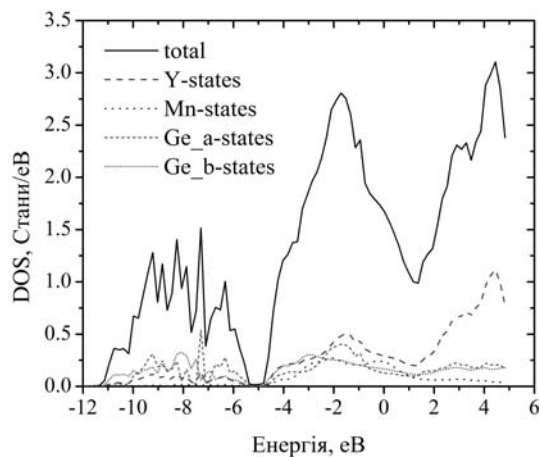


Рис. 3. Розподіл електронної густини (DOS) у сполуці $YMn_{0,30}Ge_2$

Розрахунки зонної структури сполуки $YMn_{0,30}Ge_2$ дали змогу виявити її парамагнетизм та металічний тип провідності (рис. 3). Простежується сильне перекривання s - і p -орбіталей германію з d -орбіталями перехідного металу. Електронні стани атомів Ge і Mn переважають у валентній зоні, тоді як електронні стани атомів Y, головню, роблять свій внесок у зону провідності (рис. 4). Отримані

результати добре узгоджуються з кристалохімічним аналізом структури $YMn_{0,30}Ge_2$, у якій атоми Mn і Y розділені атомами Ge. В найближчому координаційному оточенні атомів Mn перебувають п'ять атомів германію, така конфігурація відповідає іонам Mn (V) і пояснює парамагнітний стан атомів Mn у сполуці $YMn_{0,30}Ge_2$.

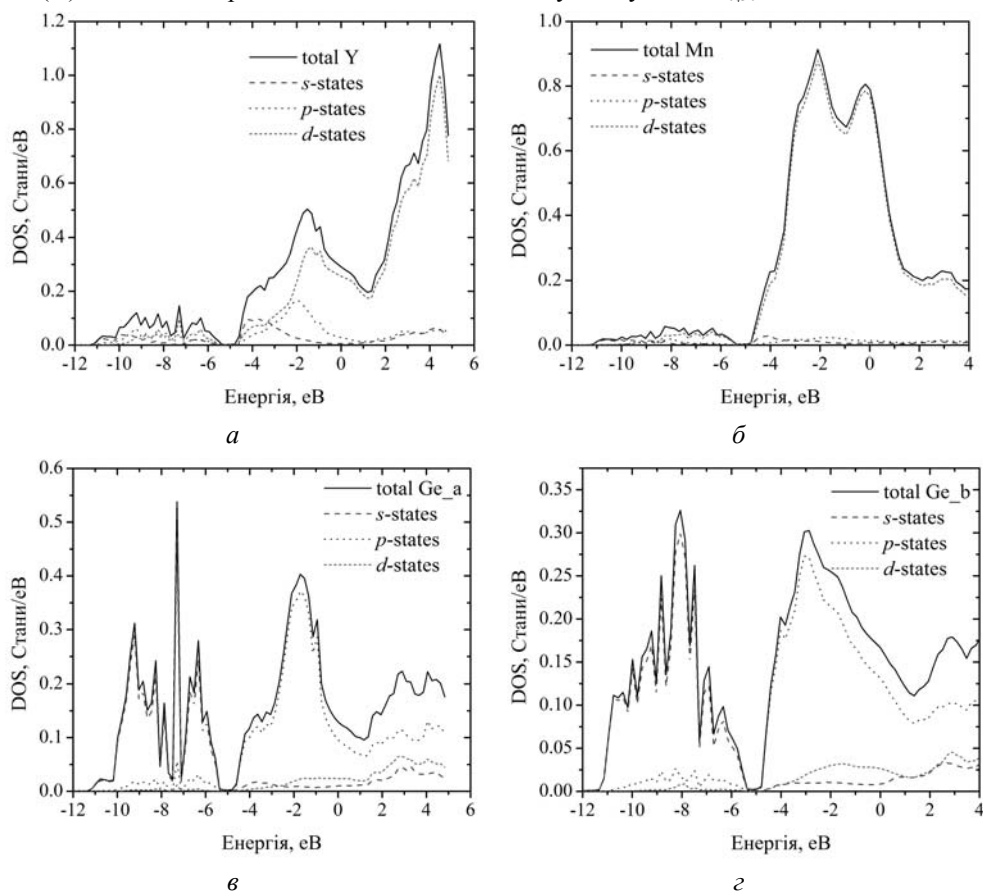


Рис. 4. Розрахунок DOS для атомів Y (а), Mn (б), Ge1 (в), Ge2 (г)

Дослідження в області кристалохімії тернарних германідів $RM_{1-x}Ge_2$, проведені раніше [11, 12], засвідчують, що ці сполуки, а отже, і $YMn_{0,30}Ge_2$, можна розглядати як частково дефектну структуру типу $CeNiSi_2$ (при $x \leq 0,5$) або як структуру часткового включення типу $ZrSi_2$ ($x > 0,5$).

Автори висловлюють подяку канд. хім. наук В.В. Ромаці за виконані розрахунки й аналіз електронної структури інтерметаліду.

1. Бодак О.И., Гладышевский Е.И. Кристаллическая структура соединения $CeNiSi_2$ и родственных соединений // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 6. С. 990–994.

2. *Salamakha P. S., Sologub O. L., Bodak O. I.* Ternary rare-earth germanium systems // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gschneidner, Jr. L. Eyring. Amsterdam : Elsevier, 1999. Vol. 27. P. 1–223.
3. *Salamakha P., Konyk M., Sologub O., Bodak O.* Ce–Ni–Ge and Nd–Ni–Ge phase diagrams: systematics of rare earth – nickel – germanium compounds // J. Alloys Comp. 1996. Vol. 236. P. 206–211.
4. *Salamakha P., Konyk M., Sologub O., Bodak O.* Ce–Fe–Ge, Nd–Fe–Ge and Ho–Fe–Ge phase diagrams: systematics of rare earth – iron – germanium compounds // J. Alloys Comp. 1996. Vol. 234. P. 151–156.
5. *Salamakha P.S., Konyk M.B., Dzyanyani R.* et al. Systematics of Rare Earth–Copper–Germanium Systems // Polish. J. Chem. 1996. Vol. 70. P. 270–274.
6. *Fedyuna L.O., Bodak O.I., Tokaychuk Ya.O.* et al. Ternary system Tm–Cu–Ge isothermal section of the phase diagram at 870 K and crystal structures of the compounds // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 367. P.70–75.
7. *Konyk M.B., Bodak O.I.* Isothermal section of the Ce–Mn–Ge ternary system at 670 K // J. Alloys Comp. 2005. Vol. 387. P. 243–245.
8. *Федина Л.О.* Взаємодія Празеодиму, Самарію, Диспрозію і Тулію з Купрумом та Германієм або Стибієм: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2006. 20 с.
9. *Коник М.Б., Ромака Л.П., Гореленко Ю.К., Корда В.Б.* Ізотермічний переріз діаграми стану Er–Mn–Ge при 870 К // XII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2009”: зб. наук. праць, 1–4 червня, 2009. С. Н33.
10. *Коник М., Горинь А., Серкіз Р.* Потрійна система Er–Cu–Ge при 870 К// Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2012. Вип. 53. С. 42–49.
11. *Francois M., Venturini G., Malaman B., Rogues B.* Nouveaux isotopes de CeNiSi2 dans les systemes R–M–X (R = La–Lu, M = metaux des groupes 7 a 11 et X = Ge,Sn). I. Compositions et parameters cristallins // J. Less-Common Met. 1990. Vol. 160. P. 197–213.
12. *Печарский В.К., Мруз О.Я., Коньк М.Б.* и др. Кристаллохимия тернарных германидов $RM_{1-x}Ge_2$ ($1 > x > 0$) // Журн. структурной химии. 1989. Т. 30. № 5. С. 96–101.
13. *Salamakha P.S.* Crystal structures and crystal chemistry of ternary rare-earth germanides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gschneidner, Jr. L. Eyring. Amsterdam: Elsevier. 1999. Vol. 27. P. 225–338.
14. *Akselrud L.G., Zavalii P.Yu., Grin Yu.N.* et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
15. *Гореленко Ю.К., Гладивевський Р.С., Стадник Ю.В.* та ін. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт із спецкурсів “Електричні та магнітні властивості неорганічних матеріалів” і “Сучасні неорганічні матеріали” Львів: ВЦ ЛНУ ім. І. Франка, 2008. 30 с.
16. *Ceperley D.M., Alder B.J.* Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45. P. 566–569.
17. *Perdew J.P., Zunger A.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23. P. 5048–5079.
18. *Emsley J.* The Elements. Oxford : Oxford University Press. 1997.

**CRYSTAL, ELECTRONIC STRUCTURE AND
MAGNETIC PROPERTIES OF $YMn_{0.30}Ge_2$ COMPOUND****M. Konyk, L. Romaka, N. Kulmatytska***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: m_konyk@franko.lviv.ua*

The crystal structure of the $YMn_{0.30}Ge_2$ ternary compound was studied using X-ray powder diffraction method (CeNiSi₂ structure type, space group *Cmcm*, $a = 4.11623(3)$, $b = 15.8971(2)$, $c = 3.99490(3)$ (Å) $R_I = 0.0577$, $R_{prof} = 0.0746$). Magnetic property measurements indicated paramagnetic behavior of $YMn_{0.30}Ge_2$ compound with effective magnetic moment Mn 2.71 μ_B , corresponding to Mn(V). Electronic structure calculations correlate with structural and magnetic data.

Key words: ternary compound, crystal structure, electronic structure, magnetic properties.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $YMn_{0.30}Ge_2$** **М. Конюк, Л. Ромака, Н. Кульматицкая***Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: m_konyk@franko.lviv.ua*

Рентгеновским дифракционным методом порошка исследовано кристаллическую структуру тернарного соединения $YMn_{0.30}Ge_2$ (структурный тип CeNiSi₂, пространственная группа *Cmcm*, $a = 4,11623(3)$, $b = 15,8971(2)$, $c = 3,99490(3)$ (Å) $R_I = 0,0577$, $R_{prof} = 0,0746$). Измерения магнитных свойств указали на парамагнетизм соединения $YMn_{0.30}Ge_2$ с эффективным магнитным моментом Mn 2,71 μ_B , что соответствует Mn(V). Расчеты электронной структуры соответствуют данным структурных и магнитных исследований.

Ключевые слова: тернарное соединение, кристаллическая структура, электронная структура, магнитные свойства.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012