

УДК 548.736.4

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ОСОБЛИВОСТІ X-ПРОМЕНЕВИХ СПЕКТРІВ СПОЛУК $R\text{ScGe}$ ($R = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

З. Шпирка^{1*}, А. Іванушко¹, І. Щерба², В. Денис²

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6/8, 79005 Львів, Україна
¹кафедра неорганічної хімії, ²кафедра фізики металів
e-mail: z.shpyrka@gmail.com*

Методами високоенергетичної спектроскопії визначено електронно-енергетичний спектр валентної зони потрійних сполук $R\text{ScGe}$ (СТ CeScSi, ПГ $I4/mmm$, СП $tI12$), де $R = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}$. Прифермієвська зона характеризується високою густиною d - та p -електронними станами скандію. Густина p -станів германію домінує у середній частині валентної зони сполук. Дно валентної зони сформоване s -станами германію, які значною мірою гібридизуються з p -станами скандію. Незмінність рентгеноструктурних параметрів $L\alpha$ -смуги германію у досліджених сполуках свідчить про незначну участь d -електронів у формуванні хімічного зв'язку. За даними L_{III} -абсорбційної спектроскопії визначено стан проміжної валентності самарію ($v=2,7$) у сполуці SmScGe .

Ключові слова: рідкісноземельний метал, кристалічна та електронна структура, структурний тип, X-променеві спектри.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.101>

1. Вступ

На сучасному етапі розвитку матеріалознавства значний інтерес виявляє цілеспрямований пошук перспективних матеріалів з унікальними властивостями. Процес отримання нових матеріалів методом проб і помилок є багатостадійним і надто дорогим, з великою кількістю невідомих параметрів, й оптимізація цього процесу без математичного моделювання та численних розрахунків не є можливою. Фактично, на порядку денному постає завдання пошуку сполук із затребуваними фізичними властивостями з використанням комп'ютерних моделей, побудованих на основі сучасних методів квантової фізики і квантової хімії.

Упродовж останніх трьох десятиліть матеріали з незаповненими f -електронними орбіталями виявилися багатим резервуаром нових електронних станів і надзвичайних надпровідних і магнітних явищ, багато з яких розглянуто у праці.

Дослідження потрійних інтерметалічних сполук, у яких рідкісноземельний елемент (церій, європій та ітербій) перебуває у стані проміжної валентності, дасть змогу пояснити чимало аномальних магнітних та електронних властивостей. Про відкриття перспективного класу сполук, у яких реалізується абсолютно нове явище гібридизаційного p - d -резонансу, повідомлено у працях [1–4].

Кристалічну структуру сполуки CeScSi досліджено методом монокристала та порошку. Сполука є надструктурою до типу Ca₂As (ПП $I4/mmm$, СП $tI12$, $a = 0,4295$, $c = 1,578$ нм) [5]. Для сполук, які кристалізуються у структурному типі CeScSi, проведено чимало кристалографічних та фізичних досліджень [6–10]. Зокрема, у праці [6] досліджено порошкову рентгенівську дифракцію потрійних сполук RZrSb ($R = Y, Gd - Tm, Lu$), нейтронграфічну дифракцію сполук RZrSb ($R = Tb, Dy, Ho$ і Er) – у праці [8]. Дослідження намагніченості та дифракції нейтронів проведено на сполуках Tb_xEr_{1-x}Ti_{0,85}Mo_{0,15}Ge [7]. У праці [9] повідомляють про магнітні переходи для інтерметалічних сполук RScGe ($R = Pr, Nd, Tb$). Антиферромагнітне впорядкування сполук CeScSi та CeScGe при T_N = 26 та 46 К, відповідно, описано у праці [10].

Мета нашої праці – дослідження електронної структури та особливостей X-променевих спектрів сполук RScGe ($R = Ce, Sm, Eu$).

2. Матеріали та методика експерименту

Сплави складу R_{33,3}Sc_{33,3}Ge_{33,3} ($R = Ce, Sm, Eu$) масою 1,0 г виготовляли методом електродугового сплавлення шихти з компактних металів високої чистоти (вміст основного компонента > 99,7 мас. %). Шихту плавляли в електродуговій печі з вольфрамівим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері аргону (99,998 об. % Ar), додатково очищеного за допомогою Ti-гетера, під тиском $1,0 \times 10^5$ Па. Втрати під час сплавлення не перевищували 1 мас. % від маси шихти. Сплави запаювали в кварцові ампули та відпалювали за температури 600 °C упродовж 720 год. Відпалені сплави гартували у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

X-променеві спектральні дослідження виконано на рентгенівському тубус-спектрометрі унікальної конструкції [11] з використанням кристал-аналізатора кварцу, з відбиваючою площиною (1010) та радіусом згину 2 м. Реєстрацію спектрів проводили за допомогою рентгенівського координаторного детектора РКД-01. Точність вимірювання ширини лінії на половині висоти не перевищувала 0,05 еВ.

3. Результати досліджень та їх обговорення

З метою визначення впливу рідкісноземельного металу на параметри X-променевих спектрів емісії у потрійних інтерметалічних сполуках RScGe ($R = Ce, Sm, Eu$) (СТ CeScSi) одержано K $\beta_{2,5}$ -смуги германію та скандію. Сумісні в єдиній шкалі енергій X-променеві емісійні спектри скандію та германію потрійних інтерметалічних сполук наведено на рис. 1 та 2, відповідно. Суміщення спектрів германію проводили за допомогою енергії відповідного рентгенівського K α_1 -фотона.

Півширина d -смуги Ge у сполуках RScGe ($R = Ce, Sm, Eu$), як і її енергетичне положення, не зазнає суттєвих змін, тобто залишається такою ж, як у чистому германії. Урахування незмінності рентгеноструктурних параметрів $L\alpha$ -смуги германію, яка відображає розподіл d -густини в заповненій частині валентної зони, свідчить про незначну участь d -електронів у формуванні хімічного зв'язку.

K $\beta_{2,5}$ -смуга германію у сполуках RScGe ($R = Ce, Sm, Eu$), так як і в чистому напівпровіднику, позбавлена тонкої структури, що пов'язано з достатньо великою шириною скануючого K-рівня (~2 еВ). На відміну від K $\beta_{2,5}$ -смуг $3d$ -перехідних металів, у германію вона складається з двох чітко розділених K β_2 - і K β_5 -підсмуг. Енергетична віддаль між ними становить 26,6 еВ. K β_5 -підсмуга германію відображає розподіл d -станів і за зміною її параметрів можна говорити про участь у хімічному

зв'язку $3d$ -електронів. У сполуках $RScGe$ ($R = Ce, Sm, Eu$) $GeK\beta_5$ -підсмуга зміщується в низькоенергетичну сторону, що призводить до збільшення енергетичного перекриття хвильових функцій p - і d -електронів германію.

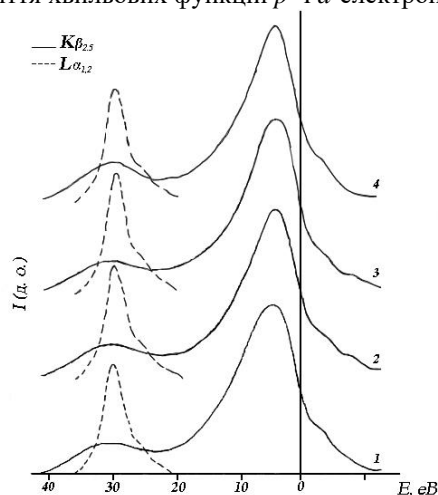


Рис. 1. Суміщення $GeK\beta_5$ -підсмуги та $GeL_{2,3}$ -смуги германію в сполуках $RScGe$: 1 – Ge; 2 – CeScGe; 3 – SmScGe; 4 – EuScGe

Fig. 1. Combination of $GeK\beta_5$ -subband and germanium $GeL_{2,3}$ -spectra in $RScGe$ compounds:

1 – Ge; 2 – CeScGe; 3 – SmScGe; 4 – EuScGe

За переходу від чистого германію до германідів $RScGe$ простежується зменшення ширини $Ge K\beta_2$ -підсмуги, що свідчить про звуження заповненої зони p -електронів. У такому випадку хвильові функції p -електронів германію не перекриваються. Для з'ясування питання про напрям переносу заряду потрібно проаналізувати зміну відносних інтегральних інтенсивностей германію $K\beta_2$ -підсмуги. Порівняно з чистим Ge відносна інтегральна інтенсивність $K\beta_2$ -підсмуги Ge до германідів $RScGe$ значно зменшується, що свідчить про зменшення густини заповнених p -станів. Крім того, спостережене високоенергетичне зміщення $K\beta_1$ -лінії Ge свідчить про зменшення густини s -електронів. За суміщення смуг максимум $K\beta_5$ -смуги збігся з основним максимумом L -смуг германію, що підтверджує їхній генезис. У сполуках $RScGe$ ($R = Ce, Sm, Eu$) зв'язки $R-Ge$ повинні посилюватися зі зростанням порядкового номера R -компонента, оскільки об'єм елементарної комірки зменшується, однак таке припущення не підтверджується під час аналізу параметрів спектрів.

Проаналізуємо спектри скандію. На низькоенергетичній гілці $Sc K\beta_{2,5}$ -смуги в сполуках $RScGe$ ($R = Ce, Nd, Sm, Eu$) простежується $K\beta''$ -сателіт. Генезис цієї недіаграмної лінії є добре визначений як для подвійних, так і для потрійних сполук. Така особливість зумовлена гібридизацією зовнішніх s -електронів Ge з p -станами скандію. Незмінність інтенсивності $K\beta''$ -сателіта у сполуках $RScGe$ засвідчує сталу кількість Ge в найближчому оточенні випромінювального атома.

На високоенергетичній гілці $Sc K\beta_{2,5}$ -смуги на відміну від чистого металу також простежується максимум А, появу якого варто пов'язати з проявленням d -станів Sc, оскільки їх густина поблизу рівня Фермі достатньо висока. Потрібно зауважити, що для цього класу сполук характерна сильна взаємодія Sc–Sc.

Наведені результати дослідження електронної структури сполук $RScGe$ дають можливість зробити певні висновки щодо будови її валентної зони. Прилегла до рівня Фермі зона характеризується високою густиною d -станів скандію. На цю ж область енергій припадає максимум p -густини скандію. Середня частина валентної зони заселена p -станом германію. Дно зони сформоване s -станами германію з домішками p -станів. Найбільш глибоко у валентній зоні досліджуваних сполук розташована d -зона германію (32,5 eV) [12].

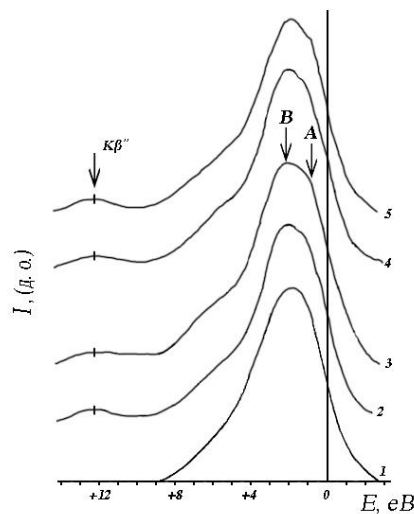


Рис. 2. Рентгенівська емісійна $K\beta_{2,5}$ -смуга скандію у сполуках $RScGe$:

1 – Sc; 2 – CeScGe; 3 – NdScGe; 4 – SmScGe; 5 – EuScGe

Fig. 2. X-ray emission scandium $K\beta_{2,5}$ -spectra in $RScGe$ compounds:

1 – Sc; 2 – CeScGe; 3 – NdScGe; 4 – SmScGe; 5 – EuScGe

Одним з основних методів дослідження валентності іонів R -елементів, що винятково широко застосовують, є L_{III} -абсорбційна спектроскопія. Для L_{III} -краю поглинання R -елементів характерною є інтенсивна “біла лінія”, яка виникає внаслідок переходу $2p$ -орбитального електрона в незаповнені вище рівня Фермі $5d$ -стани. У випадку сполук з валентною нестабільністю простежуються дві “білі лінії” з енергетичним розділенням у 7–8 eV, що виникають унаслідок різної заселеності $4f$ -рівнів іона R -елемента. Під час знаходження валентності з експериментального L_{III} -краю поглинання у сполуках з важкими R , зазвичай, не беруть до уваги ефект конфігураційної взаємодії у кінцевому стані, незважаючи на утворену дірку.

Валентність R -елементів (ν) визначали шляхом підгонки до експериментального L_{III} -спектра суперпозиції двох ліній лоренцової форми з відповідними їм \arctg -подібними краями поглинання зонними станами [13].

L_{III} -краї поглинання R -елементів у сполуках $RScGe$ ($R = Ce, Sm, Eu$) досліджено у праці [14]. Як бачимо з наведених даних, двогорба структура L_{III} -краю поглинання простежується лише у сполуці з самарієм. Розрахунок валентності у сполуці SmScGe засвідчив, що вона становить 2,7, тому стан самарію оцінюємо як стан проміжної валентності. У двох інших сполуках стан рідкісноземельних елементів є цілочисельним: для церію (+3) і для європію (+2).

4. Висновки

Методами високоенергетичної спектроскопії визначено електронно-енергетичний спектр валентної зони потрійних сполук $RScGe$ ($R = Ce, Sm, Eu$). Прифермієвська зона характеризується високою густиною d - та p -станів скандію. Електронна густина p -станів германію домінує у середній частині валентної зони сполук. Дно валентної зони сформоване s -станами германію, які значною мірою гібридизуються з p -станами скандію. За даними L_{III} -абсорбційної спектроскопії визначено стан проміжної валентності самарію у сполуці $SmScGe$.

1. *Shcherba I. D., Koterlyn M. D., Kushnir A. P. et al.* Peculiarities of the valence state of Ce and Yb in RM_4Al_8 ($R =$ rare earth; $M = Cr, Mn, Fe, Cu$) // *J. Magn. & Magn. Mat.* 1996. Vol. 157–158. P. 688–689. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00988-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00988-4)
2. *Hagmus I. H., Klaasse J. C. P., Brück E., Boer F. R., Buschow K. H.* A specific-heat study of RMn_4Al_8 compounds ($R = Y, La, Pr, Nd, Dy, Er$) // *J. Alloys Comp.* 2000. Vol. 297. Is. 1–2. P. 21–25. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00595-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00595-2)
3. *Hagmus I. H., Brück E., Boer F. R., Buschow K. H. J.* A specific-heat study of some RFe_4Al_8 compounds ($R = Ce, Pr, Nd, Dy, Ho, Tm$) // *J. Alloys Comp.* 2000. Vol. 298. Is. 1–2. P. 77–81. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00673-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00673-8)
4. *Duong N. P., Klaasse J. C. P., Brück E., Boer F. R., Buschow K. H.* Magnetic properties of GdT_4Al_8 and GdT_6Al_6 compounds ($T = Cr, Mn, Cu$) // *J. Alloys Comp.* 2001. Vol. 315. Is. 1–2. P. 28–3. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01288-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01288-3)
5. *Mokra I. R.* Crystal structure of the compounds $CeScSi$ // *Dop. AN Ukr RSR. Ser. A.* No. 4. 1979. P. 312–315 (in Russian).
6. *Morozkin A. V., Sviridov I. A.* New ternary $CeScSi$ -type $RZrSb$ compounds ($R = Y, Gd-Tm, Lu$) // *J. Alloys Comp.* 2001. Vol. 320. Is. 1. P. L1–L2. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00943-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00943-4)
7. *Chevalier B., Pasturel M., Bobet J.-L., Decourt R., Etourneau J.* Hydrogenation of the ternary compounds $CeNiX$ ($X = Al, Ga, In, Si, Ge$ and Sn): influence on the valence state of cerium // *J. Alloys Comp.* 2004. Vol. 383. Is. 1–2. P. 4–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.006>
8. *Pasturel M., Bobet J.-L., Isnard O., Chevalier B.* Unusual increase of the Kondo effect by hydrogenation: case of the ternary silicide $CeNiSi$ // *J. Alloys Comp.* 2004. Vol. 384. Is. 1–2. P. 39–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.126>
9. *Morozkin A. V., Nirmla R., Halich K., Malik S. K., Welter R.* Magnetic structure of $CeScSi$ -type $Tb_xEr_{1-x}Ti_{0.85}Mo_{0.15}Ge$ compounds ($x = 0, \dots, 1$) // *J. Alloys Comp.* 2005. Vol. 392. Is. 1–2. P. 1–5. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.022>
10. *Singh S. S., Dhar K., Mitra C., Paulose P., Manfrinetti P., Palenzona A.* The nature of magnetism in $CeScSi$ and $CeScGe$ // *J. Phys. Condens. Matter.* 2001. Vol. 13. P. 3753. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/16/306>
11. *Shcherba I. D.* High Energy – Spectroscopy of Compounds // INFU. Lviv, 2018. 305 p.
12. *Shpyrka Z., Ivanushko A., Shcherba I.* Electronic structure and spectroscopic properties of compounds $RScGe$ ($R = Ce, Sm, Eu$) // *Coll. Abstr. XVI conf. “Lviv Chemical Readings–2019”.* Lviv, 2019. P. H38 (in Ukrainian).

13. Weidner P., Keulerz K., Löhe R., Roden B., Röhler J., Wittershagen B., Wohlleben D. High temperature susceptibility, valence and volume anomaly of some Ce-compounds // J. Magn. Magn. Mat. 1985. Vol. 47–48. P. 75–78.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(85\)90362-2](https://doi.org/10.1016/0304-8853(85)90362-2)
14. Bodak O. I., Shpyrka Z. M., Mokra I. R. Peculiarities of the interaction of the components in the systems of two rare earth metals and germanium // J. Alloys Comp. 1997. Vol. 247. P. 217–222. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02589-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02589-3)

ELECTRONIC STRUCTURE AND PECULIARITIES OF X-RAY SPECTRA OF RScGe (R = Ce, Sm, Eu) COMPOUNDS

Z. Shpyrka^{1*}, A. Ivanushko¹, I. Shcherba², V. Denys²

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6/8, 79005 Lviv, Ukraine*

¹Department of Inorganic Chemistry; ²Department of Metal Physics
e-mail: z.shpyrka@gmail.com

High-energy spectroscopy methods have established the electron-energy spectrum of the valence band of the ternary RScGe (R = Ce, Sm, Eu) compounds. RScGe compounds are crystallized in the CeScSi structural type (space group *I4/mmm*, Pearson symbol *tI12*).

X-ray spectral investigations were performed on an X-ray tube spectrometer of a unique design using a quartz crystal analyzer, with a reflecting plane (1010) and a bend radius of 2 m. The measurement accuracy of the line width at half height did not exceed 0.05 eV.

The low-energy branch of the Sc $K\beta_{2.5}$ band in RScGe compounds (R = Ce, Nd, Sm, Eu) traces the $K\beta$ " -satellite. The genesis of this non-diagrammatic line is well defined for both binary and ternary compounds. This feature is due to the hybridization of outer Ge *s* electrons with Sc *p*-states. The invariance of the intensity of the $K\beta$ " -satellite in RScGe compounds attests to a constant amount of Ge in the immediate vicinity of the radiating atom.

At the Fermi zone is characterized by a high density of *d*- and *p*-scandium. The electronic density of *p*-states of the germanium dominates in the middle part of the valence band of the ternary RScGe compounds. The bottom of the valence band is formed by the *s*-states of germanium, which largely hybridize with the *p*-states of scandium. The invariance of the X-ray structural parameters of the germanium $L\alpha$ band in the investigated compounds testifies to the small participation of *d*-electrons in the formation of the chemical bond.

One of the main methods of studying the valence of ions of R elements that are exceptionally widely used is L_{III} -absorption spectroscopy. According to L_{III} -absorption spectroscopy in the SmScGe compound was established the valence-unstable state for samarium.

Keywords: rare earth metal, crystal and electronic structure, structural type, X-ray spectra.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2019

Прийнята до друку 14.01.2020