

## Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Rainer Niewa, Ulrich Burkhardt, Marcus Schmidt, Rainer Giedigkeit, Marc Armbrüster und Vicente Pacheco

Als elementspezifische Methode liefert die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an den Absorptionskanten wertvolle Informationen über Oxidationszustände und elektronische Konfigurationen der meisten Atomsorten in kristallinen und amorphen Materialien. Form und Energielage des Absorptionsspektrums im Nahkantenbereich stehen in direktem Zusammenhang mit der elektronischen Struktur, teils auch beeinflusst durch den magnetischen Zustand, der lokalen Symmetrie und der Koordination des Kerns, während Oszillationen im Bereich höherer Energien mit der geometrischen Atomanordnung in Verbindung stehen.

Die Messungen geeigneter Proben werden zurzeit am Elektronenspeicherring des Hasylab/DESY (Hamburg) an den Strahlrohren A1, EXAFS II/E4 und X1 durchgeführt. Stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen mit einer geeigneten Absorptionskante im Hochenergiebereich ( $E > 4000$  eV) werden in mit Indium-Draht abgedichteten Beryllium-Fensterzellen (Abb. 1) in Transmissionsanordnung gemessen. Auf diese Weise werden oberflächenunempfindliche Volumeninformationen erhalten. Weniger empfindliche Proben werden in geschmolzenem Paraffin präpariert. Daten können bei verschiedenen Temperaturen und hydrostati-

schen Drücken gesammelt werden, um temperatur- und druckinduzierte Valenzwechsel zu verfolgen. Für Hochdruckuntersuchungen werden Diamantstempelzellen verwendet, bei denen in Transmission durch die Diamanten ( $E > 8500$  eV,  $p \leq 30$  GPa) oder durch die Be-Dichtungen ( $E > 5000$  eV,  $p \leq 15$  GPa) gemessen werden kann (siehe "Synthesen bei hohen Drücken und hohen Temperaturen" und "Valence-unstable Ytterbium Compounds"). Speziell aus Seltenerdmetall  $L_{III}$ -Kanten können mittlere Oxidationsstufen von gemischt- oder zwischenvallenten Phasen über Anpassungsroutinen erhalten werden.

Wir verwenden die XAS Spektroskopie zurzeit zur Bestimmung von Oxidationszuständen in Verbindungen, bei denen die Zuordnung von Valenzzuständen aufgrund der Zusammensetzung und/oder der Elementkombination nicht sicher aus den Summenformeln erfolgen kann, bzw. die Messung der magnetischen Suszeptibilität keine sichere Aussage zuläßt.

Ein Beispiel für eine derartige Anwendung ist die niedervalente Lithiumnitridometall(I)-Phase der Zusammensetzung  $Li_2[(Li_{1-x}Fe^I_x)N]$ . Aufgrund der besonderen Kerneigenschaften ändert sich das magnetische Moment in Abhängigkeit von der Zu-

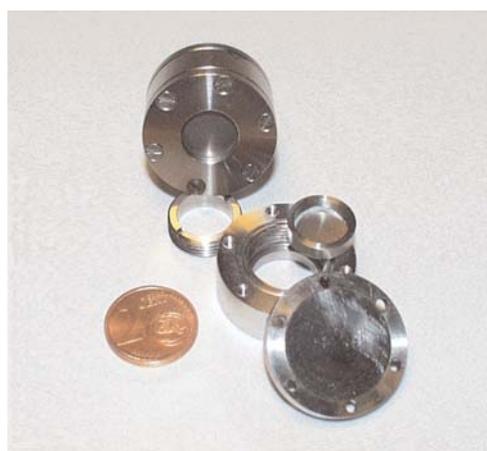
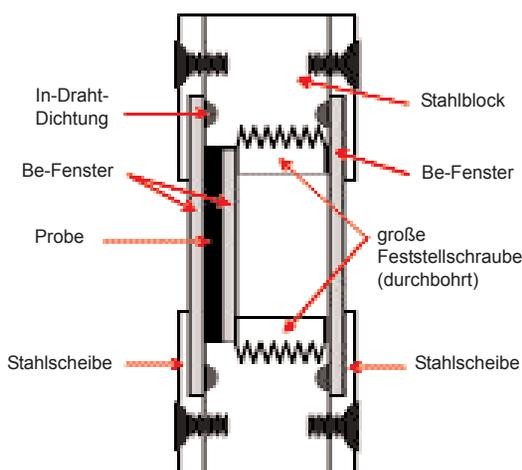


Abb. 1: Stahlkapsel mit Be-Fenstern für XAS Spektroskopie in Transmissionsanordnung an luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen. Links: Prinzipskizze, rechts: Einzelteile und verschraubte Kapsel.

Fig. 1: Stainless steel capsule with Be-windows for XAS spectroscopy in transmission geometry used for air and moisture sensitive samples. Left: technical sketch, right: parts and fully assembled capsule.

## X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

Rainer Niewa, Ulrich Burkhardt, Marcus Schmidt, Rainer Giedigkeit, Marc Armbrüster and Vicente Pacheco

X-ray absorption spectroscopy (XAS) at the thresholds is an element specific tool that can provide valuable information on the oxidation state and the electronic configuration of most atomic components of both crystalline and amorphous materials. The shape and energy position of the absorption spectrum in its near-edge region is closely related to the electronic structure (partly also influenced by the magnetic state), the local symmetry, and the coordination environment of the nuclei. At the same time oscillations are observed in the high energy region of the spectrum which are associated with the spatial arrangement of the atoms, i. e., the local surrounding.

The measurements of suitable samples are currently carried out at the synchrotron of Hasylab/DESY (Hamburg) at the beamlines A1, EXAFS II/E4, and X1. For strongly air-sensitive compounds with a suitable absorption edge in the high energy region ( $E > 4000$  eV) we use Be-window cells (Fig. 1) sealed with indium wire and measure in transmission geometry to obtain information on the bulk material rather than the surface. Less sensitive sam-

ples can be prepared within liquefied paraffin. Data can be gathered at different temperatures or hydrostatic pressures to track temperature or pressure induced valence changes. For the high pressure measurements we employ diamond anvil cells where it is possible to measure in transmission through the diamonds ( $E > 8500$  eV,  $p \leq 30$  GPa) or through a Beryllium gasket ( $E > 5000$  eV,  $p \leq 15$  GPa) (see “Syntheses at High Pressures and High Temperatures” and “Valence-unstable Ytterbium Compounds”). Especially from the rare-earth  $L_{III}$  edges the average oxidation state of mixed or intermediate valence state phases can be extracted by fitting routines.

Currently, we mainly use XAS spectroscopy for the determination of oxidation states in compounds where the valence state of the constituents can not be taken from the composition and the magnetic susceptibility measurements can not provide unambiguous information.

One example for such an application was carried out on the low-valency lithium-nitridometalates(I) of the general composition  $Li_2[(Li_{1-x}Fe_x)N]$ . Due to the special properties of the nuclei the magnetic moment changes dramatically in dependence on the composition (see Scientific Report 2000, “Low-valency nitridometalates”, p. 116, and in this report “Low-Valence Nitridonickelates”, and “Chemical Bonding Induced Large Local Magnetic Effects in  $Li_2[(Li_{1-x}Fe_x)N]$ ”). The XAS spectroscopy at the Fe-K-edge of  $Li_2[(Li_{1-x}Fe_x)N]$  with  $x = 0.20$  shows only a slight shift compared to the edge position of elemental Fe. However, the absorption edges of the reference compounds containing Fe in higher oxidation states ( $Fe^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Li_3[Fe^{III}N_2]$  and  $\alpha-Fe^{III}_2O_3$ ) are clearly shifted to higher energies (Fig. 2). The figure also shows that the edges of  $Li_3[Fe^{III}N_2]$  and  $\alpha-Fe^{III}_2O_3$  are nearly at the same position. This fact is explained by the smaller electronegativity of nitrogen compared to oxygen.

The X-ray absorption of rare earth elements is mainly determined by the occupation of the  $f$ -states. Particularly for intermetallic compounds it gives reliable evidence on the valence states of a rare earth element in the investigated compounds. For the lanthanoids of interest any additional occu-

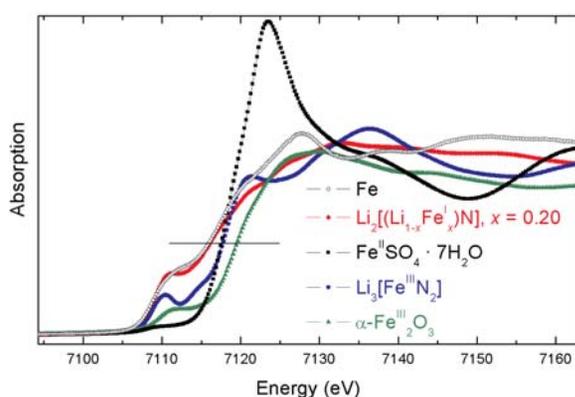


Fig. 2: Near edge XAS spectra at the Fe-K-threshold of Fe,  $Li_2[(Li_{1-x}Fe_x)N]$ ,  $x = 0.20$ ,  $Fe^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Li_3[Fe^{III}N_2]$  and  $\alpha-Fe^{III}_2O_3$ . The shift of the main absorption edge to higher energies with increasing oxidation state is clearly visible.

Abb. 2: Nahkanten XAS Spektren an der Fe-K-Kante von Fe,  $Li_2[(Li_{1-x}Fe_x)N]$ ,  $x = 0.20$ ,  $Fe^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Li_3[Fe^{III}N_2]$  und  $\alpha-Fe^{III}_2O_3$ . Die Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien mit steigender Oxidationsstufe ist deutlich zu erkennen.

sammensetzung drastisch (siehe Scientific Report 2000, "Low-valency nitridometalates", p. 116, und in diesem Bericht "Low-Valence Nitridonickelates", und "Chemical Bonding Induced Large Local Magnetic Effects in  $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ "). Die Röntgenspektroskopie an der Fe-K-Kante von  $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$  mit  $x = 0,20$  zeigt eine geringe Verschiebung der Kante im Vergleich mit der von elementarem Fe, während die Kanten von Referenzverbindungen mit Eisen in höheren Oxidationsstufen deutlich zu höheren Energien verschoben sind:  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_3[\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_2]$  und  $\alpha\text{-Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  (Abb. 2). Der Abbildung ist weiterhin zu entnehmen, dass die Kanten von  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_3[\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_2]$  trotz unterschiedlicher Oxidationsstufe des Fe bei nahezu identischer Energie liegen. Dies ist auf die geringere Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Sauerstoff zurückzuführen.

Das Röntgenabsorptionsverhalten der Seltenerd-elemente an der  $L_{\text{III}}$ -Kante wird wesentlich von der Besetzung der f-Zustände bestimmt und erlaubt daher – insbesondere bei intermetallischen Phasen – Aussagen über den Valenzzustand der Seltenerd-komponente in den untersuchten Verbindungen. Bei den von uns untersuchten Lanthanoiden führt die zusätzliche Besetzung eines 4f Niveaus zu einer Erniedrigung der  $L_{\text{III}}$ -Absorptionsenergien um etwa 8 eV – 9 eV. Gemischt- oder zwischenvalente Verbindungen, wie sie z. B. für die Elemente Ce, Pr, Eu und Yb beobachtet werden, zeigen daher zwei charakteristische Maxima in der Absorption wie sie in Abb. 3 für die Verbindung  $\text{Eu}_4\text{P}_3$  gezeigt ist.

Systematische Untersuchungen der Röntgenabsorptionsspektren in Abhängigkeit vom Euro-

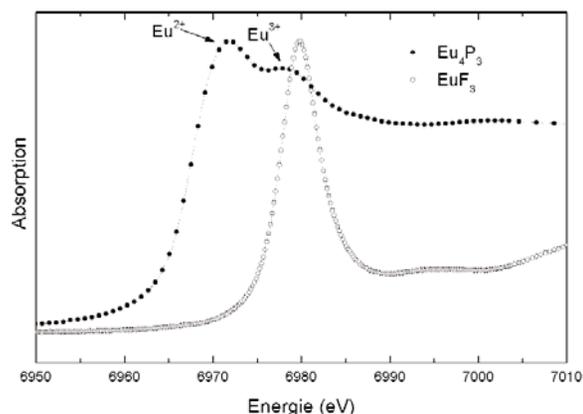


Abb. 3: XAS Spektrum von  $\text{Eu}_4\text{P}_3$  an der Eu- $L_{\text{III}}$ -Kante im Vergleich zu dem von  $\text{EuF}_3$ . Die beiden Maxima werden durch  $4f^6$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) und  $4f^7$  ( $\text{Eu}^{2+}$ ) Zustände hervorgerufen und sind prinzipiell mit einer Formulierung  $(\text{Eu}^{2+})_3\text{Eu}^{3+}\text{P}_3$  vereinbar.

Fig. 3: XAS spectrum of  $\text{Eu}_4\text{P}_3$  at the Eu- $L_{\text{III}}$ -edge in comparison to the one of  $\text{EuF}_3$ . The two maxima are caused by  $4f^6$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) and  $4f^7$  ( $\text{Eu}^{2+}$ ) states and are principally consistent with  $(\text{Eu}^{2+})_3\text{Eu}^{3+}\text{P}_3$ . (sample preparation: R. Cardoso).

piumgehalt wurden anhand der Phasen des binären Systems Eu-Ga durchgeführt (Abb. 4). In Übereinstimmung mit den magnetischen Eigenschaften läßt sich das Absorptionsverhalten aller untersuchten Verbindungen anhand der Linie bei etwa 6970 eV mit einem Valenzzustand nahe  $\text{Eu}^{2+}$  beschreiben. Die Lage der Absorptionslinie bleibt trotz der Änderungen in der lokalen Umgebung von Eu nahezu konstant. Mit zunehmendem Europiumgehalt nimmt die Linienbreite systematisch zu.

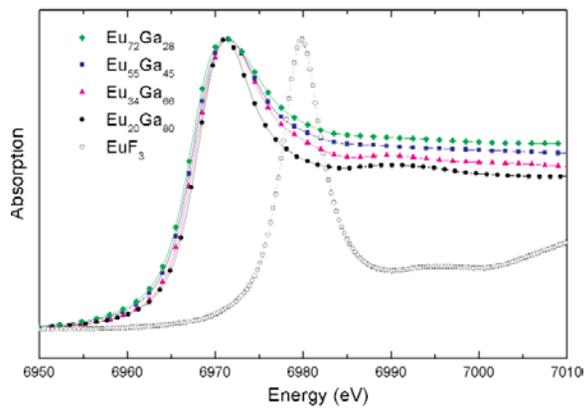


Fig. 4: XAS spectra of phases of the binary system Eu-Ga at the Eu-L<sub>III</sub>-threshold (sample preparation: O. Sichevych).

Abb. 4: XAS Spektren von Phasen aus dem binären System Eu – Ga an der Eu-L<sub>III</sub>-Kante.

pation of a  $4f$  state results in a decrease of the L<sub>III</sub>-absorption energy of about 8 eV – 9 eV. Mixed and intermediate valence compounds which are known, e. g., for the rare earth elements Ce, Pr, Eu, and Yb show typically two absorption maxima. As an example the Eu L<sub>III</sub>-absorption edge of Eu<sub>4</sub>P<sub>3</sub> is presented in Fig. 3 showing a ratio  $n(\text{Eu}^{2+})/n(\text{Eu}^{3+}) > 1$ .

Systematic investigations of XAS in dependence of the Eu content are performed for phases of the binary system Eu-Ga (see Fig. 4). In accordance with magnetic susceptibility measurements all investigated phases show one dominating line at the Eu L<sub>III</sub> edge which is related to the Eu<sup>2+</sup> valence state. The absorption energy is nearly constant despite the structural changes in the local environment of europium. The absorption spectra show a systematic broadening of the absorption line with increasing europium content.