

Einleitung in die Röntgenabsorptionsspektroskopie

Matthias Tarnowski

Proseminar: Methoden moderner Röntgenphysik

30.11.2010

Inhalt

1. Einführung
2. Der experimentelle Aufbau
3. EXAFS - Datenbearbeitung
4. EXAFS - Die Theorie
5. EXAFS - Datenanalyse
6. Anwendung: PCM

Inhalt

1. Einführung

2. Der experimentelle Aufbau

3. EXAFS - Datenbearbeitung

4. EXAFS - Die Theorie

5. EXAFS - Datenanalyse

6. Anwendung: PCM

1. Einführung

- Messmethode zur Strukturaufklärung

- Abschwächung von Röntgenstrahlung bei Durchgang durch Materie

$$I_2(E) = I_1(E) e^{-\mu(E)d}$$

- Messgröße ist der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$

- Absorption von Röntgenquanten

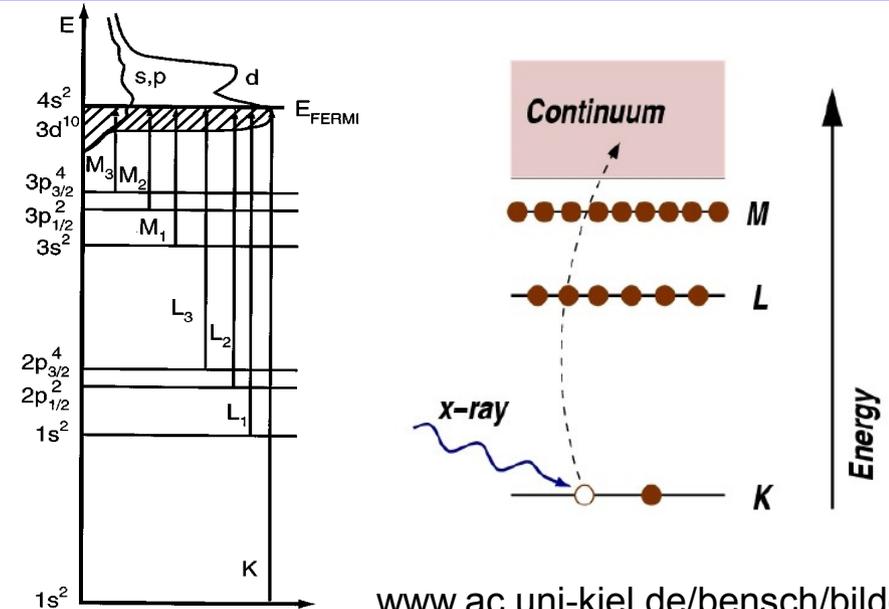
- $\mu(E) \sim (Z/E)^3$

- Elementspezifische Absorptionskanten

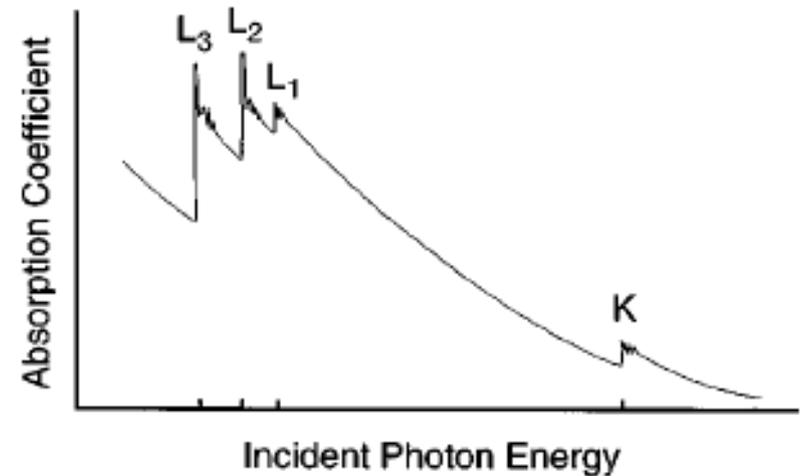
- Starker Anstieg von $\mu(E)$

- K-Kante: 1s-Anfangszustand

- L- Kanten: L_I 2s, L_{II} $2p_{1/2}$, L_{III} $2p_{3/2}$



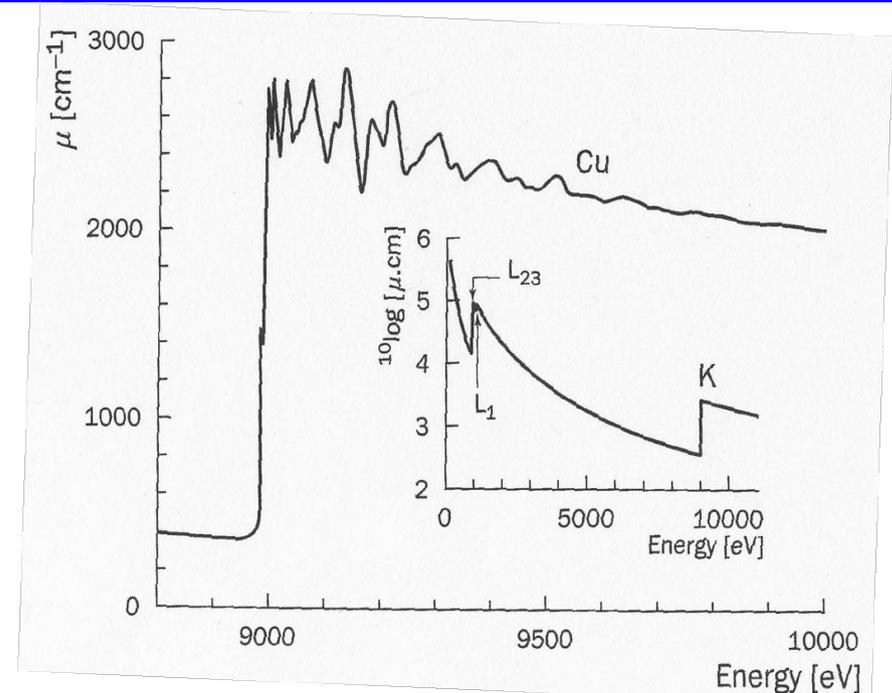
www.ac.uni-kiel.de/bensch/bilder/analytische-methoden-2-handout



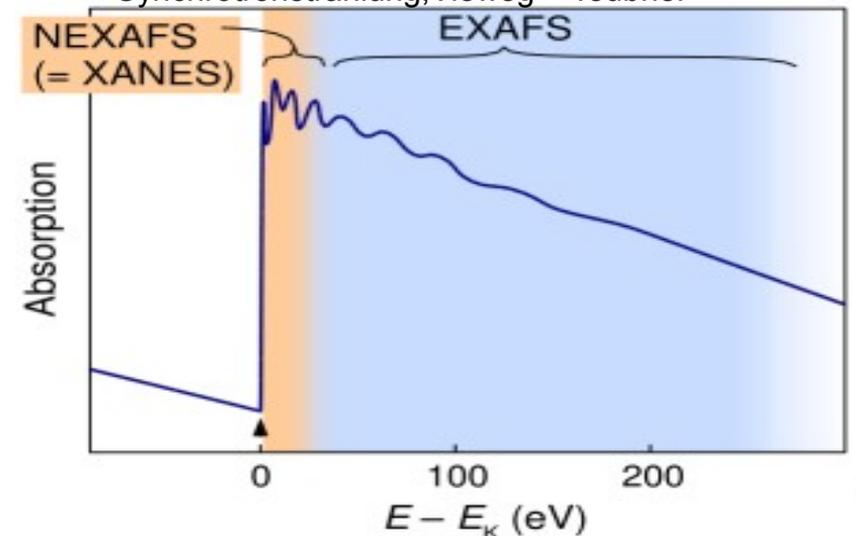
J. J. Rehr, R. C. Albers, Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure, Reviews of Modern Physics, Vol. 72, No. 3, July 2000 4

1. Einführung

- Glatte Kurve für isolierte Atome
 - atomarer Untergrund
- Zusätzliche Feinstruktur von $\mu(E)$ bei Festkörperproben
- Unterteilung in EXAFS- und NEXAFS- Bereich
 - EXAFS: extended x-ray absorption fine structure
 - NEXAFS: near edge x-ray absorption fine structure
- NEXAFS- Bereich enthält Informationen über unbesetzte Zustandsdichte
- EXAFS- Bereich beginnt 40-60 eV oberhalb der Kante



Jens Falta, Thomas Möller, Forschung mit Synchrotronstrahlung, Vieweg + Teubner



1. Einführung

- Verschiebung der Kante in Abhängigkeit von der formalen Valenz
 - Formale Valenz erhöht sich bei elektronegativen Bindungspartnern
 - Kern ist weniger abgeschirmt von negativer Ladung
⇒ Bindungsenergien der niedrigen Bindungszustände erhöht

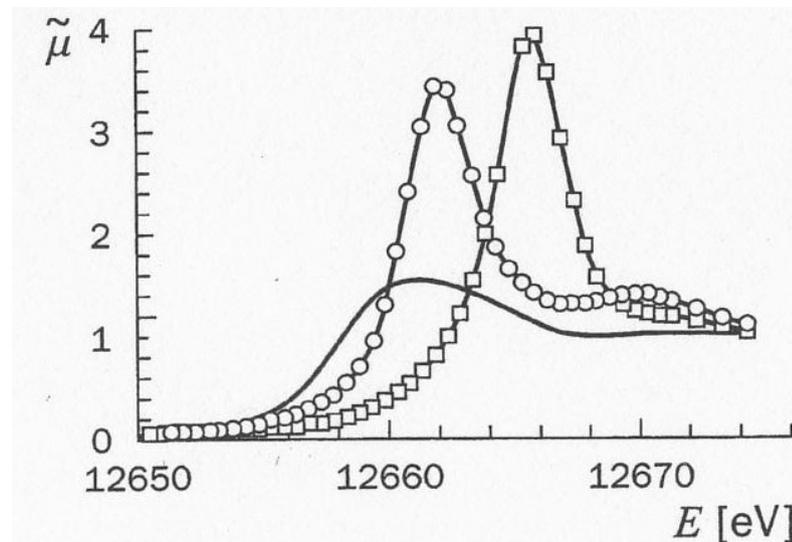


Figure 14 – K edges of Se
in metallic Se (—),
formally tetravalent Li_2SeO_3 (\circ)
and hexavalent Li_2SeO_4 (\diamond)

1. Einführung

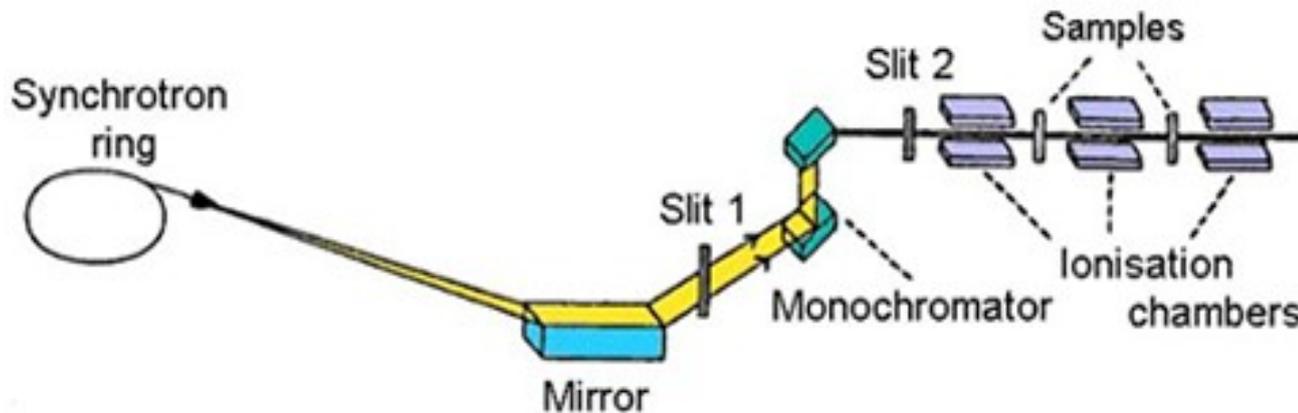
Ziel von EXAFS/ NEXAFS

- Untersuchung der Nahordnung des Absorberatoms
 - Rückschlüsse auf:
 - Bindungsabstände der Nachbaratome
 - Koordinationszahlen
 - Koordinationsgeometrie
 - elektronische Struktur
 - Valenz
 - Vorteil der EXAFS-Spektroskopie:
 - Langreichweitige Ordnung nicht erforderlich \Rightarrow amorphe Festkörper untersuchbar

Inhalt

1. Einführung
- 2. Der experimentelle Aufbau**
3. EXAFS - Datenbearbeitung
4. EXAFS - Die Theorie
5. EXAFS - Datenanalyse
6. Anwendung: PCM

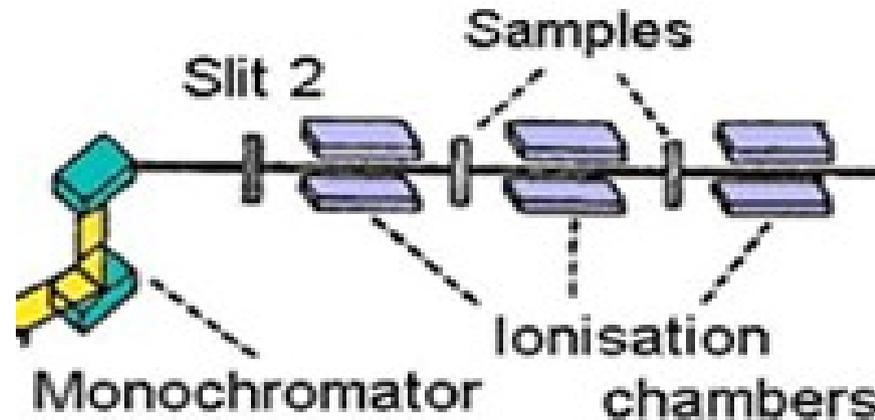
2. Der Experimenteller Aufbau



<http://www.p-ng.si/~arcon/xas/exafs/exafs.htm>

- Synchrotronstrahlungsquelle: Ablenkmagnete von Speicherringen
- Monochromatisierung mittels Silizium-Doppelkristallanordnung (Bragg-Reflexion)

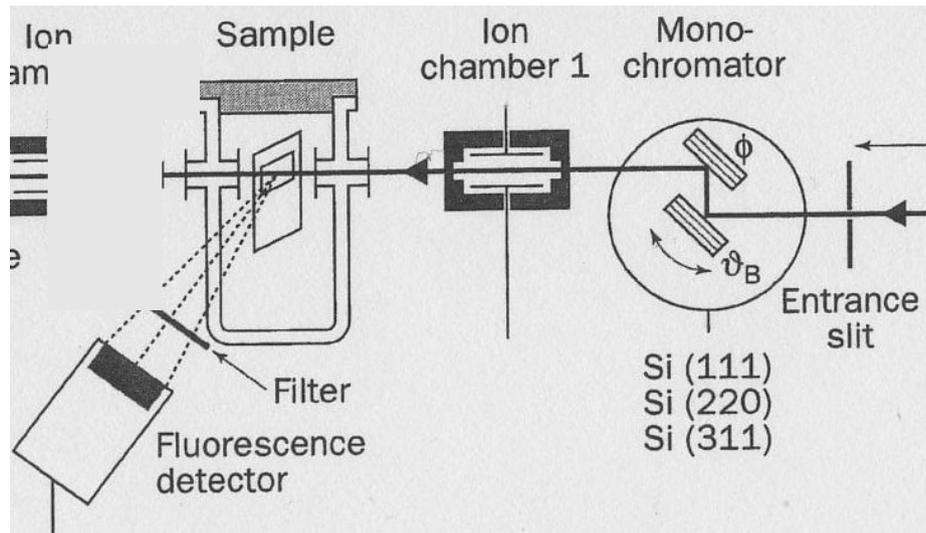
2. Der experimentelle Aufbau Transmissionsmessung



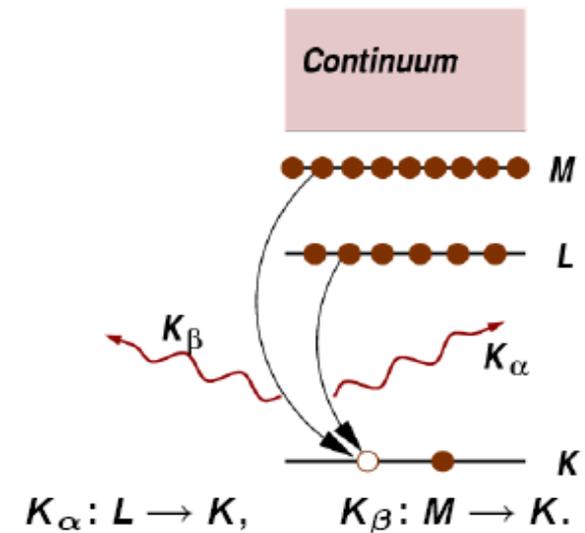
<http://www.p-ng.si/~arcon/xas/exafs/exafs.htm>

- Intensitätsmessung mittels Ionisationskammern vor und hinter der Probe $\Rightarrow \mu(E)$ aus dem Lambert- Beer- Gesetz
- Homogene, dünne Probe
- Kaum Beschränkungen für Probenumgebung
 - Messung in Kryostaten, Öfen, elektrochem. Zellen
 - Kopplung mit anderen Analysetechniken

2. Der experimentelle Aufbau Fluoreszenzmessung



F. Hippert, E. Geissler, E. Lelièvre-Berna, J. L. Hodeaus, J.-R. Regnard,
Neutron and X-ray Spectroscopy, Springer, 2006



www.ac.uni-kiel.de/bensch/bilder/analytische-methoden-2-handout

- Zerfall des angeregten Zustands
 - Emission von Fluoreszenz-Photonen
- Messgröße ist die Fluoreszenzintensität (\sim Absorption)
 - Bei verdünnten Proben besseres Signal/Untergrund-Verhältnis

Inhalt

1. Einführung
2. Der experimentelle Aufbau
- 3. EXAFS - Datenbearbeitung**
4. EXAFS - Die Theorie
5. EXAFS - Datenanalyse
6. Anwendung: PCM

3. EXAFS – Datenbearbeitung

- Normalisierung des Spektrums durch Abziehen des atomaren Untergrunds μ_0

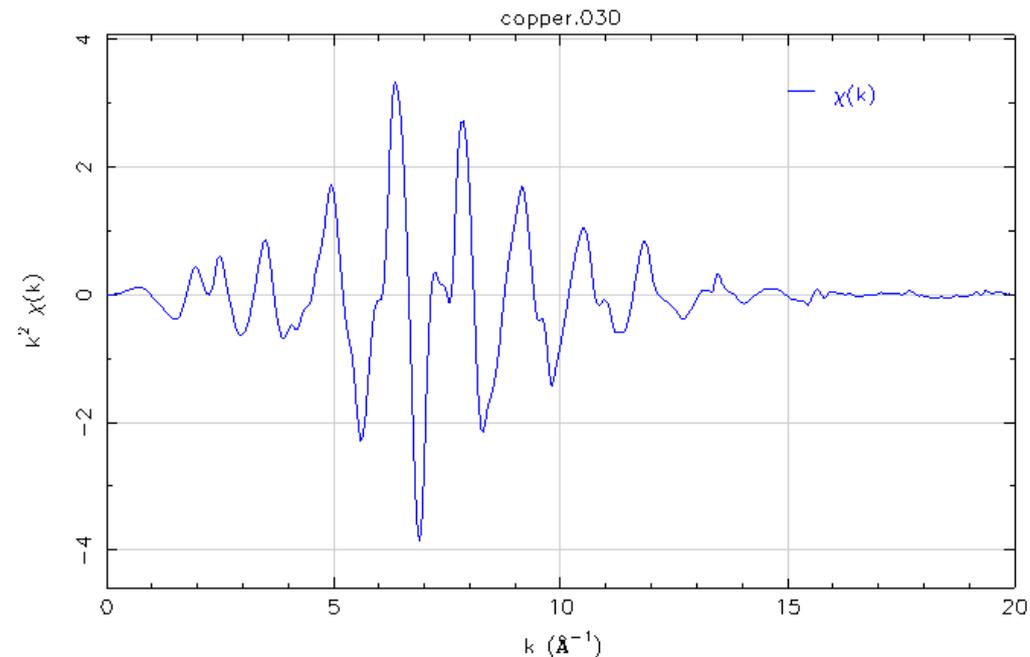
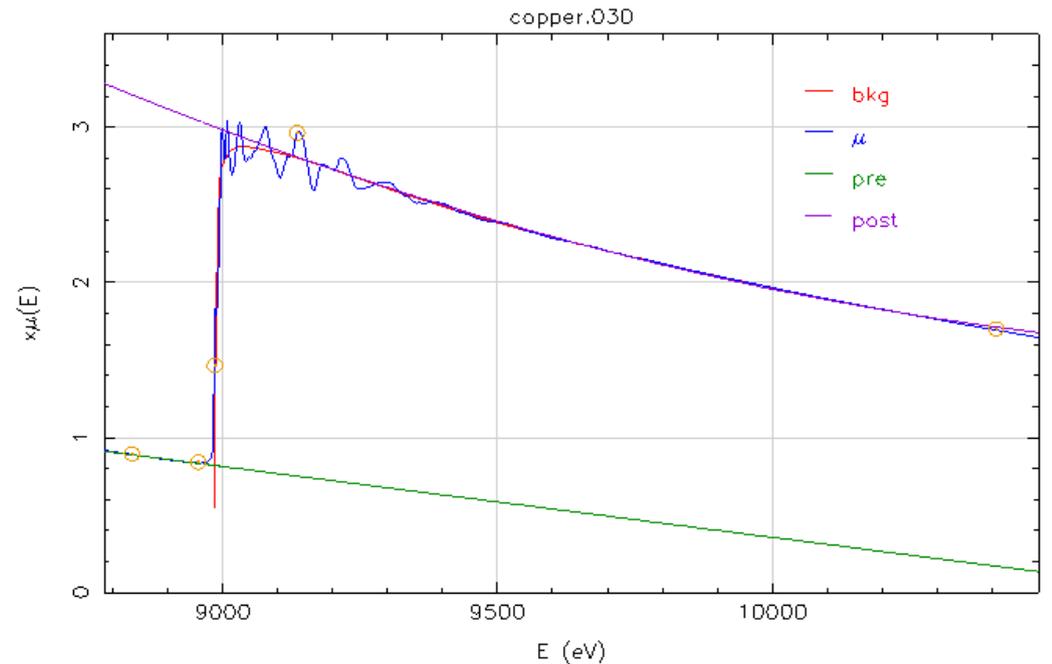
- $$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E_0)}$$

- Konversion in den k-Raum:
 $X(E) \rightarrow X(k)$

mit

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0)}$$

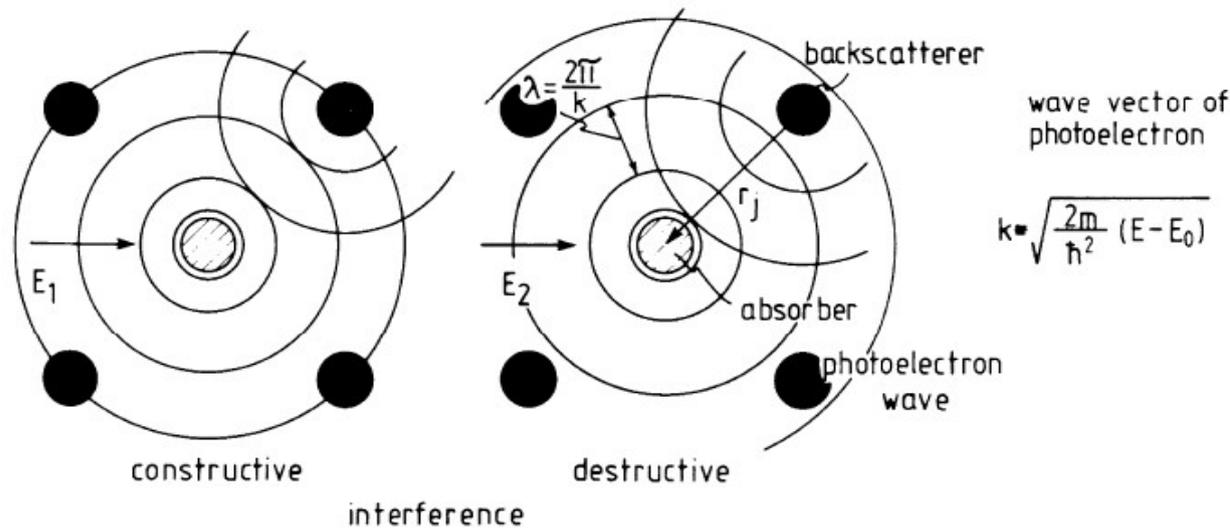
k: Wellenzahl des Photoelektrons



Inhalt

1. Einführung
2. Der experimentelle Aufbau
3. EXAFS - Datenbearbeitung
- 4. EXAFS - Die Theorie**
5. EXAFS - Datenanalyse
6. Anwendung: PCM

3. EXAFS – Die Theorie

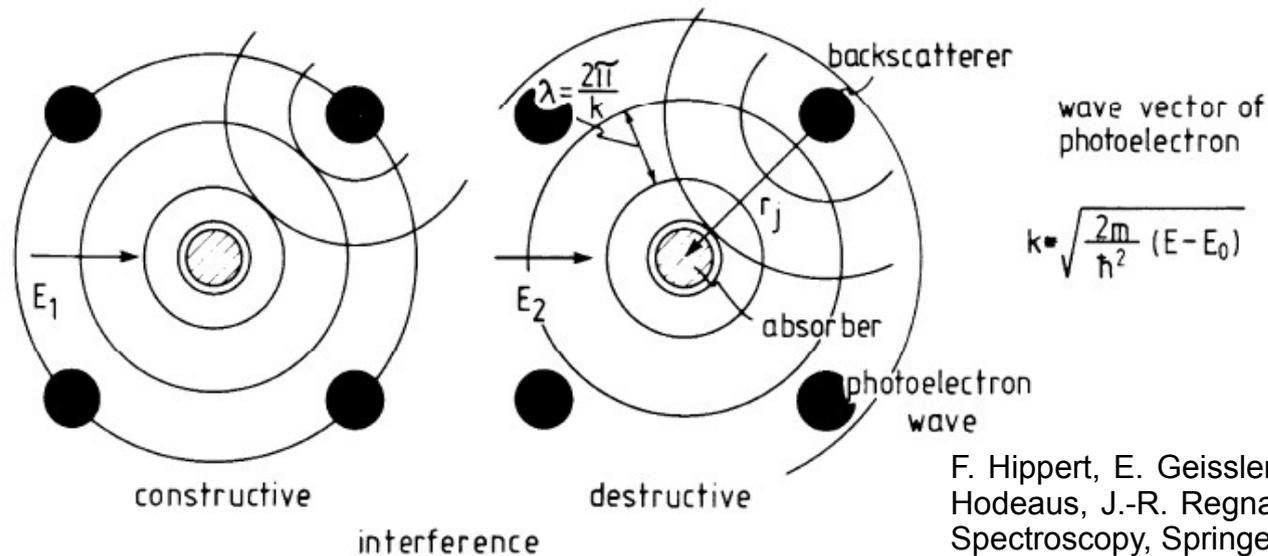


F. Hippert, E. Geissler, E. Lelièvre-Berna, J. L. Hodeaus, J.-R. Regnard, Neutron and X-ray Spectroscopy, Springer, 2006

Modell: short range single electron single scattering theory

- Photoelektron propagiert als Welle
- Streuung an Nachbaratomen
 - ⇒ Interferenz ⇒ Einfluss auf Absorptionswahrscheinlichkeit
 - konstruktiv: $\mu > \mu_0$
 - destruktiv: $\mu < \mu_0$

3. EXAFS – Die Theorie



- EXAFS- Formel:
$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j F_j(k)}{k r_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2r_j/\Lambda(k)} \sin(2k r_j + \Phi_j)$$

N_j : Koordinationszahl der j-ten Koordinationsschale

r_j : Abstand Absorber - Rückstreuer

$F_j(k)$: Amplitudenfunktion des Rückstreuers

σ_j : Debye- Waller- Faktor

$\Lambda(k)$: mittlere freie Weglänge des Photoelektrons

Φ_j : gesamte Phasenverschiebung des Elektrons

3. EXAFS – Die Theorie

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j F_j(k)}{k r_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2r_j/\Lambda(k)} \sin(2k r_j + \Phi_j)$$

- Sinus- Term: χ variiert periodisch mit k
 - $\chi(k)$ ist eine Überlagerung von Sinus- Funktionen
→ Fouriertransformation \Rightarrow Zerlegung in Frequenzanteile
- Phasenverschiebungen in Absorber und Rückstreuer
- Amplitudenfaktoren
 - N_j : Anzahl äquivalenter Rückstreuer je Schale
 - F_j : Rückstreuamplitude, elementabhängig
- Dämpfung durch thermische Vibrationen und Strukturdefekte
→ Debye- Waller- Faktor σ_j
- Dämpfung bedingt durch mittlere freie Weglänge $\Lambda(k)$ der Elektronen

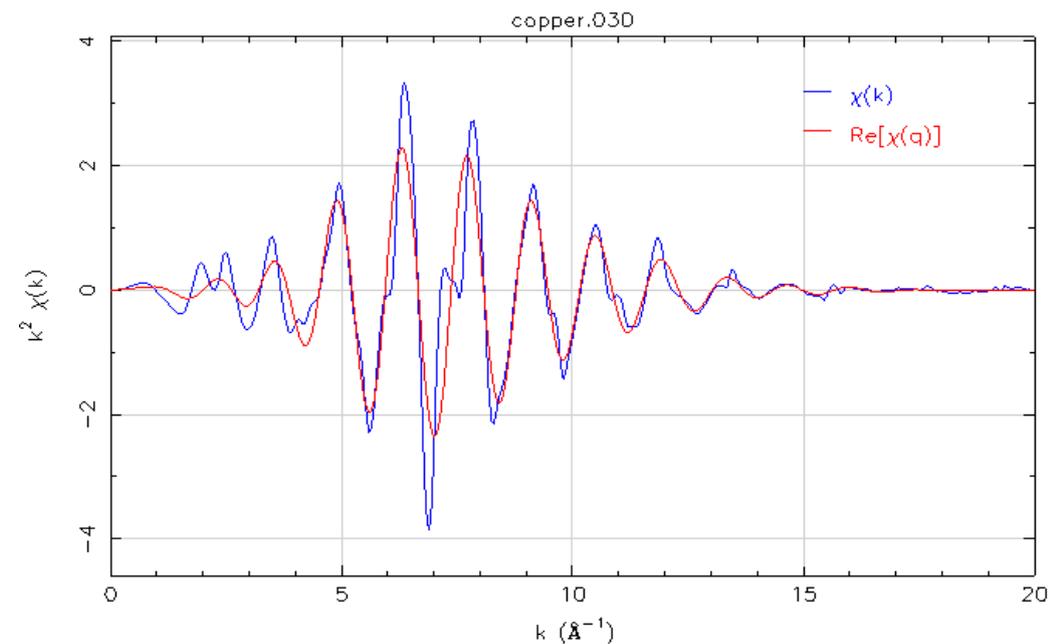
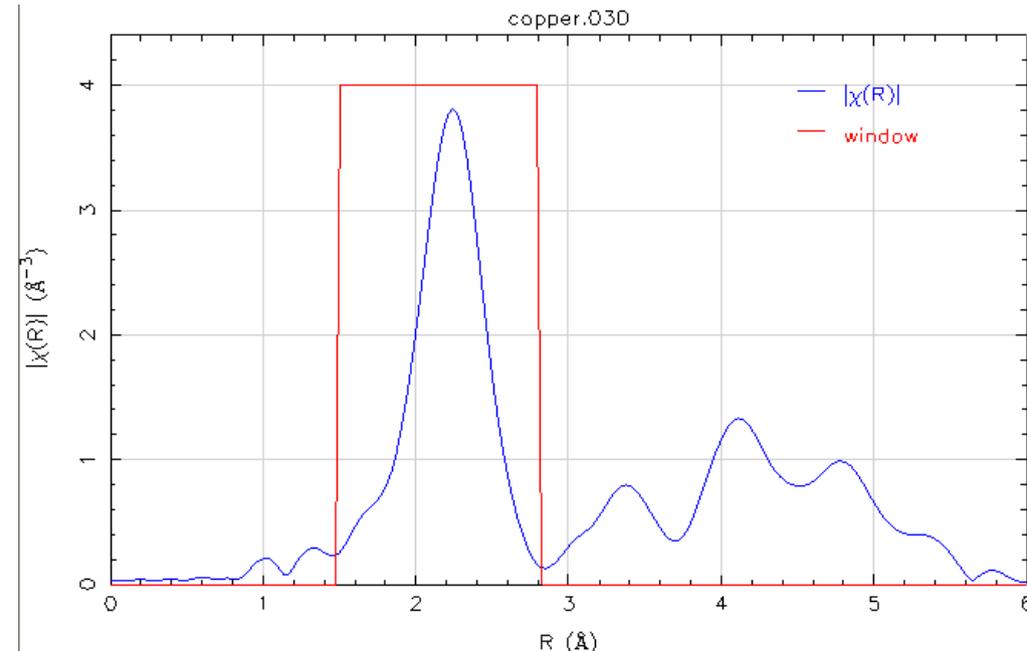
Inhalt

1. Einführung
2. Der experimentelle Aufbau
3. EXAFS - Datenbearbeitung
4. EXAFS - Die Theorie
- 5. EXAFS - Datenanalyse**
6. Anwendung: PCM

5. EXAFS – Datenanalyse

- Fouriertransformation von $k^n X(k)$
⇒ radiale Verteilungsfunktion
- Maxima der FT entsprechen Abständen r_j zu rückstreuenden Atomen
 - Abweichung von wahren Werten ($\sim 0,2 - 0,5 \text{ \AA}$)
 - Behebung mithilfe von theoretisch berechneten Rückstreupfaden
 - Computercodes (FEFF)
- Fit der Parameter der EXAFS-Formel an experimentelle Daten

⇒ Werte für r_j , N_j , σ_j



Inhalt

1. Einführung
2. Der experimentelle Aufbau
3. EXAFS - Datenbearbeitung
4. EXAFS - Die Theorie
5. EXAFS - Datenanalyse
- 6. Anwendung: PCM**

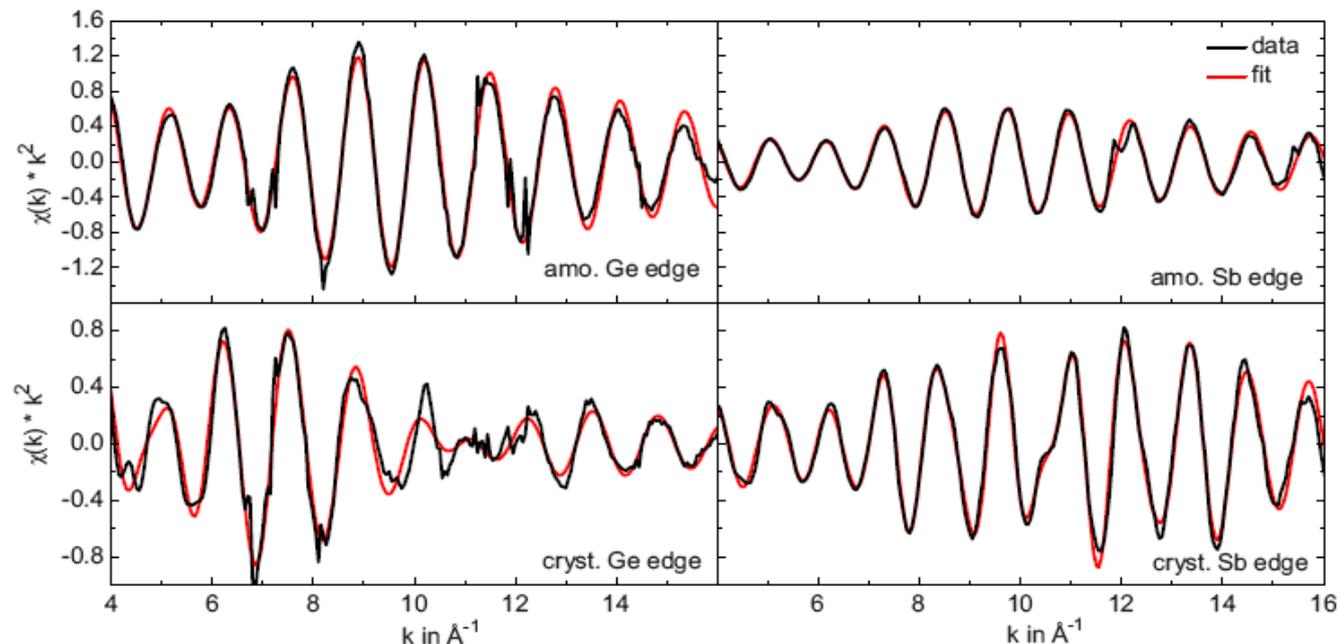
6. Anwendungen: PCM



- PCM – phase change memory (material)
 - Nicht flüchtiger elektronischer Speicher (Ge, Sb, Te- Legierungen)
 - Änderung des elektrischen Widerstands bei Phasenwechsel (amorph → kristallin)
- **Frage: Ist $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ ein geeignetes PCM?**
 - **EXAFS: Bei Kristallisierung kommt es zu Phasentrennung**

6. Anwendungen: PCM

- Amorphe Phase mit erwarteter Struktur → eine Phase
- Nach Kristallisation
 - Sb- Kante: Modifizierte lokale Stöchiometrie, geringere Ge-Nachbarkonzentration
 - Ge- Kante: höhere Ge- Nachbarkonzentration
 - Modell: Überlagerung zweier Phasen ⇒ Phasentrennung



Zusammenfassung

Röntgenabsorptionsspektroskopie

- Spektren zeigen oberhalb der Kanten Oszillationen in μ
 - Erklärung durch Interferenzeffekte
- **NEXAFS**
 - Information über unbesetzte Zustandsdichte
- **EXAFS**
 - Informationen über strukturelle Umgebung des Absorberatoms
- Lokale, elementspezifische Methode
- Anwendung in vielen Forschungsgebieten
 - Materialforschung, Umweltforschung, Katalysatortechnik