



UNIVERSITÄT ROSTOCK

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Chemie
Abteilung Anorganische Festkörperchemie**

Prof. Dr. Martin Köckerling

Vorlesung

Anorganische Chemie VI – Materialdesign

**Heute: Untersuchungsmethode für Materialien:
Röntgenabsorptionsspektroskopie**



Strukturinformationen aus amorphen Materialien, biologischen Substanzen, Metalloproteinen, Flüssigkeiten, Gelen, Katalysatoren.....



Methoden zur Gewinnung von Strukturinformationen?



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Hochauflösende Röntgenabsorptionsspektroskopie

XANES , EXAFS

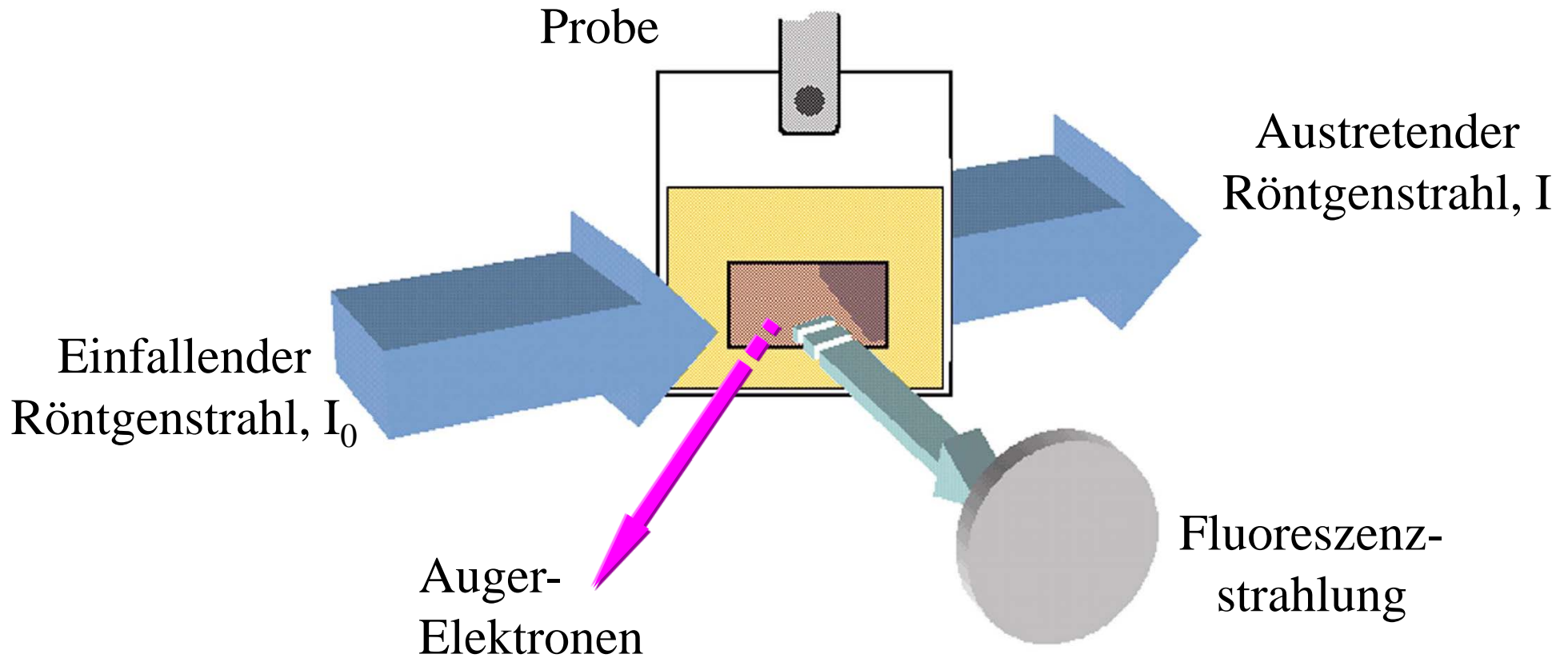
und Oberflächenspektroskopie

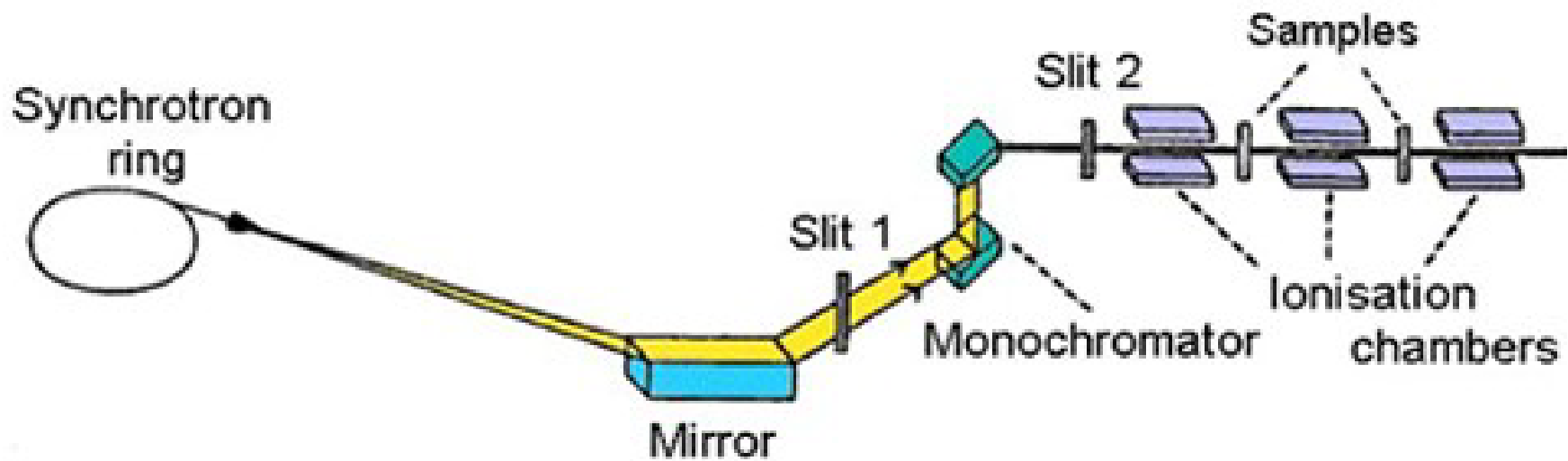


- Gliederung:**
- Das zugrundeliegende Experiment
 - Was passiert? Unterscheidung XANES \Leftrightarrow EXAFS
 - XANES-Spektroskopie
 - EXAFS-Spektroskopie, Gang der Datenauswertung
 - Synchrotron-Strahlungsquellen
 - Anwendungsbereiche
 - Vorteile, Nachteile, Grenzen



Das Absorptionsexperiment:







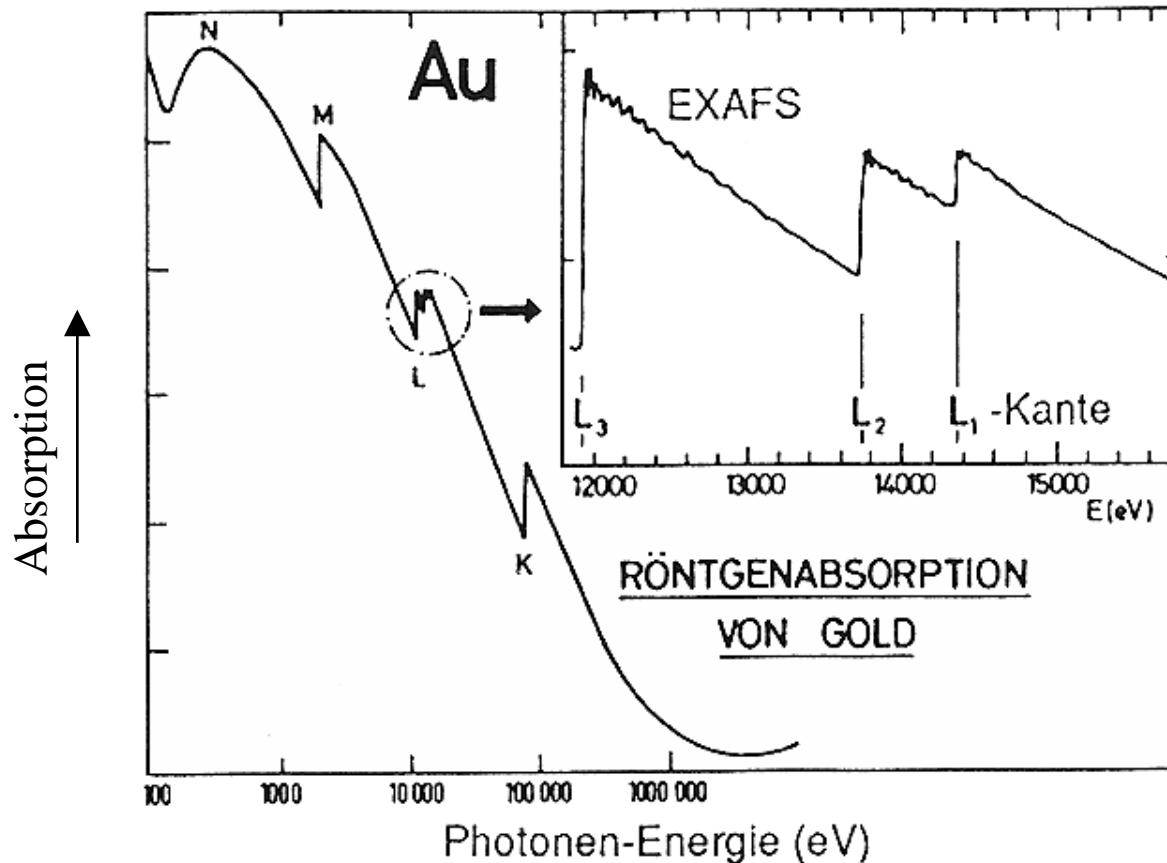
Absorption: Lambert-Beers'sches Gesetz:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

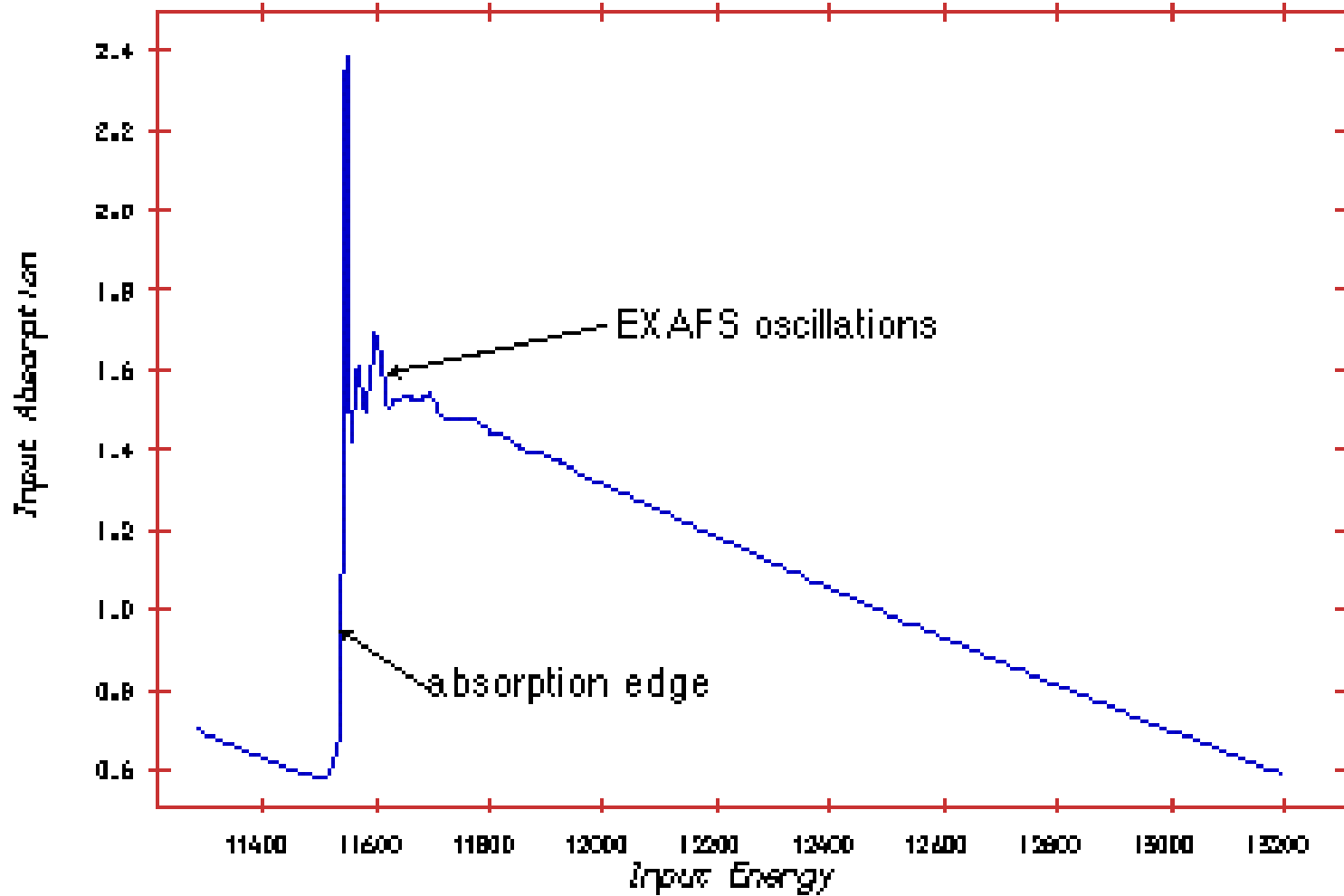
→

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I}$$

$$\mu = f(E) \quad \text{bzw.} \quad \mu = f(h\nu)$$

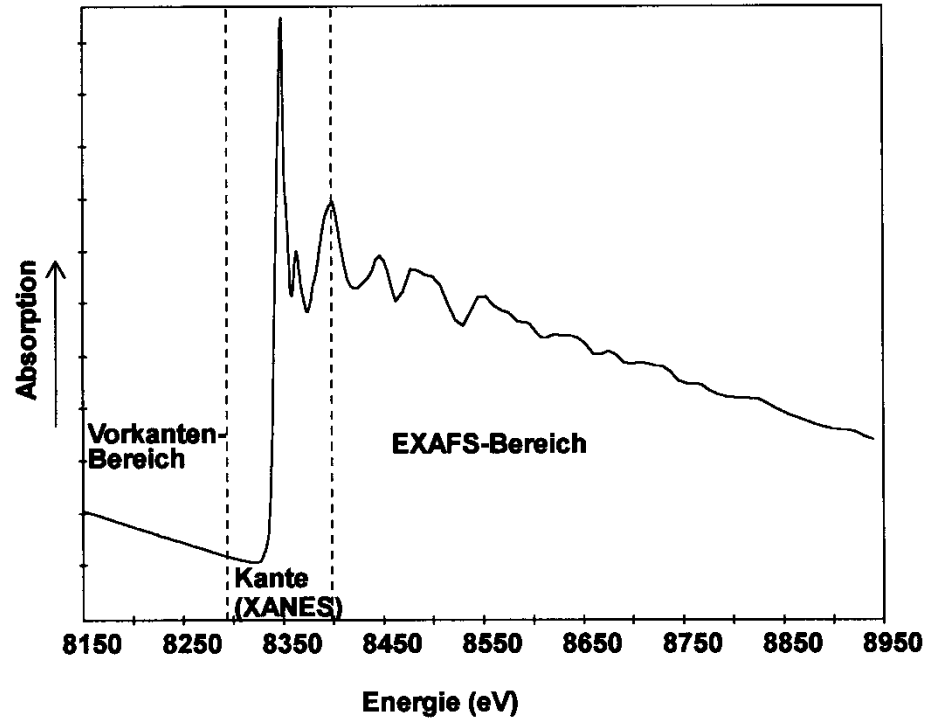
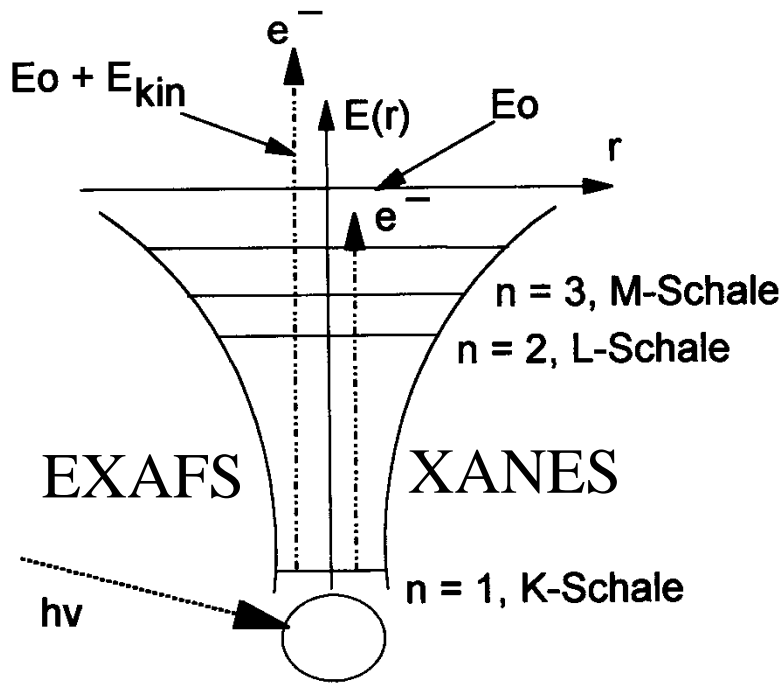


- Feinstruktur enthält Strukturinformation !
- XAS-Spektroskopie ist Element- (bzw. Kanten-) spezifisch !



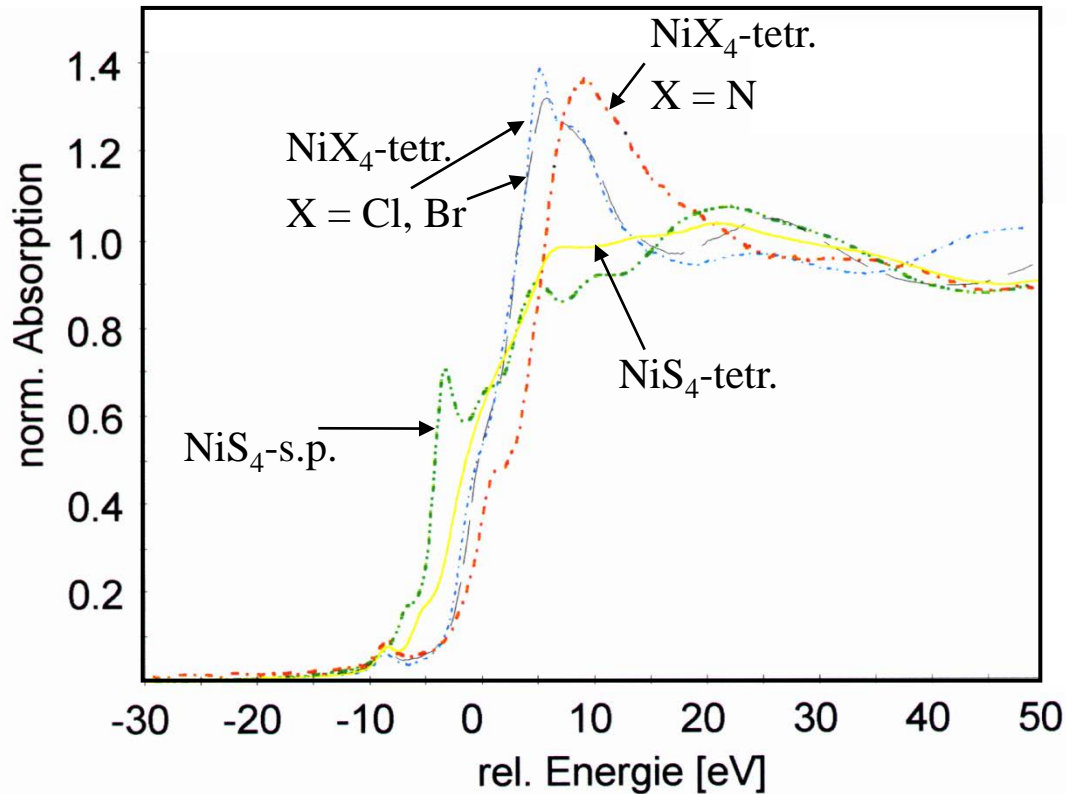


Die Anregung von Elektronen innerer Schalen durch Röntgenquanten: Unterschiede XANES \Leftrightarrow EXAFS





XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy



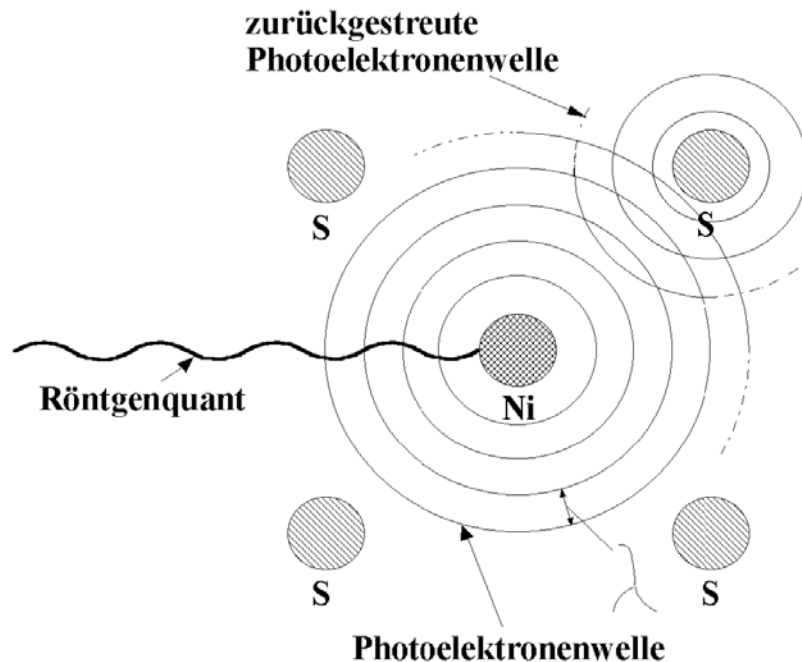
Strukturelle Informationen werden empirisch durch den Vergleich mit Spektren geeigneter **Modellverbindungen** gewonnen!

Erhältliche Informationen:

- Oxidationsstufe
- Art der Liganden
- Koordinationssymmetrie



EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure

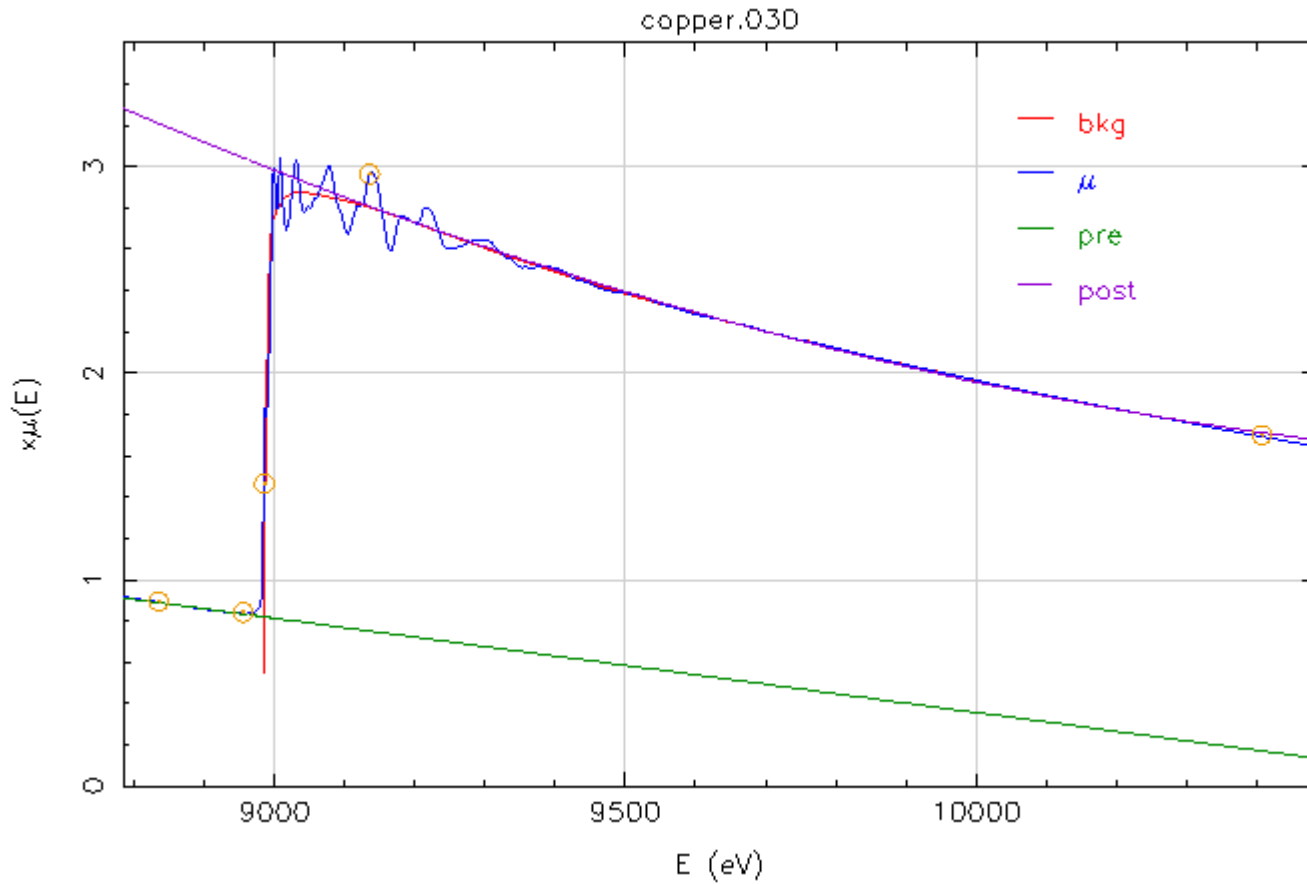


EXAFS-Oszillationen entstehen durch Veränderung des Absorptionsquerschnittes des Zentralatoms aufgrund der Wechselwirkung mit der zurückgestreuten Photoelektronenwelle.

⇒ Koordinationsschalen

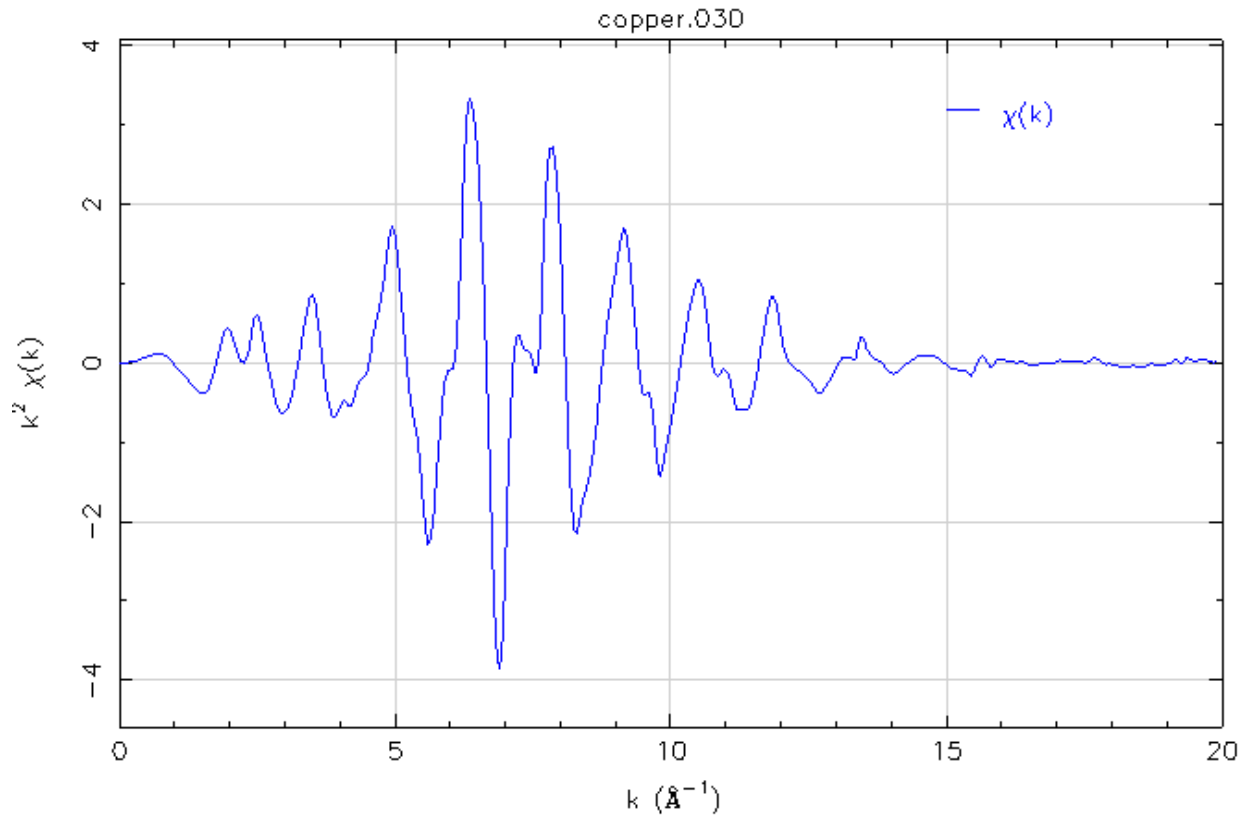


Schritte der EXAFS-Datenauswertung





Schritte der EXAFS-Datenauswertung



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

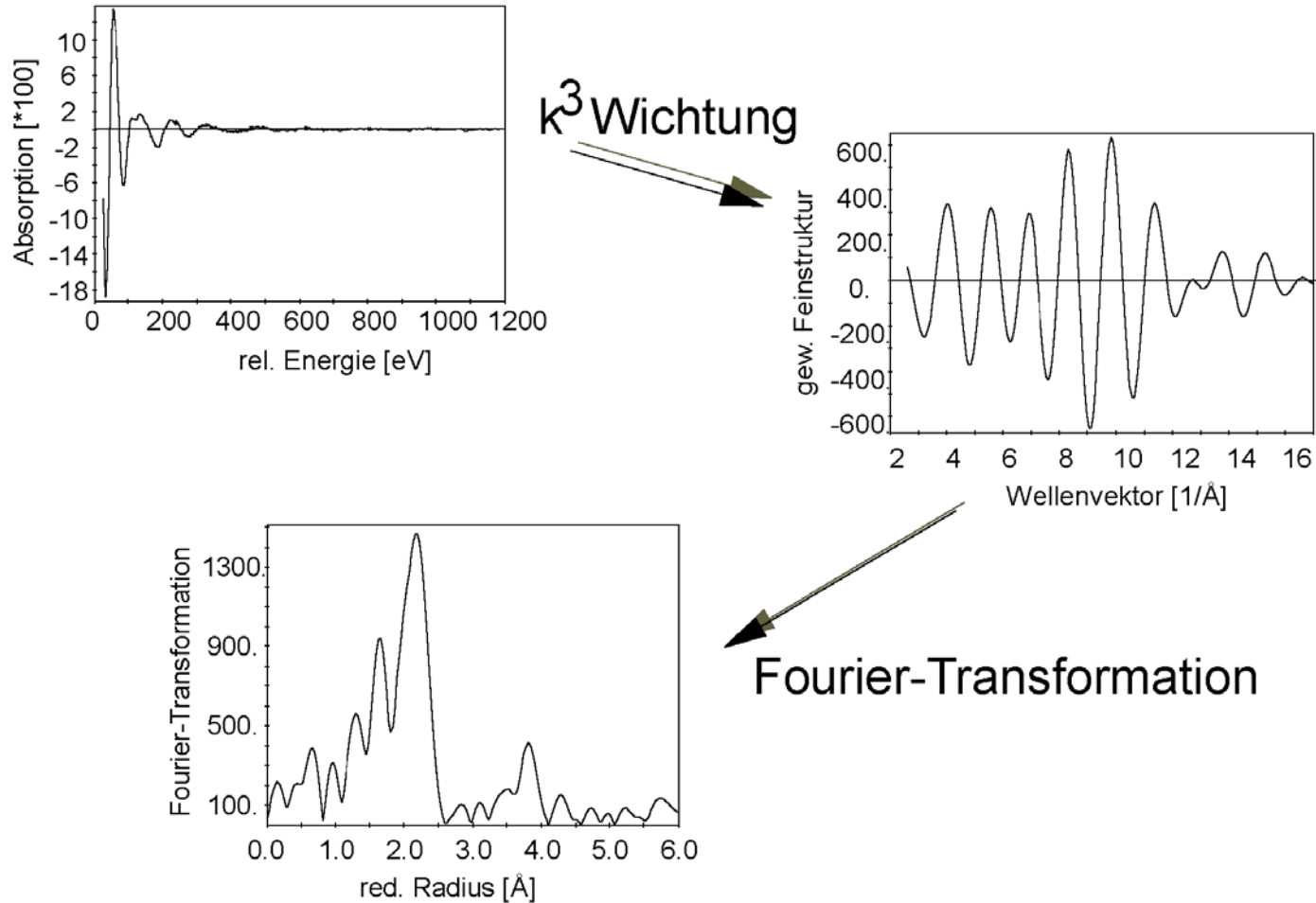
Mit

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

k : Wellenzahl des Photoelektrons

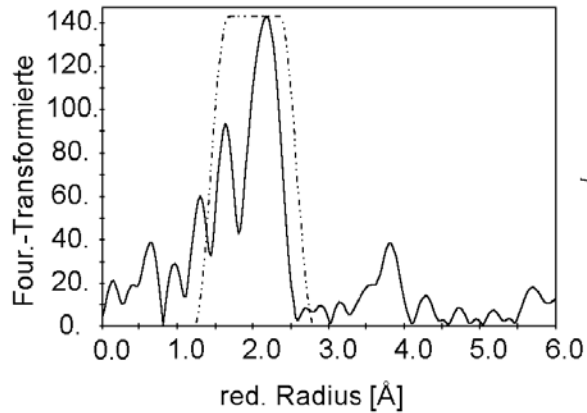


Schritte der EXAFS-Datenauswertung

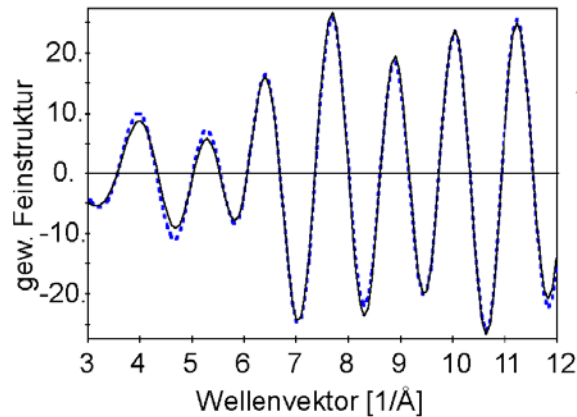
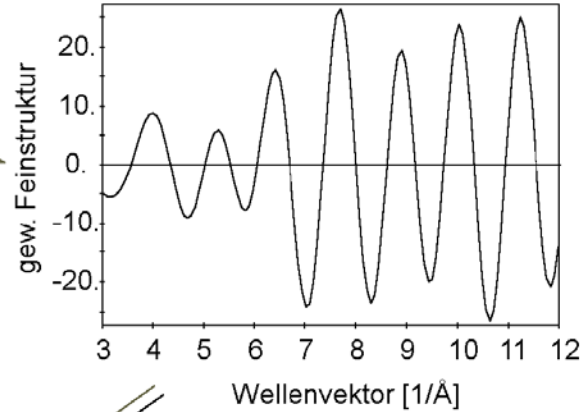




Weitere Schritte der EXAFS-Datenauswertung



Fourier-
Filtration



Least-Squares-
Anpassung



Strukturinformationen durch Least-Squares-Anpassungen Fourier-gefilterter Feinstrukturen:

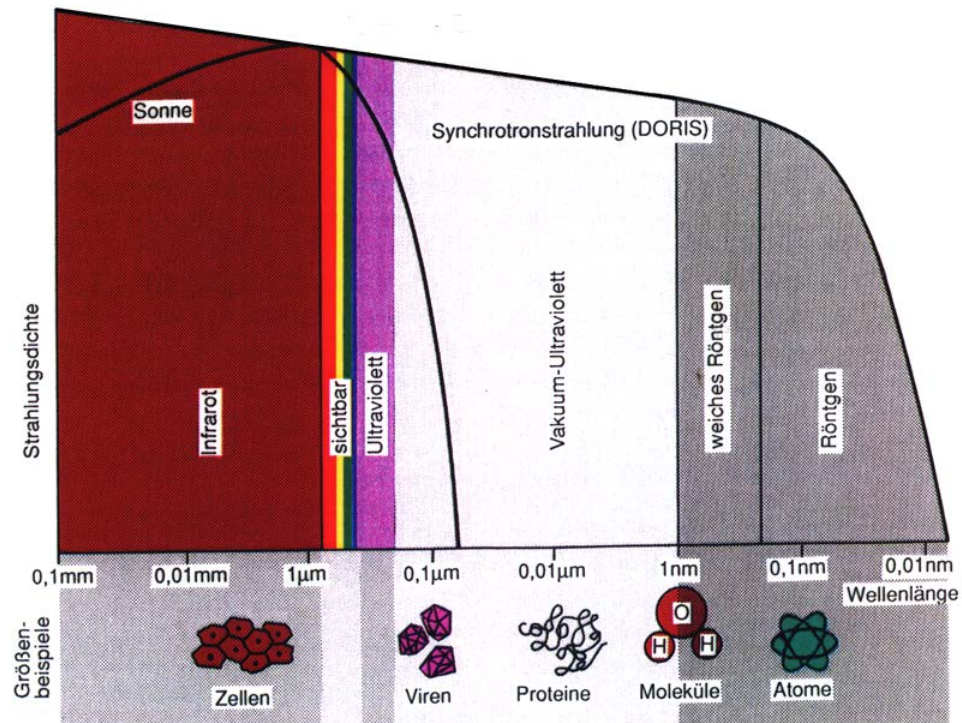
$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin(2kr_j + \phi_{ij}(k))$$

$$A_j(k) = N_j S_j(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} \frac{e^{-2r_j/\lambda(k)}}{kr_j^2}$$

- Koordinationszahl N_j der Koordinationsschale j
- Abstand r_j der Schale j vom absorbierenden Zentral-Atom
- Debye-Waller Faktor σ_j der Koordinationsschale j



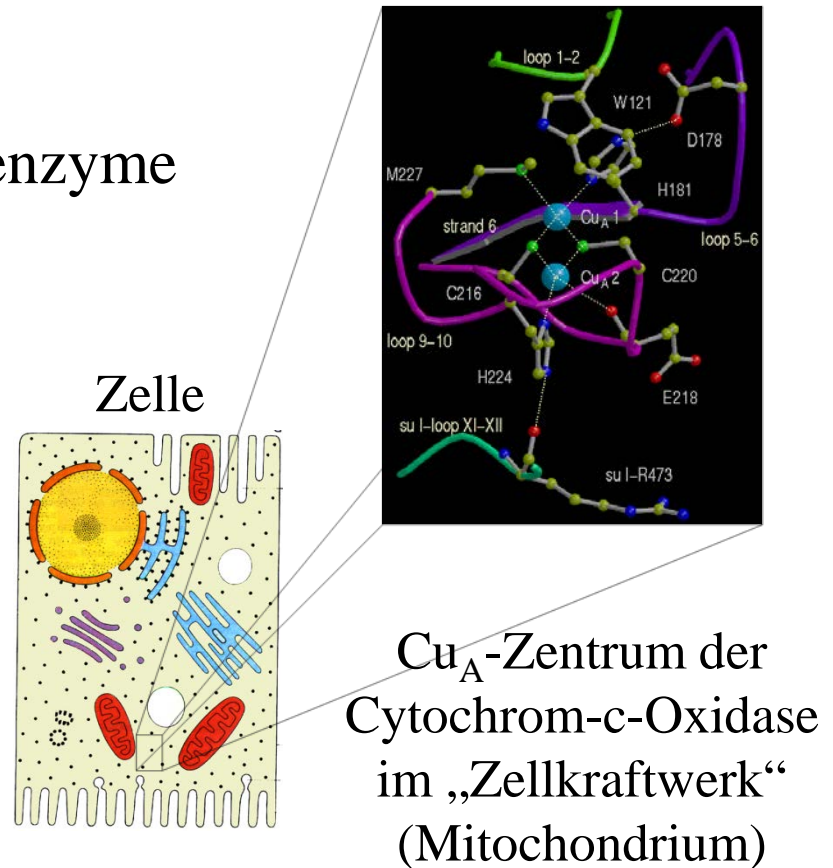
Messungen üblicherweise an Synchrotron-Strahlungsquellen z.B. DESY in Hamburg:





Anwendungsbereiche:

- Bioanorganische Chemie, Metalloenzyme
- Katalysatoren
- Gelöste Substanzen
- Amorphe Systeme

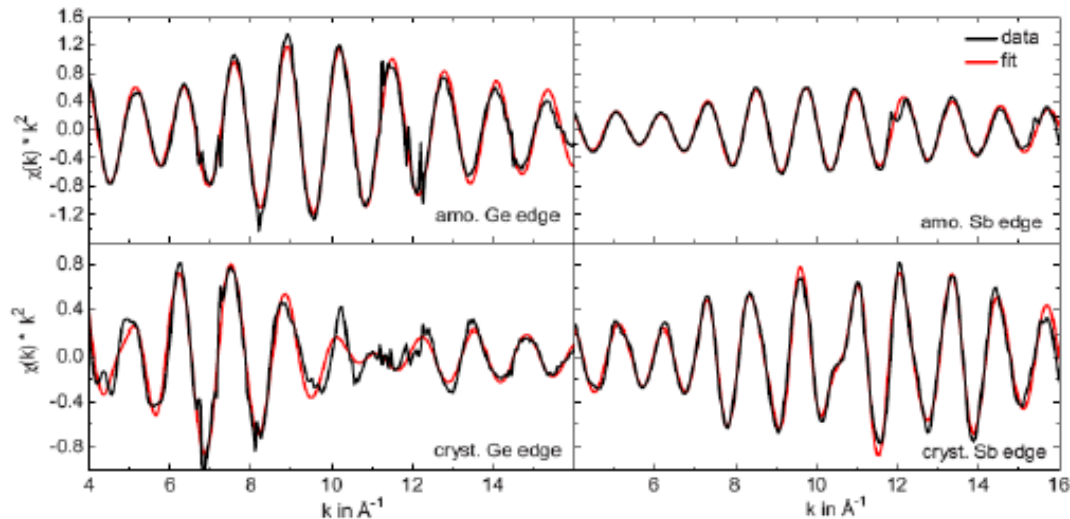




- PCM – phase change memory (material)
 - Nicht flüchtiger elektronischer Speicher (Ge, Sb, Te- Legierungen)
 - Änderung des elektrischen Widerstands bei Phasenwechsel (amorph → kristallin)
- **Frage: Ist $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ ein geeignetes PCM?**
 - **EXAFS: Bei Kristallisierung kommt es zu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



- 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



P. Zalden, C. Bichara, J. van Eijk, C. Braun, W. Bensch, M. Wuttig, Atomic structure of amorphous and crystallized $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$, Journal of applied physics 107, 2010



Vorteile, Nachteile, Grenzen:

- Methode ist unabhängig vom Zustand des Materials.
- Hoher experimenteller Aufwand.
- Nur bedingte (lokale) Strukturinformation.
- Nur aussagekräftig, wenn eine Art von Absorber vorliegt.
- Koordinationszahlen ± 1 ; Abstände $\pm 0.02 \text{ \AA}$.

