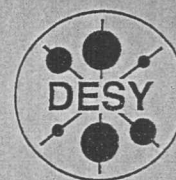


DEUTSCHES ELEKTRONEN-SYNCHROTRON

DESY-THESIS-2002-021

Juli 2002



Multi-Element-Silizium-Drift-Detektoren
zur Untersuchung von Katalysatoren sowie
Photonen-Interferenz-Absorptionsspektroskopie
als neue Methode

von

DESY-Bibliothek

P. Kappen

ISSN 1435-8085

NOTKESTRASSE 85 - 22607 HAMBURG

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

To be sure that your reports and preprints are promptly included in the
HEP literature database
send them to (if possible by air mail):

DESY
Zentralbibliothek
Notkestraße 85
22603 Hamburg
Germany

DESY
Bibliothek
Platanenallee 6
15738 Zeuthen
Germany

Multi-Element-Silizium-Drift-Detektoren zur
Untersuchung von Katalysatoren sowie
Photonen-Interferenz-Absorptionsspektroskopie
als neue Methode

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

PETER KAPPEN
aus Münster (Westf.)

Hamburg
2002

Multi-Element-Stizium-Drift-Detektoren zur
Untersuchung von Katalysatoren sowie
Photonen-Interferenz-Abractionspektroskopie
als neue Methode

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. G. Materlik
Prof. Dr. R. L. Johnson

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. G. Materlik
Prof. Dr. J. R. Schneider

Datum der Disputation: 26. April 2002

Dekan des Fachbereichs Physik und
Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. F.-W. Büßer

Multi-Element-Silizium-Drift-Detektoren zur Untersuchung von Katalysatoren sowie Photonen-Interferenz-Absorptionsspektroskopie als neue Methode

Kurzfassung

Mit dieser Arbeit werden die bestehenden Möglichkeiten der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) in zwei wichtigen Bereichen erweitert: (1) Sie ermöglicht zeitaufgelöste Fluoreszenz-XAFS Studien geringer Konzentrationen (<1 gew-%) einer Spezies in einer Matrix schwerer Elemente, unter Verwendung von Multi-Element-Silizium-Drift-Detektoren (SDDs). (2) Sie untersucht systematisch und experimentell bislang in der XAFS nicht betrachtete Photon-Interferenz-Effekte und überwindet auf dieser Basis die Reichweitenbegrenzung (wenige Å) der XAFS.

(1) Es werden zentrale Eigenschaften eines SDDs mit 7 monolithischen Pixeln — das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis, das Energieauflösungsvermögen und das Übersprechverhalten zwischen zwei Pixeln — durch ortsaufgelöste Messungen mit feinen Röntgenstrahlbündeln nur weniger μm Durchmesser präzise bestimmt. Die Ergebnisse werden auf das Detektorverhalten bei homogener Bestrahlung übertragen, experimentell verifiziert und für SDDs beliebiger Pixelzahlen verallgemeinert. Ein 7-Element SDD wird für Fluoreszenz-XAFS Studien heterogener Katalysatoren eingesetzt. Dafür werden Cu-promotierte Fe-Cr-Katalysatoren und edelmetallhaltige (Au, Pt, Ir) Systeme jeweils sehr geringer Metallgehalte (0,15–1,5 gew %) *ex situ* und *in situ* mit simultaner Gasanalyse untersucht. Es wird am Beispiel der Au- und Pt-Systeme gezeigt, daß auch bei diesen Konzentrationsverhältnissen XAFS-Spektren guter Qualität in kurzer Zeit aufgezeichnet werden können (ca. 10 min. für Fluoreszenz-XANES, Energieintervall 0,1keV; ca. 60 min. für Fl.-EXAFS, Intervall 1,0keV). Anhand der *in situ*-Messungen an den Cu-promotierten Proben wird gezeigt, daß während der temperaturprogrammierten Reaktion das Kupfer eine intermediäre Cu^{I} -Phase bildet, die für geringere Cu-Konzentrationen stabiler ist. Ferner wird ein detailliertes Modell der strukturellen Änderungen der Cu/FeCr-Systeme entwickelt. Die simultane Gasanalyse wird eingesetzt, um das Reduktionsverhalten des Cu mit der Aktivierung des Katalysators zu korrelieren. In einer weiteren Studie von Ir-Katalysatoren werden die strukturellen Änderungen des Ir für die schrittweise Aktivierung der frischen Katalysatoren diskutiert. In einem Katalysezyklus wird dann die temperaturabhängige Bildung aktiver Spezies ermittelt, wobei mit Hilfe der Gasanalyse die Selektivität auf die Reduktion von Ir-Clustern zurückgeführt wird. Die Experimente liefern neue Erkenntnisse über Strukturänderungen und die Wirkungsweise der untersuchten Katalysatoren.

(2) Mit experimentellen Untersuchungen von Photon-Interferenz-Effekten wird am Beispiel reiner Metallpulver und ausgewählter einfacher amorpher Substanzen ein Grundstein für eine neue Meßmethode der XAFS gelegt, die Photon-Interferenz-XAFS (πXAFS). Bereits hierbei werden Nachbarabstände bis zu 8Å radialem Abstand gewonnen. Anhand der Ergebnisse werden Anwendungsmöglichkeiten und Perspektiven von πXAFS kritisch bewertet. Dabei wird das mögliche Potential für die Katalyse- und Materialforschung diskutiert. Insbesondere mit Blick auf zukünftige Multi-Element-SDDs und wird erläutert, daß die Kombination mit der Fluoreszenzspektroskopie attraktiv sein kann.

Multi-Element-Röntgen-Fluoreszenzanalyse zur Untersuchung von Katalysatoren sowie Photonen-Interferenz-Absorptionsspektroskopie als neue Methode

Kurzfassung

Mit dieser Arbeit werden die bestehenden Möglichkeiten der Röntgen-Fluoreszenzspektroskopie (XRF) in zwei wichtigen Bereichen erweitert: (1) die Analyse hochverdünnter Proben sowie (2) die Analyse von Katalysatoren. Die Analyse von Katalysatoren ist ein wichtiges Problem, da diese oft aus mehreren Elementen bestehen und die Konzentrationen der einzelnen Elemente sehr niedrig sind. Die Analyse von hochverdünnerten Proben ist ebenfalls ein wichtiges Problem, da die Konzentrationen der einzelnen Elemente sehr niedrig sind.

(1) Es werden zwei neue Methoden zur Analyse von Katalysatoren entwickelt: die Röntgen-Fluoreszenzspektroskopie (XRF) und die Photonenspektroskopie (XPS). Die XRF-Methode wird durch die Verwendung von Hochdruckzellen verbessert, die die Konzentration der Katalysatoren erhöhen. Die XPS-Methode wird durch die Verwendung von Hochdruckzellen verbessert, die die Konzentration der Katalysatoren erhöhen. Die XRF-Methode wird durch die Verwendung von Hochdruckzellen verbessert, die die Konzentration der Katalysatoren erhöhen. Die XPS-Methode wird durch die Verwendung von Hochdruckzellen verbessert, die die Konzentration der Katalysatoren erhöhen.

(2) Mit experimentellen Untersuchungen von Photonen-Interferenz-Effekten wird ein Beispiel einer Metallprobe und angereicherter in dieser amorpher Substanz ein Grundraster für eine neue Methode der XRF-Analyse entwickelt. Die Photonen-Interferenz-XRF (PIXRF) Methode hat die Vorteile der XRF-Methode, ist aber auch für die Analyse von Katalysatoren geeignet. Die PIXRF-Methode wird durch die Verwendung von Hochdruckzellen verbessert, die die Konzentration der Katalysatoren erhöhen.

Investigation of catalysts using multi-element Silicon-Drift-Detectors and photon-interference absorption spectroscopy as a new method

Abstract

With this thesis the current possibilities of X-ray absorption spectroscopy (XAFS) are enhanced with respect to two important fields of interest: (1) Time resolved fluorescence-XAFS studies of low concentrated (<1 wt-%) samples become possible, using Multi-Element Silicon-Drift-Detectors (SDDs). (2) The effect of photon-interference for XAFS, as so far disregarded, is studied experimentally. By this the limited range of information of XAFS (few Å) is overcome.

(1) A monolithic 7-element SDD is spatially characterised using X-ray beams of only a few μm diameter. Key parameters of the detector are precisely determined: peak-to-background ratio, crosstalk between adjacent pixels, and energy resolution. The results are transferred to aspects of the detector performance under homogeneous irradiation, and they are generalised for any pixel number.

A 7-element SDD is used for fluorescence-XAFS investigations of heterogeneous catalysts with low metal concentrations (0,15–1,5 wt-%). Various copper promoted and noble metal (Au, Pt, Ir) containing catalysts are investigated *ex situ* and *in situ* with combined on-line gas analysis. With examples of the Au- and Pt-systems it is demonstrated that even for these low concentrations good quality spectra can be obtained within a short time (ca. 10 min. for fluorescence-XANES, energy interval 0,1keV; ca. 60 min. for fl.-EXAFS, interval 1,0keV). It is shown that during the *in situ*-experiment on the copper promoted samples the Cu forms an intermediate Cu^{I} -Phase whose stability is enhanced for lower Cu loadings. Furthermore, a detailed model of the structural changes for the samples investigated is derived. The gas analysis is used to correlate the reduction behaviour of Cu with the activation of the catalysts. In case of the Ir samples the activation of the catalysts is discussed for different reaction steps. Then, during a catalytic cycle, the temperature dependent formation of metallic Ir clusters is monitored. This is linked to the selectivity of the catalysts using the on-line gas analysis. The results give new knowledge of structural changes and catalytical behaviour of the catalysts studied.

(2) From investigations of pure metal powders and selected amorphous samples photon-interference effects in XAFS are investigated, and the foundations for a new method are laid: the photon-interference XAFS (π XAFS). Already by these first experiments radial distances up to 8Å are obtained. Possible applications and perspectives of π XAFS are assessed, and the probable potential for catalysis research and materials sciences is discussed. With respect to future multi-element SDDs it is elucidated that π XAFS in the fluorescence mode can be valuable.

Investigation of catalytic activity multi-element X-ray diffraction and photon-induced electron spectroscopy as a new method

Abstract

With this issue the authors investigate X-ray diffraction spectroscopy (XRD) are enhanced with respect to the important data of interest. (1) First method fluorescence-XRD studies of low crystallinity and low sample density, these data using Multi-Element X-ray Diffraction (MED) (2) The effect of photon-induced electron spectroscopy (PES) as a new method is studied experimentally. It can be limited range of information of XRD (low crystallinity).

(3) A monochromatic 7-element XRD is applied, however, using X-ray beams only a few cm diameter. Key on an area of the detector and present distribution post-to-backscattered cell, crystals, between adjacent peaks and energy resolution. The results are transferred to spectra of the electron spectroscopy which images some irradiation, and they are recorded on a few cm diameter.

A 7-element XRD is used for the study of XRD in a range of parameters: catalyst with low metal concentration (0.1-1.0 wt-%), different support promoted and noble metal (Au, Pt) in different catalysts and investigated in situ and in situ with combined on-line gas analysis. With a range of Au and Pt contents it is demonstrated that even for these low concentrations good quality spectra can be obtained within a short time (ca. 10 min) for fluorescence-XRD. Catalysts prepared in situ experiment on the support promoted catalysts (Pt, Au) forms an intermediate Cu²⁺ phase whose stability is related to the low Cu content. Furthermore, a detailed model of the structure, obtained from the sample investigation is used. The gas analysis is used to correlate the reaction behavior of the catalyst with the reaction of the catalyst. In case of the Pt catalyst, the reaction of the catalyst is determined for different reaction steps. Thus, during a catalytic cycle, the reaction is dependent formation of metallic Pt clusters is minimal. The XRD is used to the stability of the catalysts using the on-line gas analysis. The results give a knowledge of structural changes and catalytic behavior of the catalysts.

(2) From investigation of photo-induced electron spectroscopy (PES) and X-ray diffraction (XRD) are investigated in XRD and investigated, and the findings for a new method are used. The photo-induced XRD (PIXRD) method is used for these first experiments radial distance up to 50 Å are obtained. Further applications and the spectra of XRD are essential, and the precise method for catalyst reaction and materials science is discussed. With respect to future work element XRD is a method that XRD is the important one can be applied.

— II —

Der Fallschirm war langsam zu Boden gesunken, und ich hatte erfahren, wie hoch das Dach der Welt ist. Den klaren Geruch des Lebens noch in der Nase, atmete ich nun tief den vollen Duft des Dschungels, spürte die Aura des Unberührten und wandte mich den vielen Einzelheiten zu, die mich nun umgaben. Wie bei einer der Statuen fernöstlicher Paläste erschlossen sich mit jedem näheren Blick neue Details, von oberflächlicher Zierde bis zum feinsten Mosaik.

Ein paar unsichere Schritte vorwärts; nur was heißt schon vorwärts? Wo ist vorne? Es gibt so viel zu entdecken. Meine Blicke schweifen umher, noch unsicher. Alle Sinne überflutet. Für einen Moment schließe ich die Augen und lasse mich von den Geräuschen tragen. Ich folge ihnen blind, für eine kurze Weile, und als ich die Augen wieder öffne, habe ich mich an den Rand der Lichtung bewegt. Ganz dicht stehe ich vor einem großen Baum, meine Nasenspitze berührt beinahe seine glatte Rinde, während meine Blicke, wieder auf das Detail gerichtet, eifriges Leben erhaschen, viele kleine Lebewesen, die geschäftig umherhasten, weniger ziellos als es zunächst scheint. Ich lasse mich inspirieren und will einen Blick hinter den Baum riskieren. Mächtig ist sein Stamm, er muß zu den Urahnen dieses Waldes gehören, und hoch über mir thront seine Krone, einen bedrohlichen Schatten auf mich werfend. Ich muß ein paar Schritte zur Seite gehen, und da erkenne ich einen Pfad, der sich mal hierher mal dorthin windet, um schließlich im Dunkel zu verschwinden.

So folge ich diesem Weg. Er führt mich tiefer in den Wald, und bald beginnt er anzusteigen, erklimmt einen Hügel, an dessen Gipfel ein silberner Quell entspringt, Ursprung eines munteren Bächleins, das nun über viele steinerne Stufen hinabeilt, meine Schritte für einige Zeit begleitend. Immer wieder bricht die Sonne durch das dichte Blätterdach und läßt das Wasser geheimnisvoll schimmern und einzelne Tropfen, wenn sie für einige Momente beinahe schwerelos in der Luft schweben, wie Sterne farbigen Feuers funkeln. Dann ändert sich der Lauf des Baches, und während ich weitergehe, entschwindet er rasch zu meiner Linken meinen Blicken, bis ich ihn nur noch entfernt murmeln höre.

Wenig später wird der Weg sandig, nachdem er mich zuvor über den dunklen weichen Waldboden und über große Felsplatten geführt hatte. Auch stehen nun die Bäume nicht mehr gar so dicht, das Blätterdach wird heller, und bald dringt der Geruch salzigen Wassers zu mir. Während sich der Wald immer weiter lichtet, steigt mein Pfad wieder an, führt nun geradewegs eine grünen Hang hinauf. Die letzten Bäume bleiben hinter mir zurück, und als ich weiter emporsteige, höre ich das ewige Rauschen des Meeres. Dann erreiche ich die Anhöhe, die zu meinen Füßen steil abbricht, und vor mir breitet sich der Ozean aus, blau und grün, und verspielt malen die Wolken Schatten in das Bild.

Von hier führt der Weg herab zum Meer, folgt seiner Linie für eine Weile und erreicht in der Ferne einen Leuchtturm mit einem Anleger. Dort liegt ein Schiff an, das mich vielleicht mitnimmt zu fernen Gestaden.

III

Der Friedhof war langsam zu Boden gekommen, und die letzten Grabsteine waren schon fast alle abgeräumt. Die alten Menschen, die hier lebten, waren nicht mehr da. Die Welt war ein großer, leerer Raum, und die Menschen waren nur noch Schatten. Die Erde war trocken, und die Luft war düster. Die Menschen waren nicht mehr da, und die Erde war trocken. Die Luft war düster, und die Menschen waren nicht mehr da.

Die Welt war ein großer, leerer Raum, und die Menschen waren nur noch Schatten. Die Erde war trocken, und die Luft war düster. Die Menschen waren nicht mehr da, und die Erde war trocken. Die Luft war düster, und die Menschen waren nicht mehr da. Die Welt war ein großer, leerer Raum, und die Menschen waren nur noch Schatten. Die Erde war trocken, und die Luft war düster. Die Menschen waren nicht mehr da, und die Erde war trocken. Die Luft war düster, und die Menschen waren nicht mehr da.

Die Welt war ein großer, leerer Raum, und die Menschen waren nur noch Schatten. Die Erde war trocken, und die Luft war düster. Die Menschen waren nicht mehr da, und die Erde war trocken. Die Luft war düster, und die Menschen waren nicht mehr da. Die Welt war ein großer, leerer Raum, und die Menschen waren nur noch Schatten. Die Erde war trocken, und die Luft war düster. Die Menschen waren nicht mehr da, und die Erde war trocken. Die Luft war düster, und die Menschen waren nicht mehr da.

Die Welt war ein großer, leerer Raum, und die Menschen waren nur noch Schatten. Die Erde war trocken, und die Luft war düster. Die Menschen waren nicht mehr da, und die Erde war trocken. Die Luft war düster, und die Menschen waren nicht mehr da. Die Welt war ein großer, leerer Raum, und die Menschen waren nur noch Schatten. Die Erde war trocken, und die Luft war düster. Die Menschen waren nicht mehr da, und die Erde war trocken. Die Luft war düster, und die Menschen waren nicht mehr da.

Inhalt

1	Einleitung und Struktur	1
I	Grundlagen	5
2	Einführung in die Themengebiete	7
2.1	Katalysforschung	7
2.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS)	9
2.3	Photonen-Interferenz-XAFS	18
2.4	Fluoreszenz-XAFS	32
II	Silizium-Drift-Detektor	41
3	Halbleiterdetektoren und der Silizium-Drift-Detektor	43
4	Eigenschaften von Silizium-Drift-Detektoren	52
4.1	Eigenschaften bei lokaler Bestrahlung	52
4.2	Eigenschaften bei homogener Bestrahlung	70
III	Neue Entwicklungen in der XAFS	77
5	Die Fluoreszenz-XAFS mit 7-Element-Silizium-Drift Detektoren	79
5.1	vorbereitende <i>ex situ</i> - und <i>in situ</i> -Experimente	89
5.2	<i>in situ</i> -Untersuchung von Promotoren	96
5.3	<i>in situ</i> -Experimente mit simultaner Gasanalyse und Messung katalytischer Aktivität	109
5.4	Perspektiven	115
6	Photonen-Interferenz XAFS (π XAFS)	116
6.1	π XAFS-Experimente an Folien und Pulvern	120
6.2	Anwendung der Fourier-Transformation auf π XAFS-Daten: Strukturinformationen	130
6.3	π XAFS an amorphen Substanzen	132
6.4	Möglichkeiten, Bewertung und Perspektiven	136
7	Zusammenfassung und Ausblick	139

Literaturverzeichnis	143
Anhang A	155
Anhang B	157

Inhalt

1	1	Einleitung und Struktur
5	1	Grundlagen
7	2	Einleitung in die Zusammenfassung
1	2.1	Katalyseforschung
4	2.2	Röntgenstrukturanalyse (XRD)
18	2.3	Prozess-Intelligenz (XAI)
31	2.4	Fluoreszenz-LES
43	II	Silizium-Drift-Detektor
48	3	Prüfbedingungen für den Silizium-Drift-Detektor
82	4	Eigenschaften von Silizium-Drift-Detektoren
92	4.1	Eigenschaften für die Detektierung
10	4.2	Eigenschaften für die Detektierung
77	III	Neue Entwicklungen in der XAI
78	5	Die Fluoreszenz-XRF als 7-Element-Silizium-Drift-Detektor
83	5.1	vorherrschende Konzepte und die Experimentelle
90	5.2	in die Detektierung von Fluoreszenz
108	5.3	in die Experimentelle mit anderen Elementen und Isotopen
111	5.4	Prozess-Intelligenz
118	6	Fluoreszenz-Intelligenz (XAI) (XAI)
120	6.1	XAI-Experimentelle zu Fluoreszenz und Prozess
130	6.2	Anwendung der Fluoreszenz-Intelligenz zur
131	6.3	XAI-Intelligenz zur Detektierung
132	6.4	XAI zur Detektierung von Fluoreszenz
138	7	Zusammenfassung und Ausblick

Kapitel 1

Einleitung und Struktur

Als WILHELM CONRAD RÖNTGEN am 8. November 1895 in Würzburg die X-Strahlen entdeckte und im Dezember gleichen Jahres eine vorläufige Mitteilung „*Ueber eine neue Art von Strahlen*“ [1] publizierte, legte er den Grundstein für ein rasch expandierendes Arbeitsgebiet: Die Strukturforschung mit X-Strahlung (Röntgenstrahlung). Im Zuge der ersten Experimente mit der neuen unsichtbaren Strahlung stellte er auch Untersuchungen hinsichtlich der „*Durchlässigkeit*“ verschiedener Körper an, wobei er jene bezeichnete als „*das Verhältniss der Helligkeit eines dicht hinter dem Körper gehaltenen Fluoreszenzschirmes zu derjenigen Helligkeit des Schirmes, welcher dieser unter denselben Verhältnissen aber ohne Zwischenschaltung des Körpers zeigt*“ [1]. Nach heutiger Nomenklatur führte RÖNTGEN damit die ersten Röntgenabsorptionsexperimente durch, und er stellte bereits fest, daß die Dicke und die Dichte des durchstrahlten Mediums entscheidende Größen für dessen Absorptionsvermögen sind.

Zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts wurden mit Röntgenstrahlung erstmalig eine *Absorptionskante* und die oberhalb dieser auftretenden charakteristischen Modulationen beobachtet [2, 3]. Das waren die Geburtsstunden der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS). Sie ist heute eine leistungsstarke Methode, mit der elementsensitiv und auf atomarer Skala Aussagen über die mittlere Probenstruktur gemacht werden können [4–6]. Einen besonderen Aufschwung erlebte die XAFS in den 1970er Jahren, als die Grundlage für die heutige XAFS-Theorie geschaffen wurde [7–9] und die Synchrotronstrahlung im Röntgenbereich für die Strukturforschung nutzbar gemacht wurde [10]. Von der neuen Methode profitierten viele Arbeitsgebiete, und schon 1960 war die XAFS erstmalig für die Charakterisierung von Katalysatoren eingesetzt worden [11]. So hatten Fortschritte in der XAFS stets auch Einfluß auf die in der Katalyseforschung. Mit der Einführung der *Fluoreszenz-XAFS* wurde 1977 die Sensitivität der XAFS hinsichtlich Elementgehalten von weniger als 1 gew-% maßgeblich verbessert [12]. In der Forschung an heterogenen Katalysatoren sind häufig solch niedrigkonzentrierte Systeme von Interesse, beispielsweise wenn die aktive Spezies hochdispers präpariert wird oder sogenannte Promotoren zugesetzt werden, die bereits in geringer Konzentration zu einer Verbesserung von Aktivität und/oder Selektivität führen.

Ziel dieser Arbeit ist, die bestehenden Möglichkeiten der XAFS in zwei wichtigen Bereichen zu erweitern: (1) Die zeitaufgelöste Untersuchung geringer Konzentrationen (<1 gew-%) einer Spezies in einer Matrix schwerer Elemente. Solch eine

Probenzusammensetzung entspricht der von vielen aktuellen heterogenen Katalysatoren und Systemen der Materialforschung. (2) Die experimentelle Untersuchung von in der XAFS bislang nicht betrachteten Photonen-Interferenz-Effekten und die Überwindung der Reichweitenbegrenzung der XAFS von wenigen Å.

(1) Der Aspekt der Zeitauflösung spielt für die Katalyseforschung eine wesentliche Rolle, sobald die Probe nicht unveränderlich in einer statischen Umgebung vorliegt (*ex situ*-Experiment), sondern in einem *in situ*-Experiment einer dynamischen Umgebung (Druck, Temperatur, chemisches Potential) ausgesetzt ist. Beispielsweise werden für die heterogene Katalyse häufig temperaturprogrammierte Reaktionen eingesetzt, während derer der Katalysator auf der Skala von Minuten bis Stunden Änderungen der atomaren Struktur und der katalytischen Eigenschaften unterliegt. Für diese Untersuchungen ist die simultane Analyse des an der Probe umgesetzten Gasgemisches oft von entscheidender Bedeutung, denn so lassen sich genannte Änderungen miteinander verknüpfen. Hierauf aufbauend können Katalysatoren dann gezielt verbessert werden. Bisher sind einige *in situ*-Fluoreszenz-XAFS Untersuchungen guter Zeitauflösung (10 min) von Systemen mit Metallgehalten weniger gew-% bekannt (zum Beispiel [13–16]). Hingegen sind vergleichbare Fluoreszenz-XAFS-Experimente an Proben sehr geringer Metallgehalte (< 1 gew-%) äußerst rar, und entsprechende temperaturabhängige, zeitaufgelöste *in situ*-Fluoreszenz-XAFS Studien mit simultaner Gasanalyse sind in der Katalyseforschung neu.

In dieser Arbeit werden die ersten solcher Studien von aktuell interessanten Katalysatoren gezeigt. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Katalysatortypen ausgewählt: mit verschiedenen geringen Mengen Kupfer promotierte Eisen-Chrom Katalysatoren und niedrigkonzentrierte Iridium-Katalysatoren. Solche Substanzen finden im industriellen Maßstab Anwendung bei der Gewinnung von Wasserstoff aus CO/H₂O-Gemischen oder mittels der partiellen Oxidation von Methan. Die *in situ*-Experimente führen zu neuen Erkenntnissen über die Struktur der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen (Ausbildung intermediärer Phasen, Clusterbildung, Oxidations- und Reduktionsverhalten im Hochtemperaturbereich). Diese Ergebnisse werden verknüpft mit den katalytischen Eigenschaften untersuchter Katalysatoren (Aktivität, Selektivität ↔ Clusterbildung, Oxidation/Reduktion).

Für diese *in situ*-Experimente wurde aus dem Bereich moderner energiedispersiver Röntgendetektoren der neuartige Silizium-Drift-Detektor (SDD) gewählt. Diese Detektoren können hohe Zählraten verarbeiten, bewahren dabei ein gutes Energieauflösungsvermögen und sind gleichzeitig kompakt in den experimentellen Aufbau integrierbar [17, 18]. Daher erfüllen sie die Anforderungen für zeitaufgelöste *in situ*-Fluoreszenz-XAFS Experimente an niedrigkonzentrierten Systemen. Zudem sind sie preisgünstig und eine attraktive Alternative zu anderen modernen Halbleiterdetektoren [19]. Die *in situ*-Experimente wurden mit einem Prototyp-Multi-Element-SDD mit sieben individuellen Pixeln durchgeführt. Solche Detektoren wurden zuerst eingehend charakterisiert und die notwendigen Eigenschaften verifiziert. Anhand hochpräziser orts aufgelöster Messungen mit feinen Röntgenstrahlbündeln von nur einigen µm Durchmesser konnten das Signal-zu-Untergrund Verhältnis und andere wichtige Eigenschaften des 7-Element-SDDs genau bestimmt werden. Diese "lokalen" Ergebnisse ließen sich auf die zentralen Charakteristika des Detektors bei homogener Bestrahlung übertragen und für Multi-Element-Detektoren beliebiger Pixelzahlen verallgemeinern. Die so gewonnenen Erkenntnisse sind unerlässlich für das Verständ-

nis des Verhaltens von SDDs, und es werden Möglichkeiten aufgezeigt, zukünftige Detektorgenerationen maßgeblich zu verbessern. Auf dieser Grundlage kann die Qualität experimenteller Daten, zum Beispiel in der Katalyseforschung, nachhaltig gesteigert werden.

(2) Die Einschränkung, daß mit XAFS nur kurzreichweitige Informationen erhältlich sind, geht darauf zurück, daß hier Elektronen als Sonde dienen. Mit der kürzlich theoretisch entwickelten Photonen-Interferenz-XAFS (π XAFS) können diese Grenzen überwunden werden, denn hier wird die Streuung und Interferenz von Photonen ausgenutzt [20–22]. Es werden in dieser Arbeit erstmalig detaillierte, systematische, experimentelle Beweise für die Existenz von π XAFS geführt. Hieraus ergibt sich eine völlig neue Meßmethode, deren Grundstein durch Messungen an reinen Metallpulvern und ausgewählten amorphen Substanzen gelegt wird. Bereits hierbei werden Nachbarabstände bis zu acht Ångström radialem Abstand direkt aus den entsprechenden Fourier-Transformationen der π XAFS-Daten gewonnen.

Die π XAFS könnte beispielsweise für die Katalyseforschung interessant werden, wenn nanokristalline Proben oder homogene Katalysatoren untersucht werden sollen, denn hier sind etwa der Kombination aus Röntgenbeugung und XAFS [13,23,24] gewisse Grenzen gesetzt.

Die Perspektiven und Möglichkeiten der π XAFS werden kritisch bewertet, und es wird herausgearbeitet, daß eine Zukunft der π XAFS in der Fluoreszenzspektroskopie liegen kann. Die derzeitige Entwicklung leistungsfähiger Multi-Element-Detektoren (zum Beispiel 1000-Element SDDs [25]) ist hierbei von besonderem Interesse.

Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit ist in drei Teile gegliedert.

In Teil I wird in die verschiedenen Themengebiete eingeführt: Katalyseforschung, XAFS, π XAFS, Fluoreszenz-XAFS.

Hierauf aufbauend befaßt sich Teil II zunächst mit dem Konzept von Silizium-Drift-Detektoren. Anschließend werden die orts aufgelösten Messungen besprochen. Wichtige Eigenschaften von Ein- und Viel-Element SDDs unter homogener Bestrahlung werden hieraus abgeleitet und im Vergleich zu anderen Halbleiterdetektoren diskutiert.

In Teil III wird das Potential von SDDs für die Katalyseforschung anhand von *ex situ*- und *in situ*-Messungen an niedrigkonzentrierten Proben demonstriert. Anschließend werden *in situ*-Studien der ausgewählten Katalysatoren diskutiert, wobei ein Schwerpunkt auf der Verknüpfung von Strukturinformationen und Katalyseinformationen liegt. Ferner werden in Teil III werden die Ergebnisse der π XAFS-Experimente besprochen. Zuerst wird die Existenz von π XAFS systematisch bewiesen, und anschließend wird an ausgewählten Substanzen (Metallpulver, amorphe Festkörper) das Potential dieser neuen Meßmethode verdeutlicht. Mit den gewonnenen Erkenntnissen werden dann die Perspektiven von π XAFS erläutert (auch mit Blick auf die Katalyseforschung).

als die Verfahren von 2000 und 2001...
die Darstellung...
Quantität...
gezeigt werden

(2) Die Entscheidung...
nicht...
theoretisch...
ausgewertet...
experimentelle...
völlig...
vom und...
Nach...
chemischen...
Die...
wenn...
für...
für...
Die...
wird...
haben...
(zum Beispiel...)

Übersicht über die Arbeit

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert...
In Teil I wird...
XAFS...
Hierbei...
Diskussion...
Die Ergebnisse...
werden...
Teil II...
In Teil III...
zu...
entschieden...
zur...
internationaler...
Experimente...
wissen...
Forschung...
aus...
Blick...
Blick...
Blick...

Teil I
Grundlagen

Kapitel 2

Einführung in die Themengebiete

2.1 Katalyseforschung

Ein Katalysator ist ein „Stoff, der durch Bildung aktiver Zwischenprodukte eine chem. Reaktion ermöglicht, beschleunigt oder in eine bestimmte Richtung lenkt [...] ohne selbst verbraucht zu werden“ [26]. Katalysatoren verringern die Aktivierungsenergie, die zum Ablauf einer gewünschten chemischen Reaktion notwendig ist, und sie beeinflussen, welche Produkte aus den Edukten gebildet werden, wenn mehrere Reaktionen möglich sind. Wesentlich für einen Katalysator ist, daß er während der Reaktion selbst nicht verbraucht wird.

In der Katalyseforschung unterscheidet man zwischen *homogener* und *heterogener Katalyse*. Im ersten Fall „befinden sich Katalysator und Reaktionspartner in einer Phase, oder der Katalysator liegt in gelöster Form vor und ist an der Reaktion beteiligt“ [26], während bei der heterogenen Katalyse „die flüssigen oder gasförmigen Reaktionspartner an der Oberfläche eines meist festen Katalysators [...] zur Reaktion kommen“ [26].

Heterogene Katalysatoren bestehen häufig aus einem Trägermaterial großer Oberfläche, auf dem die katalytisch aktive Substanz in Form kleiner Partikel (*Cluster*) präpariert ist [27]. Geeignete Träger sind beispielsweise Zeolithe⁽¹⁾ oder Metalloxide wie Al_2O_3 , TiO_2 , ... mit Oberflächen von 1–1000 m^2/g . Die katalytisch aktive Substanz, zum Beispiel schwere Übergangsmetalle (Rh, Ir, Au, Pt, ...), wird dann oft mit hohem Dispersionsgrad auf den Träger aufgebracht. Damit ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der katalytisch aktiven Spezies sehr groß, so daß viele ihrer Atome an der Katalysereaktion beteiligt sind. Die hohe Dispersion führt unter anderem dazu, daß die Konzentration der aktiven Spezies herabgesetzt werden kann, ohne die Wirkungsweise des Katalysators zu beeinträchtigen. Das ist, gerade bei Verwendung edelmetallhaltiger Katalysatoren, auch von wirtschaftlichem Interesse. Die Begriffe *Aktivität*, *Selektivität* und *Lebensdauer* sind für die Katalyseforschung von zentraler Bedeutung. Die Aktivität ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der eine wünschenswerte Reaktion durch Anwesenheit des Katalysators in Gang gebracht wird (Reaktionsrate). Die Selektivität bezieht sich darauf, wie zielgerichtet ein Reaktionspfad beschritten wird, wenn mehrere chemische Reaktionen möglich sind. Je höher Aktivität und Selektivität sind, desto wirkungsvoller ist der Kata-

¹Zeolithe sind aluminiumhaltige Gerüstsilikate. Ihre SiO_4 - und AlO_4 -Basiseinheiten bilden ein Netzwerk von Hohlräumen und Kanälen ($\sim \text{Å}$).

lysator. Die Lebensdauer kann durch Sintern der aktiven Spezies oder durch Gifte herabgesetzt werden. Eine Steigerung katalytischer Wirksamkeit wird häufig durch *Promotoren* erreicht. Das sind Substanzen, die dem Katalysator in geringen Konzentrationen zugegeben werden und die dann zu verbesserter Aktivität, Selektivität und/oder Lebensdauer führen können.

Grundsätzlich unterscheidet man bei der Betrachtung von heterogenen Katalysatoren zwischen *ex situ*- und *in situ*-Untersuchungen. Im ersten Falle befindet sich der Katalysator zur Zeit der Messungen außerhalb von Reaktionsbedingungen; hier liegt er zumeist unveränderlich vor (Ausnahme zum Beispiel: Oxidation während der Lagerung an Luft). Bei *in situ*-Experimenten wird er während einer Aktivierung, Reduktion, Oxidation oder ähnlichem untersucht.

Um die Wirkungsweise und das Verhalten eines Katalysators besser verstehen zu können, ist es wichtig, mehr über seine Struktur zu erfahren. Hierbei spielen *in situ*-Untersuchungen eine entscheidende Rolle, denn mit einer geeigneten experimentellen Umgebung erlauben sie es, Strukturänderungen mit katalytischer Aktivität / Selektivität zu verknüpfen. Das schafft eine Grundlage zur gezielten Verbesserung der Katalysatoren.

Katalysatoren lassen sich mit oberflächensensitiven Methoden (XPS⁽²⁾, TEY⁽³⁾, SIMS⁽⁴⁾, TEM⁽⁵⁾, ...) untersuchen. Die meisten dieser Methoden sind allerdings auf Ultrahochvakuum Bedingungen angewiesen, so daß *in situ*-Untersuchungen nicht durchführbar sind. Lediglich mit TEM ist es seit jüngstem möglich, bei Drücken von bis zu etwa 50mbar zu arbeiten [28], was *in situ*-Experimente in begrenztem Maße erlaubt. Das Innere eines Katalysators ist mit volumensensitiven Methoden zugänglich. Hier werden unter anderem die Infrarotspektroskopie (IR), Kernresonanzspektroskopie (NMR⁽⁶⁾) Röntgenbeugung (XRD⁽⁷⁾) und in besonderem Maße die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS⁽⁸⁾) genutzt [6,27,29-31]. Diese Methoden liefern komplementäre Informationen. Zum Beispiel ist die XRD empfindlich auf kristalline Phasen innerhalb der Probe, aber sie ist nicht elementsensitiv. Hingegen kann man mit der XAFS Aussagen über die lokale atomare Umgebung einzelner Elemente machen, während man mit ihr keine Informationen über langreichweitige Ordnung im System erhält. So ist gerade bei hohem Dispersionsgrad eines Elementes und den daher sehr kleinen Teilchen (Durchmesser <3nm) mit XRD ein verbreitern der Bragg-Sinale und damit verbunden keine präzise Bestimmungsmöglichkeit atomaren Arrangements zu erwarten, während die XAFS auch noch bei sehr kleinen Teilchen Strukturinformationen liefern kann [27]. In der Katalysatorforschung ist die XAFS im Transmissionsmodus sehr weit verbreitet. Allerdings ist ihre Anwendung auf Systeme, die das interessierende Element nur in geringen Mengen enthalten, schwierig oder nicht möglich; wie etwa bei hochdispersen Katalysatoren. Solche Proben werden bevorzugt im Fluoreszenz-Modus untersucht (*Fluoreszenz-XAFS*) [6,27]. Die Fluoreszenz-XAFS wird Gegenstand von Abschnitt 2.4 sein.

²X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

³Total Electron Yield, Totale Elektronenausbeute

⁴Sekundärionen-Massenspektroskopie

⁵Transmissions Elektronen Mikroskopie

⁶Nuclear Magnetic Resonance

⁷X-Ray Diffraction

⁸X-Ray Absorption Fine Structure, Röntgenabsorptions-Feinstruktur

2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS)

In diesem Abschnitt werden Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie erläutert. Hierfür wird unter anderem auf die Effekte, die zu XAFS-Strukturen führen, eingegangen, und es werden Aspekte der Durchführung von XAFS-Experimenten und der Datenauswertung besprochen. Schließlich werden die wichtigen Eigenschaften von XAFS kurz zusammengefasst, und es wird auf Anwendungsgebiete, sowie auf den Vergleich zu einigen anderen Methoden eingegangen.

Einführung in die Absorptionsspektroskopie (XAFS)

Nach dem Lambert'schen Gesetz wird Licht beim Durchgang durch ein Medium exponentiell in seiner Intensität geschwächt [32]:

$$I = I_0 e^{-\tilde{\mu}d} \quad (2.1)$$

Hierbei sind I_0 und I die Intensitäten des einfallenden und des transmittierten Lichtes, d ist die Dicke des durchdrungenen Mediums, und $\tilde{\mu}$ ist der Schwächungskoeffizient. Er ist eine materialabhängige Größe, die von der Energie der Photonen abhängt. Hierbei spielen Photoionisation, elastische Streuung und Bragg-Streuung, Compton-Streuung und Paarbildung in verschiedenen Photonenenergiebereichen eine Rolle. Die Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Energieabhängigkeit der einzelnen Wechselwirkungsquerschnitte σ . Der totale Querschnitt σ_{total} ist die Summe der einzelnen Beiträge:

$$\sigma_{total}(E) = \sigma_{PI}(E) + \sigma_{elast}(E) + \sigma_{Compton}(E) + \sigma_{Paar}(E) \quad (2.2)$$

und es zeigt sich, daß

$$\tilde{\mu} = \tilde{\mu}(E) = N\sigma_{total}(E) \quad (2.3)$$

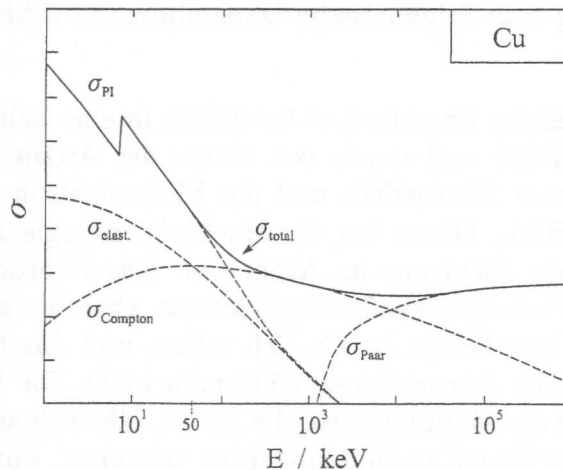


Abbildung 2.1: Doppeltlogarithmische schematische Darstellung des totalen Wechselwirkungsquerschnittes $\sigma_{total}(E)$ für Photonen beim Durchgang durch Materie (am Beispiel von Kupfer). $\sigma_{total}(E)$ ist die Summe der angegebenen Beiträge. (Abbildung erstellt mit Hilfe von [33].)

Hier ist $N = \sum_i (N_A \rho_i / M_i)$, wobei N_A die Avogadro-Konstante, ρ_i die Teilchendichten der beteiligten absorbierenden Atome und M_i die entsprechenden molaren Massen sind. Demnach ist N lediglich abhängig von der Zusammensetzung des Körpers aus den Komponenten i .

Die Abbildung 2.1 zeigt ebenfalls, daß für Energien $10\text{eV} \leq \hbar\omega \leq 50\text{keV}$ elastische und Compton-Streuung vernachlässigt werden können und somit $\sigma_{total}(E) \propto \sigma_{PI}(E)$ ist. Damit wird Gleichung 2.3 zu

$$\mu = \mu(E) = N\sigma_{PI}(E) \quad , \quad (2.4)$$

und man spricht vom *linearen Absorptionskoeffizienten* μ . Die in $\sigma_{PI}(\mu)$ erkennbaren sprunghaftigen Strukturen sind die *Absorptionskanten*, welche auftreten, wenn die Photonenenergie für die Photoionisation entsprechender atomarer Energieniveaus ausreicht. Eine genauere Betrachtung des Bereiches oberhalb einer Absorptionskante enthüllt gewisse Modulationen, die XAFS⁽⁹⁾. Sie enthalten probenspezifische Strukturinformationen.

Der Ursprung dieser Modulationen wird nun anhand von Abbildung 2.2 erläutert.

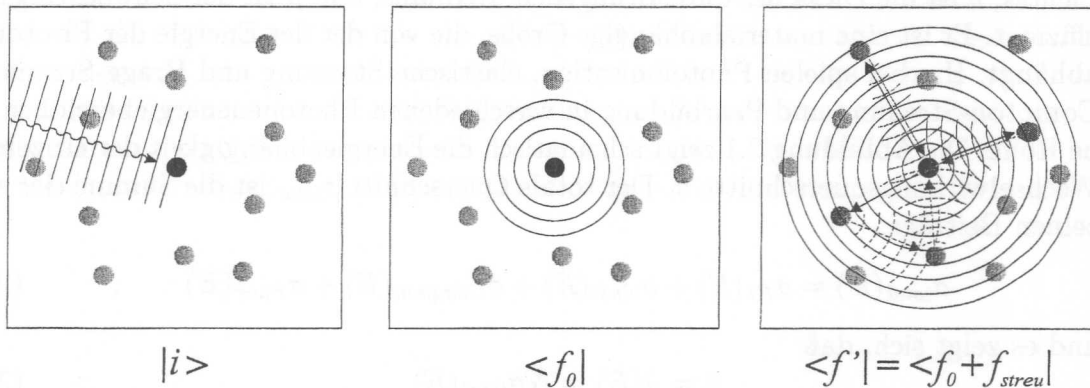


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des XAFS-Prozesses.

Ein Photon hinreichender Energie $E = \hbar\omega$ dringe in eine beliebige Anordnung von Atomen ein (linkes Bild) und werde von einem der Atome absorbiert. Als Konsequenz komme es zum Photoeffekt und ein Photoelektron werde vom Absorber emittiert (mittleres Bild). Dieses hat die kinetische Energie $E - E_0$, wobei E_0 die Bindungsenergie dieses Elektrons im Atom war. Das Photoelektron kann nun an Nachbaratomen über verschiedene Streupfade zum Absorber zurückgestreut werden (rechtes Bild). Dort interferiert es mit sich selbst, und das führt energieabhängig zu einer Modulation des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$. Die Photoelektroneninterferenz als Ursache für die Modulationen, die XAFS, läßt sich auch unter Ausnutzung von „Fermi’s Goldener Regel“ in Dipolnäherung verstehen. Für die Absorption eines Photons durch ein isoliertes Atom ist [34]:

$$\mu \propto \langle f | \epsilon r | i \rangle \quad (2.5)$$

Hierbei sind $|i\rangle$ der Ausgangszustand, zum Beispiel ein $1s$ Elektron im Grundzustand, und $\langle f|$ der Endzustand des angeregten Elektrons, eine auslaufende

⁹XAFS: X-ray Absorption Fine Structure, Röntgenabsorptions-Feinstruktur

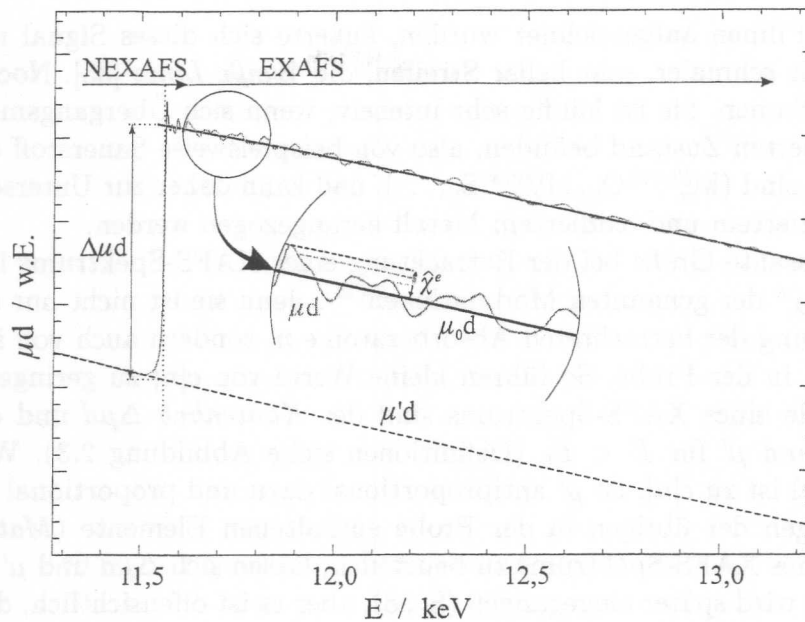


Abbildung 2.3: EXAFS-Spektrum von Platin, das bei $T=15\text{K}$ an einer Pulverprobe aufgezeichnet wurde. Es sind schematisch Näherungskurven für $\mu_0 d$ und $\mu' d$ und der Katenhub $\Delta\mu d$ eingezeichnet. In der Vergrößerung findet man die XAFS-Amplitude χ^e . Im Energiebereich nahe einer Absorptionskante spricht man von NEXAFS (oder XANES), darüber von EXAFS.

Elektronenwelle. Die Vektoren ϵ und r sind der Polarisationsvektor der einfallenden Photonen und der Ortsvektor des Elektrons⁽¹⁰⁾. Mit den Interferenztermen $\langle f' | = \langle f + f_{streu} |$ wird Gleichung 2.5 zu

$$\mu \propto \sum_{f'} \langle f' | \epsilon r | i \rangle \quad , \quad (2.6)$$

und es ist ersichtlich, daß das Absorptionsvermögen Modulationen erfährt. In Abbildung 2.3 ist ein XAFS-Spektrum von Platin gezeigt. Dieses wurde im *Transmissionsmodus* aufgezeichnet, indem gemäß Gleichung 2.1 die Intensitäten I_0 und I gemessen wurden. Der Bereich nahe der Absorptionskante wird NEXAFS oder XANES⁽¹¹⁾ genannt, während der Bereich weit oberhalb der Absorptionskante mit EXAFS⁽¹²⁾ bezeichnet wird. Wie weit sich die EXAFS zu hohen Energien erstreckt, ist, ebenso wie eine genaue Energiegrenze zwischen NEXAFS/XANES und EXAFS, nicht eindeutig definiert, sondern hängt von Probe und experimenteller Umgebung ab.

Im Bereich direkt oberhalb der Absorptionskante beobachtet man oft ein überaus intensives und schmales Signal. Zu Zeiten, als Absorptionsspektren noch mit foto-

¹⁰Man sollte beachten, daß die Dipolnäherung nur gilt, falls die mittlere radiale Ausdehnung der Wahrscheinlichkeitsfunktion des Grundzustandes viel kleiner ist als die Wellenlänge des einfallenden Photons ($r \ll \lambda/2\pi$).

¹¹NEXAFS: Near Edge XAFS; XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure

¹²Extended XAFS

grafischen Filmen aufgezeichnet wurden, äußerte sich dieses Signal nach Filmentwicklung als schmaler, sehr heller Streifen, die *Weißer Linie* [35]. Noch heute trägt sie diesen Namen. Sie ist häufig sehr intensiv, wenn sich Übergangsmetalle im chemisch oxidierten Zustand befinden, also von beispielsweise Sauerstoff oder Schwefel koordiniert sind ($M_x^{(2y/x)}O_y, M_x^{(2y/x)}S_y, \dots$), und kann daher zur Unterscheidung zwischen reduziertem und oxidiertem Metall herangezogen werden.

Eine interessante Größe bei der Betrachtung eines XAFS-Spektrums ist die *XAFS-Amplitude* $\hat{\chi}^e$ der genannten Modulationen⁽¹³⁾, denn sie ist nicht nur abhängig von der Umgebung der betrachteten Absorberatome n , sondern auch von ihrer Konzentration $c[n]$ in der Probe. So führen kleine Werte von $c[n]$ zu geringem $\hat{\chi}^e$. Weitere Merkmale eines XAFS-Spektrums sind der *Kantenhub* $\Delta\mu d$ und der *Absorptionsuntergrund* μ' für $E < E_0$ (Definitionen siehe Abbildung 2.3). Während $\Delta\mu d$ proportional ist zu $c[n]$, ist μ' antiproportional dazu und proportional zum Absorptionsvermögen der übrigen in der Probe enthaltenen Elemente (*Matrix*). Um die Qualität eines XAFS-Spektrums zu beurteilen, lassen sich $\Delta\mu d$ und μ' heranziehen. Auf Details wird später eingegangen (S. 88), aber es ist offensichtlich, daß ein großer Kantenhub in Verbindung mit einem kleinen Untergrund für „bessere“ Daten steht als umgekehrt.

Aus den vorangegangenen Betrachtungen leitet sich unmittelbar ein Problem ab: Die Anwendung von Transmissions-XAFS auf Proben, in denen das Element von Interesse in niedriger Konzentration, möglicherweise eingebettet in einer Matrix schwerer Atome, vorliegt. In diesem Falle zeigt ein XAFS-Transmissionsspektrum lediglich ein kleines $\Delta\mu d$ und ein kleines $\hat{\chi}^e$, beides von einem Rauschen hoher relativer Amplitude überlagert. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen ist die Kombination der XAFS mit der Fluoreszenzspektroskopie [12].

Um ein XAFS-Spektrum nicht nur nach Datenqualität und Konzentrationen zu analysieren, muß man die XAFS-Oszillationen von dem Beitrag $\mu_0 d$ separieren, der durch isolierte Absorberatome verursacht würde. Dieses geschieht durch Abziehen von $\mu_0 d$ ⁽¹⁴⁾ und Normieren auf $(\mu_0 - \mu')d$. Auf diese Weise erhält man eine von d oder $c[n]$ unabhängige Größe, die XAFS-Oszillationen pro Atom [4, 5, 36]:

$$\chi^e(k_e) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 - \mu'} \quad , \quad (2.7)$$

$$\text{mit } k_e = \sqrt{2m_e(E - E_0)}/\hbar \quad (\text{Wellenvektor des Photoelektrons})$$

In Abbildung 2.4 ist $\chi^e(k_e)$ für das EXAFS-Spektrum aus Abbildung 2.3 gezeigt. Für die Analyse eines EXAFS-Spektrums ist es notwendig, die Beiträge aus denen es prinzipiell zusammengesetzt ist, zu betrachten [4, 5]:

$$\chi^e(k_e) = \sum_i N_i F_i(k_e) S(k_e) e^{-2r_i/\lambda_{i,IMFP}(k_e)} e^{-2\sigma_{i,DW}^2 k_e^2} \frac{\sin(2k_e r_i + \phi_i(k_e))}{k_e r_i^2} \quad . \quad (2.8)$$

Man sieht, daß sich $\chi^e(k_e)$ aus einer Summe von Sinus-Termen zusammensetzt, deren Amplituden durch verschiedene andere Funktionen, darunter auch exponentiell

¹³Diese werden auch häufig als (E)XAFS-Oszillationen, (E)XAFS-Wiggles oder auch einfach nur als (E)XAFS bezeichnet.

¹⁴Für gewöhnlich wird μ_0 numerisch ermittelt. Man kann es aber auch in sehr guter Näherung messen, indem man eine Probe verdampft und ein Absorptionsspektrum des Gases aufzeichnet, denn dann verhalten sich die einzelnen Absorberatome quasi wie isoliert.

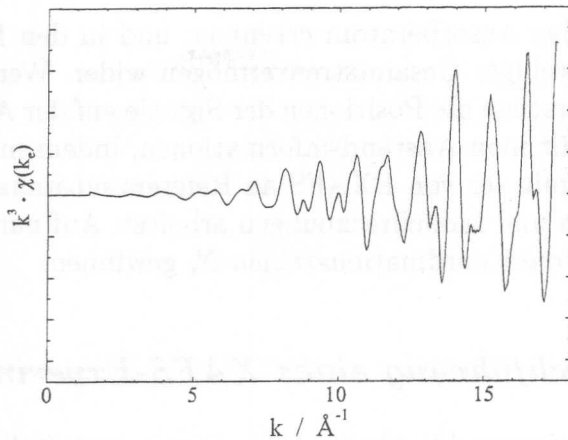


Abbildung 2.4: Aus Abbildung 2.3 gewonnene XAFS-Oszillationen $\chi^e(k_e)$, gewichtet mit k^3 .

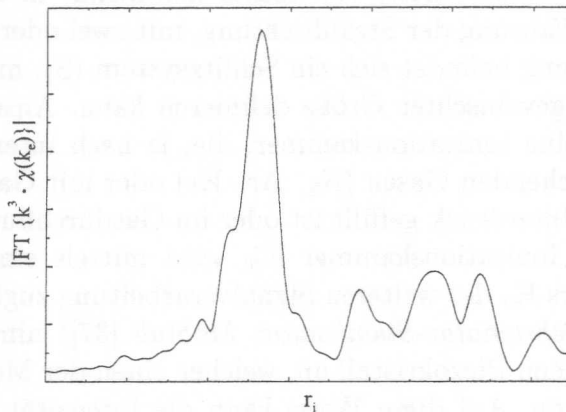


Abbildung 2.5: Die Fourier Transformation von $\chi(k_e)$ aus Abbildung 2.4.

dämpfende Terme, bestimmt werden. Die Summe läuft über die Koordinationssphären i , die jeweils mit N_i Atomen besetzt sind und den Abstand r_i vom Absorberatom haben. Das bedeutet, die Sinus-Terme repräsentieren Elektronenwellen, welche an verschieden entfernten Atomen, vom Absorber ausgehend, zu diesem rückgestreut wurden. Dabei erhalten sie jeweils noch Streuphasen $\phi_i(k_e)$. Die Amplitude dieser Oszillationen werden quadratisch mit den Abständen r_i der Streuer und linear mit k_e gedämpft, sowie exponentiell mit den Debye-Waller Faktoren $e^{-2k_e^2\sigma_i^2}$. Durch sie werden thermische und statische Unordnung im System berücksichtigt. Ferner enthält die XAFS-Funktion Dämpfungsfaktoren, die die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda_{i,IMFP}$ der Photoelektronen in Materie beinhalten, sowie die Größe $S(k_e)$, welche Elektronenenergieverlustmechanismen am Absorberatom berücksichtigt. Der Faktor $F_i(k_e)$ schließlich ist das Elektronen-Streuvermögen eines Atomes in der Nachbarsphäre i .

Da $\chi^e(k_e)$ eine Superposition von Sinus-Termen verschiedener Frequenzen ist, bietet sich die Fourier Transformation an, um aus ihr Strukturinformationen der Probe zu erhalten [9]. In Abbildung 2.5 ist die Transformation der EXAFS-Daten aus Abbildung 2.4 gezeigt. Dort lassen sich anhand der Signale die Koordinationssphären von

Rückstreuern um das Absorberatom erkennen, und in den Intensitäten der Linien spiegelt sich ihr jeweiliges Gesamtstreuvermögen wider. Wenn die Streuphasen ϕ_{in} bekannt sind, entsprechen die Positionen der Signale auf der Abszisse den Abständen r_i . Andernfalls erhält man Abstandsinformationen, indem man entweder die Fourier Transformation mit der von EXAFS an Referenzsubstanzen vergleicht oder mit Näherungsverfahren und Modellrechnungen arbeitet. Auf numerischem Wege lassen sich darüberhinaus die Koordinationszahlen N_i gewinnen.

Durchführung eines XAFS-Experimentes

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie kann man grundsätzlich mit einer Röntgenröhre betreiben, allerdings werden Synchrotronstrahlungsquellen wegen der höheren Intensität und dem verfügbaren breiten Energiespektrum im allgemeinen bevorzugt. Die Abbildung 2.6 zeigt schematisch den typischen Aufbau für ein einfaches XAFS-Experiment. Die Strahlung tritt, von rechts kommend, in einen Monochromator (MC) ein, der, zur Wahrung der Strahlrichtung, mit zwei oder vier Kristallen ausgerüstet ist. Am Ausgang befindet sich ein Schlitzsystem (S), mit dem man ein rechteckiges Strahlprofil gewünschter Größe definieren kann. Anschließend durchdringt der Röntgenstrahl eine Ionisationskammer, die, je nach interessierendem Energiebereich, mit entsprechenden Gasen (N_2 , Ar, Kr) oder mit Gasmischungen bei Normaldruck oder bei Unterdruck gefüllt ist oder im Gasdurchfluß betrieben wird. Das Ausgangssignal der Ionisationskammer IC_0 wird mittels eines Strom-Spannungswandlers/Verstärkers K_0 der weiteren Signalverarbeitung zugänglich gemacht. Eine Regelschleife (*Monochromator-Stabilisator, MoStab* [37]) nimmt dieses Signal auf und steuert damit einen Piezokristall an, welcher einen der Monochromatorkristalle gezielt verkippen kann. Auf diese Weise kann die Intensität I_0 des auf die Probe (P) treffenden Photonstromes geregelt werden, und man kann höhere Harmonische (höherindizierte erlaubte Bragg-Reflexe der Monochromatorkristalle) unter-

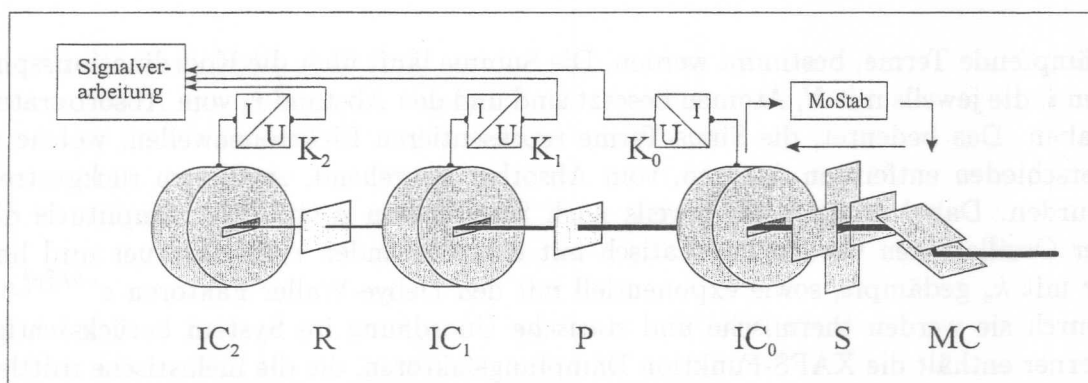


Abbildung 2.6: Schematische Ansicht eines typischen EXAFS-Aufbaus. SR: Synchrotronstrahlungsquelle; MC: Monochromator; S: Schlitzblende; $IC_{0/1/2}$: Ionisationskammern; $K_{0/1/2}$: Strom-Spannungswandler mit variablem Verstärkungsfaktor (zum Beispiel *Keithley 428*); MoStab: Monochromator-Stabilisator; P: Probe; R: Referenzprobe

drücken. Eine weitere Ionisationskammer (IC_1) mißt die Intensität I_1 nach Durchdringen der Probe und eine dritte (IC_2) kann genutzt werden, um gleichzeitig das XAFS-Spektrum einer Referenzsubstanz (R) aufzuzeichnen. Es ist günstig, die röntgentransparenten Fenster der Ionisationskammern klein zu halten, um das Eindringen von Fluoreszenzstrahlung, welche in Probe oder Referenzprobe generiert wurde, zu vermeiden. Die Fluoreszenzstrahlung (und deren EXAFS-Modulationen) würden dem zu messenden Spektrum sonst störend überlagert werden. Die weitere Signalverarbeitung kann via Spannungs-zu-Frequenzwandlern (VFCs), nachgeschalteten digitalen Zählern und einem Computer für die Datenakquisition geschehen. Nähere Informationen hinsichtlich optimaler Probenpräparation (Dicke, Homogenität), Gasauswahl, ... werden zum Beispiel in den Büchern von PRINS & KONINGSBERGER [5] oder TEO [4] gegeben.

Auswertung von XAFS-Daten

Mit Bezug auf die Datenauswertung werden nur die für diese Arbeit relevanten Aspekte besprochen (weitere Details findet man zum Beispiel in [4-6]).

Die Intensitäten I_0 und I_1 im Lambert'schen Gesetz

$$I_1 = I_0 e^{-\mu d}$$

berücksichtigen zunächst nicht die energieabhängige Absorption des Füllgases der Ionisationskammern (Antwortfunktionen der Kammern), hingegen sind diese Effekte in der Meßgröße μd enthalten. Die Hinzunahme der Antwortfunktionen kann wie folgt geschehen: In die erste Kammer IC_0 tritt der Photonenstrom mit I'_0 ein und mit $I_0 = I'_0 \exp(-\mu_0(E)d_0)$ wieder aus, wobei $\mu_0(E)d_0$ die Absorption des Füllgases in IC_0 ist. Sofern IC_0 und der Strom-Spannungs-Wandler K_0 linear arbeiten, mißt man daher (der Einfachheit halber wird E fortan weggelassen):

$$I_0 = c_0 I'_0 \{1 - e^{-\mu_0 d_0}\}$$

Hier ist c_0 eine Proportionalitätskonstante, die auch den Verstärkungsfaktor von K_0 beinhaltet. Das entsprechende von der zweiten Ionisationskammer erhaltene Signal ist:

$$I_1 = c_1 I'_0 e^{-\mu_0 d_0 - \mu d} \{1 - e^{-\mu_1 d_1}\},$$

wobei μd die Absorption der Probe ist und die Absorption in der Strecke zwischen $IC_{0,1}$ und Probe vernachlässigt wird. Es folgt:

$$\mu d = \ln \left(\frac{I_0}{I_1} \right) - \ln \left(\frac{c_0 (1 - e^{-\mu_0 d_0})}{c_1 (1 - e^{-\mu_1 d_1}) e^{-\mu_0 d_0}} \right)$$

Der rechte Summand enthält die (energieabhängigen) Antwortfunktionen von IC_0 und IC_1 und entspricht der Absorption ohne Probe. Das absolute μd kann man demnach erlangen, wenn man einmal das XAFS-Spektrum mit Probe und einmal, unter sonst unveränderten Bedingungen, ohne Probe mißt und diese voneinander abzieht. Für die Analyse eines XAFS-Spektrums hinsichtlich Nachbarabständen und Koordinationszahlen ist ein Leerspektrum nicht notwendig, denn bei der Bildung von $\chi^e(k_e) = (\mu - \mu_0)/(\mu_0 - \mu')$ ist dieses schon in μ' enthalten. Die Annäherung von

μ' und μ_0 wird üblicherweise mittels *Victoreen-Funktionen* [4, 38] oder mit *Spline-Funktionen* [4] gemacht. Victoreen-Funktionen genügen der Form $f_V(E) = a_0 + a_1 E^{-6/2} + a_2 E^{-8/2}$ und tragen damit der Tatsache Rechnung, daß sich der Wirkungsquerschnitt für Photoionisation in Born-Näherung schreiben läßt als $\sigma_{PI} \propto E^{-7/2}$ (z.B. [36]). Spline-Funktionen sind aus beispielsweise kubischen, sich über gewisse Energieintervalle erstreckenden Polynomen zusammengesetzt.

Nach Untergrundabzug und Normierung kann $\chi(k_e)$ mittels der Fourier-Transformation in seine spektralen Anteile zerlegt werden. Hierbei wird häufig mit k_e , k_e^2 , oder k_e^3 gewichtet, um höhere k_e -Bereiche, in welchen die XAFS-Oszillationen aufgrund der verschiedenen Dämpfungsterme schwach sind, etwas zu betonen und die dort enthaltenen Informationen entsprechend zu extrahieren.

Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie kann man elementspezifisch Informationen über die lokale atomare Struktur in einer Probe erlangen. Die Amplitude von EXAFS wird durch unterschiedliche Faktoren mit wachsendem k_e reduziert. Daher ist es mit EXAFS lediglich möglich, kurzreichweitige Informationen zu erlangen, typischerweise von den ersten ein bis drei Koordinationssphären (entspricht einigen Å) [4]. Der Nahkantenbereich (NEXAFS bzw. XANES) enthält Informationen über chemische Valenz, Symmetrie und Bindungszustände des Absorbers. Die XAFS ist nicht auf langreichweitige Ordnung in der Probe angewiesen, wie etwa die Methoden der Röntgen- oder Neutronenbeugung, sondern sie kann auf beliebige Systeme angewandt werden. Die Genauigkeit, mit der dabei atomare Abstände r_i erlangt werden können, liegt für Daten hoher Qualität bei etwa 0,01 Å [4].

Die XAFS ist attraktiv für ein breites Feld von Anwendungen, beispielsweise für die Katalysatorforschung [6, 27, 39, 40], die Umweltanalytik [41], die Oberflächenphysik [34, 42], die Materialwissenschaften [43–45], die Mineralogie und die Geoforschung [46–48] und für die Biologie [49–51].

Die XAFS im Vergleich zu anderen Methoden

Die (E)XAFS ist kurzreichweitig sensitiv (einige Å). Sie steht daher komplementär zur XRD mit der die langreichweitige Ordnung in einem System erfaßt werden kann (bis einige μm , abhängig von der Kohärenzlänge der einfallenden Strahlung). Daher kann es sinnvoll sein, beide Methoden zu kombinieren, um zum Beispiel gleichzeitig Aussagen über die kristalline Phasen in einer Probe und die atomare Nahordnung um eine Spezies zu machen. Die Kombination von XAFS und XRD wurde schon mehrfach vorgestellt und erfolgreich in verschiedenen Bereichen, zum Beispiel für *in situ*-Studien in der Katalysatorforschung angewandt [13, 23, 52].

Komplementär zur NEXAFS steht zum Beispiel die XPS. Mit NEXAFS wird die elektronische Struktur der unbesetzten Zustandsdichte abgetastet, und es werden Aussagen über Symmetrien der atomaren Nahordnung gemacht. Dabei ist NEXAFS, abhängig von der Meßanordnung, oberflächen- oder volumenssensitiv. Dagegen ist die XPS nur oberflächensensitiv, und man kann mit ihr Informationen über besetzte Zustände und die chemische Verschiebung erhalten, um daraus schließlich Bindungszustände zu bestimmen. Ferner kann sie für die quantitative Elementanalyse eingesetzt werden. XPS und (N)EXAFS werden auch in der Katalysatorforschung

eingesetzt [27, 53]. Allerdings sind mit XPS keinerlei *in situ*-Studien möglich, da sie nur im Ultrahochvakuum durchgeführt werden kann.

Die Möglichkeiten von XAFS lassen sich ebenfalls ergänzen, wenn man sie beispielsweise mit TEY verknüpft [54-56]. In diesem Falle erreicht man Oberflächensensitivität auch ohne Vakuum. Da hier die Elektronen nicht energiedispersiv detektiert werden, ist die Bestimmung von chemischer Verschiebung und Bindungszuständen nicht mehr möglich. Die Vereinigung von XAFS und TEY ist zum Beispiel auch für die Katalyseforschung von Interesse [55].

Besonders attraktiv ist die Kombination von XAFS mit der Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF⁽¹⁵⁾) zur Fluoreszenz-XAFS. Sie ist eine leistungsstarke Methode, um Systeme zu untersuchen, in denen das Element von Interesse nur in sehr geringen Konzentrationen (<1 gew-%) vorliegt. Zusätzlich braucht die zu untersuchende Probe nicht optisch dünn zu sein, da die Transmission von Röntgenstrahlung nicht notwendig ist. Die Fluoreszenz-XAFS ist von großer Bedeutung für die Katalyseforschung, insbesondere für zeitaufgelöste *in situ*-Studien niedrigkonzentrierter Katalysatoren. Solche Untersuchungen sind Gegenstand dieser Arbeit.



Abbildung 1 zeigt schematisch die verschiedenen XAFS-Prozesse. Die linke Abbildung zeigt die Ausbreitung von Wellen, die mittlere Abbildung die Streuung von Teilchen und die rechte Abbildung die Detektion von Teilchen. Die Abbildung ist in drei Teile unterteilt, die jeweils einen Aspekt des XAFS-Prozesses darstellen. Die linke Abbildung zeigt die Ausbreitung von Wellen, die mittlere Abbildung die Streuung von Teilchen und die rechte Abbildung die Detektion von Teilchen. Die Abbildung ist in drei Teile unterteilt, die jeweils einen Aspekt des XAFS-Prozesses darstellen.

¹⁵XRF: X-Ray Fluorescence

2.3 Photonen-Interferenz-XAFS

Die Photonen-Interferenz-XAFS ist ein neuer Zweig der Absorptionsspektroskopie. Sie berücksichtigt Interferenzeffekte der in die Probe einfallenden Photonen; diese Effekte werden in der Standard-XAFS sonst vernachlässigt. In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen der Photonen-Interferenz-XAFS erläutert. Dabei werden ihre Eigenschaften und die Zusammenhänge zur Holographie und den stehenden Röntgenwellenfeldern dargelegt.

Aus den Eigenschaften der Photonen-Interferenz-XAFS ergeben sich Anwendungspotentiale, die abschließend diskutiert werden. Sie werden in einem späteren experimentellen Teil (\rightarrow Kapitel 6) noch einmal aufgegriffen und auf der Basis der Meßdaten kritisch bewertet werden.

Photonen-Interferenz-XAFS: Effekt im Grundzustand

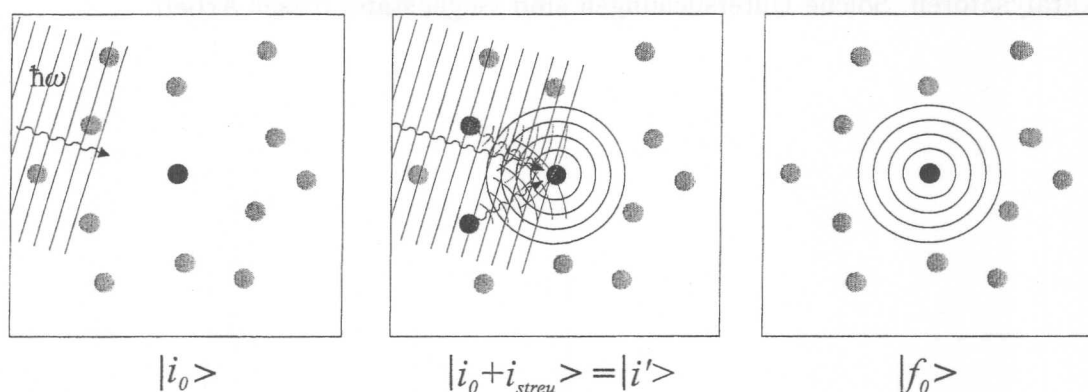


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des π XAFS-Prozesses.

Bei dem der XAFS zugrunde liegenden Modell wird allgemein vernachlässigt, daß die in das System einfallende Welle innerhalb dessen selbst gestreut werden und am Ort des Absorbers interferieren kann (siehe Abbildung 2.7). Auf diese Weise wird schon der Grundzustand $|i_0\rangle$ durch Interferenzterme moduliert ($|i'\rangle = |i_0 + i_{streu}\rangle$) und das Absorptionsvermögen des Ensembles variiert:

$$\mu \propto \sum_{i'} \langle f | T_{fi} | i' \rangle \quad ,$$

wobei T_{fi} die entsprechende Übergangsmatrix ist. Schließlich wird wieder ein Photoelektron freigesetzt, das zu den bekannten XAFS-Strukturen führt:

$$\mu \propto \sum_{f', i'} \langle f' | T_{f'i'} | i' \rangle \quad .$$

Beide Effekte, die Photonen-Interferenz und die Photoelektronen-Interferenz tragen demnach grundsätzlich zu einem Absorptionsspektrum bei. Die Bedeutung genannter Photonen-Interferenz-Effekte für die XAFS wurde erstmals 1999 von Y. NISHINO

und G. MATERLIK quantitativ erfaßt [20]. Die Autoren nutzen in dieser Veröffentlichung Mittel der Quantenelektrodynamik (QED) zur vollständigen Beschreibung des Wirkungsquerschnittes für die Photoionisation σ_{PI} unter Berücksichtigung der Terme aus der Photonen-Interferenz und der Photoelektronen-Interferenz (zusammenfassend und weiterführend beschrieben in [21]). Hier wird nun auf einige Aspekte der entwickelten Theorie eingegangen.

Der Wirkungsquerschnitt für Photoionisierung setzt sich aus drei Termen zusammen: einem führenden Term σ_0 , einem Term aus Photoelektronen-Interferenzen σ^e und einem aus Photonen-Interferenzen σ^x . Der Beitrag σ_0 liefert den aus der XAFS bekannten Untergrund isolierter Atome $\mu_0 \propto \sigma_0$.

Um die drei Terme zu bestimmen, wird in [20, 21] die Übergangsmatrix $\mathbf{T}_{f'i'}$ für den elektronischen Übergang aus dem Grundzustand $|i' \rangle$ in den Endzustand $|f' \rangle$ herangezogen:

$$\sigma_{PI} = \frac{(2\pi)^4 m_e k_e}{\hbar^3 c} \int |\mathbf{T}_{f'i'}|^2 d\Omega_{\hat{\mathbf{k}}_e} ,$$

wobei $d\Omega_{\hat{\mathbf{k}}_e}$ das Raumwinkelelement für das Photoelektron (mit Einheitswellenvektor $\hat{\mathbf{k}}_e$) ist, und es wird gezeigt, daß für ein geordnetes System (z.B. einen kleinen Kristall)

$$\sigma_{PI}(E_x, \hat{\mathbf{k}}_x, \epsilon) = \sigma_0(E_x) \left\{ 1 + \chi^e(E_x, \epsilon) + \chi^x(E_x, \hat{\mathbf{k}}_x, \epsilon) \right\} , \quad (2.9)$$

mit

$$\chi^e(E_x, \epsilon) = -\frac{3}{k_e} \sum_{i \neq 0} \frac{[\epsilon \cdot \hat{\mathbf{r}}_i]^2}{r_i^2} \text{Im} \left\{ f_i^e(2k_e) e^{2ik_e r_i} \right\} \quad (2.10)$$

und

$$\chi^x(E_x, \hat{\mathbf{k}}_x, \epsilon) = -2r_e \sum_{i \neq 0} \left[1 - (\epsilon \hat{\mathbf{r}}_i)^2 \right] \text{Re} \left\{ \frac{f_i^x(|\mathbf{k}_x + k_x \hat{\mathbf{r}}_i|)}{r_i} e^{i(k_x r_i + \mathbf{k}_x \mathbf{r}_i)} \right\} \quad (2.11)$$

wobei f_i^x das Photonenstreuvermögen (Atomformfaktor) des Nachbarn X_i bei \mathbf{r}_i , f_i^e das Elektronenstreuvermögen dieses Nachbarn und r_e der klassische Elektronenradius ist. Wie man in Abbildung 2.8 erkennt, entspricht $\mathbf{k}_x + k_x \hat{\mathbf{r}}_i$ dem Streuvektor

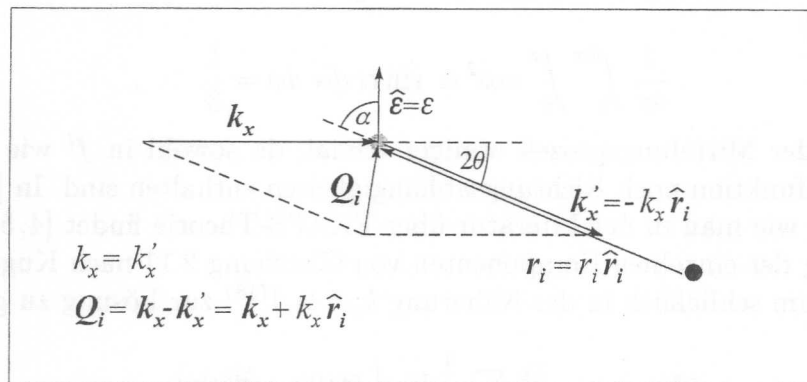


Abbildung 2.8: Zum Streuvektor $\mathbf{Q}_i = \mathbf{k}_x + k_x \hat{\mathbf{r}}_i$ für ein bei \mathbf{r}_i gestreutes Photon und zum Polarisationsfaktor $P = [1 - (\epsilon \hat{\mathbf{r}}_i)^2]$.

Q_i für ein bei r_i gestreutes Photon. Damit und mit $k_x r_i + k_x r_i = Q_i r_i$ wird Gleichung 2.11 zu:

$$\chi^x(E_x, \hat{k}_x, \epsilon) = -2r_e \sum_{i \neq 0} [1 - (\epsilon \hat{r}_i)^2] \operatorname{Re} \left\{ \frac{f_i^x(|Q_i|)}{r_i} e^{i Q_i r_i} \right\}, \quad (2.12)$$

Der Faktor

$$[1 - (\epsilon \hat{r}_i)^2]$$

aus Gleichung 2.12 läßt sich ebenfalls noch vereinfachen. Mit $|\epsilon| = |\hat{\epsilon}| = 1$ gilt $\epsilon \hat{r}_i = \cos \alpha = \sin 2\theta$, und es folgt

$$[1 - (\epsilon \hat{r}_i)^2] = [1 - \sin^2 2\theta] = \cos^2 2\theta$$

Das entspricht dem aus der Photon-Elektron-Streutheorie bekannten Polarisationsfaktor P . Für Gleichung 2.12 (und mit gleichen Überlegungen für Gleichung 2.10) bedeutet das:

$$\chi^x(E_x, \hat{k}_x, \theta) = -2r_e \sum_{i \neq 0} [\cos^2 2\theta] \operatorname{Re} \left\{ \frac{f_i^x(|Q_i|)}{r_i} e^{i Q_i r_i} \right\}, \quad (2.13)$$

und

$$\chi^e(E_x, \theta) = -\frac{3}{k_e} \sum_{i \neq 0} \frac{[\sin^2 2\theta]}{r_i^2} \operatorname{Im} \left\{ f_i^e(2k_e) e^{2ik_e r_i} \right\}. \quad (2.14)$$

Es ist, mit Blick auf Gleichung 2.9, bemerkenswert, daß zu der aus der XAFS bekannten Funktion $\sigma_0 \{1 + \chi^e\}$ noch ein weiterer Term χ^x hinzukommt, der in seiner Struktur von χ^e nicht sehr verschieden ist. Das bedeutet: Der Term χ^x , der durch Photonen-Interferenz erzeugt wird, zeigt Oszillationen, die denen von χ^e überlagert sind.

Tatsächlich wird die Ähnlichkeit zwischen den beiden Funktionen noch größer, falls man die Beiträge χ^e und χ^x für Systeme ohne makroskopische Ordnung (zum Beispiel Pulver) bestimmt. Im Falle von χ^e ist $\sin^2 2\theta$ der einzige Term, der noch winkelabhängig ist. Legt man o.B.d.A. die z -Achse in die Polarisationsrichtung und transformiert nach Kugelkoordinaten, so folgt mit $2\theta = \pi/2 - \alpha$ für die Mittelung über 4π [57]:

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \alpha \sin \alpha \, d\alpha \, d\phi = \frac{1}{3}$$

Für χ^x ist der Mittelungsprozeß weniger trivial, da sowohl in f^i wie auch in der Exponentialfunktion noch Richtungsabhängigkeiten enthalten sind. In [21] wird daher, ähnlich wie man in der Literatur über EXAFS-Theorie findet [4, 58], mit einer Entwicklung der einzelnen Komponenten von Gleichung 2.11 nach Kugelfunktionen gearbeitet, um schließlich in der Näherung $k_x r_i > 1$ ⁽¹⁶⁾ zur Lösung zu gelangen:

$$\bar{\chi}^x(k_x) = -\frac{r_e}{k_x} \sum_{i \neq 0} \frac{1}{r_i^2} \operatorname{Im} \left\{ f_i^x(2k_x) e^{2ik_x r_i} \right\} \quad (2.15)$$

¹⁶ $(k_x r_i > 1) \Leftrightarrow (2\pi r_i > \lambda_x)$: die atomaren Abstände sind größer als die Wellenlänge der einfallenden Photonen

und

$$\bar{\chi}^e(k_e) = -\frac{1}{k_e} \sum_{i \neq 0} \frac{1}{r_i^2} \text{Im} \left\{ f_i^e(2k_e) e^{2ik_e r_i} \right\} \quad (2.16)$$

Man halte also fest: Der totale Wirkungsquerschnitt für Photoionisation σ_{PI} , und damit auch das Absorptionsvermögen μ_d einer Probe, wird zusätzlich zur bekannten XAFS durch einen weiteren Term moduliert, und die beiden Funktionen $\bar{\chi}^e$ und $\bar{\chi}^x$ haben bemerkenswerterweise die gleiche Struktur. Der Beitrag $\bar{\chi}^x$ wurde *Photonen-Interferenz-XAFS* (π XAFS) genannt [21, 22, 59].

Eigenschaften von π XAFS

Die π XAFS hat eine Reihe interessanter Eigenschaften, welche sich aus den Gleichungen 2.15 & 2.16 ableiten lassen. Während $\bar{\chi}^e$ mit $1/k_e$ gedämpft wird, geht $\bar{\chi}^x$ mit $1/k_x$. Nun gilt

$$k_x = \frac{E_x}{\hbar c} \quad \text{und} \quad k_e = \sqrt{\frac{2m_e(E_x - E_0)}{\hbar^2}},$$

wobei E_0 die Bindungsenergie des Elektrons im nun ionisierten Niveau war. Ist beispielsweise $E_0 = E_0(\text{Pt} - L_{III}) = 11,564 \text{keV}$ [60] und $E_x - E_0 = 0,1 \text{keV}$, so ist $k_e = 5,1 \text{\AA}^{-1}$ etwa vergleichbar zum entsprechenden $k_x = 6,2 \text{\AA}^{-1}$. Betrachtet man noch, wie stark k_x und k_e von E_x abhängen, so findet man:

$$\frac{dk_x}{dE_x} = \frac{1}{\hbar c} = 5,068 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{keV m}} = \text{const.} \quad (2.17)$$

$$\text{und} \quad \frac{dk_e}{dE_x} = \sqrt{\frac{m_e}{2\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E_x - E_0}} = 81,02 \cdot 10^9 \frac{1}{\sqrt{E_x - E_0}} \frac{1}{\sqrt{\text{keV m}}}$$

mit $E_x - E_0$ in keV. Im Falle der Pt- L_{III} -Kante ist bei $E_x - E_0 = 0,1 \text{keV}$ demnach $dk_e/dE_x \approx 50 \cdot dk_x/dE_x$ und selbst 7keV oberhalb der Kante steigt k_e noch stärker an als k_x : $dk_e/dE_x \approx 6 \cdot dk_x/dE_x$ ⁽¹⁷⁾. Daher wird mit $\bar{\chi}^{x,e} \propto 1/k_{x,e}$ das EXAFS-Signal im für π XAFS experimentell interessanten Energiebereich stärker gedämpft als das π XAFS-Signal. Sowohl EXAFS wie auch π XAFS unterliegen zusätzlicher Dämpfung durch den Debye-Waller Faktor:

$$e^{-2\sigma_{i,DW}^2 k_e^2} \quad (\text{EXAFS})$$

$$e^{-4\langle u_s^2 \rangle k_x^2} \quad (\pi\text{XAFS})$$

Der Term für π XAFS ist der Debye-Waller Faktor aus der kinematischen Beugungstheorie [61] in Rückstreuung, wobei $\langle u_s^2 \rangle$ die mittlere Auslenkung der Atome ist. Der Index i bezieht sich wieder auf den i -ten Nachbarn des Absorberatoms. Die EXAFS-Amplitude klingt durch den Debye-Waller Faktor schneller ab als das π XAFS-Signal.

Aus dem Dämpfungsterm $1/k_e$ und dem Debye-Waller-Faktor ergibt sich, daß weit

¹⁷Der Anstieg von $k_e \propto 1/\sqrt{E_x - E_0}$ ist übrigens bis $(E_x - E_0) = m_e c^2/2 \approx 511 \text{keV}/2$, also bis zur halben Ruheenergie des Elektrons oberhalb einer Absorptionskante stärker als der von k_x . Erst danach würde (hypothetisch!) ein EXAFS-Signal schwächer gedämpft als das von π XAFS.

(hier: 7keV) oberhalb einer Absorptionskante das EXAFS-Signal nicht mehr meßbar ist:

$$\begin{aligned} E_1 - E_0 &= 0,1 \text{ keV} &\Rightarrow k_{e,1} &= 5,1 \text{ \AA}^{-1} \\ E_2 - E_0 &= 7,0 \text{ keV} &\Rightarrow k_{e,2} &= 42,9 \text{ \AA}^{-1} \\ \Rightarrow \frac{e^{-2\sigma_{i,DW}^2 k_{e,2}^2}/k_{e,2}}{e^{-2\sigma_{i,DW}^2 k_{e,1}^2}/k_{e,1}} &= 1,6 \cdot 10^{-9} && \text{, für } \sigma_{i,DW}^2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2. \end{aligned}$$

Folglich liegt es nahe, daß π XAFS weit oberhalb einer Absorptionskante unabhängig von EXAFS meßbar ist⁽¹⁸⁾.

Tatsächlich ist π XAFS (nahezu) unabhängig von jeglichen Absorptionskanten, denn Effekte der Photonen-Interferenz sind grundsätzlich nicht daran gebunden, ob die Energie der in das System eindringenden Strahlung für den Photoeffekt ausreicht oder nicht. Eine gewisse Abhängigkeit von Absorptionskanten ist für π XAFS allerdings vorhanden, wie man erkennt, wenn man den Formfaktor f genauer betrachtet. Dieser wird in der kinematischen Streutheorie für $E_x \gg E_0$ mit

$$f(\mathbf{Q}) = f_0(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

als Fourier-Transformation der Ladungsdichte ρ geschrieben, wobei $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ der Streuvektor zwischen einfallenden und gestreuten Photonen ist [61, 62]. (Im Rahmen der bisher besprochenen Aspekte ist $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_x + k_x \hat{\mathbf{r}}_i$.) Damit ist f (sprich f_i^x) zunächst keine Funktion der Energie E_x und demnach unabhängig von Absorptionskanten. Diese Aussage ist allerdings für $E_x \approx E_0$ nicht mehr gültig.

Der Formfaktor f wird üblicherweise zunächst in einem klassischen Oszillatormodell entwickelt [61, 62], in welchem eine Ladungsverteilung (Elektronen) durch einfallende elektromagnetische Strahlung zu Oszillationen angeregt wird. Hieraus resultiert schließlich die als gestreut beobachtete Strahlung. Unter Berücksichtigung aller Phasenunterschiede, $\exp\{i\mathbf{Q}\mathbf{r}\}$, zwischen den einzelnen Streuanteilen wird f durch Integration gewonnen. Man beachte, daß f in Vielfachen des Streuvermögens eines Elektrons gegeben ist. Knapp unterhalb einer Absorptionskante können die Elektronen in dem betroffenen Niveau zu gedämpften Schwingungen gezwungen werden. Dem wird durch einen dissipativen Term in der Bewegungsgleichung des Oszillators Rechnung getragen. Für einen *einzelnen* Oszillator führt das zu [62]:

$$f_1 = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\omega\Gamma} \quad (2.18)$$

mit $\omega = E_x/\hbar$, der Eigenfrequenz ω_s und der Dämpfung Γ . Diese Gleichung kann man in ihren Real- und Imaginärteil zerlegen:

$$f_1 = 1 + f_1' + if_1'' \quad (2.19)$$

(die explizite Form der Terme f_1' und f_1'' ist hier nicht von Bedeutung). Für Energien knapp oberhalb der Absorptionskante reicht ein rein klassisches Modell nicht

¹⁸Wie noch besprochen werden wird, ist die Amplitude von π XAFS knapp oberhalb einer Absorptionskante etwa zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die EXAFS-Amplitude [21, 59]. Daraus folgt dann, daß sie weit (7keV) oberhalb einer Kante mehr als drei Größenordnungen größer ist

mehr aus, wie die Existenz von XAFS zeigt. Dennoch läßt sich das Oszillatormodell mit quantenmechanischen Vorstellungen aufrechterhalten: Das Elektron wird mit $E_x - E_0 = \hbar\omega_s$ resonant angeregt, in einen entsprechenden hohen Oszillatorzustand überführt und strahlt dann, im Sinne einer mit Γ gedämpften Schwingung, die aufgenommene Energie wieder ab. Da es oberhalb einer Absorptionskante ein Kontinuum von besetzbaren Zuständen gibt, werden die entsprechenden Beiträge f'_1 und if''_1 gewichtet aufintegriert [62], wobei die Gewichtsfunktion $g(\omega_s)$ die XAFS-Strukturen widerspiegelt:

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \int_{\omega_s} g(\omega_s) \{f'_1 + if''_1\} d\omega_s \\ &\Leftrightarrow f = f_0 + f' + if'' \quad , \end{aligned} \quad (2.20)$$

wobei f' *Dispersionskorrektur* genannt wird. Der Imaginärteil von f ist, wie man in Gleichung 2.18 am Dämpfungsfaktor Γ erkennt, ein dissipativer Term, der demnach für das Absorptionsvermögen in der Probe steht [62]:

$$f'' = - \left(\frac{\omega}{4\pi r_e c} \right) \sigma_a(\omega) \quad , \quad (2.21)$$

wobei $\sigma_a(\omega) = \sum_j \sigma_{a,j} = \sum_j (M_j / \rho_j N_A) \mu_j$ ⁽¹⁹⁾ der sich aus den Einzelbeiträgen der absorbierenden Spezies j zusammensetzende Absorptionsquerschnitt ist. Das im Realteil von Gleichung 2.20 enthaltene f' ist durch eine Integralgleichung mit f'' verknüpft [62–64]:

$$f'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad , \quad (2.22)$$

die *Kramers-Kronig-Relation* genannt wird.

Die Größen f' und f'' zeigen lediglich nahe einer Absorptionskante Wirkung. Anhand von Gleichung 2.21 kann man sehen, daß f'' fern einer Absorptionskante nur noch eine monotone Funktion ist. Dort nämlich sind XAFS-Oszillationen nicht mehr meßbar, und es bleibt (ohne π XAFS-Effekte zu berücksichtigen) $\sigma_a \propto \omega^{-7/2}$ [36], so daß $f'' \propto \omega^{-5/2}$. Entsprechende Rechnungen zeigen beispielsweise für Krypton [62, 65] genanntes Verhalten von f'' , und man findet, daß nur wenige keV von der Kr-K-Kante entfernt, die Beiträge von f' beinahe verschwinden.

An dieser Stelle läßt sich der Bezug zu π XAFS und zu Gleichung 2.15 wiederherstellen: Photonen-Interferenz-Effekte sind grundsätzlich nicht abhängig von Absorptionskanten. Die Korrektur $f' + if''$ zum Formfaktor f (beziehungsweise f_i^x) liefert allerdings eine gewisse Abhängigkeit $f_i^x(2k_x r_i, E_x)$. Fernab von Kanten hingegen wird jedoch in guter Näherung $f_i^x = f_{i,0}^x(2k_x r_i)$ erfüllt (bis auf eine $\omega^{-5/2}$ -Abhängigkeit, welche nach einem Untergrundabzug, der ähnlich wie der bei XAFS-Spektren geschieht, keine Rolle spielt). Die Gleichung 2.15 reduziert sich damit zu:

$$\bar{\chi}^x(k_x) = -\frac{r_e}{k_x} \sum_{i \neq 0} \frac{1}{r_i^2} f_{i,0}^x(2k_x) \sin(2k_x r_i) \quad . \quad (2.23)$$

Daher darf man sagen, daß das π XAFS-Signal $\bar{\chi}^x$ weitab von Absorptionskanten hauptsächlich aus Sinus-Termen der Phase ($2k_x r_i$) zusammengesetzt ist.

¹⁹Siehe hierzu auch Gleichung 2.3, S. 9: M_j ist die molare Masse eines Nachbarn j , ρ_j die Dichte dieser Spezies j , μ_j ihr Absorptionskoeffizient und N_A die Avogadro-Konstante.

Diese einfache Form von π XAFS erlaubt es grundsätzlich, ebenso wie bei EXAFS, die Fourier-Transformation zum Mittel zu nehmen, um Strukturinformationen von einer Probe zu erlangen. Hierbei ist hervorzuheben, daß π XAFS kurz- und langreichweitige Informationen enthält, denn es sind Röntgenphotonen, welche als Sonde dienen, und diese haben, im Gegensatz zu Elektronen, eine große Reichweite ($\sim \mu\text{m}$). Man bemerke an dieser Stelle, daß die Dämpfungslänge $d = 1/\mu$ der Photonen nicht unbedingt begrenzend für die potentielle Reichweite von π XAFS sein muß. Für π XAFS entscheidend ist die *kohärente* Superposition von Photonen, und demzufolge können die longitudinale Kohärenzlänge und die transversale Kohärenzlänge (einige μm [62]) des monochromatisierten Synchrotronlichtes begrenzend sein. Die Amplitude von π XAFS ist ein weiteres wichtiges Kriterium, nach dem man entscheidet, ob dieses Signal überhaupt meßbar ist. Wenn man typische Werte für $k_{e,x}$ und $f^{e,x}(2k_{e,x})$ für zum Beispiel Platin ansetzt, so findet man, daß die Amplitude von π XAFS-Signalen, im Vergleich zu EXAFS-Oszillationen, um etwa drei Größenordnungen kleiner ist [21, 59]:

$$\frac{\bar{\chi}^x}{\bar{\chi}^e} \sim 10^{-3}$$

Das hat einige Konsequenzen:

- Wenngleich für EXAFS Photonen-Interferenz-Effekte üblicherweise vernachlässigt werden, so heißt das jedoch nicht, daß diese keinen Einfluß auf EXAFS-Spektren haben können. Bei präzisen Messungen ist es durchaus möglich, Strukturen und/oder Oszillationen zu messen, die auf π XAFS zurückgehen. Wie noch verständlich werden wird, sind insbesondere für Systeme mit langreichweitiger Ordnung (Kristalle) ausgeprägte π XAFS-Signale zu erwarten, wenn für die einfallenden Photonen eine Bragg-Bedingung erfüllt wird.
- Falls man π XAFS im Sinne eines Transmissionsspektrums ungestört messen möchte, so ist es notwendig, sich in Regionen zu begeben, wo die EXAFS auf einer Skala von $\bar{\chi}^e = 10^{-5} \dots 10^{-4}$ keine Rolle mehr spielt. Diese Forderung geht konform mit oben genannter Näherung $f' \approx 0$, und sie ist äquivalent zu $f'' \propto \omega^{-5/2}$. Fernab jeder Absorptionskanten (siehe auch S. 22). sollte es demnach möglich sein, π XAFS-Signale zu messen.
- Hat man eine passende Energieregion ausgewählt, so sind hohe Anforderungen an die Stabilität und Präzision der experimentellen Umgebung (Monochromator, Photonendetektoren) zu stellen. Hierauf wird später (\rightarrow S. 116f.) eingegangen werden.

Es ist eines der Ziele dieser Arbeit, die Existenz von π XAFS experimentell zu beweisen.

Hinsichtlich eines π XAFS-Experimentes muß man sich auch die Frage stellen, wie groß das entsprechende Energieintervall ΔE_x zu sein hat, in welchem ein Spektrum aufgezeichnet wird. Setzt man einen typischen atomaren Abstand nächster Nachbarn $r_1 = 2,5 \text{ \AA}$ an, so findet man $\sin(2k_x r_1) = \sin(5 \cdot 2\pi/\lambda \cdot 10^{-10} \text{ m})$. Diese Funktion oszilliert auf der Energieskala mit einer Periode von etwa 2,5keV, welche für Nachbarabstände $r_i > r_1$ entsprechend kleiner wird. Damit sollte ΔE_x nicht kleiner sein

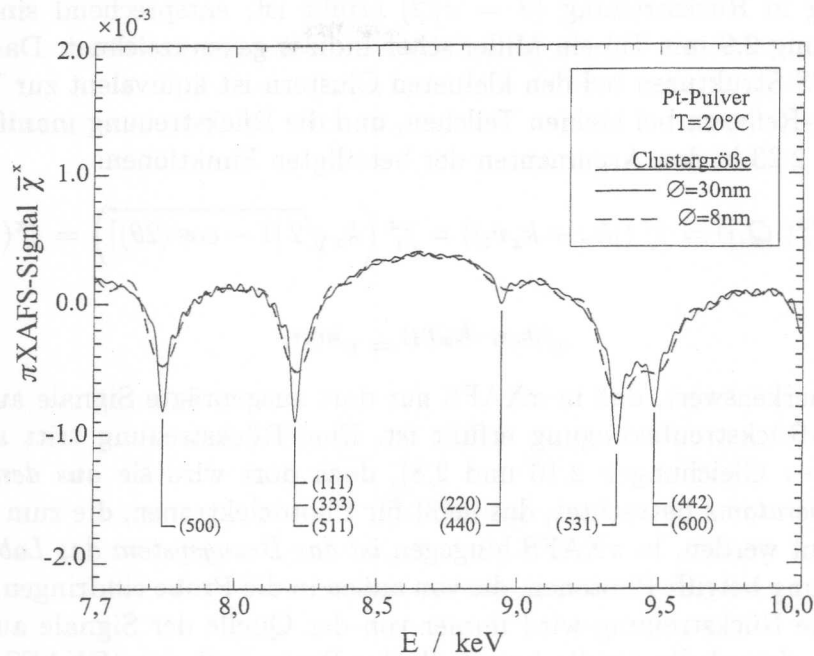


Abbildung 2.9: Ein für Platin gerechnetes π XAFS-Spektrum (Raumtemperatur, Clustergrößen 8nm und 30nm).

als 2,5keV, falls man die Beiträge nächster Nachbarn um das betrachtete Atom zuverlässig erfassen möchte.

Bisher war lediglich von Oszillationen die Rede, welche, abhängig von den Abständen r_i , mit verschiedenen Frequenzen zum π XAFS-Signal beitragen. So führt ein Atom bei $r_i = 250\text{\AA}$ zu einer Periode in E_x von 25eV, und es eröffnet sich mit Blick auf die Gleichungen 2.23 und 2.15 die Frage: Wie sieht das π XAFS-Signal für ein System von makroskopischer Unordnung und mikroskopischer Ordnung (Pulver kristalliner Körner) aus? Das Kohärenzvolumen der einfallenden Synchrotronstrahlung ($\sim \mu\text{m}^3$) umfaßt eine sehr große Anzahl Atome⁽²⁰⁾, und damit setzt sich die Summe in $\bar{\chi}^x$ bei hinreichend großen Körnern aus sehr vielen Sinus-Termen zusammen. Man wird also erwarten, daß ein π XAFS-Signal, gemäß der Fourier-Synthese, ausgeprägt scharfe Strukturen enthalten kann. Diese Vorstellung paßt mit dem Modell von Bragg-Reflexen zusammen: Die konstruktive Interferenz einer Vielzahl elastisch gestreuter Wellen liefert ein scharfes Bragg-Signal. In Abbildung 2.9 ist das Ergebnis einer π XAFS-Simulation für Platinpulver der Korngrößen 8nm und 30nm gezeigt⁽²¹⁾. Man erkennt ausgeprägte, aperiodisch auftretende, negative Strukturen, die stetig aneinander anschließen und die für die größeren Teilchen eine geringere Breite und eine größere Amplitude aufweisen. Wie am Verhältnis $\bar{\chi}^x/\bar{\chi}^e$ schon diskutiert, ist die Amplitude dieser Strukturen sehr klein ($\sim 10^{-4}$), und wenn man ihre Position auf der Energieskala mit der von in Platin erlaubten Bragg-Reflexen vergleicht, so stellt man fest, daß die Strukturen jeweils nur dann auftreten, wenn eine Bragg-

²⁰Beispiel Platin: $6,6 \cdot 10^{10}$ Atome/ μm^3

²¹Freundlichst von Herrn Dr. Y. Nishino, SPRING-8, gemäß Gleichung 2.15 gerechnet, unter Einbeziehung eines geeigneten Debye-Waller-Faktors. Solche Rechnungen konnten im Rahmen dieser Arbeit für kleinere Partikel (bis 80nm Durchmesser) reproduziert werden.

Bedingung in Rückstreuung ($\theta = \pi/2$) erfüllt ist; entsprechend sind die Signale in Abbildung 2.9 mit Tupeln Miller'scher Indizes gekennzeichnet. Das Auswaschen der π XAFS-Strukturen bei den kleineren Clustern ist äquivalent zur Verbreiterung von Bragg-Reflexen bei kleinen Teilchen, und die Rückstreuung manifestiert sich in Gleichung 2.23 in den Argumenten der beteiligten Funktionen:

$$f_i^x(|\mathbf{Q}_i|) = f_i^x(|\mathbf{k}_x + k_x \hat{\mathbf{r}}_i|) = f_i^x\left(k_x \sqrt{2[1 - \cos(2\theta)]}\right) = f_i^x(2k_x)$$

und

$$e^{i(k_x r_i - \mathbf{k}_x \mathbf{r}_i)} = e^{2ik_x r_i}$$

Es ist bemerkenswert, daß in π XAFS nur dort ausgeprägte Signale auftauchen, wo die Bragg-Rückstreubedingung erfüllt ist. Eine Rückstreuung tritt auch bei EXAFS auf (\rightarrow Gleichungen 2.16 und 2.8), doch dort wird sie *aus dem Blickwinkel des Absorberatoms* betrachtet, das heißt für Photoelektronen, die zum Absorber zurückgestreut werden. In π XAFS hingegen ist das Bezugssystem das Laborsystem: die Rückstreuung betrifft Photonen, die von außen in die Probe eindringen. Mit anderen Worten, die Rückstreuung wird immer von der Quelle der Signale aus betrachtet, wobei sich einmal die Quelle innerhalb der Probe befindet (EXAFS) und einmal außerhalb (π XAFS).

An dieser Stelle ist es interessant, einen Blick auf die Holographie mit hochenergetischer Strahlung⁽²²⁾ zu werfen. Sie nutzt die elastische Streuung der entsprechenden Teilchen an Atomen in einer Probe und deren resultierende Interferenz. Dabei wird grundsätzlich zwischen zwei Arten der Holographie unterschieden: die mit einer Quelle innerhalb [20,66] und die mit einer Quelle außerhalb einer Probe [20,67]. Wie oben, ist hier mit „Quelle“ der Ursprung von Wellen gemeint, welche miteinander interferieren können. Das ist im ersten Fall ein Absorberatom, von dem Photoelektronen (und/oder Fluoreszenz) emittiert werden, die dann auf dem Weg aus der Probe an Nachbarn gestreut werden können (Abbildung 2.10b), und das ist im zweiten Fall das Synchrotronlicht (oder auf die Probe geschossene Elektronen), welches auf dem Weg zum Absorber an Nachbaratomen gestreut werden kann (Abbildung 2.10a). Im ersten Falle spricht man üblicherweise von PEH⁽²³⁾ (beziehungsweise XFH⁽²⁴⁾) und im zweiten Falle von MEXH⁽²⁵⁾. Vergleicht man die Prozesse, die PEH/XFH und MEXH zugrundeliegen, mit denen für π XAFS und EXAFS, so findet man deutliche Ähnlichkeiten. In beiden Fällen, der Holographie und der XAFS werden die Interferenzen der auf die interne und die externe Quelle zurückgehenden Wellen simultan gemessen. Unterschiedlich ist lediglich, daß in der Holographie ein direkt von der Probe ausgehendes Signal detektiert wird, während in der XAFS (im Transmissionsmodus) die Messung indirekt als Verlustmessung erfolgt. Aus der Abbildung läßt sich fernerhin erkennen, daß MEXH und π XAFS von ihrem Prinzip her gleich sind – sie haben beide eine externe Quelle und das Absorberatom als „Detektor“ –, ebenso wie PEH/XFH und EXAFS dem gleichen Prinzip folgen – die Quelle ist ein vom Absorberatom ausgehendes Signal; lediglich ist der Detektor in PEH/XFH direkt extern und in EXAFS wieder das Absorberatom und damit im experimentellen

²²Hochenergetische Strahlung kann beispielsweise Röntgenlicht oder Elektronen sein. Die Holographie mit sichtbarem Licht wird hier nicht weiter betrachtet.

²³PEH: Photo-Electron Holography, Photoelektronen-Holographie

²⁴XFH: X-ray Fluorescence Holography, Röntgenfluoreszenz-Holographie

²⁵MEXH: Multiple-Energy X-ray Holography, Vielenergie-Holographie

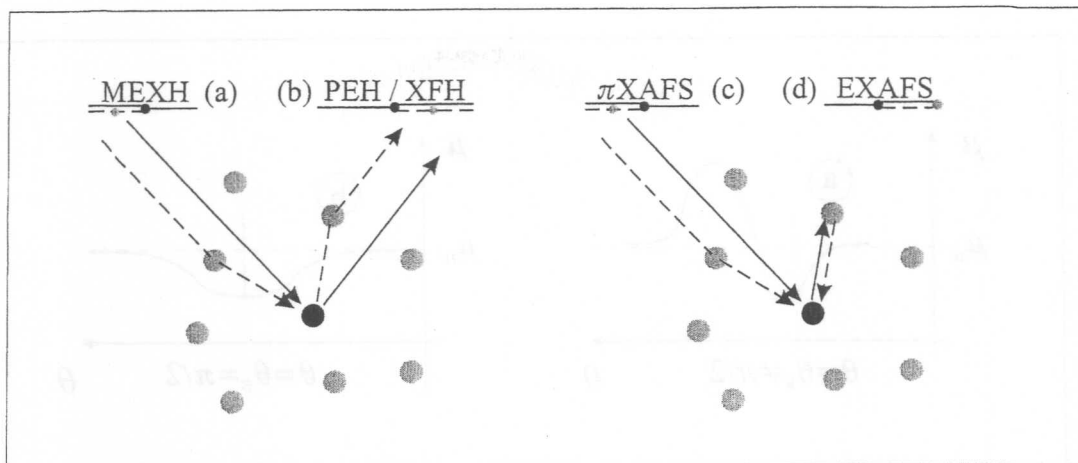


Abbildung 2.10: (a)&(b) Die Prozesse, die der Holographie zugrundeliegen, und (c)&(d) die, die für π XAFS und EXAFS verantwortlich sind. Der Einfachheit halber wurde auf eine graphische Unterscheidung zwischen Photonen und Elektronen verzichtet, da alle vier Vorgänge gleichermaßen mit Elektronen wie mit Photonen möglich sind.

Sinne indirekt extern. Daher enthalten die Holographie und die XAFS grundsätzlich auch die gleichen Informationen, und in der Tat sieht man, daß beispielsweise die EXAFS ein winkelmittelttes Photoelektronen-Hologramm ist, während π XAFS beispielsweise im Fluoreszenzmodus ein winkelmittelttes Hologramm nach MEXH liefert. Man kann sich also zum Beispiel vorstellen, winkelabhängige EXAFS an einem kristallinen System durchzuführen und auf diese Weise holographische, sprich dreidimensionale Strukturinformationen zu erhalten⁽²⁶⁾.

Der π XAFS ist nicht nur eine Verwandtschaft zur Holographie zueigen, sondern sie läßt sich auch mit XSW [62, 68–70] in Verbindung bringen [21]. Bei Bestrahlung eines Kristalles nahe einer Bragg-Bedingung überlagern sich die einfallende und die gebeugte Welle dergestalt, daß sich senkrecht zu den Netzebenen eine stehende Welle ausbildet, die XSW, deren Äquipotentialflächen parallel zu den Netzebenen liegen. Variiert man etwa bei gegebener Energie E_x der einfallenden Strahlung den Bragg-Winkel θ_B so, daß man einmal „die Braggsche Bedingung

$$2d \sin \theta_B = n\lambda_x = nhc/E_x$$

durchquert“, so verändert sich die Lage des Wellenfeldes mit Bezug auf die Beugungsebene. Hierbei liegen für $\theta < \theta_B$ die Knoten der stehenden Welle in der Beugungsebene, und für $\theta > \theta_B$ sind es die Bäuche. Die Konsequenz ist eine Modulation des Absorptionsvermögens des Kristalles. Diese Modulation ist in Abbildung 2.11 qualitativ skizziert, und zwar für (a) $\theta_B \neq \pi/2$ und (b) $\theta_B = \pi/2$. Im Fall (a) nimmt, entgegen der normal beobachtbaren Absorption μ_n , bei Annäherung an den Bragg-Winkel das Absorptionsvermögen ab (Wellenknoten in der Beugungsebene,

²⁶So geht die winkelaufgelöste NEXAFS hierauf zurück, um die Ausrichtung an Oberflächen adsorbierter Moleküle zu bestimmen. Man kann beispielsweise bestimmen, daß CO auf einer Pt(111)-Oberfläche aufrecht adsorbiert, während Benzol sich liegend anlagert [34].

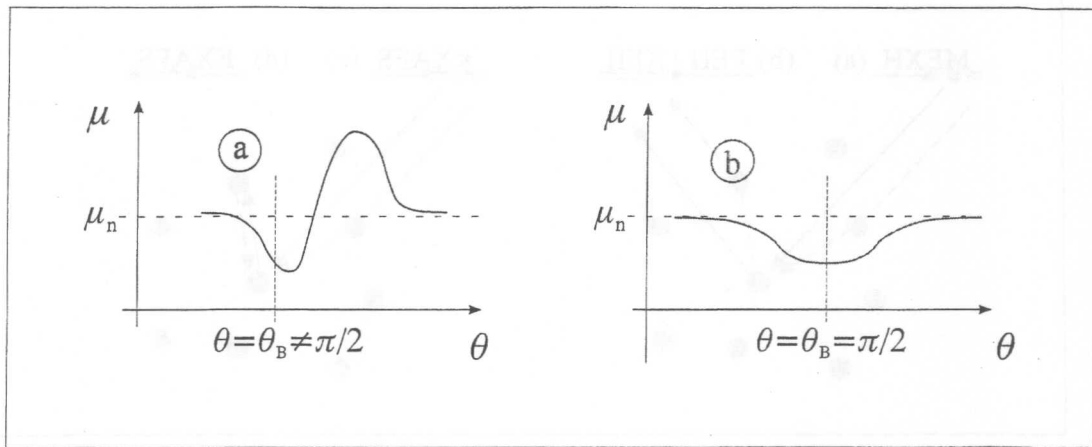


Abbildung 2.11: Die durch stehende Röntgenwellenfelder hervorgerufene Modulation des Absorptionsvermögens μ für die zwei Fälle (a) $\theta_B \neq \pi/2$ und (b) $\theta_B = \pi/2$. (Der Einfachheit halber liege hier die Beugungsebene in einer Netzebene.)

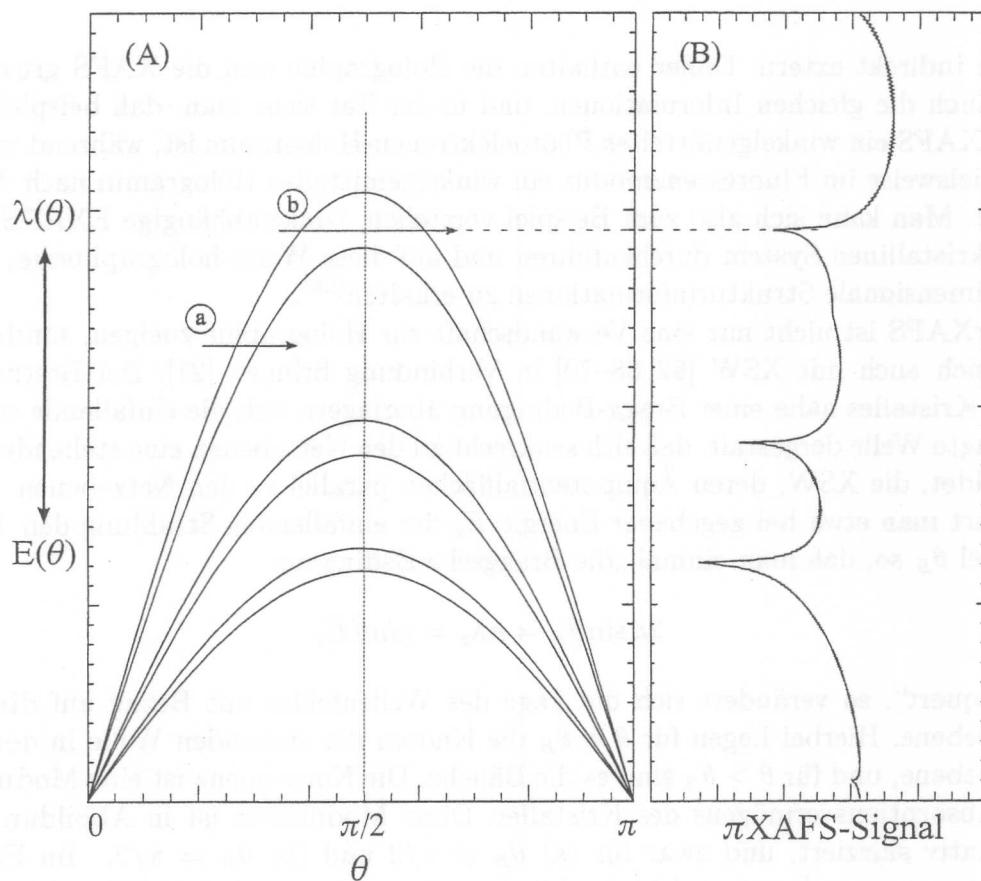


Abbildung 2.12: (A) DuMond-Diagramm, die Braggsche Beugungsbedingung repräsentierend. (B) π XAFS.)

welche hier mit einer Netzebene zusammenfallen). Für weiter wachsendes θ kehrt der Verlauf von μ schließlich seine Richtung um und erreicht bei $\theta > \theta_B$ ein Maximum, um dann wieder auf μ_n abzufallen. Im Fall (b) gilt immer $\theta \leq \theta_B = \pi/2$, und die durch ein XSW-Feld hervorgerufene Absorption ist immer kleiner als μ_n . Ein Zusammenhang zur π XAFS wird klar, wenn man sich in Erinnerung ruft, daß diese hier für ein Pulver diskutiert wird. In einer (optimalen) Pulverprobe sind die Kristallite, bezogen auf das einfallende Synchrotronlicht, in allen Ausrichtungen vorhanden; das heißt, zu jeder Energie E_x wird man mindestens ein Korn finden, welches passend für die Erfüllung einer Bragg-Bedingung orientiert ist. Über diese Vielfältigkeit der Möglichkeiten kann man mit Hilfe eines DuMond-Diagrammes einen Überblick gewinnen (Auftragung von λ_x gegen θ). Die Bragg-Bedingung für ein gegebenes d_{hkl} wird im DuMond-Diagramm folglich durch eine Sinus-Funktion repräsentiert (siehe Abbildung 2.12a: dort sind drei eingezeichnet, stellvertretend für das Pulver). Die Kurven haben eine gewisse Breite, da ein Bragg-Reflex nicht unendlich schmal ist⁽²⁷⁾. Für eine gegebene Energie und ein betrachtetes d_{hkl} stehen in der Pulverprobe alle Orientierungen θ zur Verfügung, auch all diejenigen nahe θ_B . So mittelt sich der Effekt von in einzelnen Pulverkörnern ausgebildeten XSW-Feldern ungefähr aus (Fall (a) in den Abbildungen 2.12A und 2.11a). Wird nun die Energie E_x verringert, so wird der Beugungswinkel größer, und bei Erreichen von $\theta_B = \pi/2$ wird das Integral $\int \mu(E_x = \text{const.})d\theta < 0$ (Fall (b), siehe dazu auch Abbildung 2.11b).

Für π XAFS bedeutet das: Aufgrund der Tatsache, daß in einer optimalen Pulverprobe alle Kristallitorientierungen vorkommen, mitteln sich die Beiträge stehender Röntgenwellenfelder zum Absorptionsvermögen μ nur in der Nähe von $\theta = \pi/2$ nicht aus, sondern liefern hier deutliche negative Beiträge. Das führt zu den Strukturen in einem π XAFS-Spektrum (siehe Abbildungen 2.12B und 2.9). Die Position dieser Strukturen auf der Energieachse ist sensitiv gegenüber Veränderungen in der Gitterkonstante a_0 des betrachteten Materiales. So ergibt sich für Platin ($a_0 = 3,92\text{\AA}$ [71]) am (511)-Reflex eine Verschiebung der entsprechenden Struktur um 20eV, falls sich a_0 um nur $0,01\text{\AA}$ verändert.

Auf den vergangenen Seiten wurden verschiedene Aspekte und Eigenschaften der π XAFS beleuchtet, die hier noch einmal zusammengefaßt werden:

- π XAFS ist eine durch Effekte der Photonen-Interferenz hervorgerufene Modulation in Absorptionsspektren, wobei, anders als bei der EXAFS, die Interferenzterme auf den Grundzustand des absorbierenden Atomes wirken.
- Die Signalamplitude von π XAFS ist, im Vergleich zu der von EXAFS, etwa drei Größenordnungen kleiner. Daher kann sie in der Regel bei EXAFS-Messungen vernachlässigt werden. Tatsächlich aber können, gerade bei kristallinen Substanzen, ausgeprägte Strukturen in präzise gemessenen EXAFS-Spektren auftauchen, welche auf π XAFS zurückgehen.
- Interferenzeffekte von Photonen sind grundsätzlich unabhängig von Absorptionskanten; das trifft demzufolge auch für die Existenz von π XAFS zu. Eine

²⁷Gemessene Bragg-Reflexe haben eine endliche Maximalintensität bei einer gewissen Breite. Dieses Resultat wird aus der dynamischen Beugungstheorie erhalten. Dieser entstammt auch die XSW, die mit der kinematischen Beugungstheorie nicht erklärt wird, da in ihr die Wechselwirkungen zwischen einfallender Welle und gebeugten Anteilen nicht betrachtet werden.

gewisse Abhängigkeit ist allerdings durch die Korrekturen (f' , f'') des Atomformfaktors gegeben, die fernab von Absorptionskanten jedoch vernachlässigt werden können.

- Während die EXAFS-Amplitude antiproportional ist zum Betrag des Photoelektronenwellenvektors, k_e , ist die π XAFS-Amplitude antiproportional zum Betrag des Photonen-Wellenvektors, k_x . Da k_x im EXAFS-Bereich kleiner ist als k_e und für Energien $\leq m_e c^2/2$ schwächer ansteigt als k_e , wird die Amplitude von π XAFS mit wachsender Energie schwächer gedämpft als die von EXAFS. Zusätzlich ist die Dämpfung von EXAFS durch den Debye-Waller-Faktor sehr stark.

Beides führt dazu, daß π XAFS-Signale weit oberhalb (einige keV) von Absorptionskanten noch meßbare Beiträge zu Absorptionsspektren liefern, während die EXAFS-Amplitude dort vernachlässigbar klein ist.

- Für eine Probe ohne bevorzugte Ausrichtung (zum Beispiel für ein Pulver aus Mikrokristalliten) setzt sich das π XAFS-Signal weitab von Absorptionskanten rein aus Sinus-Termen der Phase $2k_x r_i$ zusammen (f'' vernachlässigt), wobei r_i der Abstand eines Nachbarn i vom betrachteten Absorberatom ist. Für typische nächste Nachbarabstände sind demnach π XAFS-Oszillationen mit einer Periodenlänge von etwa 2,5keV zu erwarten.
- Die Fourier-Analyse eines π XAFS-Spektrums liefert wegen zuvor genannter reiner Summe aus Sinus-Termen die Nachbarabstände r_i zurück.
- Da bei π XAFS Photonen als Sonden dienen, trägt sie kurz- und langreichweitige Informationen, im Gegensatz zur EXAFS, die durch die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen begrenzt ist. Dementsprechend setzt sich ein π XAFS-Spektrum (für eine Probe hinreichend großer Kristallite) aus geringen und hohen Frequenzen zusammen. Diese Synthese führt zu ausgeprägt scharfen Strukturen.
- Diese Strukturen tauchen nur dann auf, wenn für eine Netzebenenschar (hkl) die Bragg-Bedingung in Rückstreuung ($\theta = \pi/2$) erfüllt ist. Das liest man am Argument des Formfaktors, $f^x(2k_x)$, und der Exponentialfunktion, $\exp(2ik_x r_i)$, in Gleichung 2.23 ab. Gleichermaßen kann man sich die Ausbildung scharfer Strukturen mit Hilfe stehender Röntgenwellenfelder (XSW) erklären.
- Die Position genannter Strukturen auf der Energieachse ist ein präzises Maß für die Gitterkonstante a_0 des untersuchten Materiales (Beispiel Platin: eine Veränderung von a_0 um 0,01Å führt für die (511)–Struktur zu einer Verschiebung um 20eV).
- π XAFS und EXAFS lassen sich mit der Holographie (MEXH und PEH/XFH) in Verbindung bringen, und man erkennt, daß EXAFS einem winkeligemittelten Elektronenhologramm (PEH) entspricht, während MEXH mit π XAFS im Fluoreszenzmodus vergleichbar ist. Grundsätzlich tragen demnach Absorptionsspektren holographische Informationen, und Hologramme werden durch XAFS-Prozesse beeinflusst.

- Ebenso wie man in der Holographie meist PEH/XFH und MEXH simultan mißt, enthält jedes XAFS-Spektrum Signale von π XAFS und EXAFS.

Anwendungsmöglichkeiten für π XAFS

In diesem Abschnitt werden Anwendungspotentiale von π XAFS aufgezeigt, die sich aus ihren Eigenschaften ergeben. Diese Möglichkeiten werden später auf der Basis von π XAFS-Experimenten kritisch bewertet (\rightarrow S. 136).

Da ein π XAFS-Spektrum nicht ausschließlich kurzreichweitige Informationen enthält, kann sie grundsätzlich in Erweiterung zur EXAFS gesehen werden, um Nachbarabstände fernerer Atome zu ermitteln. Zusammen mit der Tatsache, daß π XAFS nicht auf eine langreichweitige Ordnung im betrachteten System angewiesen ist, könnte π XAFS für die Katalysatorforschung interessant werden, wenn aufgrund der Probenstruktur eine Untersuchung mit XRD nicht sinnvoll ist. Man kann sich daher vorstellen, π XAFS auf hochdisperse heterogene Katalysatoren anzuwenden.

Eine technische Anwendung kann sich daraus ergeben, daß die Positionen von π XAFS-Strukturen auf der Energieachse sehr empfindlich sind gegen Änderungen in der Gitterkonstante a_0 . So könnte man für eine wohlbekannte Probe (zum Beispiel Platin-Pulver) ein π XAFS-Strukturen messen und dann eine sorgfältige Eichung des Monochromators für einen weiten Energiebereich vornehmen. Ein ähnliches Konzept wird heute schon für XAFS-Experimente verfolgt: Die durch die zweite (und dritte) Ionisationskammer transmittierte Strahlung fällt auf einen Kristall und ein seitlich positionierter Detektor registriert Bragg-Reflexe, wenn sie mit der veränderlichen Photonenenergie durch sein Raumwinkelement „wandern“ [72]. Das ermöglicht die Eichung der Energieachse eines XAFS-Spektrums an verschiedenen Punkten.

Aus den präzisen Energiepositionen von π XAFS-Strukturen kann sich unter Umständen eine weitere Anwendung ergeben. So könnte man untersuchen, ob und wie sich die mittlere Gitterkonstante eines Materiales in Abhängigkeit äußerer Bedingungen (Druck, Temperatur, chemisches Potential) oder der Partikelgröße (\rightarrow Nanocluster) verändert. Dieses kann dann interessant werden, wenn die experimentelle Umgebung keinen Aufbau für ein XRD-Experiment zuläßt oder wenn XRD nicht mit hinreichender Genauigkeit möglich ist.

2.4 Fluoreszenz-XAFS

In den späten 1970er Jahren wurde erkannt, daß sich die XAFS in ihrer Sensitivität auf niedrigkonzentrierte Probensysteme entscheidend verbessern läßt, wenn sie mit der Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) kombiniert wird [12]. Die so entstandene Fluoreszenz-XAFS eröffnete neue Wege in der Absorptionsspektroskopie.

In diesem Kapitel werden zunächst einige Aspekte der XRF besprochen, bevor näher auf die Fluoreszenz-XAFS eingegangen wird.

Fluoreszenzspektroskopie (XRF)

Die Fluoreszenz ist, der Definition nach, eine Lichterscheinung, welche von gasförmigen, flüssigen oder festen Körpern ausgeht, nachdem diese einer zur Photoabsorption führenden Bestrahlung mit Photonen, Elektronen oder anderen Teilchen ausgesetzt wurden. Mit anderen Worten: Wird ein Atom durch Energiezufuhr in einen angeregten Zustand überführt, so kann es durch Abstrahlen von (Fluoreszenz-)Photonen in den Grundzustand zurückkehren. Die Fluoreszenzstrahlung reicht vom Sichtbaren ($E \sim eV$), bei Anregung kernferner Energieniveaus, bis in den harten Röntgenbereich ($E \sim 100keV$), bei Anregung von K -Schalen. Da die Fluoreszenz immer an elektronische Übergänge innerhalb eines Atomes gebunden ist, ist der Wertebereich möglicher Fluoreszenzenergien diskret. Demnach ist die von einem bestrahlten Körper emittierte Fluoreszenz ein Fingerabdruck seiner elementaren Zusammensetzung.

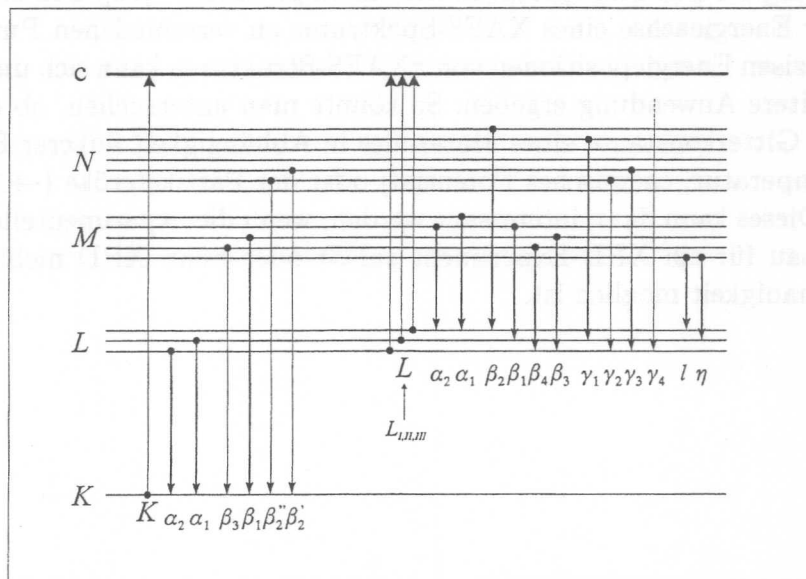


Abbildung 2.13: Zur Nomenklatur von Fluoreszenzstrahlung nach K. SIEGBAHN. Hier sind nur die ersten Hauptniveaus (K, L, M, N) gezeigt, die für XAFS wichtigen Absorptionskanten ($K, L_{I,II,III}$) und einige Emissionslinien ($K_{\alpha,\beta}, L_{\alpha,\beta,\gamma,l,\eta}$). Die starken Linien im Termschema stehen für intensivere Fluoreszenzlinien, und das Kontinuum ist mit c gekennzeichnet.

Die Energien der Fluoreszenzphotonen, welche von einem Atom ausgesandt werden können, werden nach dessen Termschema klassifiziert (siehe Abbildung 2.13, Nomenklatur nach K. SIEGBAHN [4, 73]). Abhängig davon, in welchem Hauptenergieniveau (K, L, M, \dots) der zur Emission eines Fluoreszenzphotons führende elektronische Übergang endet, wird zunächst zwischen K, L, M, \dots -Fluoreszenz unterschieden. Griechische Indizes $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ kennzeichnen, geordnet nach abnehmender Intensität, die Emissionslinien, welche wegen Aufhebung der n -Entartung und der l -Entartung möglich und wegen der Dipolwahlregeln erlaubt sind: $K_\alpha, K_\beta, \dots, L_\alpha, L_\beta, \dots$. Diese lassen sich bei höherer Auflösung noch weiter unterteilen: $K_{\alpha_1, 2}, K_{\beta_1, 2, 3}, L_{\alpha_1, 2}, L_{\beta_1, 2, \dots, 15}, \dots$, etc.

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) befaßt sich mit den hochenergetischen Komponenten eines Fluoreszenzspektrums, vorwiegend mit den K - und L -Linien (typischer Wertebereich 3–30 keV), die üblicherweise mit Halbleiterdetektoren nachgewiesen werden. Die Abbildung 2.14 zeigt als Beispiel ein mit einem Silizium-Drift-Detektor⁽²⁸⁾ aufgezeichnetes Fluoreszenzspektrum⁽²⁹⁾ einer Probe, welche 1 gew-%

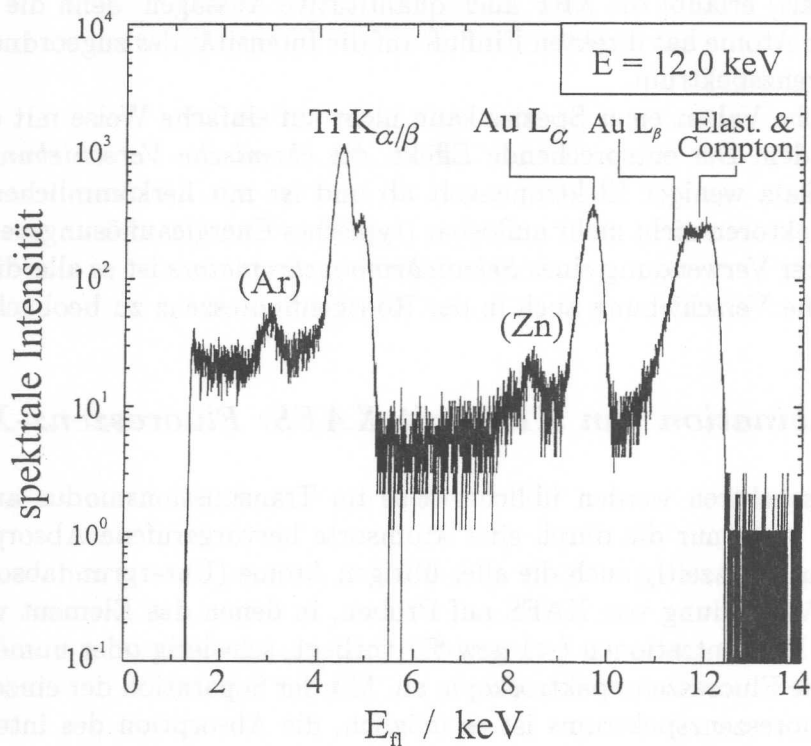


Abbildung 2.14: Ein mit einem Silizium-Drift-Detektor aufgezeichnetes Fluoreszenzspektrum einer goldhaltigen (1 gew-%) TiO_2 -Probe. Deutlich sind die Beiträge von Gold und Titan zu erkennen. Die elastische Linie verschmilzt mit ihrem Compton-Anteil und weiterer Fluoreszenzstrahlung vom Gold. Schwach sind zwei weitere Signale von Argon und Zink zu erkennen.

²⁸Silizium-Drift-Detektoren sind neuartige, energieauflösende Halbleiterdetektoren, die in Kapitel 3 vorgestellt werden.

²⁹Der Begriff „Fluoreszenzspektrum“ ist in diesem Falle nicht ganz korrekt, denn es sind auch Anteile von elastischer und Compton-Streuung in dem Spektrum enthalten. Daher wäre es gut, von

Gold in Titandioxid enthielt. Die Probe wurde mit Photonen der Energie 12.2keV, also oberhalb der Au- L_{III} -Absorptionskante angeregt. Man erkennt die Beiträge vom Titan ($Ti_{K_{\alpha,\beta}}$) und vom Gold ($Au_{L_{\alpha}}$). Ferner ist im Bereich der Anregungsenergie ein asymmetrisches Signal großer Breite zu erkennen. Hier überlappen mehrere Linien:

- (a) die *elastische Linie*, welche durch in der Probe oder an Teilchen in der Luft elastisch gestreute Photonen mit $E = 12,0\text{keV}$ erzeugt wird,
- (b) der Compton-Anteil von (a) und
- (c) $Au_{L_{\beta}}$ -Linien.

Zwei weitere schwache Signale sind in dem in Abbildung 2.14 gezeigten Spektrum noch zu erkennen: (i) eine Linie von Argon (zu 0,9 vol-% enthalten in der Luft [26]) und (ii) ein Beitrag einer Zink-Verunreinigung in der Probe.

Neben der qualitativen Analyse hinsichtlich der Zusammensetzung einer Probe (Elementnachweis) erlaubt die XRF auch quantitative Aussagen, denn die Anzahl fluoreszierender Atome hat direkten Einfluß auf die Intensität des zugeordneten Signales im Fluoreszenzspektrum.

Die chemische Valenz einer Spezies kann nicht auf einfache Weise mit der XRF bestimmt werden. Der entsprechende Effekt, die *chemische Verschiebung*, spielt sich auf einer Skala weniger Elektronenvolt ab und ist mit herkömmlichen Halbleiter-Röntgendetektoren nicht mehr auflösbar (typisches Energieauflösungsvermögen etwa 250eV). Unter Verwendung eines *Sekundärmonochromators* ist es allerdings möglich, die chemische Verschiebung auch in der Röntgenfluoreszenz zu beobachten.

Kombination von XRF mit XAFS: Fluoreszenz-XAFS

Absorptionsspektren werden üblicherweise im Transmissionsmodus aufgezeichnet. Dabei wird nicht nur die durch eine Atomsorte hervorgerufene Absorption gemessen, sondern gleichzeitig auch die aller übrigen Atome (Untergrundabsorption). Das macht die Anwendung von XAFS auf Proben, in denen das Element von Interesse in geringen Konzentrationen (<1 gew-%) vorliegt, schwierig oder unmöglich.

Hier setzt die Fluoreszenzspektroskopie an. Mit der Separation der einzelnen Beiträge eines Fluoreszenzspektrums ist es möglich, die Absorption des interessierenden Elementes getrennt von den übrigen zu betrachten. Auf diese Weise läßt sich die Untergrundabsorption der Atome der Matrix vernachlässigen. Das „Ausschneiden“ des gewünschten Signales aus dem Fluoreszenzspektrum kann beispielsweise simultan zur Datenakquisition mit einem Einkanalanalysator (SCA⁽³⁰⁾) geschehen.

Da das Absorptionsvermögen oberhalb einer Absorptionskante gewissen Modulationen unterworfen ist, und da jedem Innerschalen-Lochzustand ein Röntgenfluoreszenzphoton folgt (Augereffekt zunächst vernachlässigt), ist die Rate der von der Probe emittierten Fluoreszenzphotonen ein Maß für die Absorption μd . Daher ist

einem *Streuspektrum* zu sprechen, insbesondere auch weil die Fluoreszenz als Streuung höherer Ordnung bezeichnet werden kann.

Allerdings wird in dieser Arbeit, wie zumeist auch in der Literatur, nur von Fluoreszenzspektren gesprochen.

³⁰SCA: Single channel analyser

Z	P_K	P_L
10	<0,05	—
30	0,45	<0,05
50	0,85	0,05
70	0,95	0,20
90	>0,95	0,50

Tabelle 2.1: Einige Beispiele für die Wahrscheinlichkeit P , daß ein K - oder ein L -Lochzustand unter Emission eines Fluoreszenzphotons gefüllt wird (die Wahrscheinlichkeit für den entsprechenden Augerprozeß ist $1 - P_{K/L}$). Die angegebenen Werte wurden dem Diagramm in [74] entnommen und sind daher nicht präzise, sondern großzügig gerundet.

die Fluoreszenzdetektion ein Mittel zur (indirekten) Aufzeichnung von Absorptionsspektren. Das bleibt auch unter Einbeziehung des Augereffektes zulässig. Dieser steht zwar in Konkurrenz zur Fluoreszenz (siehe Tabelle 2.1), kann allerdings als unabhängig von der Energie der eingestrahelten Photonen angesehen werden. Demnach wird die Fluoreszenzausbeute jeweils nur um einen Z -abhängigen Anteil reduziert, welcher für das gesamte aufgezeichnete Fluoreszenz-XAFS Spektrum konstant ist. Die Fluoreszenzintensität I_f , welche man mit einem Detektor aufzeichnen kann, der mit seiner Achse parallel zur Polarisationsrichtung des auf die Probe auftreffenden Synchrotronstrahles ausgerichtet ist und den Raumwinkel $\Delta\Omega$ einnimmt, ist [12, 75, 76] (siehe dazu auch Abbildung 2.15):

$$I_f = I_0 P_{(K,L,\dots)} \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \frac{\mu_n(E)}{[\mu(E) + g\mu(E_f)]} \left\{ 1 - e^{-[(\mu(E)/\sin\phi) + (\mu(E_f)/\sin\theta)]d} \right\} \quad (2.24)$$

Hier ist I_0 die Primärintensität, $P_{(K,L,\dots)}$ sind die Fluoreszenzausbeuten des entsprechenden Niveaus (siehe Tabelle 2.1), d ist die Dicke der Probe, E und E_f sind

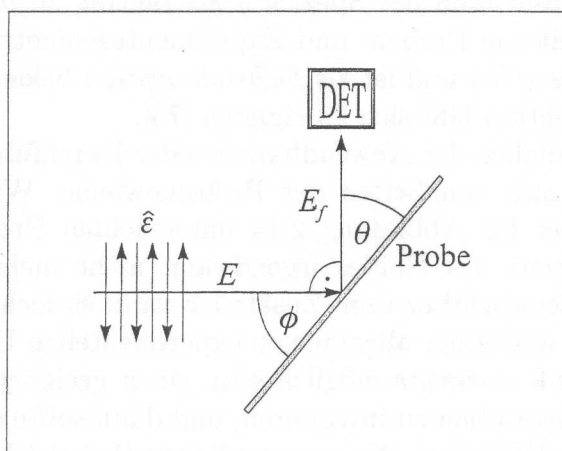


Abbildung 2.15: Zur Selbstabsorption. Der Detektor (DET) ist parallel zur Polarisationsrichtung ($\hat{\epsilon}$) des einfallenden Synchrotronlichtes (Energie E) ausgerichtet und registriert Fluoreszenzphotonen der Energie E_f . Weitere Einzelheiten im Text.

die Energien der auf die Probe einfallenden Photonen beziehungsweise der Fluoreszenzstrahlung, und es ist $g = (\sin \phi / \sin \theta)$. Die Winkel ϕ und θ werden zwischen Strahlachse und Probenoberfläche beziehungsweise zwischen Detektorachse und Probenoberfläche eingeschlossen. Die Größen μ_x und μ bezeichnen das Absorptionsvermögen der fluoreszierenden Spezies n beziehungsweise das der gesamten Probe. Falls $\phi = \theta = 45^\circ$, gilt $\sin \phi = \sin \theta = \sqrt{1/2}$ und Gleichung 2.24 wird zu:

$$I_f = I_0 P_{(K,L,\dots)} \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \frac{\mu_n(E)}{\mu(E) + \mu(E_f)} \left\{ 1 - e^{-\sqrt{2}[\mu(E) + \mu(E_f)]d} \right\} \quad , \quad (2.25)$$

Die letzten zwei Faktoren in den Gleichungen 2.24 & 2.25 stammen aus einem Integral

$$\int_0^d \mu_n(E) e^{-\mu(E)t} e^{-\mu(E_f)t} dt \quad ,$$

welches alle Fluoreszenzbeiträge aufsummiert, die in den Schichten dt in der Probe generiert werden, nachdem die Intensität der einfallenden Strahlung am Ort t noch $e^{-\mu(E)t}$ von I_0 betrug. Dabei wird die Absorption der Fluoreszenzstrahlung ($e^{-\mu(E_f)t}$) auf dem Wege aus der Probe heraus berücksichtigt [62, 76].

Für Proben, in denen die Spezies n in geringer Konzentration vorkommt, ist der Beitrag von $\mu_n(E)$ zu $\mu(E)$ vernachlässigbar klein, und damit wird Gleichung 2.24 bei festem ϕ, θ zu:

$$I_f \approx I_0 P_{(K,L,\dots)} \frac{\Delta\Omega}{4\pi} f(E, E_f) \mu_x(E) \quad , \quad (2.26)$$

wobei $f(E, E_f)$ eine monotone Funktion ist. In diesem Falle mißt man ein Spektrum I_f/I_0 , welches als nichtmonotone Anteile lediglich die XAFS des Absorbers n enthält. Folglich kann man es wie ein im Transmissionsmodus gemessenes Spektrum auswerten (\rightarrow Zur Auswertung von XAFS-Daten, S. 15).

Die Fluoreszenz-XAFS ist grundsätzlich auch auf hochkonzentrierte Proben anwendbar. Dann allerdings hält die für Gleichung 2.26 verwendete Näherung nicht mehr, und man muß die Absorption der Spezies n als Beitrag zu $\mu(E)$ einbeziehen. Das führt, in Abhängigkeit von Proben- und Experimenteometrie zu einer Reduktion der XAFS-Amplitude $\chi^e(k)$ und ist als *Selbstabsorption* bekannt (z. B. [76, 77]). Ihr Effekt auf XAFS-Spektren läßt sich korrigieren [76].

Einschränkungen bezüglich der Anwendbarkeit oder Durchführbarkeit von Fluoreszenz-XAFS ergeben sich von Seiten der Probensysteme. Wird beispielsweise die Goldkonzentration der für Abbildung 2.14 untersuchten Probe weiter verringert, so wird die Fluoreszenz des Goldes irgendwann nicht mehr vom Rauschen des Untergrundes⁽³¹⁾ unterscheidbar sein. Zusätzlich kann es technische Einschränkungen geben, und zwar wegen der allgemeinen experimentellen Umgebung oder wegen des Detektors: Es muß einerseits möglich sein, einen geeigneten Fluoreszenzdetektor in den Experimenteaufbau zu integrieren, und dann sollte dieser Detektor in der Lage sein, hohe totale Zählraten, N_Z , zu verarbeiten (bei gleichzeitig gutem Energieauflösungsvermögen und gutem Signal-zu-Untergrund-Verhältnis). So können innerhalb akzeptabler Meßdauern Proben möglichst geringer Konzentrationen untersucht werden. Dieses wird deutlich, wenn man beachtet, daß das den gemessenen Daten

³¹Dieser Untergrund ist eine Detektoreigenschaft, wie in den Kapiteln 3 und 4 deutlich werden wird.

überlagerte statistische Rauschen von N_Z abhängt: $\Delta = \sqrt{\Delta t_m N_Z} = \sqrt{N_E}$ (wobei Δt_m die Meßzeit ist, innerhalb derer N_E Ereignisse erfaßt wurden). Will man also innerhalb kurzer Zeit Δt_m ein geringes Rauschen Δ erhalten, so muß man dafür sorgen, daß einerseits viele Photonen auf die zu untersuchende Probe treffen, und daß andererseits der Detektor große Zählraten N_Z handhaben kann.

Hohe Fluoreszenz-Intensitäten können von einem Detektor verarbeitet werden, der nach dem Prinzip einer Ionisationskammer funktioniert. F. LYTLE hat in den 1980er Jahren ein solches System als grundsätzlich für Fluoreszenz-XAFS anwendbar vorgestellt [78]. Der Nachteil einer Ionisationskammer liegt allerdings auf der Hand: Sie ist in keiner Weise energiedispersiv, und das läßt nicht zu, einzelne Fluoreszenzlinien präzise vom Rest der von der Probe emittierten oder gestreuten Strahlung zu trennen, auch nicht mit Hilfe *kritischer Filter*⁽³²⁾, da diese bestenfalls zur Reduktion gewisser Beiträge des gesamten Fluoreszenzspektrums führen können, nicht aber zur Eliminierung. Das heißt der nach seinem Erbauer benannte *Lytle-Detektor* kann in begrenztem Rahmen für die Fluoreszenz-XAFS eingesetzt werden, und zwar genau dann wenn das zu untersuchende Element nicht in so niedriger Konzentration vorliegt, daß andere Fluoreszenz-Beiträge (inklusive der elastisch gestreuten Strahlung) die interessierende Intensität deutlich überwiegen. Für viele niedrigkonzentrierte Systeme ist es allerdings besser, auf energiedispersive Halbleiterdetektoren zurückzugreifen. Die Abbildung 2.16 gibt einen Eindruck von ihren Vorteilen gegenüber einem nicht-energiesipersiven System. Es sind Fluoreszenz-XAFS Spektren einer Probe gezeigt, welche aus 0,12 gew-% (entsprechen 340ppm) Arsen auf einem Träger aus 1.8 gew-% Ni/7,1 gew-% Mo/Al₂O₃ bestand. Zusätzlich sind die relativen Kantenhöbe $(\Delta\mu d)_{rel} = \Delta\mu d / \mu_B d$ angegeben (für $\Delta\mu$ und μ_B siehe S. 12). Für die vier XAFS-Spektren wurden mit einem Silizium-Drift-Detektor pro Energieschritt des Monochromators vollständige Fluoreszenz-Spektren aufgezeichnet. Anschließend wurden softwareseitig pro Spektrum verschieden große Energiefenster gesetzt, in denen dann die detektierte Zählrate aufsummiert wurde:

- (a) komplettes Fluoreszenzenergieintervall: totale Zählrate N_Z ,
- (b) $E_f \in [6, 0keV; 13, 0keV]$: Zählrate von Nickel, Arsen und elastisch gestreuter Strahlung (inclusive deren Compton-Anteil),
- (c) $E_f \in [10, 0keV; 13, 0keV]$: Zählrate von Arsen und elastisch gestreuter Strahlung (inclusive deren Compton-Anteil).
- (d) $E_f \in [10, 0keV; 11, 0keV]$: nur Zählrate von Arsen.

Die resultierenden Fluoreszenz-XAFS Spektren wurden schließlich noch auf die in der ersten Ionisationskammer gemessene Intensität normiert.

³²Möchte man die Fluoreszenzstrahlung eines Elementes der Ordnungszahl Z untersuchen, kann es sinnvoll sein, eine Folie aus dem Element mit $Z + 1$ oder $Z + 2$ zwischen Detektor und Probe zu plazieren. Dieser Filter ist dann transparent für die Fluoreszenzstrahlung von Interesse und stark absorbierend fuer die von leichteren Atomen ($Z' < Z$) in der Probe. Der Nachteil an dieser Vorgehensweise: Die Energie der elastisch gestreuten Strahlung überschreitet im Falle $Z+1$ während des XAFS-Experimentes die zugehörige Absorptionskante $E_{0,Z+1}$, womit die Folie dann als eigenständige Fluoreszenzquelle (inklusive XAFS) fungiert; im Falle $Z+2$ gibt es dieses Problem nicht, dafür wird (wie bei $Z+1$ auch schon) ständig die Fluoreszenz von Interesse stärker gedämpft als die elastisch gestreute Strahlung.

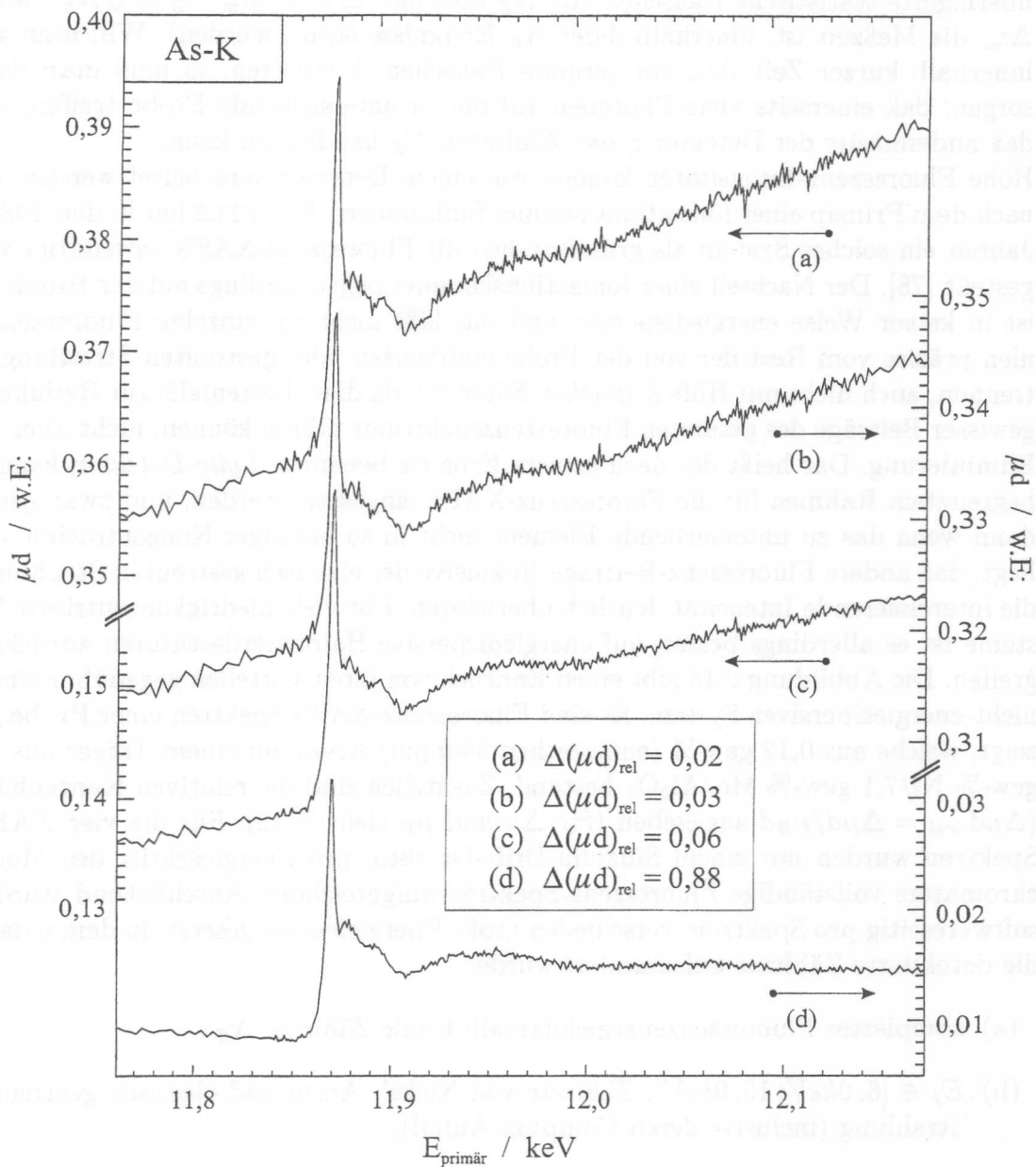


Abbildung 2.16: Zur Veranschaulichung des Vorteiles von energiedispersiven gegenüber nicht-energieauflösenden Detektoren: Mit einem Silizium-Drift-Detektor wurden Fluoreszenz-XAFS Spektren einer arsenhaltigen (1,2 gew-%) Probe aufgezeichnet, wobei die Zählraten in vier verschiedenen großen Fluoreszenz-Energieintervallen (ΔE_f) betrachtet wurden: (a) die totale Zählrate N_Z , (b) die Zählraten von Nickel, Arsen und der elastischen Linie (plus Compton-Anteil), (c) die Zählraten von Arsen und der elastischen Linie (plus Compton-Anteil) und (d) nur die Zählrate von Arsen. Zusätzlich sind die relativen Kantenübe ($\Delta\mu d$)_{rel} der vier Spektren angegeben. Die hier gezeigten Spektren wurden aus den Daten von jeweils nur einem der Detektorpixel gewonnen.

Man erkennt in Abbildung 2.16, daß mit größerem Energiefenster die Spektren an Qualität verlieren ($(\Delta\mu d)_{rel}$ wird immer kleiner, und die relative Rauschamplitude wird größer). Im Vergleich zu (d) führt bereits die Hinzunahme der elastischen Linie zu einer Reduktion von $(\Delta\mu d)_{rel}$ um mehr als eine Größenordnung: Die elastisch gestreute Strahlung produziert im XAFS-Spektrum einen hohen Untergrund, der sich ungünstig auf das Verhältnis Kantenhub-zu-Rauschamplitude auswirkt. Addiert man die Fluoreszenz vom Nickel hinzu, so halbiert sich $(\Delta\mu d)_{rel}$ nochmals und wird schließlich um weitere 50% herabgesetzt, falls man die totale Zählrate betrachtet. Diese Ergebnisse zeigen, daß selbst für Proben, die aus einer geringen Menge eines schweren Elementes in leichter Matrix bestehen, der Einsatz energie-dispersiver Detektoren sehr sinnvoll ist und zu Resultaten führt, die von wesentlich besserer Qualität sind als die, welche man mit beispielsweise einem Lytle-Detektor erzielen würde. Das legt nahe, für die Fluoreszenz-XAFS an niedrigkonzentrierten Proben, energieauflösende Detektoren einzusetzen.

Anwendungsgebiete der Fluoreszenz-XAFS

Die Fluoreszenz-XAFS findet Anwendung bei Proben die entweder sehr dick oder sehr niedrigkonzentriert sind. Das sich hieraus ergebende Arbeitsgebiet ist weitreichend und deckt verschiedenste Disziplinen der modernen Naturwissenschaften ab. Als Beispiele seien genannt:

- die Katalysforschung [6, 27, 39],
- die Materialwissenschaften [79],
- die Grenz- und Oberflächenphysik [80–83],
- die Biologie [84–87],
- die Umweltforschung [88–91],
- die Geowissenschaften und die Mineralogie [46, 47, 92, 93],
- die medizinische Forschung [94, 95],
- und die Archäologie [96].

Für einige dieser Anwendungen müssen die genutzten Fluoreszenzdetektoren gewisse Kriterien erfüllen, wie etwa Kompaktheit und/oder gute Energieauflösung bei hohen Zählraten. Für solche Zwecke wurden und werden zusehends leistungstärkere Detektorsysteme entwickelt, darunter auch die Silizium-Drift-Detektoren. In dieser Arbeit wurden ausschließlich solche für die Fluoreszenz-XAFS eingesetzt, so daß im nun folgenden Teil II detailliert auf ihr Konzept und ihre Eigenschaften eingegangen werden wird. Das Potential der Fluoreszenz-XAFS in Verbindung mit Silizium-Drift-Detektoren wird in Kapitel 5 anhand von Beispielen aus der Katalysforschung gezeigt.

Ein zentraler Aspekt ist die Einbettung des Projekts in ein breiteres gesellschaftliches Umfeld. Dies ist besonders wichtig, wenn es um die Förderung von Nachhaltigkeit geht. Ein solches Umfeld kann durch verschiedene Maßnahmen geschaffen werden, wie zum Beispiel durch die Einbindung von Stakeholdern, die Förderung von Transparenz und die Entwicklung von Partnerschaften. Diese Maßnahmen sind notwendig, um sicherzustellen, dass das Projekt nicht nur kurzfristige Ziele erreicht, sondern auch langfristige Veränderungen bewirkt. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Evaluation des Projektfortschritts. Dies sollte regelmäßig durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass die Projektziele erreicht werden und dass die Ressourcen effizient genutzt werden. Eine sorgfältige Evaluation ermöglicht es, die Projektstrategie anzupassen und die Erfolgschancen zu erhöhen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Einbettung des Projekts in ein breiteres gesellschaftliches Umfeld und die regelmäßige Evaluation entscheidend für den Erfolg sind. Dies ist besonders wichtig, wenn es um die Förderung von Nachhaltigkeit geht.

Aktuelle Herausforderungen der Projektorganisation

Die Projektorganisation ist ein zentraler Bestandteil jedes Projekts. Sie stellt sicher, dass alle Ressourcen effizient genutzt werden und dass die Projektziele erreicht werden. In der heutigen Zeit sind die Herausforderungen bei der Projektorganisation vielfältig. Ein wichtiger Aspekt ist die Kommunikation. Eine gute Kommunikation ist entscheidend für den Erfolg eines Projekts. Dies bedeutet, dass alle Beteiligten über den Projektfortschritt informiert werden müssen und dass die Verantwortlichkeiten klar definiert sind. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Flexibilität. Die Projektorganisation muss in der Lage sein, sich an Veränderungen anzupassen. Dies ist besonders wichtig, wenn es um die Förderung von Nachhaltigkeit geht, da sich die Anforderungen und die Ressourcen ständig ändern können. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Projektorganisation ein zentraler Bestandteil jedes Projekts ist und dass die Herausforderungen bei der Projektorganisation vielfältig sind.

→ die Kommunikation [1, 2, 3]

→ die Flexibilität [4, 5]

→ die Transparenz und Offenheit [6, 7]

→ die Dokumentation [8, 9]

→ die Zusammenarbeit [10, 11]

→ die Qualitätssicherung und die Risikoprüfung [12, 13]

→ die Nachhaltigkeit [14, 15]

→ und die Flexibilität [16]

Für diese Arbeit wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um die aktuellen Herausforderungen der Projektorganisation zu identifizieren. Die Ergebnisse dieser Recherche sind in dieser Arbeit dargestellt. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Flexibilität. Die Projektorganisation muss in der Lage sein, sich an Veränderungen anzupassen. Dies ist besonders wichtig, wenn es um die Förderung von Nachhaltigkeit geht, da sich die Anforderungen und die Ressourcen ständig ändern können. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Projektorganisation ein zentraler Bestandteil jedes Projekts ist und dass die Herausforderungen bei der Projektorganisation vielfältig sind.

Teil II
Silizium-Drift-Detektor

Kapitel 3

Halbleiterdetektoren und der Silizium-Drift-Detektor

Halbleiterdetektoren sind in der Regel energieauflösend und daher wichtig für die Fluoreszenzspektroskopie und für die Fluoreszenz-XAFS. Auf Germanium- oder Siliziumtechnologie basierende Detektoren gehören zu den etablierten Systemen, mit denen viele Fragestellungen unterschiedlicher Arbeitsgebiete beantwortet werden können. In den letzten Jahren gewannen die neuartigen Silizium-Drift-Detektoren (SDD) zusehends an Bedeutung. Sie sind eine interessante und vielseitige Alternative zu konventionellen Detektoren.

In diesem Kapitel wird zunächst auf die allgemeine Funktionsweise von Halbleiterdetektoren eingegangen, bevor das Konzept des SDD erläutert wird. Abschließend wird auf die Entwicklung von Multi-Element-Detektoren eingegangen.

Halbleiterdetektoren allgemein

Ein Photon hinreichender Energie ($\sim\text{keV}$) dringe in einen Halbleiter ein und werde von einem der Atome absorbiert. Aufgrund der, im Verhältnis zur Bandlücke des Halbleiters großen Photonenenergie wird es zur Ionisation eines tiefen Energieniveaus des Halbleiteratoms kommen. Hierbei wird ein schnelles Photoelektron ($E_{kin} \sim\text{keV}$) in das Halbleitermaterial austreten⁽¹⁾ und dort inelastisch mit anderen Atomhüllen wechselwirken. Das Resultat ist die Produktion einer Ladungswolke, welche sich so lange vergrößert, bis die kinetische Energie der erzeugten Elektronen kleiner als die Bandlücke des Halbleiters ist. Das bedeutet, die im Halbleitermaterial erzeugte Ladungsmenge Q ist proportional zur Energie des zuvor eingestrahnten Photons.

Man kann Q (und damit E) messen, indem man den Halbleiter mit zwei Elektroden versieht und eine Spannung anlegt (Abbildung 3.1). Dann wird die Ladungswolke an der Anode abgesaugt, und man kann mit einem genügend schnellen Meßinstrument einen Strompuls $I_{\hbar\omega}(t)$ messen, wobei $Q = \int I_{\hbar\omega}(t) dt$. Das beschriebene Vorgehen funktioniert jedoch nur, wenn das Halbleitermaterial genügend rein ist, damit aufgrund von Störstellen und Fremdatomen der Dunkelstrom nicht zu groß wird (\rightarrow Abbildung 3.1a). Zu Zeiten, als es technisch noch nicht möglich war, genügend reine Halbleiter zu gewinnen, wurde die Konzentration von Verunreinigungen durch Eindiffusion von Lithium kompensiert [97]. Auf diese Weise konnte der Dunkelstrom

¹Im Falle des Augereffektes sind es zwei Elektronen.

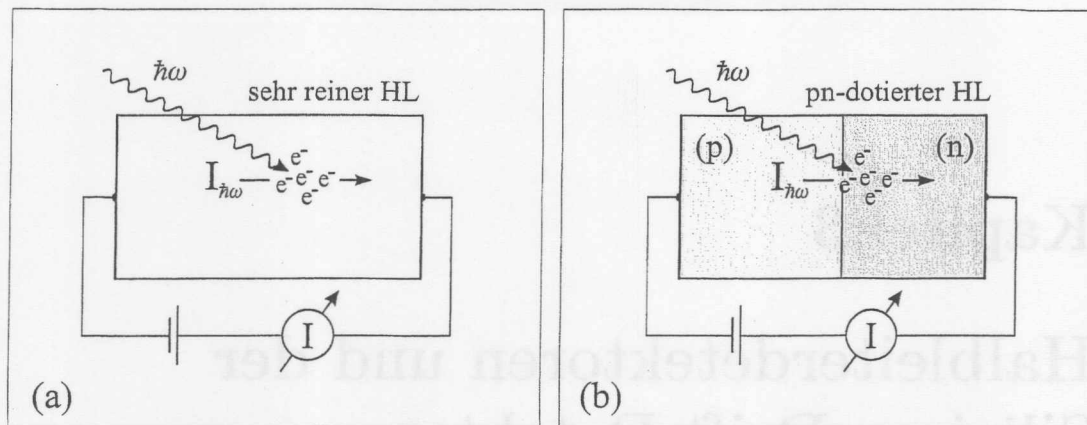


Abbildung 3.1: Schemata zur Funktionsweise eines Halbleiterdetektors. (a) Ein einfacher, sehr reiner Halbleiter, an den eine äußere Spannung angelegt wird. Die durch ein Photon generierte Ladungswolke wird an der Anode abgesaugt und als $I_{\hbar\omega}$ gemessen. Der Dunkelstrom ist wegen der Reinheit des Halbleiters viel kleiner als $I_{\hbar\omega}$. (b) Ein in Sperrichtung geschalteter pn-Übergang (Diode). Die Sperrspannung ist so groß, daß das gesamte Halbleitervolumen von freien Ladungsträger leergeräumt wurde und vollständig sensitiv ist gegen äußere Bestrahlung. Es gibt überdies keinen nennenswerten Dunkelstrom, sondern nur noch einen geringen Sperrstrom.

ausreichend reduziert werden.

Ein anderes Detektorkonzept basiert auf einem in Sperrichtung betriebenen pn-Übergang (Diodenkonzept; siehe Abbildung 3.1c). In diesem Falle fließt ein Strom (bis auf den durch Eigenleitung bedingten Sperrstrom $\sim \mu A$) nur dann, wenn eine Ladungswolke im Detektor erzeugt wird, die im externen elektrischen Feld zur Anode driftet. Bei hinreichender Sperrspannung erfüllt die Sperrschicht das gesamte Halbleitervolumen, welches dann vollständig detektoraktiv ist.

Das Diodenprinzip kommt auch bei Detektoren aus Germanium zum Einsatz. Seit etlichen Jahren kann Germanium in solcher Reinheit gewonnen werden, daß eine Lithium-Kompensation nicht mehr erforderlich ist [97]. Der Halbleiter ist aufgrund der geringen Restkonzentration von Fremdatomen wie schwach positiv dotiert, und durch Aufbringen einer stark negativ dotierten Schicht und einer relativ geringen äußeren Spannung ($\sim 1000V$) kann eine große Sperrschicht erzeugt werden [97].

Gängige Halbleiterdetektoren

Viele der heutigen Halbleiterdetektoren basieren auf Germanium- oder Siliziumtechnologie (z. B. [98, 99]).

Germaniumdetektoren werden beispielsweise aus hochreinem Ge gefertigt; man spricht hier von HP-Ge-Detektoren („*High Purity Germanium Detectors*“). Sie müssen während des Betriebes gekühlt werden, wobei die Kühlung mit flüssigem Stickstoff ($t = 77K$) am gebräuchlichsten ist.

Seit kurzem sind auch HP-Si-Detektoren auf dem Markt [98]. Sie werden ähnlich

betrieben wie HP-Ge-Detektoren. Neben HP-Detektoren kommen noch sehr häufig Li-gedriftete Halbleiterdetektoren zum Einsatz (Si(Li) und Ge(Li)). Die Ge(Li)-Detektoren müssen ständig gekühlt werden (z.B. $T = 77\text{K}$), da sich sonst die Lithium-Kompensation zurückbildet und damit der Detektor unbrauchbar wird. Si(Li)-Detektoren hingegen müssen lediglich während des Betriebes gekühlt werden, nicht aber notwendigerweise während der Lagerung [97]. Im Bereich der Detektoren vom Typus Diode wurde in jüngerer Zeit der Silizium-Drift-Detektor entwickelt, der keinerlei Kühlung benötigt.

Neben Germanium- oder Silizium-Detektoren finden auch Galliumarsenid, Quecksilberiodid, Cadmium-Zink-Tellurid, Thalliumbromid und ähnliche Verbindungen Einsatz (z. B. [100–103]). Diese Materialien zeichnen sich durch kleine Bandlücken und insbesondere durch ein große Absorptionsvermögen aus. Das macht sie attraktiv für den Einsatz bei hohen Photonenenergien ($\sim 100\text{keV}$).

Der Silizium-Drift-Detektor

Ein Halbleiterdetektor, der nach dem Diodenprinzip aufgebaut ist, entspricht in einfachster Form einem Plattenkondensator, dessen dielektrisches Medium das Halbleitermaterial ist. Üblicherweise wird bei einem solchen Detektor nicht der Strom $I(t)$, sondern die Spannung $U(t)$, die über einem externen RC-Glied abfällt gemessen [97]. Abbildung 3.2a zeigt ein Ersatzschaltbild für eine solche Meßanordnung. Zur Gesamtkapazität C_{ges} tragen sowohl der Detektor an sich (C_{DET}) als auch die extern zugeschaltete Kapazität C_{ext} bei, und die Zeitkonstante für dieses System ist $\tau_{RC} = RC_{ges}$. Konfiguriert man R und C_{ges} so, daß τ_{RC} größer wird als die Zeit t_c , in-

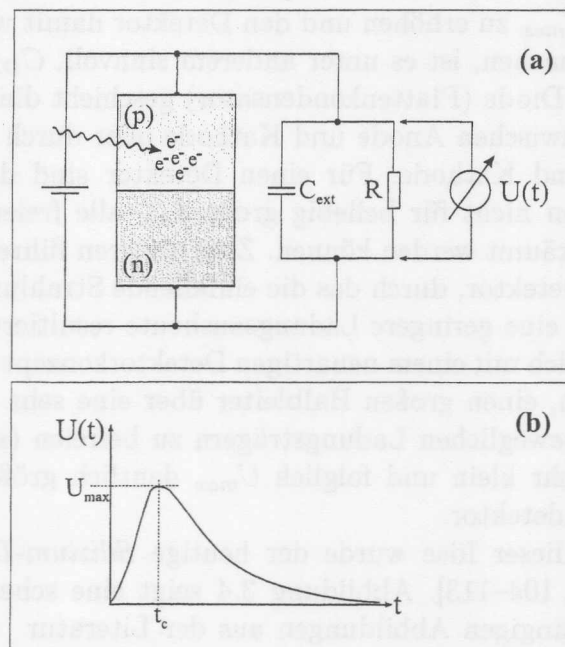


Abbildung 3.2: Zur Beschaltung eines Halbleiterdetektors (nach [97]): (a) Ersatzschaltbild für die Messung von Spannungspulsen $U(t)$; (b) Zeitlicher Verlauf von $U(t)$.

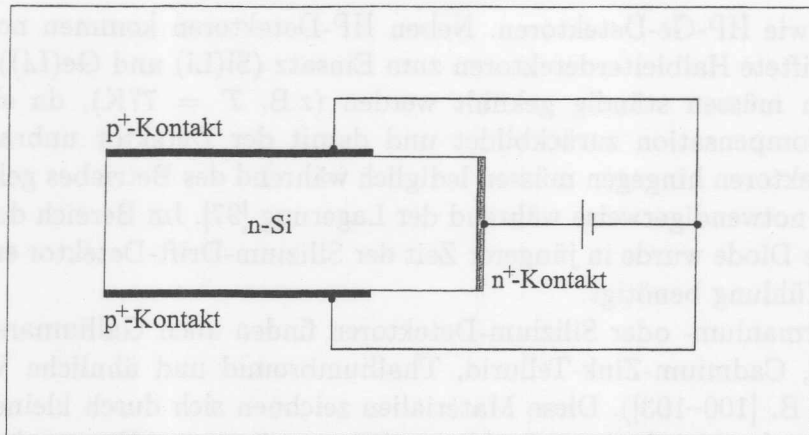


Abbildung 3.3: Zur Idee, einen Halbleiter via einer kleinen seitlichen Anode von beweglichen Ladungsträgern zu befreien [104].

nerhalb derer die Ladung Q an der Anode abgesaugt wird (träges RC-Glied), dann lädt sich C_{ges} während der Ladungssammelzeit auf und entlädt sich anschließend über R . Der dort meßbare Spannungsverlauf $U(t)$ ist in Abbildung 3.2b skizziert, und der Spitzenwert U_{max} ist proportional zur Energie E des eingestrahelten Photons:

$$U_{max} = \frac{Q}{C_{ges}} \propto \frac{E}{C_{ges}} \quad (3.1)$$

Hier zeigt sich, daß U_{max} nicht nur von der Ladungsausbeute Q im Detektormaterial abhängt, sondern auch von der Gesamtkapazität und damit von der Detektorkapazität C_{DET} . Um also U_{max} zu erhöhen und den Detektor damit weniger anfällig gegen Rauscheinflüsse zu machen, ist es unter anderem sinnvoll, C_{DET} zu reduzieren. Im Falle einer einfachen Diode (Plattenkondensator) geschieht dieses durch Vergrößern des Abstandes d_{AK} zwischen Anode und Kathode oder durch Verkleinern der Fläche A von Anode und Kathode. Für einen Detektor sind dem gewisse Grenzen gesetzt, da zum einen nicht für beliebig große d_{AK} alle freien Ladungsträger aus dem pn-Übergang geräumt werden können. Zum anderen führen kleinere Flächen A zu einem dünneren Detektor, durch das die einfallende Strahlung zunehmend transmittiert wird, so daß eine geringere Ladungsausbeute resultiert⁽²⁾.

Dieses Problem läßt sich mit einem neuartigen Detektorkonzept umgehen [104]. Nach diesem ist es möglich, einen großen Halbleiter über eine sehr kleine, seitlich angebrachte Anode von beweglichen Ladungsträgern zu befreien (siehe Abbildung 3.3). Damit wird C_{DET} sehr klein und folglich U_{max} deutlich größer als für einen vergleichbaren Standarddetektor.

Auf der Grundlage dieser Idee wurde der heutige *Silizium-Drift-Detektor (SDD)* entwickelt [17, 18, 25, 104–113]. Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Ansicht eines SDDs, die den gängigen Abbildungen aus der Literatur (bspw. [17, 105, 108]) nachempfunden wurde. Der SDD besteht aus schwach negativ dotiertem Silizium (n^- -Si), auf dessen einer Seite flächig und auf dessen anderer Seite ringartig stark

²Dringen Photonen entlang der Längsachse durch eine der Elektroden in den dünnen Halbleiter ein, so werden sie zwar weniger wahrscheinlich transmittiert, doch ist dann der eingeschlossene Raumwinkel sehr klein.

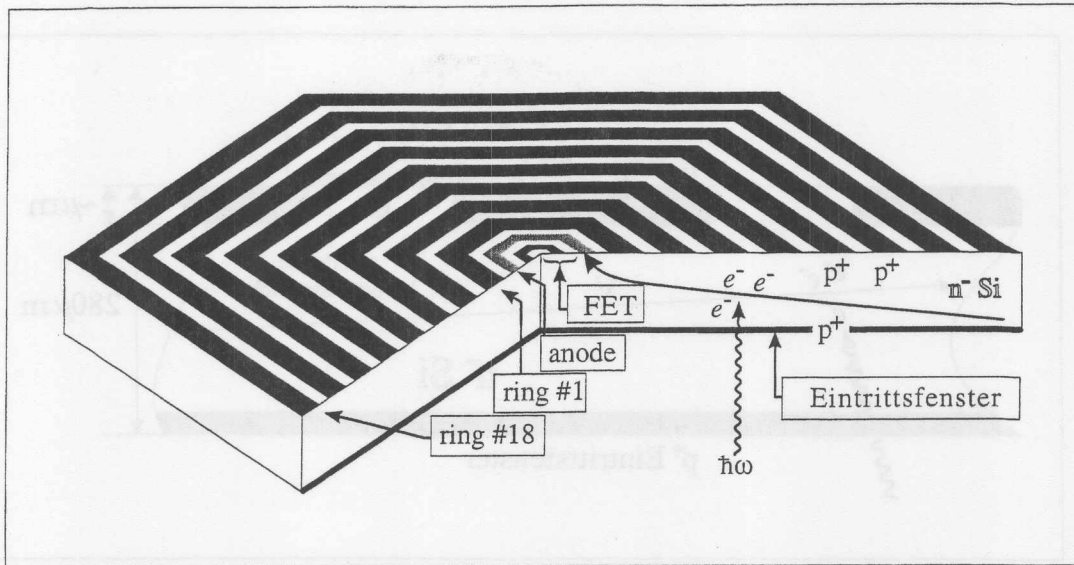


Abbildung 3.4: Schematische Ansicht eines SDDs. Der Kontakt zum n^- -Volumenmaterial ist nicht mit eingezeichnet.

positiv dotierte (p^+ -Si) Bereiche geschaffen wurden. Die Seite mit den p^+ -Ringen enthält einen n -Kontakt zum n^- -Volumen (in der Abbildung nicht gezeigt) und im Zentrum eine sehr kleine n^+ -Anode (ebenfalls ringförmig). Diese ist von außen nicht beschaltet, sondern direkt verbunden mit einem innerhalb ihrer platzierten Feldeffekttransistor (FET). Ohne eine von außen angelegte Spannungen bilden sich zwischen den p^+ -Kontakten und dem n^- -Volumenmaterial ladungsverarmte Zonen. Wegen der schwachen n^- und der starken p^- Dotierung, ragen diese Zonen von sich aus weit in das n^- -Volumen hinein. Werden die pn-Übergänge zwischen n^- -Volumen und Ringen beziehungsweise Flächenkontakt nun in Sperrichtung beschaltet, so dehnen sich die Sperrschichten weiter aus. Ab einer gewissen Spannung, die viermal geringer ist als die für eine entsprechende Standarddiode [111], erfüllen sie das gesamte Halbleitervolumen. Durch eine passend hohe negative Spannung an dem äußersten und eine niedrige negative Spannung an dem innersten p^+ -Ring wird ein elektrisches Potential V erzeugt, das negative Ladungswolken in Richtung Zentrum des Detektors driften läßt. Dabei muß lediglich der erste und der letzte Ring beschaltet werden, um das Potential aufzubauen. Der Grund hierfür ist, daß die achtzehn Ringe wie eine spannungsteilende Kette von MOS-FETs⁽³⁾ funktionieren, wobei jeweils der Torkontakt (*gate*, G) mit dem einen Nachbarring kurzgeschlossen ist (siehe Abbildung 3.5 und [105]). Mit genügend großer Spannung zwischen dem innersten und dem äußersten Ring bilden sich jeweils in den Bereichen der Torkontakte an der Grenzfläche zwischen dem n -Silizium und der Oxidschicht dünne p -leitende Inversionsschichten, die gesamte Transistorkette schaltet durch, und ein Potential zwischen dem innersten und dem äußersten p^+ -Ring bildet sich aus⁽⁴⁾. Mit einer negativen Spannung am rückseitig flächigen p^+ -Kontakt, die etwa halb so groß ist

³MOS-FET: *metal oxide semiconductor-FET*

⁴Seit jüngerer Zeit werden, alternativ zu MOS-FETs, zwischen den einzelnen p^+ -Ringen Widerstände ionenimplantiert. Diese fungieren dann als einfache Spannungsteilerkette.

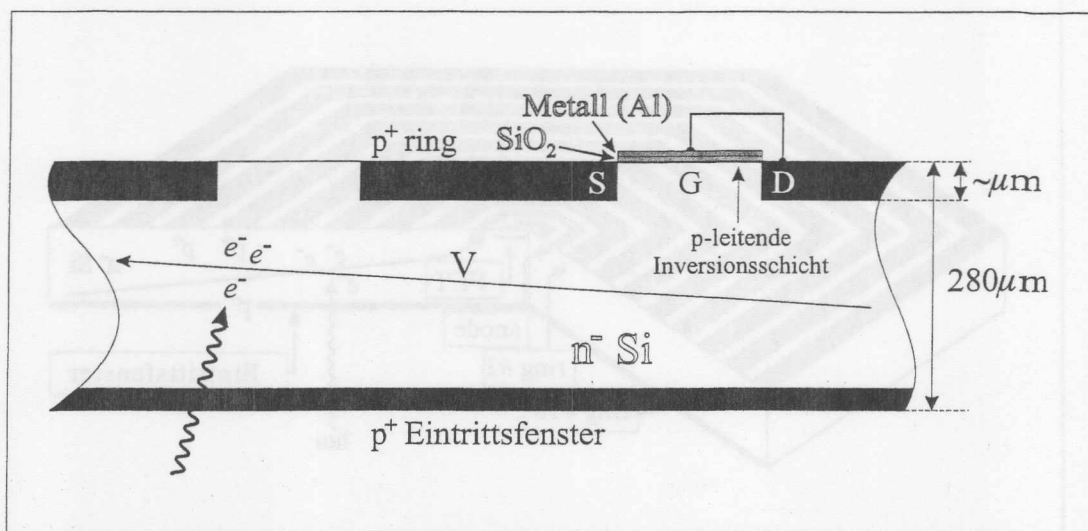


Abbildung 3.5: Schema der durch die achtzehn p^+ -Ringe und die entsprechenden Metallschichten gebildeten MOS-FET Kette, welche als Spannungsteilerkette für den Aufbau des Potentials V fungiert [105]. Bei genügend hoher Spannungsdifferenz zwischen Quelle (*source*, S) und Senke (*drain*, D) bildet sich eine dünne, p-leitende Inversionsschicht unterhalb der Oxidschicht am Torkontakt (*gate*, G): Der MOS-FET schaltet durch.

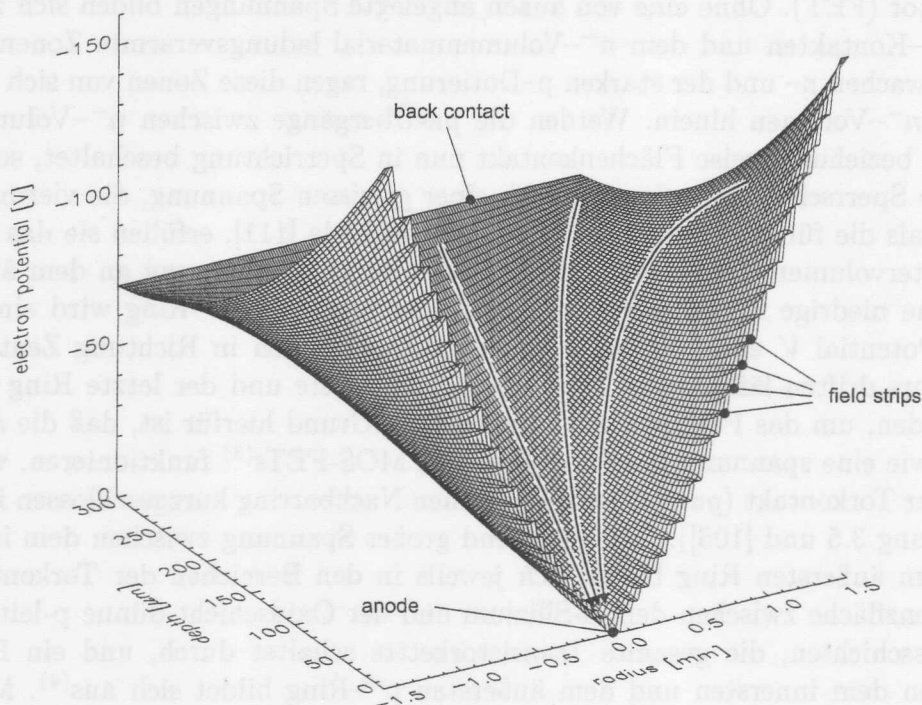


Abbildung 3.6: Das innerhalb eines SDDs generierte Potential. (Diese Abbildung wurde von P. Lechner [114] zur Verfügung gestellt.)

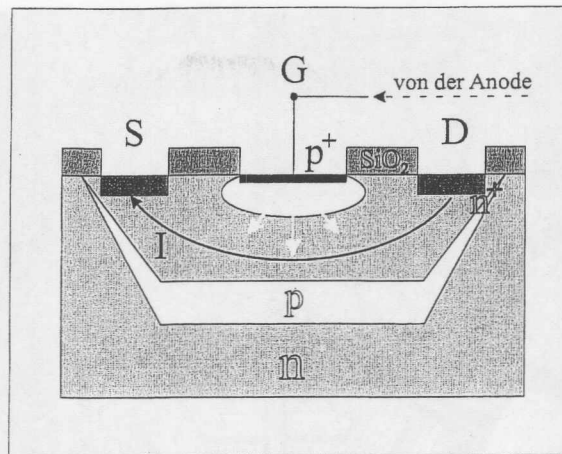


Abbildung 3.7: Der innerhalb des Anodenringes platzierte Feldeffekttransistor (JFET) [17, 108, 115].

wie die am äußersten Ring, werden Elektronen zusätzlich gezwungen, von diesem weg zu driften [17]. In der Summe ergibt sich ein Potential, in dem die Anode das einzige Driftziel für negative Ladungen ist (siehe Abbildung 3.6). Nachdem negative Ladungen die Anode erreicht haben, werden sie direkt auf den Torkontakt des Feldeffekttransistors geleitet (siehe Abbildung 3.7). Dieser Kontakt ist p^+ -dotiert und ergibt, zusammen mit dem n -leitenden Kanal zwischen Quelle (*source*, S) und Senke (*drain*, D), einen weiteren pn-Übergang, welcher durch die eintreffenden Elektronen eine zu Q proportional große Sperrzone aufbaut (weiße Pfeile)⁽⁵⁾. Damit wird der Strom I_{SD} zwischen Quelle und Senke nach Q moduliert, und das bedeutet, daß der Silizium-Drift-Detektor energiedispersiv arbeitet.

Die Abbildung 3.8 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Zentrumsbereiches eines SDDs⁽⁶⁾. An diesem Chip wurden in dieser Arbeit Messungen zur lokalen Charakterisierung durchgeführt (→Kapitel 4.1), und ein baugleicher SDD fand in dieser Arbeit Verwendung für die Fluoreszenz-XAFS an heterogenen Katalysatoren (→Kapitel 5). In der Mitte der Abbildung 3.8 erkennt man den FET, umschlossen von einem Abschirmring und der Anode. Nach außen hin folgen die ersten der achtzehn p^+ -Ringe (sechseckig). Hier sei darauf hingewiesen, daß die hellen (sechseckigen) Ringe in der Abbildung 3.5 den D mit G kurzschließenden Metallisierungen aus Aluminium entsprechen (siehe hierzu auch Abbildung 3.5 und [105]). Die großen quadratischen Strukturen, die man am Rand von Abbildung 3.8 erkennt, sind vier von sechs Kontaktflächen, um mittels Bond-Drähte von extern die Strukturen im Zentrum beschalten zu können. Die Drähte selbst wurden für die Mikroskopieaufnahme entfernt (unregelmäßige dunkle Flecken in den Kontaktflächen).

⁵Käme also nur eine durch ein Photon erzeugte Ladungsmenge Q bei G an, so bliebe der Torkontakt aufgeladen. Mit dem Eintreffen vieler Photonen aber wird die Sperrspannung zwischen G und dem SD -Kanal immer größer und der Übergang entlädt sich irgendwann mittels eines Durchbruches selbständig.

⁶ Aufgenommen mit einem Aufschichtmikroskop *LEICA IC-Microscope DMRME* in der Abteilung FEC bei DESY.

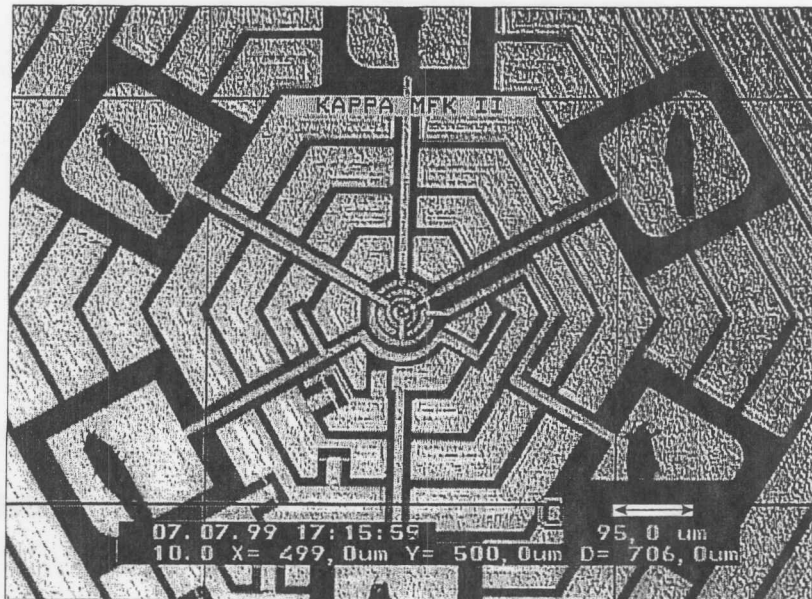
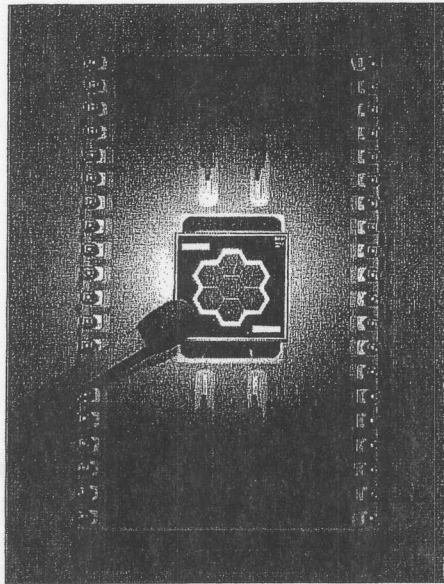


Abbildung 3.8: Lichtmikroskopische Aufnahme des Zentrumsbereiches eines SDDs.

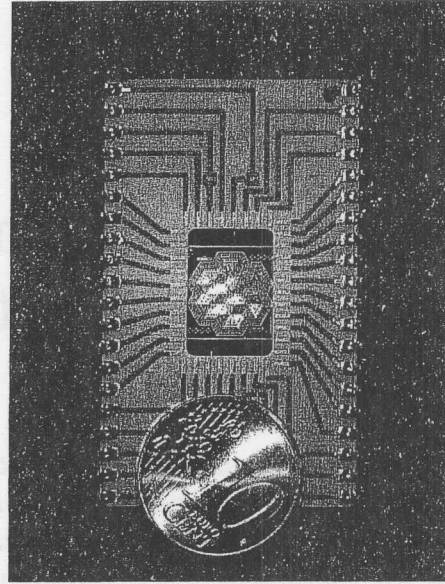
Multi-Element-Detektoren

Ein Qualitätsmerkmal eines Detektors ist die maximale Zählrate $N_{Z,max}$, die er verarbeiten kann, denn bei hohen Zählraten kann innerhalb kürzerer Meßdauern das gleiche Meßresultat erzielt werden, wie das bei geringen Zählraten erhaltene Ergebnis. Eine Möglichkeit zur Vervielfachung von $N_{Z,max}$ ist die Verwendung von Detektoren mit mehreren unabhängigen photosensitiven Elementen. Im allgemeinen spricht man dann von *Multi-Pixel-* oder *Multi-Element-*Detektoren. Neben Multi-Element-SDDs gibt es derzeit eine ganze Reihe Multi-Element-Detektoren verschiedener Pixelzahlen. Zum Beispiel 13-Element Ge [116], 30-Element Ge [19], 32-Element Si [117], 64x64 Element Si-DEPFET [118], 32x32 Element GaAs [119], 7-Element-SDD [120] (→Abbildung 3.9), ... (diese Detektoren haben jeweils unterschiedliche Charakteristika und sind nicht alle für hohe Zählraten pro Pixel geeignet). Der allgemeine Trend geht dahin, große Pixelzahlen zu erreichen bei gleichzeitig guten Eigenschaften, um auf diese Weise die Möglichkeiten heutiger und zukünftiger Röntgenstrahlungsquellen ausnutzen zu können. Auf dem Sektor der SDDs befindet sich zur Zeit, im Rahmen eines Projektes der Europäischen Union [121], an welchem auch HASYLAB beteiligt ist, ein 61-Pixel-Detektor in Entwicklung [25]. Hier werden 61 individuelle Detektorelemente in einer Honigwabenstruktur in *einen* Siliziumchip (monolithisch) implantiert, jedes mit integriertem FET und jedes etwa 5mm^2 groß. Die erste Elektronikstufe wird im selben Gehäuse wie der Si-Chip untergebracht sein, und zwar nur wenige Millimeter von diesem entfernt. Hier werden die pro Pixel generierten Signale für nachfolgende Analog-Digital-Konverter (ADCs) aufbereitet werden [122]. Die ADCs schließlich, ebenfalls eigens für den 61-Element-SDD entwickelt, werden via einer optischen Übertragungsstufe mit Vielkanalanalysatoren (MCAs) verbunden, die ihrerseits von einem entsprechenden Computer ausgelesen werden [123]. Da dieser Siliziumchip, wie heutige SDDs auch, keiner Kühlung bedarf,

7-Element SDD



Frontseite



Rückseite

Abbildung 3.9: Foto eines 7-Element-SDDs, gehalten auf einem Keramiksockel. Jedes der individuellen Elemente ist circa 5mm^2 groß.

wird das Gesamtsystem sehr klein sein. Solche Module wird man dann problemlos zu großen Detektoren zusammensetzen können, beispielsweise zu einem halben „Fußball“, der folglich einen großen Raumwinkel (2π) abdecken und aus einer Vielzahl (circa 1000) einzelner Detektoren bestehen wird [25]. Es wird damit nicht nur möglich sein, sehr große Gesamtzählraten zu verarbeiten, sondern es wird auch eine gewisse Ortsauflösung gegeben sein. Diese beiden Eigenschaften werden, zusammen mit der Kompaktheit neue Wege für die XRF, Fluoreszenz-XAFS und für die Röntgenholographie (MEXH und XFH) eröffnen.

Ein wichtiger Entwicklungsschritt in Richtung des 61-Pixel-SDDs sind die Detektoren geringerer Elementzahlen. So wurden für diese Arbeit Prototypen von 7-Element-SDDs mit integriertem FET genutzt. Diese sind leichter zu fertigen als 61-Element-SDDs, und sie konnten mit einer konventionellen Analogelektronik versehen werden. Im nächsten Kapitel werden anhand von Messergebnissen Eigenschaften von 7-Element-SDDs diskutiert, die dann für SDDs vieler Pixel verallgemeinert werden und Vorgaben für die gezielte Verbesserung solcher Systeme liefern.

Kapitel 4

Eigenschaften von Silizium-Drift-Detektoren

Gegenstand dieses Kapitels sind Eigenschaften von Silizium-Drift-Detektoren bei lokaler und bei homogener Bestrahlung. Anhand von Ergebnissen präziser ortsauflöser Messungen mit feinen Röntgenstrahlbündeln ($\sim \mu\text{m}$) werden zentrale Charakteristika von SDDs diskutiert: Signal-zu-Untergrund Verhältnis ($(P/B)_I$), Energieauflösungsvermögen (ΔE_{FWHM}), Übersprechverhalten (C_{ij}) zwischen zwei Pixeln. Aus den experimentellen Daten wird erarbeitet, wie durch Überdeckung gewisser Detektorbereiche mit einer strahlenundurchlässigen Maske das derzeitige Signal-zu-Untergrund Verhältnis bei homogener Bestrahlung um mehr als eine Größenordnung verbessert werden kann. Ferner werden ΔE_{FWHM} und $(P/B)_I$ der für diese Arbeit genutzten SDDs in Abhängigkeit der Zählrate und im Vergleich zu anderen gängigen Halbleiterdetektoren diskutiert.

Die Resultate dieses Kapitels sind in wesentlichen Teilen bereits Gegenstand von Veröffentlichungen [124, 125].

4.1 Eigenschaften bei lokaler Bestrahlung

Das Verhalten eines Detektors bei homogener Bestrahlung wird maßgeblich beeinflusst von dessen lokaler spektroskopischer Antwort. Der Begriff „lokal“ bezieht sich hierbei auf die Bestrahlung unterschiedlich kleiner Detektorbereiche. Im Falle eines Detektors nach dem Schema einer einfachen Diode, welche mit flächigen Elektroden versehen ist, wird man beispielsweise erwarten, daß sich dessen Ausgangssignale unterscheiden, wenn Photonen entweder tief im Inneren des Halbleiters absorbiert werden oder nahe der Elektroden. Rastert man nun den Detektor mit einem feinen Röntgenstrahl ab, zum Beispiel den in Abbildung 3.1b gezeigten bei parallel zur pn-Grenzfläche einfallenden Photonen, so wird man ein ortsauflöstes Profil der Detektorantwort erhalten: homogenes Verhalten zwischen den Elektroden⁽¹⁾, und Inhomogenitäten im Bereich von Anode und Kathode. Ist der Detektor komplizierter aufgebaut, wie etwa der SDD, in dessen eine Seite unter anderem 18 p^+ -Ringe,

¹Die unterschiedlichen Dotierungen und damit auch die pn-Grenzschicht werden sich hier nicht meßbar auswirken, da die Konzentrationen der Donator- und Akzeptoratome typischerweise sehr gering sind.

die Anode und der FET implantiert sind (siehe Abbildung 3.4), so wird man beim Abrastern Inhomogenitäten der lokalen spektroskopischen Detektorantwort erwarten, welche die Implantatstrukturen widerspiegeln.

Mit solchen Messungen kann man ein besseres Verständnis für die Eigenschaften des Gesamtsystemes erlangen. Daher sind sie insbesondere für kompliziert aufgebaute Detektoren ausgesprochen wichtig und können helfen, Verbesserungen für zukünftige Detektoren zu initiieren.

Einer der im Rahmen des schon genannten Projektes der EU gefertigten 7-Element-SDDs wurde daher der lokalen Charakterisierung unterzogen. Die Schwerpunkte lagen hierbei auf der Homogenität der Detektorantwort innerhalb der Fläche eines Pixels, der Bestimmung spektroskopisch nicht sensitiver oder gestörter Bereiche und dem Verhalten im Bereich der Ränder der Pixel. Die entsprechenden Experimente und deren Ergebnisse werden nun vorgestellt.

experimentelle Umgebung

Die Charakterisierungsmessungen wurden am Meßplatz X1 [126,127] des HASYLAB durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.1 gezeigt (siehe auch Abbildung 2.6). Mit einem Si(111)-Doppelkristall-Monochromator, wurde aus dem weißen Synchrotronlicht die Photonenenergie $E = 10\text{keV}$ ausgewählt, und mit der Ionisationskammer und dem MoStab (siehe S. 14) wurde die Intensität des Röntgenstrahles konstant gehalten. Nachfolgend der Ionisationskammer war ein Schlitzsystem platziert, mit dem der Strahl auf $0,5\text{mm} \times 0,5\text{mm}$ vorpräpariert wurde, um dann auf eine Mikrometerblende zu fallen. Diese bestand aus einem circa 1mm dicken Kunststoffträger, auf dem eine $100\mu\text{m}$ dicke Goldfolie aufgebracht worden war. Mit Löchern verschiedener Durchmesser d , darunter eines mit $d = 25\mu\text{m}$ und eines mit $d = 8\mu\text{m}$, wurden feine Röntgenstrahlbündel geformt. Die Durchmesser der Löcher wurden mit einem Lichtmikroskop verifiziert.

Direkt ($\leq 10\text{mm}$) hinter der Mikrometerblende wurde der 7-Element-SDD platziert, welcher an einem x-y-Schlitten mit Präzisionsantrieb (Genauigkeit $\leq 1\mu\text{m}$) montiert

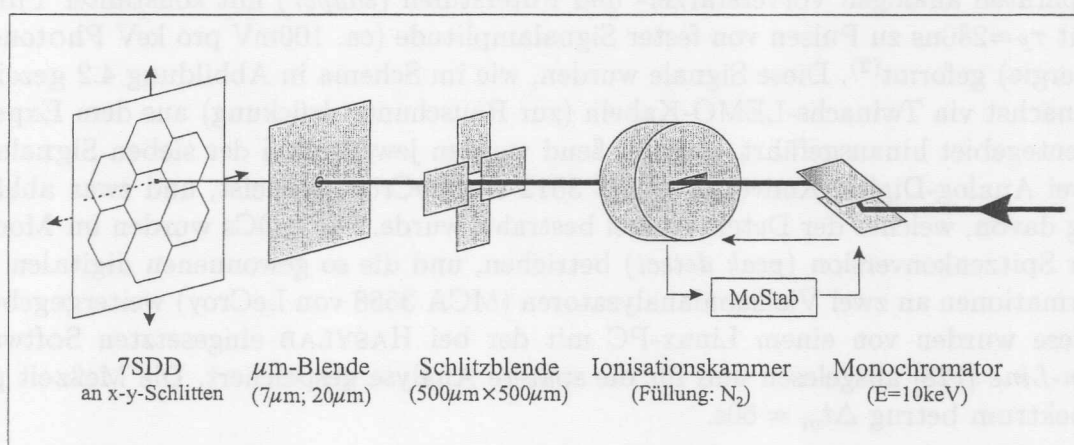


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau (schematisiert) für die lokale Charakterisierung eines 7-Element-SDDs am Meßplatz X1 bei HASYLAB.

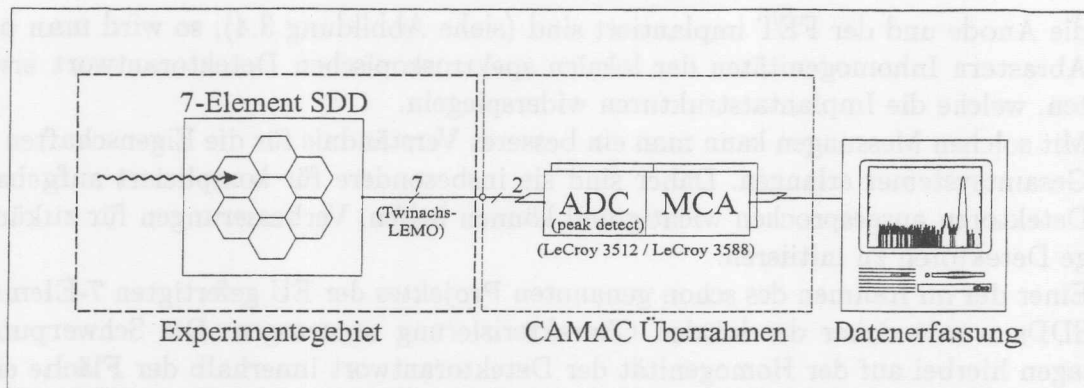


Abbildung 4.2: Schema der Signalverarbeitungskette, die dem in Abbildung 4.1 skizzierten Experimenteaufbau folgte .

war (siehe Abbildung 4.1). Auf diese Weise war es möglich, den Detektor kontrolliert mit dem feinen Röntgenstrahl abzurastern.

Für einige Messungen wurden Detektor und Mikrometerblenden mit Hilfe einer dünnen Kunststofftüte in einer Heliumatmosphäre eingeschlossen. Auf diese Weise wurde überprüft, ob Ergebnisse lokaler Charakterisierung abhängig sind von elastischer Photonenstreuung in der Luftstrecke zwischen Blende und SDD Chip.

Der Chip befand sich, zusammen mit Verstärkern und Filtern in einem Metallgehäuse. In dieses Gehäuse wurden von außen alle zum Betrieb notwendigen Spannungen eingespeist, wobei sie nicht für jedes Detektorpixel individuell sondern zentral generiert wurden und erst kurz vor Erreichen des SDD-Chips mittels Bond-Drähten verteilt wurden. Nachteilig an diesem Vorgehen ist, daß man beim Einstellen und Optimieren aller nötigen Spannungen nicht auf etwaige elektronische, fertigungsbedingte Unterschiede zwischen den Detektorpixeln eingehen kann und so einen Kompromiß für den Betrieb des Detektors. Hingegen ist vorteilhaft, daß nur ein Siebtel aller benötigten Parameter eingestellt werden muß (10 Spannungswerte anstatt 70). Die von den sieben Detektorpixeln generierten Signale wurden in sieben separaten analogen Vorverstärker- und Filterstufen (*shaper*) mit konstanter Filterzeit $\tau_F=280\text{ns}$ zu Pulsen von fester Signalamplitude (ca. 100mV pro keV Photonenenergie) geformt⁽²⁾. Diese Signale wurden, wie im Schema in Abbildung 4.2 gezeigt, zunächst via Twinachs-LEMO-Kabeln (zur Rauschunterdrückung) aus dem Experimentegebiet hinausgeführt. Anschließend wurden jeweils zwei der sieben Signale in zwei Analog-Digital-Konverter (ADC 3512 von LeCroy) gespeist, und zwar abhängig davon, welches der Detektorpixel bestrahlt wurde. Die ADCs wurden im Modus für Spitzenkonversion (*peak detect*) betrieben, und die so gewonnenen digitalen Informationen an zwei Vielkanalanalysatoren (MCA 3588 von LeCroy) weitergegeben. Diese wurden von einem Linux-PC mit der bei HASYLAB eingesetzten Software *On-Line* [128] ausgelesen und für die spätere Analyse gespeichert. Die Meßzeit pro Spektrum betrug $\Delta t_m = 60\text{s}$.

² Bei späteren Experimenten mit einem anderen 7-Element-SDD und der genannten Elektronik wurden zunächst die Amplituden der Ausgangssignale des Gesamtsystemes durch zusätzliche Verstärker vergrößert, dann schließlich wurden neue Filterstufen eingebaut, die variabel eine größere Verstärkung (bis zu 1000 mV/keV) liefern können.

Beispiele und Definitionen

Die Abbildung 4.3 zeigt drei typische MCA-Spektren, wie sie bei der Bestrahlung verschiedener Orte der Detektorelemente gewonnen werden können. Man sieht, daß in Bereichen der Pixelränder und der Pixelzentren die spektroskopische Antwort des SDD stark verzerrt sein kann (Teilabbildung (c)), während inmitten der aktiven Zone des Detektors ((a) & (b)) die Spektren nur ein starkes Signal geringerer Halbwertsbreite zeigen. Darüberhinaus stellt man fest, daß sie sich in der Intensität des Untergrundes, besonders zwischen 7 und 10keV Photonenenergie, unterscheiden.

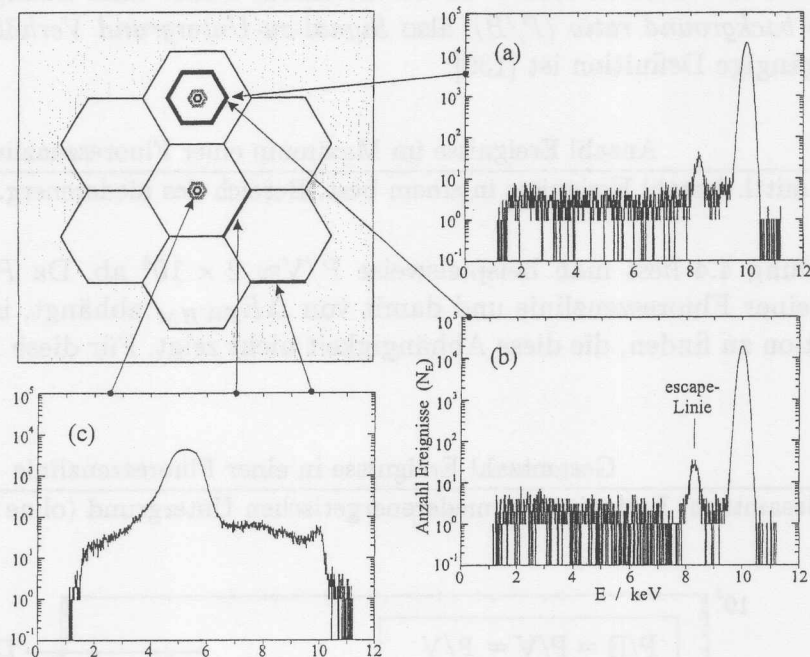


Abbildung 4.3: Beispiele für MCA-Spektren, die durch lokale Bestrahlung des 7-Element-SDDs an verschiedenen Orten gewonnen wurden. Sie sind repräsentativ für Spektren, die man (a) & (b) inmitten der aktiven Fläche eines Detektorpixels, (c) in Pixelrandbereichen oder nahe den Pixelzentren erhält.

An dieser Stelle nun bietet es sich an, auf einige Merkmale der in Abbildung 4.3 gezeigten Spektren einzugehen und zu erläutern, welche Bedeutung diese für die lokale Charakterisierung des 7-Element-SDDs haben.

Zunächst sei auf das Auflösungsvermögen ΔE_{FWHM} eingegangen. Dieses ist ein Maß für die Unterscheidbarkeit dicht beieinanderliegender Fluoreszenzlinien und die Detektierbarkeit geringkonzentrierter Spezies. Es ist zahlenmäßig nach unten begrenzt durch den Fanofaktor (siehe Anhang B und wird maßgeblich mitbestimmt durch elektronisches Rauschen. Die Auflösung ΔE_{FWHM} ist an einem Spektrum hinreichender Qualität direkt ablesbar oder kann mit Hilfe einer gaußartigen Näherungsfunktion (*gaussfit*) ermittelt werden (für Details zu ΔE_{FWHM} siehe Anhang B).

Weiterhin erkennt man in den gezeigten Spektren neben der intensiven Hauptlinie eine schwache, um etwa 1,7keV von ihr separierte Linie. Das ist die sogenannte *escape-Linie*. Als Folge des Absorptionsvorganges eines im Detektor absorbierten Photon hinreichender Energie wird ein Si- K_{α} -Fluoreszenzphoton erzeugt, das den Detektor wieder verlassen kann. Da die Position eines Signales im Fluoreszenzspektrum proportional zur im Detektor generierten Ladungsmenge Q ist, und da Q mit Entkommen eines im Silizium generierten Photons verringert wird, erscheint im Spektrum die escape-Linie, und zwar um in diesem Falle $E(\text{Si-}K_{\alpha})=1740\text{V}$ [129] zu geringeren Energien verschoben. Die Sichtbarkeit der escape-Linie im Spektrum hängt von ΔE_{FWHM} und P/B (siehe nächster Absatz) ab. Für die Charakterisierung des 7-Element-SDDs wird sie allerdings keine Rolle spielen.

Neben ΔE_{FWHM} ist die Intensität des niederenergetischen Untergrundes ein Qualitätsmerkmal für einen Detektor. In der Literatur findet man häufig eine Größe, die *peak to background ratio* (P/B), also *Signal-zu-Untergrund Verhältnis*, genannt wird. Die gängige Definition ist [130]:

$$\frac{P}{B} = \frac{P}{V} := \frac{\text{Anzahl Ereignisse im Maximum einer Fluoreszenzlinie}}{\text{mittl. Anzahl Ereignisse in einem best. Bereich des niederenerg. Untergrundes}}$$

Aus Abbildung 4.4 liest man beispielsweise $P/V \approx 2 \times 10^4$ ab. Da P/V von dem Maximum einer Fluoreszenzlinie und damit von ΔE_{FWHM} abhängt, ist es günstig, eine Definition zu finden, die diese Abhängigkeit nicht zeigt. Für diese Arbeit wurde gewählt:

$$\left(\frac{P}{B}\right)_I := \frac{\text{Gesamtzahl Ereignisse in einer Fluoreszenzlinie}}{\text{Gesamtzahl Ereignisse im niederenergetischen Untergrund (ohne escape - Linie)}}$$

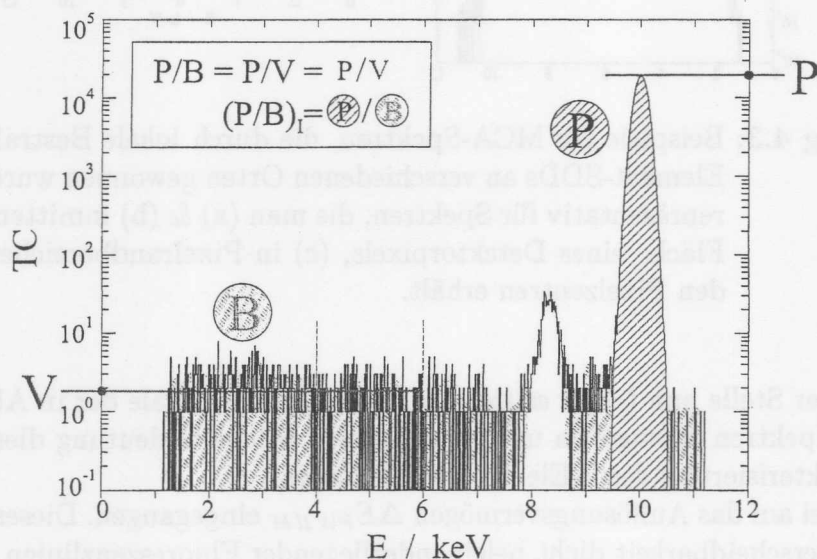


Abbildung 4.4: Zur gängigen Definition des Signal-zu-Untergrund Verhältnisses (P/B bzw. P/V) und zur in dieser Arbeit verwandten Definition $((P/B)_I)$.

Damit das Signal-zu-Untergrund Verhältnis als einheitenlose Größe bestehen bleibt, wurde die Definition von B entsprechend angepaßt, wobei die escape-Linie ausgespart wurde (siehe Abbildung 4.4). Um Verwechslungen mit P/B zu vermeiden, wird das Signal-zu-Untergrund Verhältnis mit $(P/B)_I$ bezeichnet.

Das Verhältnis $(P/B)_I$ ist ein Maß dafür, in welchem Umfange in dem Detektormaterial generierte Ladung unvollständig an der Anode gesammelt wird. Idealerweise würde man erwarten, daß in einem Spektrum nur in den Linien Ereignisse gezählt werden, die den eingestrahlenen Photonen entsprechen (außer escape-Linien). Wenn eine Ladungswolke an der Anode aufgesammelt wird, die kleiner ist als die für die entsprechende Energie zu erwartende, kommt es hingegen zu Einträgen im niedereenergetischen Untergrund. Solche Prozesse können dort auftreten, wo das Potential im Detektor stark verzerrt ist oder lokale Minima aufweist, beispielsweise in der Nähe von p^+ -Ringern (siehe Abbildung 3.6), im Bereich der Implantate im Pixel-Zentrum oder nahe dem flächigen Kontakt auf der den Ringen gegenüberliegenden Seite.

Die Größe $(P/B)_I$ ist, ebenso wie ΔE_{FWHM} , begrenzend für die Nachweisbarkeit einer geringkonzentrierten Spezies. Da jede im Fluoreszenzspektrum auftretende Linie zur Erhöhung des niedereenergetischen Untergrundes B beiträgt, kann man das Signal von Interesse nicht mehr vom Rauschen von B unterscheiden, wenn $(P/B)_I$ zu klein ist. Da $(P/B)_I$ und ΔE_{FWHM} unabhängig voneinander sind, gilt dies auch für bei einer beliebig guten Energieauflösung.

Kein direktes Leistungsmerkmal, aber dennoch eine Zahl von Interesse ist die totale Anzahl Ereignisse (N_E) pro Spektrum. Wichtig wird N_E unter anderem, wenn der Randbereich zwischen zwei Pixeln bestrahlt wird. Dann stellt sich die Frage, inwieweit das nichtbestrahlte Detektorelement Ereignisse registriert, das heißt inwieweit ein Übersprechen von einem Pixel auf das andere stattfindet. Das Übersprechverhältnis (C_{ij}) von Pixel i nach Pixel j bei Bestrahlung von Pixel i sei definiert als:

$$C_{ij} = \frac{N_{E,j}}{N_{E,i} + N_{E,j}}, \quad (4.1)$$

wobei $N_{E,i/j}$ die entsprechenden totalen Ereigniszahlen in Pixel i beziehungsweise j sind (siehe auch Abbildung 4.5). Demnach beschreibt C_{ij} , welcher Teil der in Pixel i eingestrahlenen Photonen zu Ereignissen in Pixel j führt.

Die Größen ΔE_{FWHM} , $(P/B)_I$, N_E und C_{ij} wurden aus den während der ortsauflösenden Messungen aufgezeichneten MCA-Spektren extrahiert. Da während der gesamten Messungen etwa 2000 MCA-Spektren aufgezeichnet wurden, wurde ein Programm entwickelt, das die für die weitere Auswertung nötigen Informationen automatisch ermittelte.

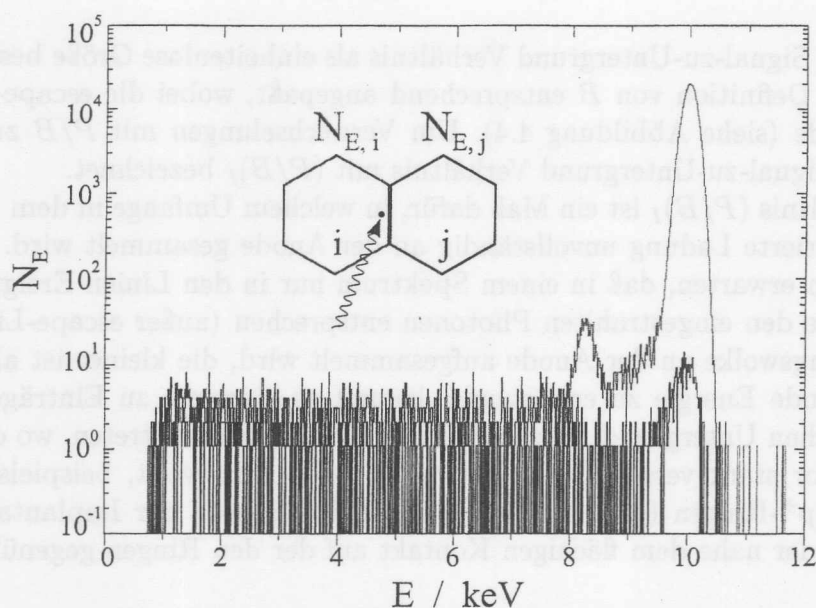


Abbildung 4.5: Zur Definition des Übersprechverhältnisses C_{ij} .

Ergebnisse und Diskussion

Bevor auf die Ergebnisse der lokalen Charakterisierung eingegangen wird, sei noch darauf hingewiesen, daß zwischen den Resultaten, welche aus den Messungen mit Heliumstrecke zwischen Lochblende und SDD-Chip stammten, und denen, welche aus Messungen mit der Luftstrecke stammten, keinerlei Unterschiede festgestellt wurden, die auf diese verschiedenen experimentellen Umgebungen zurückzuführen wären. Die Photonenstreuung an Molekülen und Partikeln in der Luft hatte daher keinen hier meßbaren Effekt auf die Ergebnisse.

Um Aussagen hinsichtlich ΔE_{FWHM} machen zu können, war es zunächst nötig die Abszisse der MCA-Spektren der einzelnen Detektorpixel nach der Energie zu eichen. Zu diesem Zwecke wurde jedes Pixel durch die $25\mu\text{m}$ -Blende, auf halber Strecke zwischen Zentrum und einer der geraden Kanten, nacheinander mit Photonen verschiedener Energien (10keV, 14keV, 18keV, 22keV) bestrahlt. Mittels einer linearen Näherung an die Positionen der Maxima der entsprechenden Signale auf der Abszisse wurde diese für jedes Detektorpixel separat geeicht.

In Abbildung 4.6 findet man $(P/B)_I$, N_E und ΔE_{FWHM} als Funktion der Position bei Bestrahlung eines äußeren Pixelrandes (Röntgenstrahl mit der $8\mu\text{m}$ großen Lochblende präpariert). Die Schrittweite, mit der gerastert wurde, betrug $\Delta r = 5\mu\text{m}$. Betrachtet man den Verlauf von N_E , so fällt auf, daß die gesamte vom entsprechenden Detektorpixel erfaßte Zählrate sehr plötzlich, also innerhalb von nur etwa $15\mu\text{m}$ um einen Faktor 400 zusammenbricht. Damit ist, elektronisch gesehen, der Rand eines Detektorpixels sehr scharf definiert.

Ein ähnliches Verhalten findet man für $(P/B)_I$, allerdings schon $40\text{--}50\mu\text{m}$ vor Erreichen des Pixelrandes. Die Innenabbildung 4.6 zeigt, daß in diesem Bereich in den MCA-Spektren die 10keV-Linie zu geringeren Energien zu wandern beginnt und sich gleichzeitig deutlich verbreitert (siehe untere Teilabbildung: plötzlicher Anstieg von

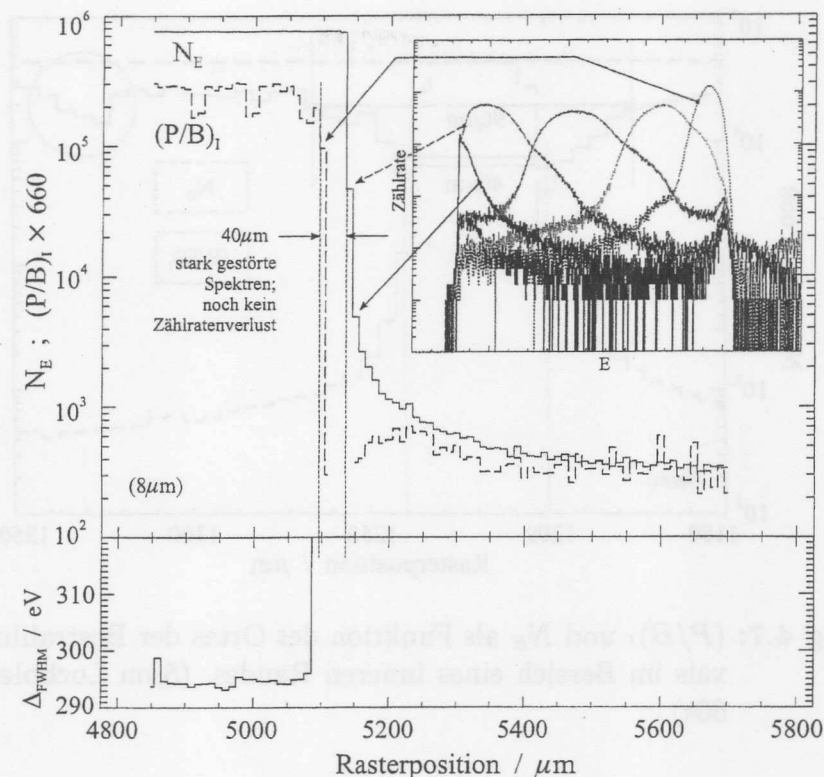


Abbildung 4.6: Das Signal-zu-Untergrund Verhältnis $(P/B)_I$, die totale Ereigniszahl N_E und die Energieauflösung ΔE_{FWHM} als Funktion des Ortes der Bestrahlung eines Pixels im Bereich eines äußeren Randes. ($8\mu\text{m}$ Lochblende; Meßzeit pro Datenpunkt: $\Delta t_m = 60\text{s}$). Zusätzlich sind typische MCA-Spektren gezeigt (innere Abbildung).

ΔE_{FWHM}). Je weiter sich folglich der Röntgenstrahl dem Pixelrand annähert, desto größere Anteile der erzeugten Ladungswolken können das Pixel verlassen, was sich in der Verschiebung der 10keV -Linie äußert. Da die nach der Photoabsorption generierte Ladungswolke nur im statistischen Mittel kugelförmig ist, im Einzelfall aber eher ellipsoid zu erwarten ist, gehen auch nur im Mittel, bei konstanter Position r , die gleichen Ladungsmengen am Pixelrand verloren. Nun ist die Integrationszeit des Detektors kurz (ca. 280ns) im Vergleich zum mittleren Ereignisabstand ($1/N_Z \approx (1/12000)\text{s}$), so daß nicht das zeitliche Mittel der Ladungsverluste gemessen wird. Daher verbreitern sich die Linien im MCA-Spektrum. Wegen genannten Wanderns der Linie im Spektrum kann man $(P/B)_I$ im beobachteten $40\text{--}50\mu\text{m}$ breiten Bereich nicht mehr sinnvoll definieren; daher ist die entsprechende Kurve dort unterbrochen.

Die Analyse des Verhaltens von $(P/B)_I$ und N_E im Randbereich zwischen zwei Detektorelementen (innerer Rand) ergibt sehr ähnliche Resultate wie am Außenrand eines Pixels. In Abbildung 4.7 findet man eine Region von $40\text{--}50\mu\text{m}$ Breite, in welcher $(P/B)_I$ stark reduziert wird und schließlich nicht mehr definiert ist – genauer gesagt findet man für jedes Pixel jeweils eine $40\text{--}50\mu\text{m}$ breite Region, die sich mit der zweiten leicht überschneidet. Hier ist, ganz analog zu Abbildung 4.6, die spek-

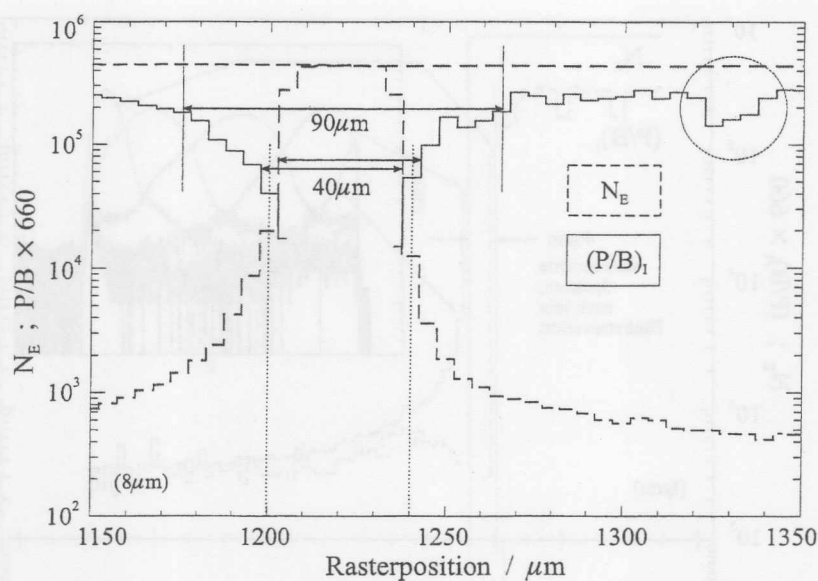


Abbildung 4.7: $(P/B)_I$ und N_E als Funktion des Ortes der Bestrahlung eines Pixels im Bereich eines inneren Randes. ($8\mu\text{m}$ Lochblende; $\Delta t_m = 60\text{s}$).

troskopische Antwort des Detektors extrem gestört und die totale Ereigniszahl N_E fällt schließlich rapide ab. Es ist interessant zu bemerken, daß sich von einem Pixel aus gesehen, der innere Rand (Abbildung 4.7) und der äußere Rand (Abbildung 4.6) mit Bezug auf $(P/B)_I$ und N_E gleich verhalten. Diese Beobachtung ist von großer Bedeutung, denn, wie noch zu diskutieren sein wird, man kann die Eigenschaften eines SDD hinsichtlich $(P/B)_I$ maßgeblich verbessern, wenn man mit einer passenden Strahlungsmaske die Detektorbereiche vor Bestrahlung schützt, welche für verzerrte Spektren verantwortlich sind. Die Tatsache, daß sich innere und äußere Pixelränder gleich verhalten, liefert wichtige Vorgaben, wie eine optimale Maske auszusehen hat (dazu mehr auf S. 68).

In Abbildung 4.7 ist weiterhin noch ein Bereich der Breite $90\mu\text{m}$ gekennzeichnet. Die Bestrahlung des Detektors innerhalb dieser Region führt zunächst zu leichtem Absinken von $(P/B)_I$, was aber, mit Blick auf die Qualität der Spektren, keine entscheidende Rolle spielt. Erst im Inneren dieser Region bricht, wie eben beschrieben, $(P/B)_I$ massiv zusammen.

Die Energieauflösung verhielt sich bei den Messungen am Rand zwischen zwei Pixeln ähnlich wie am äußeren Rand eines Pixels (Daten hier nicht gezeigt).

Mit dem $25\mu\text{m}$ -Strahl wurden ebenfalls Experimente gemacht, und zwar am inneren und äußeren Rand der schon mit dem $8\mu\text{m}$ -Strahl untersuchten Pixel. Die Resultate sind grundsätzlich die gleichen, und der einzige Unterschied ist, daß die beobachteten Strukturen in $(P/B)_I$ wegen des größeren Strahldurchmessers etwas ausgewaschener sind.

In Abbildung 4.6 waren schon schmale, dort etwa $25\mu\text{m}$ breite Strukturen in $(P/B)_I$ aufgefallen, wo $(P/B)_I$ um einen Faktor zwei einbricht, und solch eine Struktur findet man in Abbildung 4.7 erneut wieder (eingekreist). In Abbildung 4.8

sind $(P/B)_I$ und N_E für einen erweiterten abgerasterten Bereich um dieselbe innere Pixelkante wie zuvor dargestellt. Man erkennt periodisch und immer exakt mit den Implantaten beziehungsweise mit den überlagerten Aluminiumschichten übereinstimmende Einschnitte. Hier bestätigt sich, was in Zusammenhang mit Abbildung 4.3a&b schon angesprochen wurde: Die 18 p^+ -Ringimplantate sind für lokal leicht unterschiedliche Verhaltensweisen des Detektors verantwortlich. Die Tatsache, daß innerhalb eines $10\mu\text{m}$ -Rasterschrittes die maximale Amplitude der beobachteten Strukturen erreicht wird, zeigt übrigens, daß die Präparation des feinen Röntgenstrahles mit der genutzten $8\mu\text{m}$ -Lochblende zuverlässig war (etwa $10\mu\text{m}$ Durchmesser). Solch eine Ausprägung der Einschnitte wäre mit einem deutlich breiteren Strahl nicht beobachtbar. Das wird bestätigt anhand (hier nicht gezeigter) Messungen mit der $25\mu\text{m}$ -Lochblende an dem gleichen Rasterbereich wie dem der Abbildung 4.8 zugrunde liegenden.

Der Vergleich der in Abbildung 4.8 erkennbaren Einschnitte mit in der Literatur zu findenden Schemata der MOS-FET Kette [105], läßt erkennen, daß diese Einbrüche bei Bestrahlung zwischen den p^+ -Ringern auftreten. Offensichtlich kommt es also lokal zu einer leichten Störung im spektroskopischen Verhalten des SDDs, sobald Photonen in einer Schicht zwischen den Ringen absorbiert werden. Aus der Amplitude der Einschnitte in $(P/B)_I$ läßt sich die Dicke d_S der Störschicht abschätzen, denn, wie auf S. 57 schon erläutert, wird das Zustandekommen von B auf Mechanismen des Ladungsverlustes zurückgeführt. Die in Abbildung 3.6 gezeigten Potentialminima nahe der p^+ -Ringe sorgen dafür, daß an der Anode ankommende Ladungswolken um gewisse Beträge kleiner sein können, als sie ihrem Ursprung,

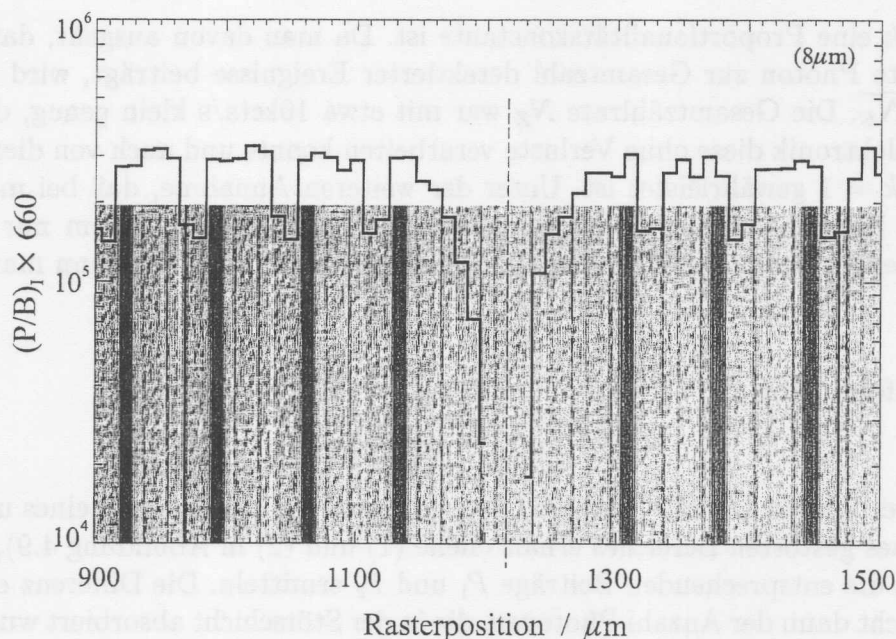


Abbildung 4.8: $(P/B)_I$ und N_E als Funktion des Ortes der Bestrahlung eines Pixels im Bereich eines inneren Randes. ($8\mu\text{m}$ Lochblende; $\Delta t_m = 60\text{s}$). Unterliegend sieht man, auf die Abszisse skaliert, die lichtmikroskopische Aufnahme des entsprechenden Detektorbereiches.

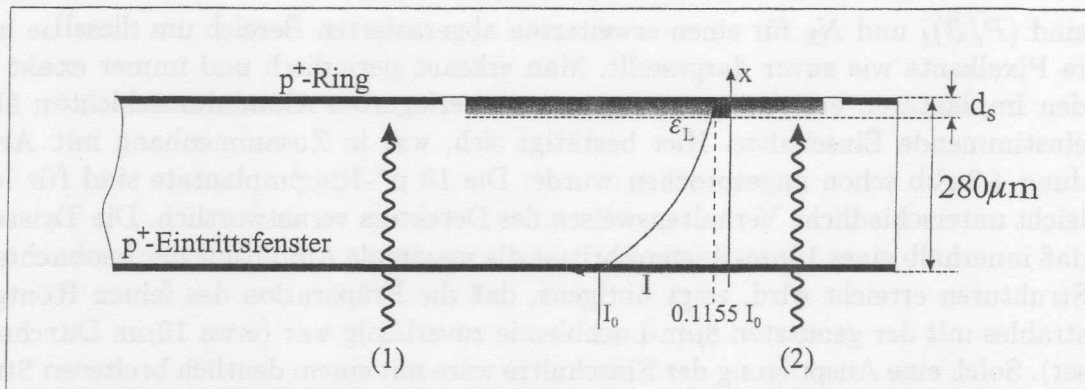


Abbildung 4.9: Zur Ermittlung der Dicke d_s der Störschichten, welche für die periodischen Einschnitte in $(P/B)_I$ verantwortlich sind.

einem einfallenden Photon zufolge sein sollten. In Abbildung 4.9 ist die Situation für senkrechte lokale Bestrahlung (1) im Bereich eines p^+ -Ringes und (2) zwischen zwei Ringen skizziert. Es treten Photonen der Energie $\hbar\omega = 10\text{keV}$ durch das Eintrittsfenster in den Detektor ein, und nach dem Lambert'schen Gesetz wird diese einfallende Intensität I_0 exponentiell gedämpft. Mit dem Absorptionskoeffizienten von Silizium ($\mu(E = 10\text{keV}) = 7709$ [131]) dringen 11,55% von I_0 durch den $280\mu\text{m}$ dicken SDD (p- und n-Dotierungen vernachlässigt). Die vom Detektor registrierte Ereigniszahl wird demnach hierzu proportional sein:

$$N_E = k \widetilde{N}_E = k (1 - 0,1155)I_0 \quad ,$$

wobei k eine Proportionalitätskonstante ist. Da man davon ausgeht, daß jedes absorbierte Photon zur Gesamtzahl detektierter Ereignisse beiträgt, wird $k = 1$ und $N_E = \widetilde{N}_E$. Die Gesamtzählrate N_Z war mit etwa 10kcts/s klein genug, daß die Detektorelektronik diese ohne Verluste verarbeiten konnte und auch von diesem Standpunkt $k = 1$ gewährleistet ist. Unter der weiteren Annahme, daß bei monoenergetischer Bestrahlung des SDDs im entsprechenden MCA-Spektrum nur Ereignisse entweder im Hauptsignal P oder im Untergrund B auftauchen, kann man fernerhin sagen:

$$N_E = P + B \quad .$$

Damit folgt dann

$$\left(\frac{P}{B}\right)_I = \frac{P}{N_E - P} \quad .$$

Aus zwei Werten $(P/B)_{I,1}$ und $(P/B)_{I,2}$, die man bei Bestrahlung eines ungestörten und eines gestörten Bereiches erhält (siehe (1) und (2) in Abbildung 4.9), kann man folglich die entsprechenden Beiträge P_1 und P_2 ermitteln. Die Differenz $\epsilon = P_1 - P_2$ entspricht dann der Anzahl Photonen, die in der Störschicht absorbiert wurden (denn eine Reduktion von P wird als Verlust von Ladungsmenge beziehungsweise Photoabsorption in Störbereichen interpretiert). Im Falle von $(P/B)_I$ in Abbildung 4.8 wurden zwei typische Werte $(P/B)_{I,1} = 414 \pm 2\%$ und $(P/B)_{I,2} = 208 \pm 2\%$ gefunden. Damit folgt $P_1 = 0,8824I_0 \pm 4\%$, $P_2 = 0,8803I_0 \pm 4\%$ und $\epsilon = 0,0021I_0 \pm 8\%$. Die Störschichtdicke d_s ermittelt man mit Hilfe des Lambert'schen Gesetzes: In diese Schicht treten $I_0 \exp\{-\mu_{Si}(d - d_s)\}$ Photonen ein und $I_0 \exp\{-\mu_{Si}d\}$ Photonen

wieder aus. Der Rest wurde absorbiert. Damit ist dann:

$$\epsilon = 0,0021 I_0 = I_0 e^{-\mu_S d} - I_0 e^{-\mu_S (d-d_S)}$$

Umformen und einsetzen liefert schließlich

$$d_S = 2,5 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$$

Man beachte, daß d_S nicht notwendigerweise die Dicke eines Implantates sein muß, sondern vielmehr die elektronisch wirksame Störschichtdicke ist.

Von diesen Störungen sind circa $\frac{2}{7}$ der Detektorfläche betroffen (\rightarrow Abbildung 4.8: bei 2 von 7 Datenpunkten ein um Faktor zwei reduziertes $(P/B)_I$). Damit wird $(P/B)_I$ im Mittel um ungefähr $\frac{2}{7} = 15\%$ vom Maximum verringert: $(P/B)_{I,1} = 414 \cdot 0,85 = 352$. Das ist ein immer noch viel größerer Wert als beispielsweise bei integraler Bestrahlung mit Fluoreszenzlicht von einer Kupferfolie erreicht wurde ($(P/B)_{I,Cu} = 10,5$). Diese Diskrepanz läßt sich auf die stark verzerrten MCA-Spektren zurückführen, welche man bei Bestrahlung im Bereich der Pixelränder erhält. Es wird außerdem deutlich, daß die diskutierte Störschicht einen vernachlässigbaren Einfluß auf das Gesamtverhalten des Detektors hat, solange noch die Randbereiche starker Störungen dazu beitragen.

Neben dem Verhalten von $(P/B)_I$ am Rand eines Detektorpixels und neben der Existenz, Ursache und Wirkung periodischer, geringfügiger Störungen, ist noch das Übersprechverhältnis C_{ij} zu diskutieren. Aus den Spektren, welche der Abbildung 4.8 zugrunde liegen, wurden gemäß Gleichung 4.1 die Übersprechverhältnisse in Abbildung 4.10 gewonnen. Die Bezeichnungen C_{ii} und C_{jj} weisen darauf hin, daß nach Gleichung 4.1 ein Pixel zu hundert Prozent „auf sich selbst überspricht“, sofern man es weit genug vom Pixelrand entfernt bestrahlt. In Abbildung 4.10 fällt auf, daß in der Mitte, dort wo die Grenze zwischen den zwei Detektorelementen lokalisiert ist,

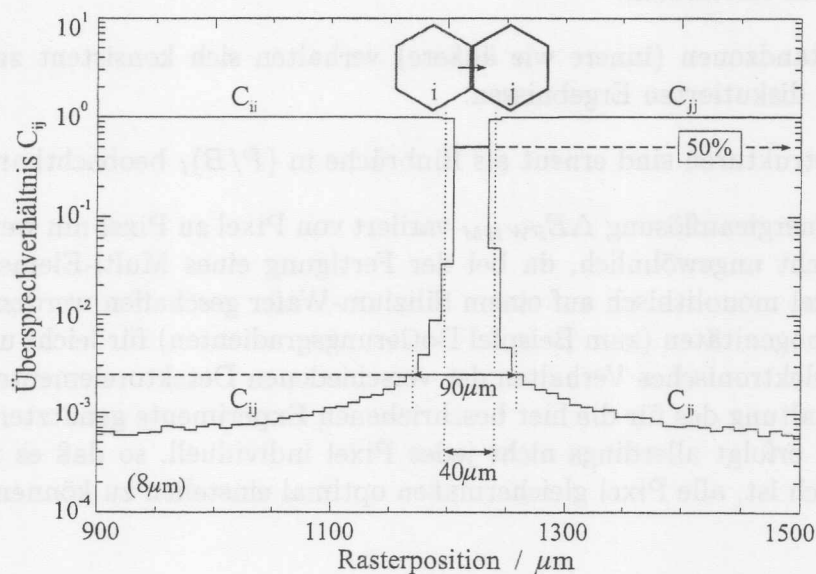


Abbildung 4.10: Das Übersprechverhältnis C_{ij} als Funktion der lokalen Bestrahlung im Bereich eines inneren Pixelrandes.

$C_{ij} = C_{ji} = 0,5$ ist. Hier teilen sich die generierten Ladungswolken und erzeugen in beiden Pixeln jeweils die gleiche Anzahl Ereignisse. Betrachtet man Abbildung 4.7 so entspricht dieser Bereich dem, wo eine Verzerrung der Spektren aber noch kein Absinken von $N_{E,i/j}$ zu beobachten ist. Die vom Gesamtdetektor beobachtete Ereigniszahl verdoppelt sich hier also ($N_{E,i} + N_{E,j}$) und die in dem Randbereich generierte Ladungsmenge Q teilt sich in zwei Teile Q_i und Q_j , welche durchaus unterschiedlich sein können, selbst wenn ein Photon exakt in der Mitte zwischen den zwei Pixeln i und j absorbiert wird (asymmetrische Ladungswolke; siehe Diskussion auf S. 59). Der Detektor ist daher dort, wo zwei seiner Elemente aneinandergrenzen nicht „spektroskopisch tot“. Tatsächlich wäre letzterer Zustand aber wünschenswert, da gerade in dem 40–50 μm breiten Bereich $(P/B)_I$ stark reduziert ist und damit die Leistungsfähigkeit des SDDs deutlich herabgesetzt wird.

Neben der zentralen Region ist der weitere Verlauf des Übersprechverhältnisses in Abbildung 4.10 von Interesse. Man erkennt, daß $C_{ij/ji}$ sehr rasch abfällt und bei Erreichen des in Abbildung 4.7 schon hervorgehobenen 90 μm breiten Bereiches nur noch ungefähr gleich 2×10^{-3} ist, mit wachsender Entfernung vom Pixelrand $C_{ij/ji}$ weiter abnimmt und schließlich 150 μm vom Pixelrand entfernt nur noch 8×10^{-4} beträgt. Diese Ergebnisse wurde auch für Messungen mit der 25 μm -Blende erhalten. Der rasche Abfall von $C_{ij/ji}$ ist wichtig, um mit Multi-Element-SDDs eine zuverlässige Ortsauflösung zu erreichen. Eine Abschätzung aus Abbildung 4.10 ergibt, daß bei homogener Bestrahlung etwa 1% der Ereignisse in Pixel i vom Nachbarn j registriert werden, wobei etwa 90% dieses Übersprechens vom Randbereich ($\approx 50 \mu\text{m}$ Region) stammt. Demzufolge ist mit Multi-Element-SDDs eine Ortsgenauigkeit von etwa 50 μm gegeben bei einem Restübersprechen von circa 0,1%. Dieses Resultat für beispielsweise die Röntgenholographie von Interesse.

Zusätzlich zu den Pixelrändern wurde auch ein weiter, sich über drei Detektorelemente erstreckender Bereich abgerastert (mit beiden Blenden, 8 μm und 25 μm), mit folgenden Resultaten:

- Die Randzonen (innere wie äußere) verhalten sich konsistent zu den bisher schon diskutierten Ergebnissen.
- Ringstrukturen sind erneut als Einbrüche in $(P/B)_I$ beobachtbar.
- Die Energieauflösung ΔE_{FWHM} variiert von Pixel zu Pixel um wenige eV. Das ist nicht ungewöhnlich, da bei der Fertigung eines Multi-Element-SDDs alle Pixel monolithisch auf einem Silizium-Wafer geschaffen werden. So können Inhomogenitäten (zum Beispiel Dotierungsgradienten) für leicht unterschiedliches elektronisches Verhalten der verschiedenen Detektorelemente sorgen. Die Beschaltung des für die hier beschriebenen Experimente genutzten 7-Element-SDDs erfolgt allerdings nicht jedes Pixel individuell, so daß es nicht immer möglich ist, alle Pixel gleichermaßen optimal einstellen zu können.

Ebenso wie die Pixelränder und Pixelflächen sind auch die Pixelzentren von Interesse, denn hier sind jeweils der FET umgeben von einer Abschirmung und der Anode implantiert. Abbildung 4.11 zeigt die wichtigsten Meßergebnisse nach Abrastern entlang des gestrichelt schwarz markierten Pfades (Schrittweite $\Delta r = 5 \mu\text{m}$).

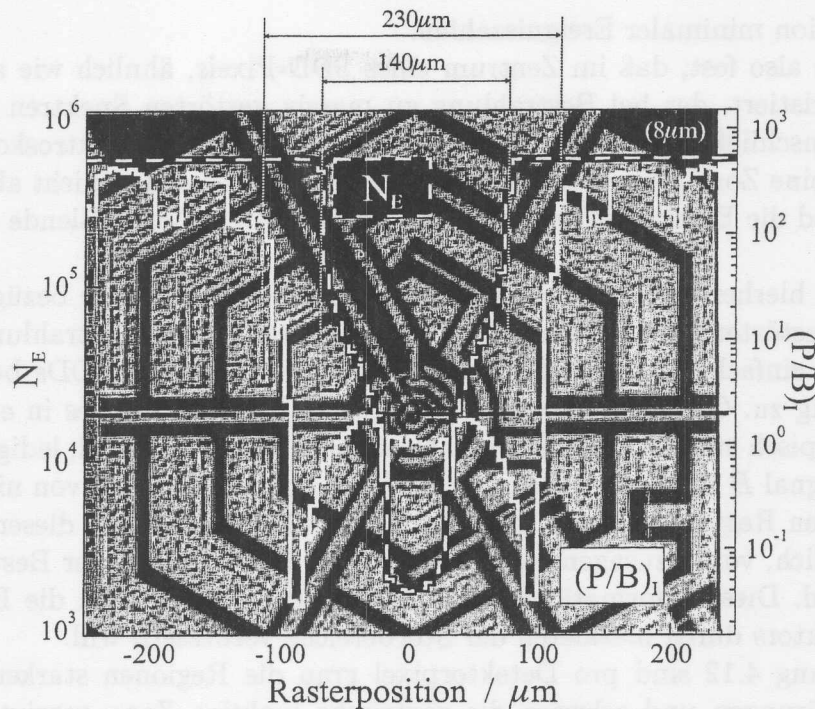


Abbildung 4.11: $(P/B)_I$ und N_E als Funktion des Ortes der Bestrahlung eines Pixels im Bereich dessen Zentrums. ($8\mu\text{m}$ Lochblende; $\Delta t_m = 60\text{s}$; $\Delta r = 5\mu\text{m}$). Unterliegend sieht man, auf die Abszisse skaliert, die lichtmikroskopische Aufnahme des entsprechenden Detektorbereiches.

Man erkennt, daß $(P/B)_I$ bei Annäherung an das Pixelzentrum erneut jene scharfen Einschnitte zeigt, welche mit den p^+ -Ringen zusammenhängen, dann aber bei Erreichen der Metallisierung von Ring 1 um über vier Größenordnungen einbricht. Ab hier werden die MCA-Spektren stark verzerrt, während N_E für weitere $40\text{--}50\mu\text{m}$ konstant bleibt. Wenngleich $(P/B)_I$ nun nicht mehr sinnvoll definierbar ist, ist es dennoch interessant dessen Verlauf zumindest qualitativ weiterzuverfolgen: Nach Absinken steigt $(P/B)_I$ zunächst wieder monoton an, während N_E weiterhin monoton fällt, und mit Erreichen der Anode bleibt $(P/B)_I$ über einen kurzen Bereich annähernd konstant. Innerhalb der folgenden Rasterschritte wird der Abschirmring, welcher Anode und FET trennt, überschritten. Das erkennt man deutlich am erneuten Einbrechen von $(P/B)_I$. Gleichzeitig wird N_E sehr plötzlich um eine weitere Größenordnung reduziert und bleibt bis ins Zentrum (Quellkontakt des FET) so niedrig ($25\mu\text{m}$). Bei Fortschreiten entlang des Rasterpfades verhalten sich $(P/B)_I$ und N_Z dann annähernd spiegelbildlich zum bisher Beobachteten.

Der Bereich, innerhalb dessen der Detektor stark verzerrte Spektren oder beinahe keine Antwort liefert, ist $230\mu\text{m}$ breit. Davon entfallen außen jeweils $40\text{--}50\mu\text{m}$ auf stark gestörte Spektren (Absinken von $(P/B)_I$). In der verbleibenden, $140\mu\text{m}$ breiten Zone fällt N_E rapide ab; dieser Bereich wird als spektroskopisch inaktiv angesehen. Eine Messung entlang eines Pfades, der den gezeigten im Zentrum rechtwinklig kreuzt, lieferte sehr ähnliche Ergebnisse wie die soeben besprochenen: Störzone der Ausdehnung $260\mu\text{m}$, darin inaktiver Bereich der Breite $140\mu\text{m}$ und im Zentrum eine

50 μm Region minimaler Ereigniszahlen.

Man halte also fest, daß im Zentrum eines SDD-Pixels, ähnlich wie am Rand, ein Bereich existiert, der bei Bestrahlung zu massiv gestörten Spektren führt. Dieser Bereich umschließt eine Zone, innerhalb derer der Detektor spektroskopisch inaktiv ist. Solch eine Zone gibt es pro Detektorpixel nur im Zentrum, nicht aber am Rand. Erneut sind die Ergebnisse konsistent zu denen mit der 25 μm -Blende erhaltenen.

Die bis hierher besprochenen Beobachtungen und Ergebnisse bezüglich spektroskopisch gestörter Detektorbereiche bei senkrechter lokaler Bestrahlung lassen mit Hilfe eines einfachen Modells Schlüsse auf das Verhalten des SDDs bei homogener Bestrahlung zu. Geht man davon aus, daß jedes Photon, welches in einem Bereich spektroskopisch stark verzerrter Detektorantwort absorbiert wird, lediglich zum Untergrundsignal B beiträgt, so entspricht $(P/B)_I$ dem Verhältnis von nichtstörenden zu störenden Regionen. Kennt man also die Flächenverhältnisse dieser Bereiche, so ist es möglich, vorherzusagen, wie sich der SDD unter homogener Bestrahlung verhalten wird. Diese Informationen sind unabdingbar, wenn man die Eigenschaften eines Detektors durch maskieren der Störbereiche verbessern will.

In Abbildung 4.12 sind pro Detektorpixel grau die Regionen starker spektroskopischer Störungen und schwarz die zentrische inaktive Zone gezeigt. Die Tabelle 4.1 gibt Auskunft über die entsprechenden Flächen. Man entnimmt ihr, daß $(8,0 \pm 1,0)\%$ der gesamten aktiven Fläche auf Bestrahlung spektroskopisch gestört reagieren ($\Rightarrow P = (92,0 \pm 1,0)\%$ ungestört). Nach oben genanntem einfachen Modell entspricht das:

$$(P/B)'_I = \frac{8,0 \pm 1,0}{92,0 \pm 1,0} = 11,5 \pm 1,6 \quad ,$$

Mit einer Kupferfolie wurde zum Vergleich das entsprechende $(P/B)_I$ bei integrierter Bestrahlung des Detektors gemessen (Kupferfolie in den Synchrotronstrahl und Detektor senkrecht zur Strahlachse plaziert), wobei P gleich der integrierten Intensität der $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Fluoreszenzlinie ist und B der integrierten Untergrund ist, zusätzlich einer Korrektur, welche berücksichtigt, daß $E(\text{Cu}_{K\alpha}) \neq 10\text{keV}$. Es wurde $(P/B)_{I,\text{Cu}} = 10,5 \pm 1,0$ gefunden; das stimmt innerhalb der Fehler mit dem vorhergesagten Wert überein und zeigt, daß auf Basis der orts aufgelösten Messungen zuverlässig auf globale Verhaltensweisen des Detektors geschlossen werden kann. Die sich hieraus ergebenden Möglichkeiten werden nun ausgeschöpft.

Die Ergebnisse in Tabelle 4.1 zeigen, daß es sich lohnt, *alle* Ränder eines Silizium-Drift-Detektors mit einer strahlenundurchlässigen Maske zu versehen. Damit wird zwar die aktive Fläche um 8,0% reduziert, doch gleichzeitig wird die Störfläche um 92,5% verringert und $(P/B)_I$ um mehr als eine Größenordnung verbessert:

$$(P/B)_{I,R} = 142 \pm 20 \approx 12 \times (P/B)'_I \quad .$$

Hingegen ist die technologisch aufwendige Maskierung der Pixelzentren nicht sinnvoll, da hier die Störfläche nur um weniger als 7,5% verkleinert wird:

$$(P/B)_{I,Z} = 12,4 \pm 1,6 \quad .$$

Bei der Planung eines Strahlungsschildes für einen Multi-Element-SDD stellt sich eine wichtige Frage: Gibt es einen deutlichen Unterschied, ob alle Ränder maskiert werden oder nur die leicht zugänglichen Außenränder?

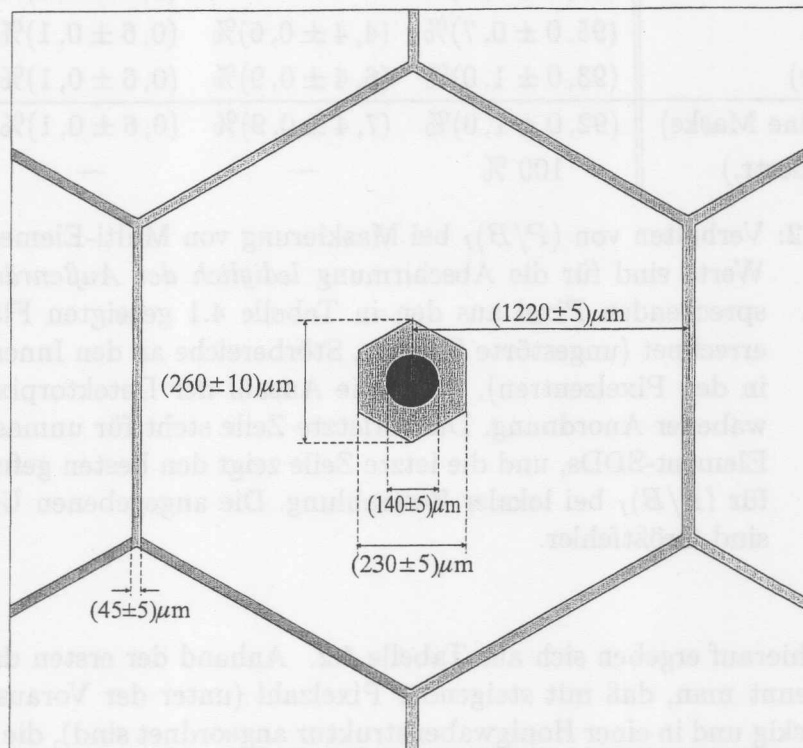


Abbildung 4.12: Die Flächen starker spektroskopischer Störungen (grau) und die zentrische inaktive Region (schwarz).

gesamte Fläche	A_{ges}	=	$(5,156 \pm 0,042) \text{mm}^2$	
inaktive Fläche	A_{tot}	=	$(0,015 \pm 0,002) \text{mm}^2$	
aktive Fläche	A_{aktiv}	=	$(5,141 \pm 0,044) \text{mm}^2$	
Störfläche				
Pixelzentrum	$A_{stör,Z}$	=	$(0,031 \pm 0,006) \text{mm}^2$	= $(0,6 \pm 0,1)\% A_{aktiv}$
Pixelrand	$A_{stör,R}$	=	$(0,380 \pm 0,044) \text{mm}^2$	= $(7,4 \pm 0,9)\% A_{aktiv}$
gesamte Störfläche	$A_{stör,ges}$	=	$(0,411 \pm 0,050) \text{mm}^2$	= $(8,0 \pm 1,0)\% A_{aktiv}$

Tabelle 4.1: Die entsprechenden Flächeninhalte (pro Pixel) aus Abbildung 4.12. Die Fehlerangaben sind Größtfehler.

N	ungestört	Innenränder	Zentren	$(P/B)_I$
1 (Maske)	$(99,3 \pm 0,1)\%$	—	$(0,7 \pm 0,1)\%$	142 ± 20
7 (Maske)	$(95,0 \pm 0,7)\%$	$(4,4 \pm 0,6)\%$	$(0,6 \pm 0,1)\%$	$19,0 \pm 2,9$
61 (Maske)	$(93,0 \pm 1,0)\%$	$(6,4 \pm 0,9)\%$	$(0,6 \pm 0,1)\%$	$13,3 \pm 1,4$
1,7,... (keine Maske)	$(92,0 \pm 1,0)\%$	$(7,4 \pm 0,9)\%$	$(0,6 \pm 0,1)\%$	$11,5 \pm 1,6$
1 (lokale Bestr.)	100 %	—	—	420

Tabelle 4.2: Verhalten von $(P/B)_I$ bei Maskierung von Multi-Element-SDDs. Die Werte sind für die Abschirmung *lediglich der Außenränder* der entsprechenden Pixel aus den in Tabelle 4.1 gezeigten Flächenanteilen errechnet (ungestörte Flächen, Störbereiche an den Innenrändern und in den Pixelzentren). N ist die Anzahl der Detektorpixel bei honigwabener Anordnung. Die vorletzte Zeile steht für unmaskierte Multi-Element-SDDs, und die letzte Zeile zeigt den besten gefundenen Wert für $(P/B)_I$ bei lokaler Bestrahlung. Die angegebenen Unsicherheiten sind Größtfehler.

Antworten hierauf ergeben sich aus Tabelle 4.2. Anhand der ersten drei Zeilen der Tabelle erkennt man, daß mit steigender Pixelzahl (unter der Voraussetzung, daß diese sechseckig und in einer Honigwabenstruktur angeordnet sind), die Relevanz der äußeren Detektor-Elemente stark abnimmt: $(P/B)_{I,1} = 142 \rightarrow (P/B)_{I,7} = 19,0 \rightarrow (P/B)_{I,61} = 13,3$. Das läßt sich damit erklären, daß mit zunehmender Pixelzahl die Anzahl innerer Ränder stärker zunimmt als die der äußeren. Für einen 61-Element-SDD sieht man beispielsweise, daß die Maskierung nur der äußeren Ränder nur etwa so viel Zugewinn in $(P/B)_I$ bringt wie bei Maskierung der Pixelzentren. Für einen Detektor in hexagonaler Honigwabenstruktur ergibt sich aus geometrischen Überlegungen das Signal-zu-Untergrund Verhältnis allgemein zu:

$$\left(\frac{P}{B}\right)_I = \frac{N(A_{\text{aktiv}} - A_{\text{stör},R} - A_{\text{stör},Z})}{(3m^2 + m)A_{\text{stör},R} + NA_{\text{stör},Z}}$$

wobei $N = 1 + 3m(m + 1)$ die Anzahl der Pixel und m die Anzahl der um das zentrale Pixel angeordneten Ringe aus Detektorelementen ist⁽³⁾. Für große N nähert sich $(P/B)_I$ dem Wert $(P/B)_I' = 11,5$ (siehe dritte Zeile in Tabelle 4.2). Man findet beispielsweise $(P/B)_I = 11,6$, falls $m = 100$; dann nämlich sind nur noch etwa 0,7% aller Kanten dieses hypothetischen Detektors außen, und es wäre nicht mehr sinnvoll, nur sie zu überdecken. Das Aufbringen eines Strahlungsschildes rechnet sich folglich mit zunehmender Pixelzahl nur dann, wenn alle Pixelränder maskiert werden.

³Für $m = 0$ ergibt sich zunächst ein 1-Element SDD ($N = 1$), und mit jeder Sphäre kommen $6m$ Elemente hinzu. So ergibt sich für $m = 4$ ein 61-Pixel-SDD. Ferner ist $6(3m^2 + m)$ die Anzahl der inneren Detektoranten, wobei jedes Pixel mit *sechs* Kanten berücksichtigt wird ($45\mu\text{m}$ breite Störzone für die Kanten eines jeden Pixels). Die Anzahl der Außenkanten ergibt sich hieraus zu $6N - 6(3m^2 + m) = 6(2m + 1)$. Aus diesen Informationen kann man für beliebige Multi-Element-SDDs in Honigwabenstruktur die Auswirkung beliebiger Maskierungen von Pixelrändern auf $(P/B)_I$ simulieren.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Eigenschaften von SDDs bei lokaler Bestrahlung anhand entsprechender Messungen an einem 7-Element-SDD diskutiert. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Im Bereich von Rand und Zentrum eines jeden Detektorpixels gibt es kleine Zonen stark verzerrter spektroskopischer Detektorantwort. Das betrifft insgesamt 8,0% der aktiven Detektorfläche (7,4% Rand und 0,6% Zentrum; siehe dazu auch Tabellen 4.2 und 4.1).
- 99,7% der Gesamtfläche eines Detektorpixels sind aktiv (inaktive Fläche: $0,0015\text{mm}^2$ im Zentrum).
- Zwischen zwei Pixeln gibt es ein vom Rand nach innen rasch abfallendes Übersprechen C_{ij} , das außerhalb einer $90\mu\text{m}$ breiten Region um die Pixelgrenze $\leq 2 \cdot 10^{-3}$ ist und $150\mu\text{m}$ vom Rand entfernt auf $8 \cdot 10^{-4}$ abfällt. Damit ist eine zuverlässige Ortsauflösung mit Multi-Element-SDDs gewährleistet (Ortsgenauigkeit bis auf etwa $50\mu\text{m}$; Restübersprechen 0,1%).
- Im Verlauf des Signal-zu-Untergrund Verhältnisses $(P/B)_I$ spiegeln sich die Implantatstrukturen im SDD-Chip wieder. Dieses wird beispielsweise am periodischen Absinken und Ansteigen von $(P/B)_I$ inmitten der aktiven Fläche deutlich (\rightarrow p^+ -Ringe). Aus den Meßergebnissen läßt sich eine effektive Stör-schichtdicke für Bereiche zwischen den Ringen errechnen: $d_S = 2,5\mu\text{m}$ (entspricht etwa 1% der Dicke des SDDs). In diesen Stör-schichten gehen Ladungen verloren, woraufhin $(P/B)_I$ die genannten Strukturen zeigt.
- Aus der präzisen Vermessung der Regionen starker Störungen lassen sich mit einem einfachen Modell Vorhersagen über $(P/B)_I$ bei homogener Bestrahlung machen. Der so vorhergesagte Wert von $(P/B)_I = 11,5 \pm 1,8$ stimmt sehr gut mit einem gemessenen $(P/B)_I = 10,5 \pm 1,0$ überein. Das bestätigt die Aussagekraft des angewandten Modells.
- Darüberhinaus erlaubt das Modell Vorhersagen darüber, wie sich $(P/B)_I$ verhalten wird, wenn bestimmte Bereiche eines Ein- oder Multi-Element-SDDs mit einer strahlenundurchlässigen Maske versehen werden. Hierbei zeigt sich, daß insbesondere für SDDs mit vielen Elementen die Maskierung *aller* Pixelränder wichtig ist, denn damit wird $(P/B)_I$ um mehr als eine Größenordnung verbessert.

Der letzte der genannten Punkte ist für die Entwicklung zukünftiger Multi-Pixel-SDDs von großer Bedeutung. Mit der Fertigung geeigneter Strahlungsschilde kann die Sensitivität der Detektoren hinsichtlich geringer Elementkonzentrationen entscheidend verbessert werden. Die Anfertigung einer Maske ist zwar technologisch anspruchsvoll, doch weniger kompliziert und kostenintensiv wie die Entwicklung neuer Detektorkonzepte oder die Gewinnung hochwertiger Halbleiter.

Grundsätzlich sind ortsaufgelöste Messungen wie die in diesem Kapitel präsentierten sehr wichtig, denn mit ihnen lassen sich Störbereiche eines Detektors präzise ermitteln. Ähnliche lateral hochauflösende Charakterisierungen werden inzwischen vereinzelt auch von anderen Gruppen durchgeführt [119].

4.2 Eigenschaften bei homogener Bestrahlung

Das Auflösungsvermögen ΔE_{FWHM} und das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis $(P/B)_I$ sind auch bei homogener Bestrahlung wichtige Kenngrößen eines Detektors. Es ist von besonderem Interesse, diese bei verschiedenen und hohen Zählraten zu untersuchen, da sie sich limitierend auswirken auf die Anwendbarkeit eines Detektors in der Fluoreszenz-XAFS an niederkonzentrierten Proben.

Für zählratenabhängige Messungen wurde der Detektor seitlich vom Strahlengang plaziert, und zwar so, daß die Oberflächennormale des SDD-Chips parallel zur Polarisationsrichtung des Synchrotronlichtes stand (siehe Abbildung 2.15). Um den Detektor gleichmäßig und kontrolliert ausleuchten zu können, wurden Metallfolien oder andere fluoreszierende Proben in den Strahlengang gebracht und unterschiedlich intensiver Bestrahlung ausgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche 7-Element-SDD-Chips eingesetzt, wobei der erste lediglich für die Charakterisierungsmessungen verwandt wurde. Zudem kamen zwei verschiedene Filter- und Verstärkerplatinen zum Einsatz, wobei der erste Chip nur mit der ersten Elektronik betrieben wurde. Aus diesem Grunde werden hier zählratenabhängige Messungen von (A) Chip 1 in Verbindung mit Elektronik 1 und (B) Chip 2 in Verbindung mit Elektronik 2 besprochen⁽⁴⁾.

Um ΔE_{FWHM} und $(P/B)_I$ als Funktion von N_Z messen zu können, muß man sicherstellen, daß man ein absolutes Maß für die totale Zählrate hat. Bis zu einer gewissen Zählrate, die von der Signalverarbeitungsgeschwindigkeit der elektronischen Komponenten abhängt, eignet sich hierfür die mit einem SCA oder einem ADC/MCA aufgezeichnete Zählrate. Danach aber gehen der Elektronik einige Ereignisse „verloren“, da in der Zeitspanne, in welcher sie mit der Verarbeitung eines Signales „beschäftigt“ ist, weitere Photonen auf den Detektor treffen können. Je größer N_Z ist, desto größer wird der Anteil, um den diese gemessenen Werte kleiner sind als die wahre Ereignisrate $N_{Z,wahr}$. Um $N_{Z,wahr}$ messen zu können, bietet sich beispielsweise die mit dem MoStab gekoppelte Ionisationskammer an. Diese arbeitet über einen weiten Bereich einfallender Intensitäten linear, und aus den Signalen, die von ihr bei geringen Zählraten $N_Z = N_{Z,wahr}$ erhalten werden, kann man $N_{Z,wahr}$ bei hohen Raten ermitteln.

Für die Experimente zur Gewinnung von $\Delta E_{FWHM}(N_{Z,wahr})$ und $(P/B)_I(N_{Z,wahr})$ wurden im Fall (A) eine Kupferfolie, im Fall (B) eine reale Probe, die 1,8gew-% Nickel enthielt, mit Photonen der Energie $E = 12,5\text{keV}$ bestrahlt. Die Fluoreszenzproben waren jeweils so im Strahlengang plaziert, daß sie einen Winkel von jeweils etwa 45° zwischen Oberflächennormale und Strahlachse bzw. Oberflächennormale und Detektorachse einschlossen. Die Messungen (A) wurden am Meßplatz X1 durchgeführt, die Messungen für (B) am Meßplatz BW1 [132]. In beiden Fällen wurde das Signal eines SCAs (*Ortec Quad SCA 850*) genutzt und mit Hilfe der von der Ionisationskammer erhaltenen Werte skaliert.

⁴Übergangsweise wurde auch Chip 2 mit Elektronik 1 eingesetzt, allerdings wurden hierfür keine Messungen von $\Delta E_{FWHM}(N_Z)$ beziehungsweise $(P/B)_I(N_Z)$ durchgeführt.

Ergebnisse aus den zählratenabhängigen Messungen

Die Abbildung 4.13 zeigt die gemessenen Abhängigkeiten $\Delta E_{FWHM}(N_{Z,wahr})$ und $(P/B)_I(N_{Z,wahr})$ für die Experimente (A) und (B). Die Werte von $(P/B)_I$ wurden jeweils mit einem passenden Faktor skaliert, so daß sie nun denen für $E = 10\text{keV}$ entsprechen. Man erkennt für (A), daß das Auflösungsvermögen bis zu Zählraten von etwa 75kcts/s zwischen 325eV und 350eV liegt, dann mit wachsendem $N_{Z,wahr}$ nichtlinear ansteigt und für 200kcts/s schon deutlich größer ist als 450eV. Das Signal-zu-Untergrund Verhältnis hingegen bleibt über den ganzen Zählratenbereich annähernd konstant ($(P/B)_I \approx 11$). Im Fall (B) entnimmt man der Abbildung, daß das Auflösungsvermögen linear mit $k \approx 0,6\text{eV}/(\text{kcts/s})$ ansteigt und immer besser ist als im Fall (A): 250eV für $N_{Z,wahr} \approx 20\text{kcts/s}$, 300eV für $N_{Z,wahr} \approx 100\text{kcts/s}$ und $< 375\text{eV}$ für $N_{Z,wahr} \approx 200\text{kcts/s}$ (aus den Daten extrapoliert). Hierzu gegensätzlich ist $(P/B)_I$ deutlich geringer ($(P/B)_I \approx 4$). Die Verbesserung hinsichtlich ΔE_{FWHM} wird auf die neuentwickelte Verstärkerplatine zurückgeführt, während für die Diskrepanzen in $(P/B)_I$ keine sichere Erklärung gefunden wurde.

Die gezeigten Ergebnisse verdeutlichen, daß mit den Prototyp-7-Element-Silizium-Drift-Detektoren auch noch hohe Zählraten im Bereich von 100kcts/s und darüber verarbeitet werden können und dabei ein Auflösungsvermögen von etwa 300eV zulassen, während gleichzeitig das Signal-zu-Untergrund Verhältnis $(P/B)_I$ mit etwa 4 noch recht gut ist.

Im Vorfeld dieser Arbeit waren an einem Einpixel-SDD schon zählratenabhängige Messungen durchgeführt worden [125, 133]. Bei diesen war $N_{Z,wahr}$ direkt mittels eines schnellen Zählers (*Canberra Dual Counter/Timer 1776*) bestimmt worden,

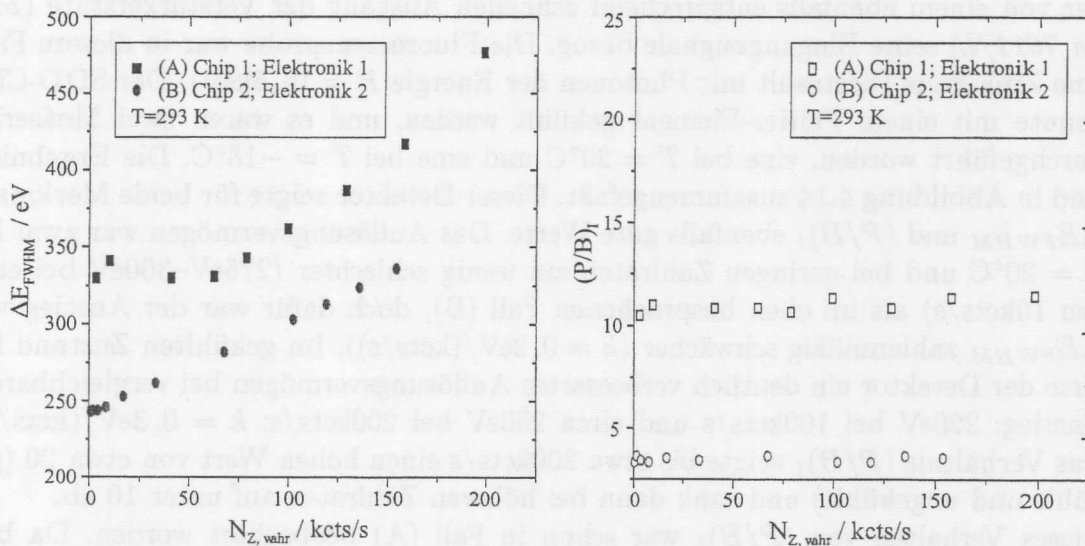


Abbildung 4.13: $(P/B)_I$ und ΔE_{FWHM} als Funktion der Zählrate $N_{Z,wahr}$ für jeweils ein Pixel zweier 7-Element-SDDs (in Verbindung mit je einer unterschiedlichen Verstärker- und Filterstufe): (A) und (B); $(P/B)_I$ jeweils auf $E = 10\text{keV}$ korrigiert. Für die Messungen wurde der SDD nicht gekühlt. Für (B) wurde $\Delta E_{FWHM}(N_{Z,wahr})$ linear genähert und die Steigung k ermittelt (siehe Text).

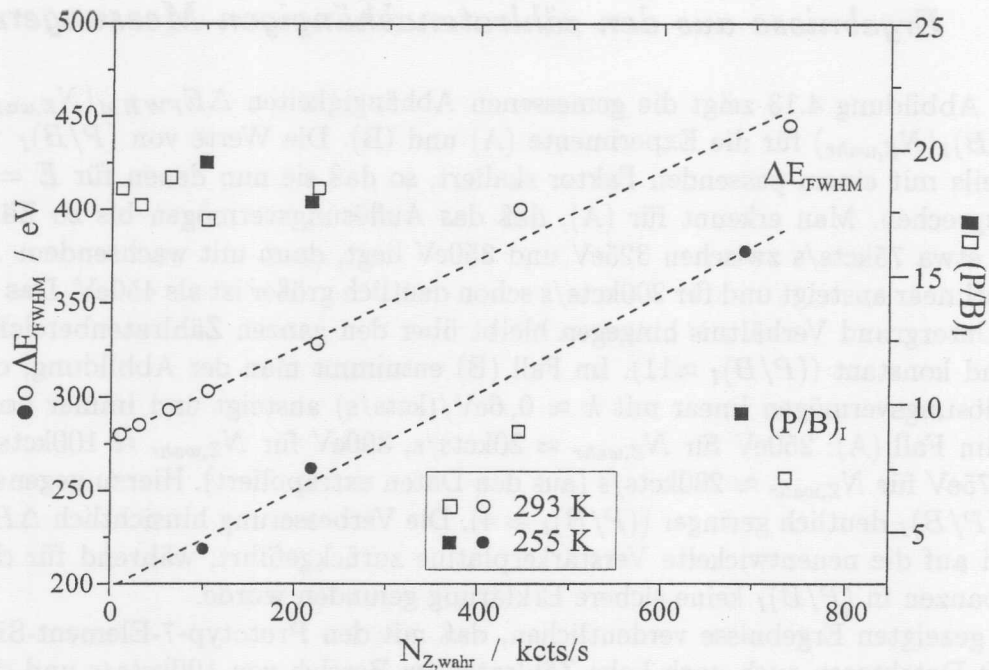


Abbildung 4.14: $(P/B)_I$ und ΔE_{FWHM} als Funktion der Zählrate $N_{Z,wahr}$ für einen 1-Element SDD bei verschiedenen Temperaturen. Die Meßdaten waren im Vorfeld dieser Arbeit aufgezeichnet worden [125,133]. $(P/B)_I$ ist auf $E = 10\text{keV}$ korrigiert.

der von einem ebenfalls entsprechend schnellen Ausgang der Verstärkerstufe (*Silena 7611/L*) seine Eingangssignale bezog. Die Fluoreszenzprobe war in diesem Falle eine Zink-Folie (bestrahlt mit Photonen der Energie $E = 10,5\text{keV}$). Der SDD-Chip konnte mit einem Peltier-Element gekühlt werden, und es waren zwei Meßserien durchgeführt worden, eine bei $T = 20^\circ\text{C}$ und eine bei $T = -18^\circ\text{C}$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 zusammengefaßt. Dieser Detektor zeigte für beide Merkmale, ΔE_{FWHM} und $(P/B)_I$ ebenfalls gute Werte. Das Auflösungsvermögen war zwar bei $T = 20^\circ\text{C}$ und bei geringen Zählraten ein wenig schlechter (275eV–300eV bei einigen 10kcts/s) als im eben besprochenen Fall (B), doch dafür war der Anstieg von ΔE_{FWHM} zahlenmäßig schwächer ($k = 0,2\text{eV}/(\text{kcts/s})$). Im gekühlten Zustand lieferte der Detektor ein deutlich verbessertes Auflösungsvermögen bei vergleichbarem Anstieg: 220eV bei 100kcts/s und circa 250eV bei 200kcts/s; $k = 0,3\text{eV}/(\text{kcts/s})$. Das Verhältnis $(P/B)_I$ zeigte bis etwa 200kcts/s einen hohen Wert von etwa 20 (gekühlt und ungekühlt) und sank dann bei höheren Zählraten auf unter 10 ab. Dieses Verhalten von $(P/B)_I$ war schon in Fall (A) beobachtet worden. Da beide Experimente mit verschiedenen Signalelektroniken durchgeführt wurden, ist der Rückgang von $(P/B)_I$ bei extrem hohen Zählraten möglicherweise eine Eigenschaft von Silizium-Drift-Detektoren, die unabhängig ist von der Anzahl der Detektorpixel und der Elektronik. Das wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Zusammenstellung der Eigenschaften von SDDs

Silizium-Drift-Detektoren zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus (Informationen zu Teilen der Literatur entnommen, zum Beispiel [17, 25, 108–111, 134]):

- Direkt auf dem Siliziumchip ist ein Feldeffekttransistor (FET) integriert, welcher die Rolle des ersten Gliedes der Signal- beziehungsweise Verstärkerkette übernimmt.
- Die im Detektor generierte Ladung driftet in einem inhomogenen Potential zu einer sehr kleinen Anode. Diese ist durch ein entsprechendes Implantat direkt mit dem Torkontakt (Gate) des FET verbunden.
- Damit ist der SDD unanfällig gegen Mikrophonie.
- Desweiteren hat er wegen der kleinen Anode und wegen des integrierten FETs eine sehr geringe Gesamtkapazität $C_{ges} \approx 50\text{fF}$.
- Daraus resultierend ergibt sich eine große Amplitude für das Ausgangssignal des SDD ($3,2\mu\text{V}/e^- \Leftrightarrow 0,9\text{mV}/\text{keV}$), also eine geringere Sensitivität gegen Stör- und Rauscheinflüsse.
- Dieses führt zu einer guten Energieauflösung ($\Delta E_{FWHM} < 250\text{eV}$, bei $E=8\text{keV}$).
- Die Driftzeit der Ladungen zur Anode im SDD ist mit circa 100ns kurz. Das schafft die Basis, große Zählraten zu verarbeiten ($N_Z = 10^5 \dots 10^6 \text{cts/s}$). Auch bei hohen Zählraten arbeitet der SDD noch mit guter Energieauflösung ($\Delta E_{FWHM} \approx 350\text{eV}$ bei $N_Z \approx 200\text{kcts/s}$).
- SDDs sind etwa $280\mu\text{m}$ dick, so daß sie für Fluoreszenzenergien bis zu einer Photonenenergie von etwa 15keV gut geeignet sind (Absorption von etwa 50% der einfallenden Strahlung).
- SDDs sind klein und benötigen für den Betrieb keinerlei Kühlung. Das macht sie attraktiv für experimentelle Umgebungen, wo wenig Platz zur Verfügung steht oder ein leichter Detektor gefordert ist. Ihre monolithische hexagonale Struktur erlaubt eine optimale Raumausnutzung.
- Mit einer thermoelektrischen Kühlung kann das Auflösungsvermögen deutlich verbessert werden ($\Delta E_{FWHM} \approx 250\text{eV}$, $N_Z = 200\text{kcts/s}$, $E = 10,5\text{keV}$).
- Siliziumtechnologie ist vergleichsweise preiswert. So werden sich auch vielelementige SDDs mit beispielsweise 1000 Pixeln kostengünstig realisieren lassen.
- SDDs zeichnen sich ferner durch ein gutes Signal-zu-Untergrundverhältnis ($(P/B)_I \approx 4 \dots 20$) aus, da nur 8% der aktiven Fläche zu Störungen der spektroskopischen Detektorantwort und folglich zu einer Verringerung von $(P/B)_I$ führen.
- Die Eigenschaften eines SDDs können hinsichtlich $(P/B)_I$ um mehr als eine Größenordnung verbessert werden, wenn die Ränder eines jeden Pixels mit einem $45\mu\text{m}$ breiten Strahlenschild überdeckt werden.

Der SDD im Vergleich zu gängigen Halbleiterdetektoren

Für die Fluoreszenzspektroskopie stehen heutzutage verschiedene Detektoren zur Auswahl, von denen üblicherweise die auf Germanium- oder Siliziumtechnologie basierenden Einsatz finden. Um den Silizium-Drift-Detektor besser in dieses Feld einordnen zu können, werden hier einige gängige Halbleiterdetektoren diskutiert.

Germanium hat ein höheres Absorptionsvermögen als Silizium (circa 2,5-mal bei $E = 10\text{keV}$). Das macht Ge-Detektoren attraktiv für die Spektroskopie in einem weiten Energiebereich (bei $E = 90\text{keV}$ absorbieren 10mm Ge 98% der einfallenden Strahlung). Heutzutage kann Germanium in genügend hoher Reinheit gewonnen werden, so daß HP-Ge-Detektoren⁽⁵⁾ den Lithium-gedrifteten Detektoren (Ge(Li)) gegenüber im allgemeinen bevorzugt werden. In den meisten Fällen werden Germanium-Detektoren mit flüssigem Stickstoff gekühlt, so daß sie häufig nicht für jede experimentelle Umgebung geeignet sind. Es werden aber auch HP-Ge Detektoren eingesetzt, die mit einem Peltier-Element gekühlt werden können und daher etwas handlicher sind [101, 135].

HP-Ge Detektoren können mit gutem Auflösungsvermögen ($\Delta E_{FWHM} \approx 110\text{eV}$ bei $E = 6\text{keV}$) betrieben werden, welches bei entsprechend geringen Zählraten ($N_Z \sim 1\text{kcts/s}$) erreicht wurde [130]. Sonst sind $\Delta E_{FWHM} = 150 \dots 200\text{eV}$ durchaus übliche Werte [101, 116, 136]. Bei höheren Zählraten sinkt die Energieauflösung ab (z.B. $\Delta E_{FWHM} \approx 850\text{eV}$ bei $N_Z \approx 150\text{kcts/s}$ ⁽⁶⁾), wobei mit Hilfe neuartiger Technologien auf dem Sektor digitaler Signalverarbeitung (*DSP, Digital Signal Processor*) seit kurzem deutlich bessere Auflösungsvermögen möglich sind ($\Delta E_{FWHM} \approx 400\text{eV}$ bei $N_Z \approx 150\text{kcts/s}$ und $E = 15,8\text{keV}$ [19]).

Neben Germanium spielt Silizium eine bedeutende Rolle auf dem Sektor energiedispersiver Röntgendetektoren. Lithium-kompensierte Detektoren (Si(Li)) werden häufig eingesetzt und zeichnen sich ebenfalls durch hohe erreichbare Auflösungsvermögen aus (bei $E=6\text{keV}$ beispielsweise: $\Delta E_{FWHM} = 138 \dots 161\text{eV}$ [130], $\Delta E_{FWHM} = 130\text{eV}$ bei $N_Z \leq 5\text{kcts/s}$ [137]). Sie müssen während des Betriebes gekühlt werden [97]. Das geschieht üblicherweise mit flüssigem Stickstoff, allerdings werden seit ein paar Jahren auch thermoelektrische Kühlungen verwandt. Auch hier werden hohe Auflösungen erzielt, zum Beispiel $\Delta E_{FWHM} = 175\text{eV}$ [100], $\Delta E_{FWHM} = 152\text{eV}$ bei $N_Z = 3\text{kcts/s}$ und $\Delta E_{FWHM} = 210\text{eV}$ bei $N_Z = 25\text{kcts/s}$ [137]. Jedoch sind Si(Li)-Detektoren begrenzt hinsichtlich der maximal verarbeitbaren Zählrate (typischerweise maximal $20 \dots 25\text{kcts/s}$ [111, 137]). Deswegen sind sie für zeitaufgelöste Fluoreszenz-XAFS-Studien geringkonzentrierter Proben nicht geeignet. Da Si(Li)-Detektoren aus recht dicken ($\sim 10\text{mm}$ [138]) Kristallen gefertigt werden können, lassen sie sich auch für die Spektroskopie bei hohen Energien einsetzen (bei $E = 30\text{keV}$ absorbieren 10mm Si 97% der einfallenden Strahlung).

Außer Li-kompensierten Detektoren kommen in der Fluoreszenzspektroskopie Si-PIN-Dioden zum Einsatz. Sie sind in der Regel vergleichsweise dünn (einige $100\mu\text{m}$) und eignen sich in diesen Fällen für ähnliche Energiebereiche wie SDDs (bei $E = 9\text{keV}$ absorbieren $300\mu\text{m}$ Si 96% der einfallenden Strahlung). Man findet in der Literatur allerdings auch Berichte über dicke PIN-Dioden (2mm), die für die Röntgenastronomie in Energiebereichen zwischen 10keV und 60keV eingesetzt werden [139]

⁵HP-Ge: High Purity Germanium, hochreines Germanium

⁶Dieses wurde mit einem 5-Pixel HP-Ge Detektor für $E = 5,9\text{keV}$ und $\tau_F = 250\text{ns}$ gemessen.

(allerdings liefert die in [139] vorgestellte Diode lediglich $\Delta E_{FWHM} \approx 3000\text{eV}$). Üblicherweise erreicht man mit Si-PIN-Dioden Auflösungsvermögen von etwa 200eV [100, 101, 103, 140] (bei $E = 6\text{keV}$, $N_Z \sim 1\text{kcts/s}$ und thermoelektrischer Kühlung). PIN-Dioden können auch als Photonenfluß-Monitor eingesetzt [141] und bei sehr hohen Zählraten ($N_Z \approx 10^6 \dots 10^8\text{cts/s}$ [142]) betrieben werden, dann allerdings nicht energiedispersiv.

Neben Germanium und Silizium finden eine Reihe von Verbindungen Anwendung als Detektormaterialien, wie zum Beispiel CdZnTe, CdTe, GaAs, HgI₂ oder TlBr. Gemeinsam ist diesen Verbindungen, daß sie eine schmale Bandlücke und ein hohes Absorptionsvermögen besitzen. Daher können sie auch bei hohen Photonenenergien ($\sim 100\text{keV}$) eingesetzt werden. Weitere Eigenschaften solcher Detektoren werden beispielsweise in [100–103] besprochen.

Silizium-Drift-Detektoren sind eine interessante Alternative zu den gängigen Halbleiterdetektoren. Sie haben eine Reihe positiver Eigenschaften, darunter die Kompaktheit und das gute Auflösungsvermögen selbst bei hohen Zählraten. Das Konzept monolithischen Multi-Pixel-Designs bietet ferner den Vorteil optimaler Raumausfüllung und großer verarbeitbarer Gesamtzählraten.

Wegen ihrer günstigen Eigenschaften sind SDDs besonders attraktiv für die zeitaufgelöste Fluoreszenz-XAFS an geringkonzentrierten Proben beispielsweise in der Katalyseforschung [124, 125, 143]. Dieses wird anhand von Meßergebnissen im folgenden Kapitel 5 dargelegt. Daneben sind sie auch als mobile XRF-Einheiten einsetzbar und werden, alternativ zu PIN-Dioden, in der Archäometrie genutzt, um Objekte von historischem Interesse vor Ort zu untersuchen (Wandmalereien, Fresken, Statuen, ...) [101, 115, 134].

Mit zukünftigen Multi-Element-SDDs sehr großer Pixelzahlen (61, ..., 1000) wird die verarbeitbare Gesamtzählrate stark ansteigen ($10^7 \dots 10^9\text{cts/s}$). Das ist nicht nur sehr interessant für die Fluoreszenz-XAFS sondern auch für die Röntgen-Holographie [25, 113, 122]. Auf dem Weg zu diesen Detektoren sind 7-Element-SDDs, wie sie als Prototypen für diese Arbeit eingesetzt wurden, ein wichtiger Entwicklungsschritt. Wie bereits gesehen, liefern die Charakterisierungsmessungen an diesem Detektor detaillierte Vorgaben für eine Verbesserung zukünftiger Multi-Element-Systeme (siehe Abschnitt über lokale Charakteristika von SDDs).

(allerdings liefert die in [133] vorgeschlagene Dioden-Struktur $\Delta E_{\text{Barium}} \approx 3000 \text{ eV}$) ÖBB. Einzelne Bauelemente sind mit 24-Pin-Lithium-Aufladegeräten von etwa 300 eV [100, 101, 102, 140] (bei $E = 80 \text{ eV}$, $N_{\text{e}} \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) und bei sehr hohen Dichten können auch als Photonenfluß-Multiplikatoren eingesetzt [141] und bei sehr hohen Zählraten ($N_{\text{e}} \sim 10^8 \dots 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) betrieben werden, dann allerdings nicht ohne Gleichspannung.

Neben Germanium und Silizium haben eine Reihe von Verbindungen Anwendung als Detektormaterialien, wie zum Beispiel CH_3Br , GeTe , GaAs , HgTe oder TiBr_2 . Germanium ist diesen Verbindungen, das ein sehr schmales Bandlücke und ein hohes Absorptionenvermögen besitzt. Dabei können sie auch bei hohen Photonenenergien ($\sim 100 \text{ keV}$) eingesetzt werden. Weitere Eigenschaften solcher Detektoren werden beispielsweise in [100-103] besprochen.

Blitz-Di-Deuteron sind eine interessante Alternative zu den gängigen Halbleiterdetektoren. Sie haben eine Reihe positiver Eigenschaften, darunter die Kompaktheit und das gute Auflösungsvermögen selbst bei hohen Zählraten. Das Konzept monolithischer Multi-Pixel-Diodes ist ein Beispiel für diesen Ansatz. Eine ausführliche Beschreibung dieser Detektoren findet man in [104].

Wenn man günstigen Eigenschaften sind BDDs besonders attraktiv für die Nutzung großer Fluoreszenz-KAFs im Gammakontext. Ein Problem bei der Realisierung von KAFs ist die geringe Dichte von Elektronen im folgenden Kanal. Daraus resultiert, dass die KAF-Einheiten einzeln und nicht als Array verwendet werden können, in der Architektur genügt ein Objekt von historischem Interesse vor Ort zu untersuchen (Wahlurnen, Fresken, Statuen, ...). [101, 102, 134].

Mit vollständigen Multi-Element-BDDs sehr großer Pixelgrößen (81...1000) wird die verarbeitete Gesamtzahl stark ansteigen ($10^7 \dots 10^8 \text{ cm}^{-2}$). Das ist nicht nur sehr interessant für die Fluoreszenz-KAFs sondern auch für die Röntgen-Holographie [105, 106, 132]. Auf dem Weg zu diesen Detektoren sind 7-Element-BDDs wie sie in diesem Prototypen für diese Arbeit eingesetzt wurden, ein wichtiger Entwicklungsschritt. Wie bereits gesehen, haben die Charakteristikenmessungen an diesem Detektor detaillierte Vorgaben für eine Verbesserung zukünftiger Multi-Element-Systeme (insbesondere über lokale Charakteristiken von BDDs).

Teil III

Neue Entwicklungen in der XAFS

Teil III

Neue Entwicklungen in der XAFS

Kapitel 5

Die Fluoreszenz-XAFS mit 7-Element-Silizium-Drift Detektoren

Im vorangegangenen Teil II wurde erläutert, daß Silizium-Drift-Detektoren aufgrund ihrer Eigenschaften besonders gut für die Fluoreszenz-XAFS an Proben geeignet sind, in denen das interessierende Element in geringer Konzentration vorliegt. Dieser Aspekt wird in diesem Kapitel experimentell und unter Betrachtung interessanter Proben aus der Katalysatorforschung vertieft. Es werden unter anderem die Ergebnisse zeitaufgelöster *in situ*-Studien präsentiert, bei denen Katalysatoren geringer Metallgehalte (<1 gew-%) untersucht wurden. Hierbei wird ein Schwerpunkt auf der simultanen Gasanalyse zur Verknüpfung von Struktur- und Katalyseinformationen liegen. Diese experimentelle Kombination von Fluoreszenz-XAFS und Katalyse ist für solche niedrigkonzentrierte heterogene Katalysatoren neu, und ein Teil der Ergebnisse dieses Kapitels sind bereits Gegenstand verschiedener Publikationen [124,125,143,144]. Für die Experimente wurde ein baugleicher 7-Element-SDD verwendet, wie er in Kapitel 4.1 charakterisiert worden ist. Zunächst wird auf die Durchführung der Fluoreszenz-XAFS Experimente mit dem Detektor eingegangen. Hierbei wird der *in situ*-Aufbau präsentiert, die verwendeten Signalketten werden diskutiert und Aspekte der Datenauswertung besprochen. Anschließend werden die verschiedenen Ergebnisse der Fluoreszenz-XAFS Messungen erörtert (Abschnitte 5.1, 5.2 und 5.3). Dieses Kapitel schließt mit einem Ausblick auf mögliche Perspektiven der Fluoreszenz-XAFS mit Multi-Element-SDDs.

Alle Ergebnisse der Fluoreszenz-XAFS entstanden in Kooperation mit *Haldor Topsøe A/S*, Dänemark [145]. Dort wurden die ausgewählten Katalysatoren präpariert und vorcharakterisiert. Die Aufbauten für die Experimente stammten zu gleichen Teilen von *Topsøe* (→*in situ*-Zelle, Massenspektrometer) und von HASYLAB (→Detektor, Signalverarbeitung).

Durchführung der Fluoreszenz-XAFS Experimenten mit 7-Element-SDDs

Der Aufbau für ein Fluoreszenz-XAFS Experiment unterscheidet sich in dem Strahlungsbereich zwischen Röntgenquelle und Probe nicht von dem für Transmissions-XAFS (siehe Abbildung 5.1). Danach wird die lokale Umgebung um die Probe (also etwaige Kryostaten, Öfen, Gasversorgungssysteme,...) so konzipiert, daß von der Seite das Fluoreszenzlicht mittels eines passenden Detektors erfaßt werden kann.

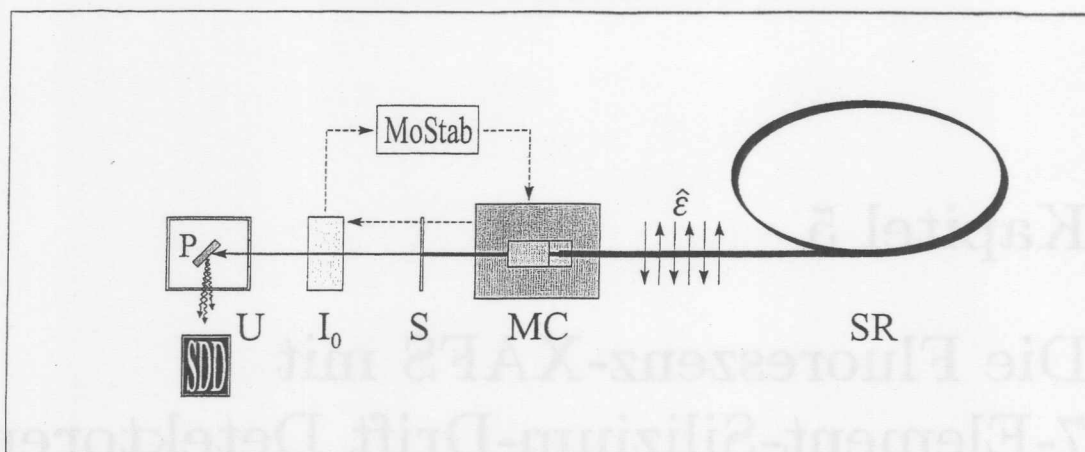


Abbildung 5.1: Schematische Draufsicht auf den Aufbau für ein Fluoreszenz-XAFS Experiment. SR: Synchrotronstrahlungsquelle mit Polarisationsrichtung $\hat{\epsilon}$; MC: Monochromator; S: Schlitzsystem; I_0 : Ionisationskammer; U: Probenumgebung; P: Probe; MoStab: Monochromator-Stabilisator; DET: Detektor

Man beachte, daß es am günstigsten ist, den Detektor mit seiner sensitiven Oberfläche senkrecht zur Polarisationsrichtung des Röntgenlichtes aufzustellen, denn auf diese Weise wird der Beitrag elastisch gestreuter Strahlung zum Fluoreszenz-Spektrum minimiert. Im klassischen Bild läßt sich die elastische Streuung von Photonen an Elektronen (damit auch an Atomen) im Sinne erzwungener Dipolstrahlung beschreiben. Dabei ist die auf das Elektron einfallende ebene Welle mit $E_0(t)$ treibend, und die Emission erfolgt, wie bei einer Antenne, nicht isotrop [61, 62, 146]:

$$E(t, r) = -E_0(t)r_0 \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) P$$

Die Größe P heißt *Polarisationsfaktor* und entweder ist $P = 1$, falls der Beobachter (Detektor) in einer Ebene platziert ist, die senkrecht zur Polarisationsrichtung der einfallenden Welle steht und die Probe im Zentrum schneidet, oder es ist $P = \cos \psi$, wenn der Detektor in der Polarisationsrichtung liegt. Anschaulich bedeutet dies: Die Intensität elastisch gestreuter Strahlung ist genau dann minimal, falls ein Detektor mit seiner Achse exakt parallel zur Polarisationsrichtung des Synchrotronlichtes ausgerichtet ist; in diesem Falle „sieht“ er am wenigsten von der durch $E_0(t)$ erzwungenen beschleunigten Bewegung des Elektrons.

In der Katalysatorforschung wird zwischen zwei XAFS-Meßmodi unterschieden: *ex situ* (Probe außerhalb von Reaktionsbedingungen) und *in situ* (Probe unter Reaktionsbedingungen). Für *ex situ*-Experimente ist demnach keine gesonderte Probenumgebung notwendig, so daß die Probe mit einem einfachen Halter im Synchrotronstrahl platziert werden kann. Da sie unveränderlich vorliegt und man grundsätzlich lange Meßdauern in Kauf nehmen kann, muß ein Fluoreszenzdetektor nicht notwendigerweise hohe Zählraten verarbeiten können.

Experimentell und technisch anspruchsvoller ist die *in situ*-Studie eines Katalysators. Hier wird die entsprechende Substanz einer physikalisch und/oder chemisch

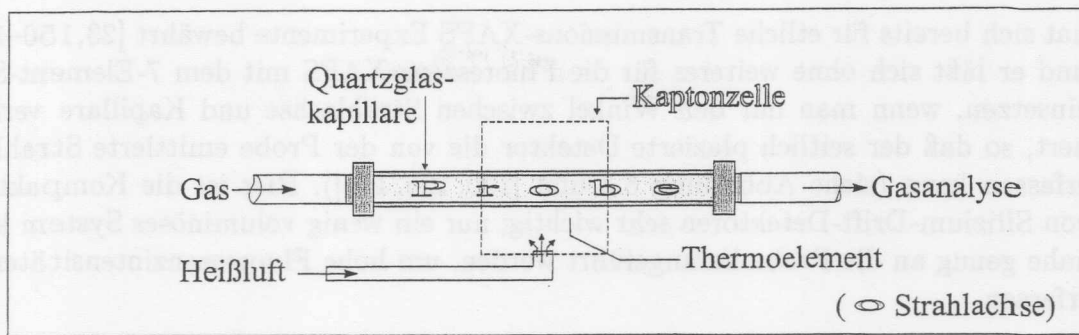


Abbildung 5.2: Eine Möglichkeit, während XAFS-Messungen an einer Katalysatorprobe äußere Bedingungen (Temperatur, Gasatmosphäre) verändern zu können. Das hier skizzierte Konzept wurde erstmals von CLAUSEN et al. vorgestellt [23, 29]. (Die Strahlachse steht senkrecht auf der Papierebene.)

veränderlichen Umgebung ausgesetzt, so daß sich zum Beispiel der reale Einsatz des Katalysators simulieren läßt. Dies geschieht dann mit einem Reaktor, der die Zufuhr von Gasen oder Gasgemischen erlaubt, und der beispielsweise mit einem Ofen für kontrolliertes Heizen der Probe versehen ist. Neben anderen in der Literatur bekannten experimentellen Umgebungen [29, 52, 147–149], bietet der in Abbildung 5.2 nach [23] skizzierte Aufbau die geforderte Möglichkeit. Hier ist die Probe in eine Glaskapillare gefüllt, die durch eine röntgentransparente Kaptonzelle geführt wird, welche ihrerseits mit einem Strom heißer Luft erhitzt werden kann. Die Temperatur am Ort der Bestrahlung wird mit einem Thermoelement ausgelesen und an eine externe Regelschleife übermittelt. Die Kapillare selbst kann mit Gasen nach Wahl versorgt werden, und das austretende Gasgemisch läßt sich der näheren Analyse mit beispielsweise einem Massenspektrometer unterziehen. Solch ein *in situ*-Aufbau

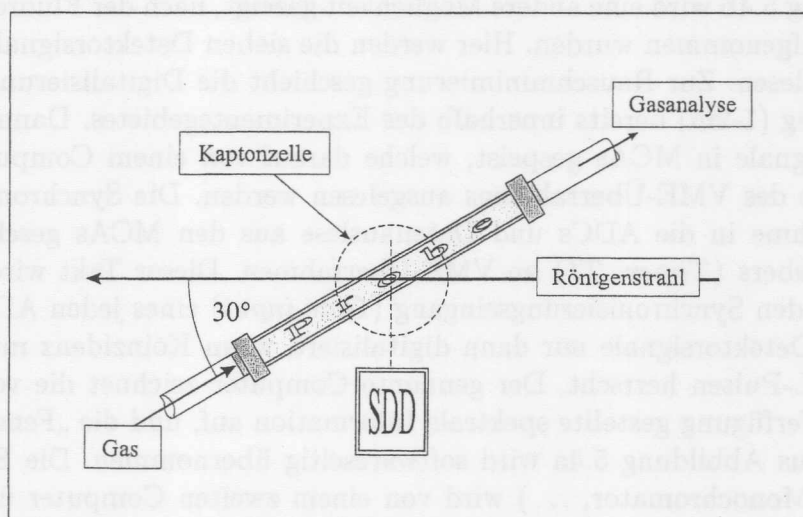


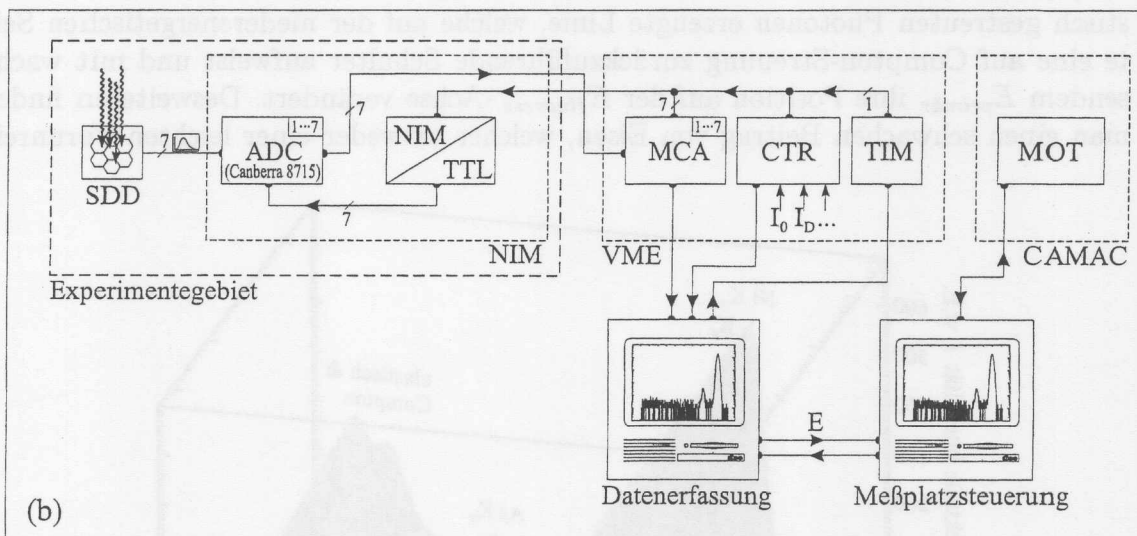
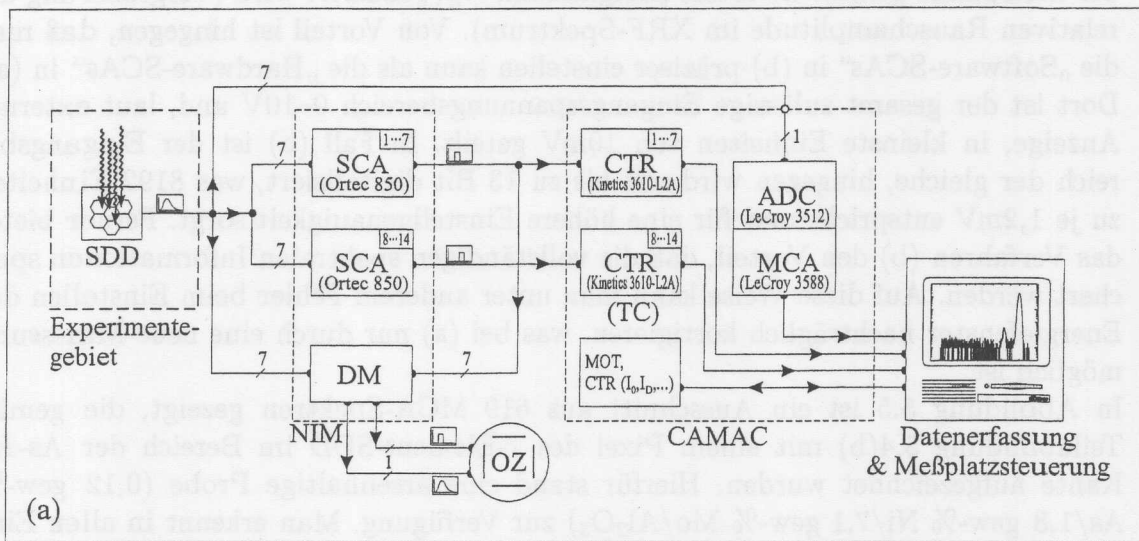
Abbildung 5.3: Schema des in dieser Arbeit genutzten *in situ* Fluoreszenz-XAFS Aufbaus.

hat sich bereits für etliche Transmissions-XAFS Experimente bewährt [23, 150–153], und er läßt sich ohne weiteres für die Fluoreszenz-XAFS mit dem 7-Element-SDD einsetzen, wenn man nur den Winkel zwischen Strahlachse und Kapillare verkleinert, so daß der seitlich plazierte Detektor die von der Probe emittierte Strahlung erfassen kann (siehe Abbildung 5.3 und [120, 125, 143]). Hier ist die Kompaktheit von Silizium-Drift-Detektoren sehr wichtig; nur ein wenig voluminöses System kann nahe genug an die Probe herangeführt werden, um hohe Fluoreszenzintensitäten zu erfassen.

In dieser Arbeit wurden für Fluoreszenz-XAFS Experimente zwei unterschiedliche Signalketten verwandt. Diese sind in Abbildung 5.4 schematisch gezeigt. In Teilabbildung (a) werden die sieben analogen Ausgangssignale des Detektors direkt aus dem Experimentegebiet herausgeführt und in vierzehn Einkanaldiskriminatoren (SCAs) gespeist. Von denen werden sieben so eingestellt, daß sie für alle einkommenden Signale TTL-Ausgangspulse liefern, was dann mit Hilfe der nachfolgenden Zähler (*Counter, CTR*) die totalen Zählraten der einzelnen Detektorpixel ergibt. Die elektronischen Fenster der anderen sieben SCAs werden so gesetzt, daß nur die Signale, welche der Fluoreszenzlinie von Interesse entsprechen, zur gemessenen Zählrate beitragen. Das individuelle Einstellen dieser sieben SCAs geschieht mit einem Oszilloskop, das mit jeweils einem Eingangs-/Ausgangs-Signalpaar aus einem SCA gespeist wird (diese Zuordnung wird von einem Demultiplexer übernommen). Man sieht dann einerseits die Pulsverteilung aus dem Detektor und andererseits die TTL-Signale, die denjenigen Pulsen zuzuordnen sind, deren Amplitude innerhalb des am SCA eingestellten elektronischen Fensters liegen. Addiert man nun am Oszilloskop die beiden Signale auf, so lassen sich am SCA die Fenster gezielt um einzelne Fluoreszenzlinien setzen. Die in der Teilabbildung (a) gezeigte Signalkette erlaubt es ferner, optional mit dem ADC/MCA-Modul einzelne Fluoreszenzspektren aufzuzeichnen. Sowohl die Experimentesteuerung als auch die Datenackquisition werden vom gleichen Computer übernommen.

In Abbildung 5.4b wird eine andere Möglichkeit gezeigt, nach der Fluoreszenz-XAFS Spektren aufgenommen wurden. Hier werden die sieben Detektorsignale von sieben ADCs eingelesen. Zur Rauschminimierung geschieht die Digitalisierung nach kurzem Signalweg (1-2m) bereits innerhalb des Experimentegebietes. Dann erst werden die ADC-Signale in MCAs gespeist, welche darauf von einem Computer über die Schnittstelle des VME-Überrahmens ausgelesen werden. Die Synchronisierung von Datenaufnahme in die ADCs und Datenauslese aus den MCAs geschieht mittels eines Taktgebers (*Timer, TI*) im VME-Überrahmen. Dieser Takt wird über einen Verteiler in den Synchronisierungseingang (*Gate input*) eines jeden ADCs gegeben. So werden Detektorsignale nur dann digitalisiert, wenn Koinzidenz mit den eingehenden TTL-Pulsen herrscht. Der genannte Computer zeichnet die volle vom Detektor zur Verfügung gestellte spektrale Information auf, und die „Fensterfunktion“ der SCAs aus Abbildung 5.4a wird softwareseitig übernommen. Die Experimentesteuerung (Monochromator, ...) wird von einem zweiten Computer übernommen, der Informationen hinsichtlich der gewünschten Photonenenergie von dem ersten Computer übermittelt bekommt und diesem nach Abschluß der Monochromatoreinstellung ein Startsignal für die Datennahme schickt.

Das zweite Verfahren ist offensichtlich technisch aufwendiger. Zudem können SCAs



SCA; Einkanalanalysator (Single Channel Analyser) MCA: Vielkanalanalysator (Multi Channel Analyser) ADC: Analog-Digital-Konverter	CTR: Zähler (Counter) TIM: Taktgeber (Timer) MOT: Motoransteuerung DM: Demultiplexer
---	---

Abbildung 5.4: Zwei Möglichkeiten für die Signalverarbeitung während eines Fluoreszenz-XAFS Experimentes am Beispiel des in dieser Arbeit genutzten 7-ElementSDDs: (a) mit Hilfe von Einkanaldiskriminatoren, zur Aufzeichnung der Intensität einzelner Fluoreszenzlinien, und (b) mit Hilfe von Analog-Digital-Konvertern und Vielkanaldiskriminatoren. Die Legende erläutert genutzte Abkürzungen.

Signale im allgemeinen schneller verarbeiten als ADCs⁽¹⁾, so daß die innerhalb einer Zeitspanne gemessene totale Ereigniszahl, N_E , reduziert wird (Vergrößerung der relativen Rauschamplitude im XRF-Spektrum). Von Vorteil ist hingegen, daß man die „Software-SCAs“ in (b) präziser einstellen kann als die „Hardware-SCAs“ in (a). Dort ist der gesamt zulässige Eingangsspannungsbereich 0–10V und, laut externer Anzeige, in kleinste Einheiten von 10mV geteilt. In Fall (b) ist der Eingangsbe- reich der gleiche, hingegen wird mit bis zu 13 Bit digitalisiert, was 8192 Einheiten zu je 1,2mV entspricht und für eine höhere Einstellgenauigkeit sorgt. Ferner bietet das Verfahren (b) den Vorteil, daß die vollständigen spektralen Informationen spei- chert werden. Auf diese Weise kann man unter anderem Fehler beim Einstellen der Energiefenster nachträglich korrigieren, was bei (a) nur durch eine neue Mmessung möglich ist.

In Abbildung 5.5 ist ein Ausschnitt aus 619 MCA-Spektren gezeigt, die gemäß Teilabbildung 5.4(b) mit einem Pixel des 7-Element-SDD im Bereich der As-K-Kante aufgezeichnet wurden. Hierfür stand eine arsenhaltige Probe (0,12 gew-% As/1,8 gew-% Ni/7,1 gew-% Mo/Al₂O₃) zur Verfügung. Man erkennt in allen Einzelspektren dominierend die Fluoreszenzstrahlung vom Nickel, sowie die von elastisch gestreuten Photonen erzeugte Linie, welche auf der niederenergetischen Seite eine auf Compton-Streuung zurückzuführende Schulter aufweist und mit wachsendem $E_{primär}$ ihre Position auf der $E_{fluoresz.}$ -Achse verändert. Desweiteren findet man einen schwachen Beitrag von Eisen, welcher entweder einer leichten Verunrei-

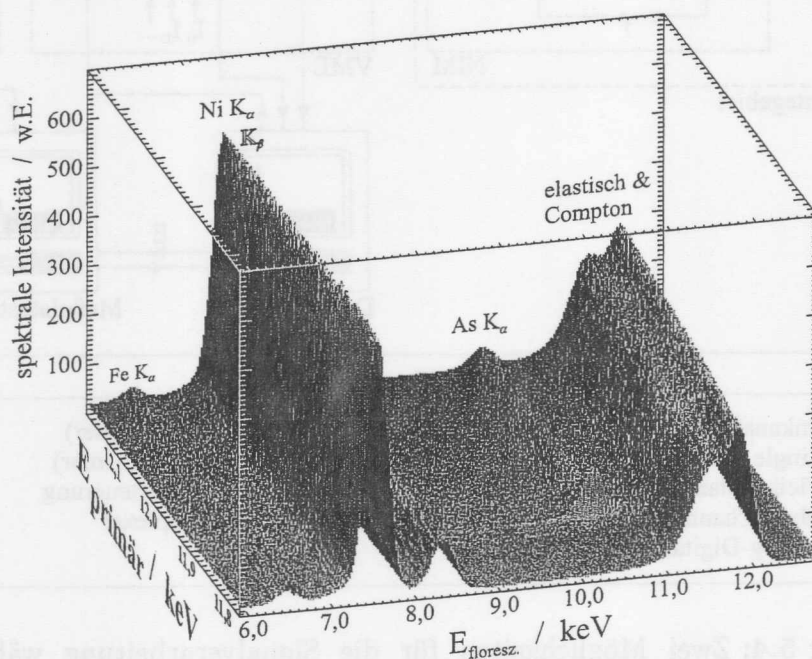


Abbildung 5.5: Oberflächendiagramm einer Serie von 350 MCA-Spektren in Abhängigkeit der Anregungsenergie $E_{primär}$. Die Daten entstammen einem der Pixel des 7-Element-SDDs (je Spektrum: $\Delta t_m = 2s$, $N_Z \approx 65kcts/s$).

¹Man spricht hier von einer kleineren *Totzeit* von SCAs im Vergleich zu ADCs; siehe auch S. 86 und Abbildung 5.7

nigung der Probe entspringt oder aber dem Kapillarenhalter, der möglicherweise durch Streulicht angeregt wurde. Bei Erreichen der K -Absorptionskante von Arsen taucht in den Fluoreszenz-Spektren ein neues Signal auf, welches für ein schmales Intervall in $E_{\text{primär}}$ intensiver ist als für größere Primärenergien (\rightarrow Weiße Linie). Man beachte an dieser Stelle, daß für die Oberflächenansicht in Abbildung 5.5 die Daten einer Mittelwertglättung über 5×5 Punkte unterzogen wurde. Das führte zu einem Ausfließen der Weißen Linie insbesondere in Richtung von $E_{\text{fluoresz.}}$, erkennbar an der Breite der Linie und der über 1keV auslaufenden Struktur. Da die Fluoreszenz-Spektren bei Gesamtzählraten von etwa 65kcts/s (mit $\Delta t_m = 2$ s) aufgezeichnet wurden, und davon nur etwa 2kcts/s vom Arsen stammten, war diese Glättung mit resultierender Rauschunterdrückung zur besseren Illustration sinnvoll. Eine quantitative Auswertung der ungeglätteten Spektren würde man mittels Annäherung einer Gaußverteilung an die Arsen-Line vornehmen. Das Verhalten der Arsen-Fluoreszenz ist in Abbildung 5.6 vergrößert und unter anderem Blickwinkel gezeigt. Man erkennt hier sehr deutlich die XAFS-Oszillationen, während im Hintergrund die Flanke des Compton-Anteiles der elastisch gestreuten Strahlung den Bildbereich verläßt.

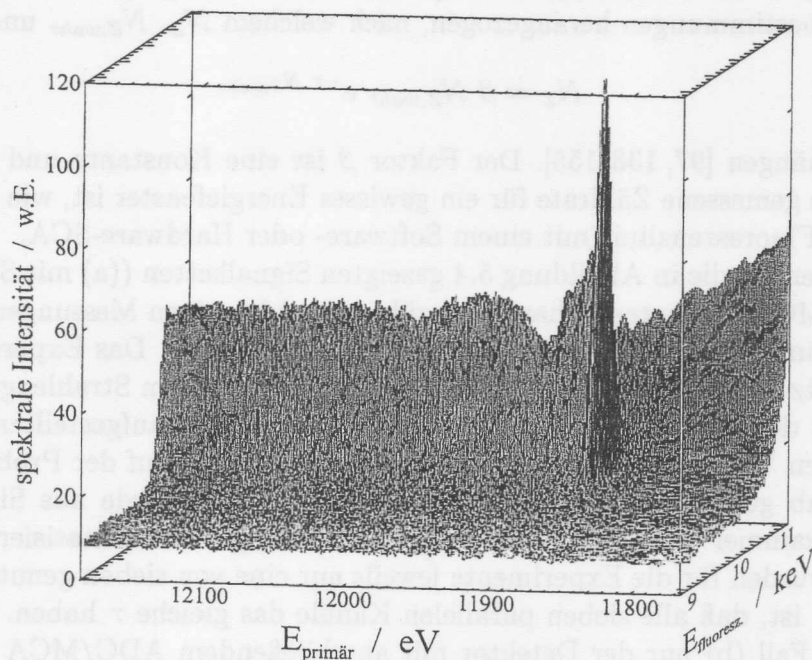


Abbildung 5.6: Vergrößerung des Teilbereichs um die Arsen-Fluoreszenz von Abbildung 5.5.

Die gezeigten Ergebnisse geben einen Eindruck von den Möglichkeiten, die das Aufzeichnen vollständiger Fluoreszenzspektren bietet. So kann man Proben mit dicht beieinanderliegenden Absorptionskanten untersuchen, und es lassen sich mit numerischen Methoden einander überlappende Linien voneinander trennen, so daß auch kompliziert aufgebaute Proben für die Fluoreszenz-XAFS zugänglich werden. Ferner kann man simultan die Intensitäten mehrerer Fluoreszenzlinien verfolgen und beispielsweise ermitteln, ob bei der Untersuchung der einen Spezies eine andere von

der Oberfläche der Probe desorbiert⁽²⁾.

Das Konzept vollständige MCA-Spektren aufzuzeichnen ist auch andernorts etabliert (z. B. [154]) und wird ebenfalls für künftige Multi-Element-SDDs genutzt werden.

In Abschnitt 4.2 wurde auf das zählratenabhängige Verhalten von $(P/B)_I$ und ΔE_{FWHM} von Silizium-Drift-Detektoren bei homogener Bestrahlung eingegangen. Es wurde erläutert, daß die wahre totale Zählrate $N_{Z,wahr}$, welcher der Detektor ausgesetzt wurde, größer oder gleich der gemessenen Zählrate N_Z war. Insbesondere bei hohen Raten kann die Signalelektronik mit der Verarbeitung eines Ereignisses „beschäftigt“ sein, während ein zweites Ereignis folgt, welches dann „verloren“ geht. Diese Zeitspanne, in welcher das System nicht sensitiv auf Signale ist, wird *Totzeit* τ genannt. Es gibt zwei gängige Modelle wie sich die Totzeit durch Zählratenverlust bemerkbar machen kann [97, 136, 155]: Entweder ist die Elektronik während des Bearbeiten eines Signales völlig inaktiv gegen weitere Ereignisse, oder Signale, die innerhalb der Zeitspanne τ ankommen, führen zu einer Verlängerung der inaktiven Phase und damit zu einer Verlängerung von τ . Diese beiden Modelle werden auch *nicht paralisierbar* und *paralisierbar* genannt. Sehr häufig wird das zweite Modell für Totzeitbestimmungen herangezogen, nach welchem N_Z , $N_{Z,wahr}$ und τ gemäß

$$N_Z = \beta N_{Z,wahr} e^{-\tau N_{Z,wahr}} \quad (5.1)$$

zusammenhängen [97, 136, 155]. Der Faktor β ist eine Konstante und kleiner eins, falls N_Z die gemessene Zählrate für ein gewisses Energiefenster ist, wie bei der Messung einer Fluoreszenzlinie mit einem Software- oder Hardware-SCA.

Die Totzeiten für die in Abbildung 5.4 gezeigten Signalketten ((a) mit SCAs und (b) mit ADC/MCAs) konnten anhand von zählratenabhängigen Messungen bei der Bestrahlung einer Platinfolie ($25\mu\text{m}$ Dicke) bestimmt werden. Das Experiment wurde am Meßplatz X1 durchgeführt, und die Platinfolie war so im Strahlengang plaziert, daß sie mit der Strahlachse und dem senkrecht zu dieser aufgestellten 7-Element-SDD je einen Winkel von 45° einschloß, der Photonenfluß auf der Probe wurde mit dem MoStab geregelt (bei $E = 12,5\text{keV}$) und $N_{Z,wahr}$ wurde aus Signalen einer Ionisationskammer gewonnen. Von den in Abbildung 5.4 schematisierten Elektronikketten wurden für die Experimente jeweils nur eine von sieben genutzt, da davon auszugehen ist, daß alle sieben parallelen Kanäle das gleiche τ haben. Desweiteren wurden im Fall (b) nur der Detektor mit anschließendem ADC/MCA ohne Zähler (CTR) und Taktgeber (TIM) genutzt. Für beide Signalketten (a) und (b) wurden hardware- beziehungsweise softwareseitig SCA-Fenster auf die Pt- L_α -Line und auf N_Z eingestellt, so daß für jedes $N_{Z,wahr}$ vier Meßwerte gesammelt wurden.

In Abbildung 5.7 sind die Resultate aus den Experimenten gezeigt. Die Quadrate repräsentieren die Daten nach Signalkette (a) und die Kreise die nach (b). Die gefüllten Symbole stehen für die elektronischen Fenster hinsichtlich N_Z und die offenen Symbole für die um die Pt- L_α Fluoreszenzlinie. Die Werte für τ und β wurden nach numerischer Näherung von Gleichung 5.1 an die Datenpunkte gewonnen. In β spiegelt sich die Größe der elektronischen Fenster wider: für N_Z ist in guter Näherung $\beta = 1$ und für die Platin-Fluoreszenz ist $\beta = 0,4$, womit in diesem Falle

²Interessant für die oberflächensensitive Fluoreszenz-XAFS bei streifendem Einfall des Röntgenstrahles. Für den Kapillarenaufbau ist dieses Szenario allerdings nicht realisierbar.

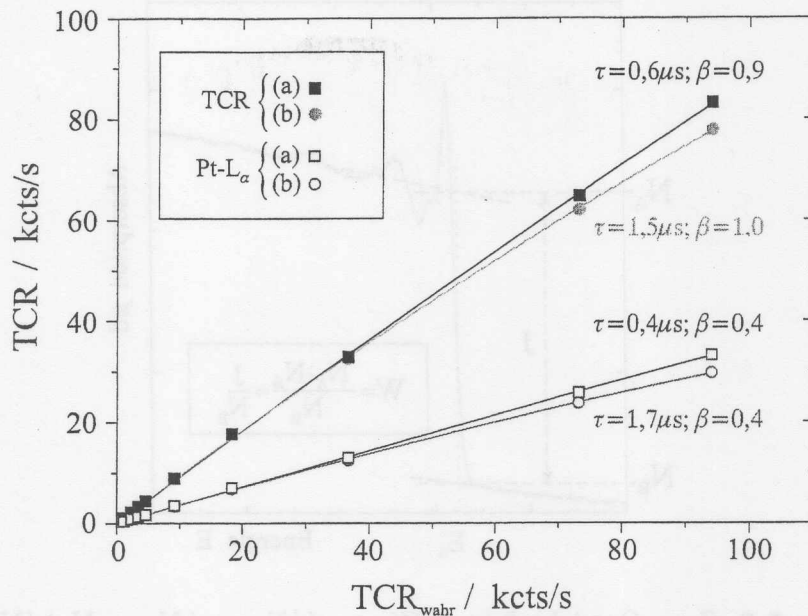


Abbildung 5.7: Totzeit τ und Skalierungsfaktor β gemäß Gleichung 5.1 für die Signalketten in Abbildung 5.4 (a) und (b). Fluoreszenzprobe: Pt-Folie bei Bestrahlung mit $E = 12,5\text{keV}$; gefüllte Symbole: elektronische Fenster für N_Z eingerichtet; offene Symbole: Fenster für Pt- L_{α} eingerichtet.

40% der Zählrate $N_{Z,wahr}$ auf diese Fluoreszenzlinie entfielen. Die Totzeit τ ist für den Hardware-SCA mit $0,6\mu\text{s}$ bis $0,7\mu\text{s}$ deutlich geringer als für die ADC/MCA-Kombination ($\tau \approx 1,0\mu\text{s}$), denn im ADC werden alle einfallenden Signale digitalisiert, während der SCA nur kurze TTL-Pulse erzeugt falls die Amplitude des eingehenden Signales innerhalb des gesetzten elektronischen Fensters liegt. Die gezeigten Ergebnisse wurden für die neuere der in dieser Arbeit verwandten Verstärkerplattenen gewonnen. Messungen nur mit Hardware-SCAs wurden auch für die ältere Version durchgeführt und hinsichtlich N_Z wurde ebenfalls $\tau = 0,7\mu\text{s}$ gefunden (Meßplatz X1; Fluoreszenz von einer Kupferfolie). Die ermittelten Werte für τ sind notwendig für die Auswertung von Fluoreszenz-XAFS Daten.

Auswertung von Fluoreszenz-XAFS Daten

Ein Fluoreszenz-XAFS Spektrum stellt ein direktes Maß für die Absorption μd dar (\rightarrow Fluoreszenz-XAFS, S. 34ff.). Aus ihm kann im Falle von Systemen geringer Elementkonzentrationen direkt die XAFS $\chi^e(k_e)$ extrahieren, und zwar mit den gleichen Methoden wie bei der Transmissions-XAFS. Falls das Spektrum bei hohen totalen Zählraten genommen wurde, ist die Korrektur nach der Totzeit τ notwendig.

Wenn man mit einem Multi-Element-Detektor simultan mehrere Fluoreszenz-XAFS Spektren aufgezeichnet hat, müssen die einzelnen Spektren vor der Weiterverarbeitung noch addiert werden. Die Spektren können sich aus verschiedenen Gründen voneinander unterscheiden. Einerseits kann ein Detektorpixel einen technischen Defekt aufweisen, der entweder das resultierende XAFS-Spektrum unbrauchbar macht

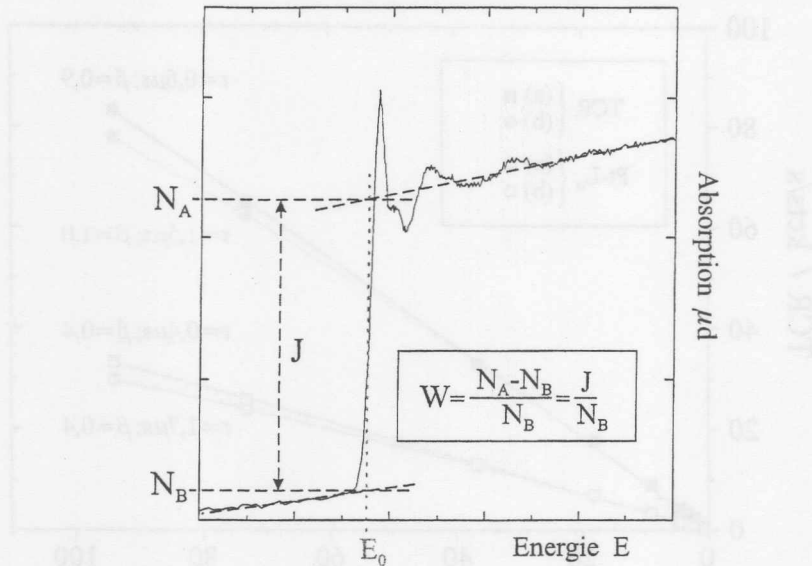


Abbildung 5.8: Zum Gewichtungsfaktor $W := J/N_A = (N_A - N_B)/N_B$; E_0 ist die Position der Absorptionskante.

oder zumindest zu einer systematischen Verschlechterung von $(P/B)_I$ und/oder ΔE_{FWHM} führt. Andererseits können die einzelnen Pixel auch ohne Fehlfunktionen verschieden arbeiten, wenn die Implantate und Dotierungen jeweils nicht identisch sind, die Detektorelemente also nicht alle exakt das gleiche elektronische Verhalten aufweisen. Da es bei Vielelement-Systemen unrealistisch ist, für jedes Pixel einen eigenen Satz Versorgungsspannungen zur Verfügung zu stellen, muß man einen Kompromiß bei der Beschaltung der Elemente mit einem gemeinsamen Spannungssatz finden. Neben diesen detektorspezifischen Unsicherheiten kann die Probe aufgrund von Inhomogenitäten oder die experimentelle Umgebung selbst zu unterschiedlichen Spektren führen. Das trifft insbesondere für großflächige Detektoren mit vielen Pixeln zu, denn hier sind die einzelnen Pixel unterschiedlich intensiver Bestrahlung durch elastisch gestreute Photonen ausgesetzt. Damit kann sich $(P/B)_I$ zwischen den Detektorelementen unterscheiden und zu verschiedenen Absorptionsuntergründen führen. Um den Unterschieden, welche sich in $(P/B)_I$ und/oder ΔE_{FWHM} niederschlagen und damit an der statistischen Qualität der Spektren teilhaben, Rechnung zu tragen, ist es sinnvoll, passende Gewichtungsfaktoren in die Aufsummierung einzuführen, die verhindern daß „schlechte Spektren“ in der Summe das gleiche Gewicht erhalten wie „gute Spektren“.

Ein geeignetes Maß ist der Quotient aus Kantenhub und Absorptionsuntergrund vor der Absorptionskante. In der Abbildung 5.8 sind die entsprechenden Größen angegeben. Aus den Schnittpunkten einer Senkrechten (grau gepunktet) durch die Position E_0 der Absorptionskante mit linearen Fortsetzungen (schwarz gestrichelt) des Absorptionsuntergrundes vor und nach der Absorptionskante ergeben sich zwei Werte N_A und N_B und der Kantenhub $J = N_A - N_B$. Damit wird der Gewichtungsfaktor definiert zu:

$$W := \frac{J}{N_B} = \frac{N_A - N_B}{N_B}$$

Dieser Faktor gewichtet also Spektren mit geringem Untergrund N_B und/oder großem Kantenhub J höher als die mit großem N_B und/oder kleinem J . Ist aus technischen oder experimentellen Gründen $(P/B)_I$ für ein Detektorpixel schlechter als für ein anderes, so wird N_B größer und dieses Spektrum geringer gewichtet. Gleiches gilt für ΔE_{FWHM} , da die entsprechende Fluoreszenzlinie breiter wird und damit auch die Beiträge zu N_B zunehmen. Ebenfalls werden die Spektren geringer gewichtet, in welchen die Ereignisse aus elastisch gestreuter Strahlung stärker vertreten sind, denn auch in diesem Falle nimmt N_B wieder zu⁽³⁾.

Der Kantenhub J wird maßgeblich von der Konzentration der betrachteten Spezies in der Probe beeinflusst: Je kleiner diese ist, desto kleiner ist auch J . Das kann bei stark inhomogenen Proben und großflächigen Detektoren (oder streifender Fluoreszenzabnahme) eine Rolle für Veränderungen in W spielen; dann nämlich, wenn Körner schwerer Elemente die Fluoreszenz gegen einige Pixel stärker abschwächen als gegen andere.

Der Faktor W berücksichtigt also technisch-experimentelle Einflüsse sowie auch Probeneigenschaften, welche beiderseits zu Spektren unterschiedlicher Qualität führen können. Nach Aufsummierung der Einzelspektren kann mit der weiteren Analyse wie im Falle der Transmissions-XAFS fortgefahren werden.

5.1 vorbereitende *ex situ*- und *in situ*-Experimente

In diesem Abschnitt werden erste *ex situ*- und *in situ*-Messungen mit einem Multi-Element-SDD an heterogenen Katalysatoren geringer Metallgehalte gezeigt. Diese Messungen wurden mit dem bereits beschriebenen 7-Element-SDD durchgeführt.

Für die *ex situ*- wie auch die *in-situ* Experimente wurde der Detektor grundsätzlich senkrecht zur Strahlachse positioniert, das heißt die Oberflächennormale des SDDs (also die Detektorachse) war parallel zur Polarisationsrichtung des Synchrotronlichtes ausgerichtet. Die Proben wurden so im Röntgenstrahl plaziert, daß ihre Oberfläche jeweils mit der Detektorachse und mit der Strahlachse einen Winkel von 30–45° einschlossen. Während einer Experimenteserie allerdings ließ der gesamte Aufbau es nicht zu, den Detektor mit seiner Achse parallel zur Polarisationsrichtung des Röntgenstrahles aufzustellen, sondern sie schlossen einen Winkel von 20° ein (in Abbildung 5.3 bei Sicht auf die Papierebene gegen den Uhrzeigersinn gedreht).

Die im folgenden vorgestellten ersten *ex situ*- und *in situ*-Experimente wurden am Meßplatz BW1 durchgeführt. Die Strahlführung dieses Meßplatzes ist mit einem Undulator versehen [132], mit dem auch im für EXAFS hauptsächlich interessanten Energiebereich ($E \sim 10\text{keV}$) hohe Strahlintensitäten erreicht werden können ($\sim 10^{11}$ Photonen/(mm^2s)). So war es möglich, den SDD großen Zählraten auszusetzen. Für die Auswahl der primären Photonenenergie wurde ein Doppelkristall-Monochromator mit zwei Si(111)-orientierten Kristallen verwandt. Die Detektorachse und Polarisationsrichtung des Strahles schlossen oben genannten Winkel von 20° miteinander ein, und die nachfolgende Elektronikette war die in Abbildung 5.4a gezeigte, wobei während der *ex situ*-Experimente lediglich vier von sieben Pixeln

³Das trägt gleichzeitig der Tatsache Rechnung, daß bei gleicher Zählrate wie in den anderen Spektren nun weniger Ereignisse in der Fluoreszenzlinie von Interesse gezählt werden können. Damit unterliegt die Bestimmung von deren Intensität größeren statistischen Schwankungen.

genutzt werden konnten (wegen Fehlfunktionen der übrigen drei Filterstufen). Die vier Ausgangssignale des Detektors wurden innerhalb des Experimentegebietes noch weiter verstärkt (mit: *Fast Filter Amplifiers 579* von *Ortec*), da die originalen Signale mit einer Amplitude von circa 100mV/keV beim Transfer vom Experimentegebiet zu den SCAs trotz abgeschirmter Kabel von so starken externen Rauschanteilen überlagert wurden, daß Fluoreszenzlinien mit einem gegenseitigen Abstand von 600eV nicht mehr auflösbar waren. Mit Hilfe der zusätzlichen Verstärker wurde die Signalamplitude auf circa 650mV/keV erhöht und damit der Einfluß externer Einstreuungen stark reduziert.

Ex situ-Experimente

Von den untersuchten Katalysatoren werden nun exemplarisch drei Vertreter besprochen, zwei goldhaltige und ein platinhaltiger:

- (A) 1 gew-% Au auf einem TiO₂-Träger (der Goldgehalt entspricht 1380ppm);
- (B) 0,38 gew-% Au und 0,36 gew-% Pd auf einem Al₂O₃-Träger (entsprechen 400ppm Au und 700 ppm Pd);
- (C) 0,15 gew-% Pt und 1,6 gew-% Ru auf einem Al₂O₃-Träger (entsprechen 157 ppm Pt und 3340 ppm Ru) .

Die Probe (A) war aus einer Gold-Kolloidlösung mit anschließendem Trocknen bei 50°C präpariert worden (ähnlich wie in [156]), und für die Probe (B) waren Au^{+III}- und Pd^{+II}-Precursor verwandt worden, welche nach Deponierung auf dem Aluminiumoxid-Träger bei 110°C calciniert worden waren [125]. Der dritte Katalysator, Probe (C) war auf ähnliche Weise wie der erste präpariert worden: H₂PtCl₆ und RuCl₃ war an dem Träger adsorbiert und anschließend bei 50°C getrocknet worden. Für die Messungen wurden die Proben jeweils zu Tabletten von 13mm Durchmesser und etwa 1mm Dicke gepreßt und dann im Synchrotronstrahl plaziert. Der Abstand zwischen Detektor und Probe betrug jeweils etwa 50mm, entsprechend einem Raumwinkel von $4\pi \times 0,02\%$ pro Detektorpixel.

In Abbildung 5.9a, b & c sind Fluoreszenz Spektren bei Anregung jeweils oberhalb der Au-L_{III}- beziehungsweise Pt-L_{III}-Absorptionskante gezeigt (Zählzeiten und Zählraten siehe Bildunterschriften). Die entsprechenden Fluoreszenzlinien sind gekennzeichnet. Man erkennt in den drei Teilabbildungen deutlich die einzelnen Beiträge der Probenbestandteile. In der Teilabbildung (b) fällt auf, daß trotz der geringen Konzentration die Au-L_α-Linie sehr intensiv ist, im Vergleich zur Ti-K-Fluoreszenz. Erstens wird letztere in der Luft, also auf dem Weg von der Probe zum Detektor etwa 1,4-mal stärker absorbiert als die Au-L-Fluoreszenz. Zweitens beträgt die Fluoreszenzausbeute für Ti-K etwa 20% und für Au-L circa 35% ([129]; vergleiche auch Tabelle 2.1). Damit ist die Ti-K-Intensität, im Vergleich zu Au-L, im Spektrum schon 2,5-mal unterrepräsentiert. Beachtet man, daß die Probe an sich die Fluoreszenzstrahlung vom Titan stärker absorbiert als die des Goldes, wird plausibel, daß die Au-L_α-Line relativ zu Ti-K_α sehr intensiv erscheint. Außerdem fällt in allen drei Fluoreszenzspektren auf, daß das Signal, welches bei der Anregungsenergie zu finden ist, asymmetrisch ist und in zwei Fällen aufgespalten erscheint. Beides ist in erster

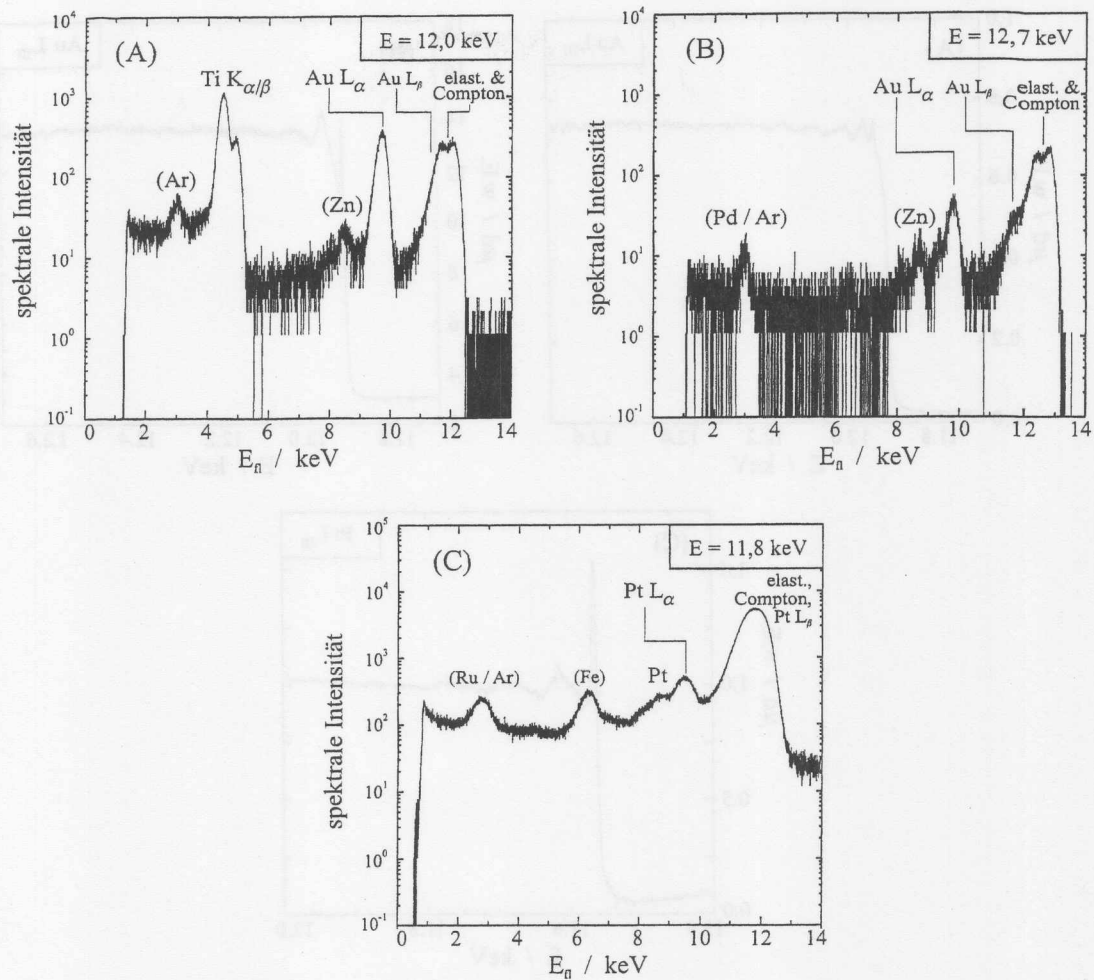


Abbildung 5.9: Fluoreszenzspektren von drei Katalysatorproben geringer Edelmetallgehalte (*ex situ*-Messung). (A) 1 gew-% Au/TiO₂, $N_Z=8,3\text{kcts/s}$, Meßdauer $\Delta t_m=30\text{s}$; (B) (0,38 gew-% Au + 0,36 gew-% Pd)/Al₂O₃, $N_Z=2,3\text{kcts/s}$, $\Delta t_m=30\text{s}$; (C) (0,15 gew-% Pt + 1,6 gew-%)/Al₂O₃, $N_Z=42\text{kcts/s}$, $\Delta t_m=52\text{s}$.

Linie auf den Compton-Effekt zurückzuführen. Die Asymmetrie wird noch verstärkt durch den Beitrag von Au-L_β beziehungsweise Pt-L_β. Im Falle der platinhaltigen Probe war die Zählrate höher, so daß hier zusätzlich noch der Detektor mit einer etwas geringeren Energieauflösung arbeitete als bei den Goldproben. Das reichte aber immer noch aus, um die Platin-Fluoreszenz klar von benachbarten Linien trennen zu können.

In Abbildung 5.10 sind die zu Abbildung 5.9 gehörigen Fluoreszenz-XAFS Spektren gezeigt (nach Totzeitkorrektur und gewichteter Mittelung, wobei die Gewichtungsfaktoren W pro Probe immer sehr ähnlich waren), und die Tabelle 5.1 faßt zusammen, welche totalen Zählraten oberhalb und unterhalb der Absorptionskante typischerweise für ein Detektorpixel verarbeitet wurden. Diese Zählraten sind mitunter sehr hoch (Probe (A)) und erlaubten auf diese Weise, trotz geringer Konzentrationen der untersuchten Elemente, kurze Datenakquisitionszeiten von nur etwa einer Stunde oder we-

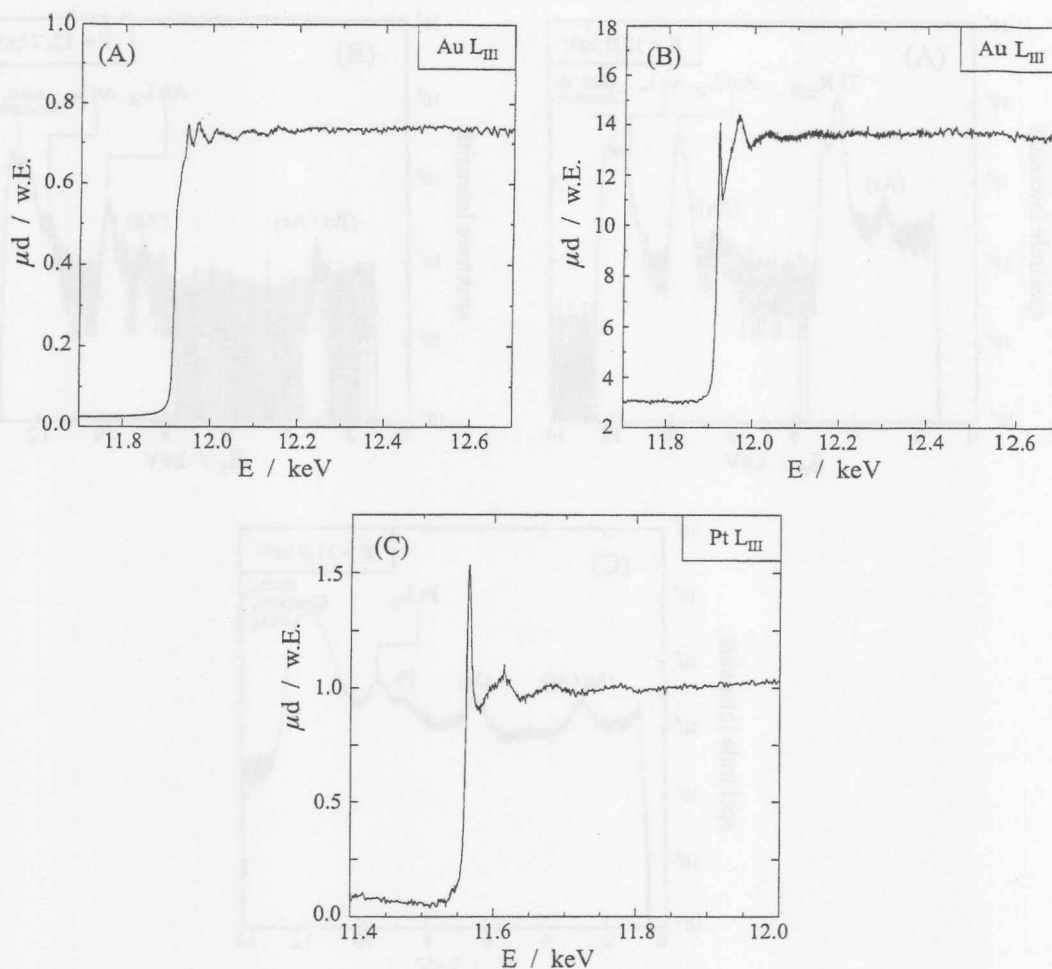


Abbildung 5.10: Fluoreszenz-XAFS Spektren der drei edelmetallhaltigen Katalysatorproben (A),(B) & (C) aus Abbildung 5.9 Spektrum (C) wurde bis $E = 12,7\text{keV}$ gemessen und ist nur zur besseren Illustration gekürzt. (A) & (C) wurden oberhalb der Absorptionskante mit konstanter Schrittweite im k -Raum gemessen: (A) $\Delta k = 0,038\text{\AA}^{-1}$, (C) $\Delta k = 0,032\text{\AA}^{-1}$. Alle Spektren wurden mit vier Detektorpixeln aufgezeichnet (gewichtete Summe aus vier Spektren).

Probe	N_{Z,N_B}	N_{Z,N_A}	ΔN_Z	$\Delta t_{m,ges} / \text{min}$	$\Delta E / \text{eV}$
(A)	75	100	25	45	1,0
(B)	34	44	10	70	1,0
(C)	49	61	12	65	1,1

Tabelle 5.1: Typische totale Zählraten (in kcts/s) je Detektorpixel für die Proben (A), (B) & (C) unterhalb der Absorptionskante (N_{Z,N_B}) und oberhalb (N_{Z,N_A}). Zusätzlich sind die Differenzen der Zählraten (ΔN_Z), die Meßdauern $\Delta t_{m,ges}$ für einen Satz von vier Fluoreszenz-XAFS Spektren und der Meßbereich ΔE gegeben.

niger. Innerhalb dieser Meßdauer konnten, wie die Abbildung 5.10 demonstriert, mit den vier Pixeln des 7-Element-SDDs über einen weiten Energiebereich Fluoreszenz-XAFS Spektren guter Qualität aufgezeichnet werden, deren XAFS-Strukturen sich deutlich vom Rauschen abheben. So wurde eine weiterführende Analyse möglich. Auffällig an dem Spektrum von Probe (C) ist die intensive Weiße Linie; dazu vergleiche man das EXAFS-Spektrum an reinem Platin in Abbildung 2.3. Das bedeutet, daß sich das Platin in dem Katalysator nach der Präparation (aus H_2PtCl_6 und RuCl_3) in nicht vollständig reduziertem Zustand befand. Es ist bekannt, daß Pt-haltige Katalysatoren bei Reduktion des Platins typischerweise eine schwächer werdende Weiße Linie aufweisen [157,158].

Neben qualitativen Aussagen dieser Art erlauben rauscharme Fluoreszenz-XAFS Spektren wie in Abbildung 5.10a und b auch eine quantitative Analyse mittels Fourier-Transformation und Näherungsmethoden zur Bestimmung von Koordinationszahlen und Debye-Waller Faktoren⁽⁴⁾. In Abbildung 5.11a findet man die Transformierte (k_e -Bereich: $2,5 \dots 12,0 \text{ \AA}^{-1}$) der Spektren von Probe (A) und (B) nach Untergrundabzug mit Spline-Funktionen und k^1 -Gewichtung von $\chi(k)$ ⁽⁵⁾. Man erkennt, daß die beiden Fourier-Transformierten recht verschieden sind, das Gold auf dem Titandioxid-Träger also eine andere atomare Nachbarschaft hat als das Gold auf dem Aluminiumoxid. Der Vergleich mit den Transformierten von Transmissions-EXAFS Spektren an Au- und Au_2O_3 -Referenzsubstanzen (Abbildung 5.11b) zeigt, daß das Gold in Probe (B) in einer Mischung chemischer Valenzen vorlag. Die in Abbildung 5.10b deutlich sichtbare Weiße Linie deutete schon auf oxidisches Gold hin, was durch den Vergleich der Fourier-Transformierten nun bekräftigt wird. Die in Abbildung 5.11 der Probe (A) zugeordnete Transformierte hingegen zeigt

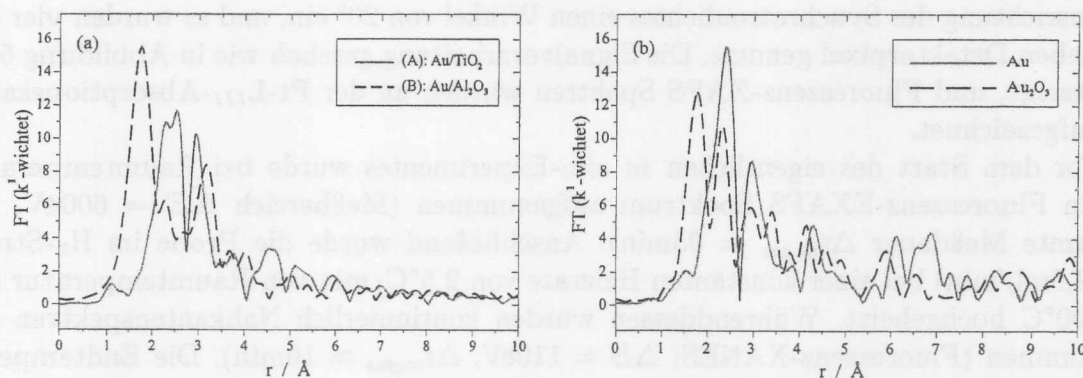


Abbildung 5.11: (a) Fourier-Transformierte der Fluoreszenz-XAFS Spektren der Proben (A) und (B) nach Untergrundabzug und k^1 -Wichtung (b) Fourier-Transformierte der Transmissions-EXAFS Spektren von Au- und Au_2O_3 -Referenzsubstanzen nach Untergrundabzug und k^1 -Wichtung.

⁴Zur Erinnerung: Die direkte Extraktion der XAFS $\chi^e(k_e)$ aus einem gemessenen Fluoreszenz-XAFS Spektrum I_f/I_0 ist nach Gleichung 2.26 (\rightarrow S.36) für geringkonzentrierte Systemen wie den im Rahmen dieser Arbeit behandelten möglich. Bei hohen Konzentrationen muß man die Selbstabsorption [76, 77] berücksichtigen.

⁵Die Analyse wurde im Rahmen der Kooperation mit *Haldor Topsøe A/S.* freundlichst von Herrn Dr. J.-D. Grunwaldt, Institut für Technische Chemie, ETH-Zürich, durchgeführt.

Charakteristika, welche metallischem Gold zuzuordnen sind, was konform geht mit dem Fehlen einer Weißen Linie im zugehörigen Fluoreszenz-XAFS Spektrum. Das an Probe (A) gewonnene Ergebnis verdeutlicht, daß mit der gewählten Präparationsmethode, nämlich mit der Deponierung kolloidalen Goldes [156] metallische Goldpartikel ohne nennenswerten oxidierten Anteil auf dem Trägermaterial erzeugt werden können.

Die besprochenen Resultate der *ex situ*-Untersuchungen zeigen, daß es mit Hilfe von SDDs möglich ist, innerhalb kurzer Meßdauern Fluoreszenz-XAFS Spektren an Proben sehr geringer Elementgehalte aufzuzeichnen (mit 4 Detektropixeln: $\Delta t_{m,ges} \approx 60\text{min}$, Konzentration bis etwa 0,1 gew-% oder 100ppm, je nach Zusammensetzung der Matrix). Die Spektren sind rauscharm und erlauben, wie gezeigt, eine anschließende quantitative Analyse.

Mit 7 anstatt 4 Detektorelementen läßt sich die Zeitaufösung weiter verbessern: $\Delta t_{m,ges} \approx 40\text{min}$.

In situ-Experimente

Mit der in Abbildung 5.3 vorgestellten *in situ*-Zelle wurde ein platinhaltiger Katalysator untersucht. Dieser bestand aus 0,3 gew-% Pt und 0,5 gew-% Pd auf einem Träger aus ≈ 70 gew-% Al_2O_3 und ≈ 30 gew-% Zeolith (der Platingehalt entspricht etwa 300ppm). Die Probe wurde als Pulver mit einer Siebfraction von 75–100 μm in eine Quarzglas-Kapillare von 1mm Außendurchmesser und 0,01mm Wandstärke gefüllt, welche dann ihrerseits, wie in Abbildung 5.3 skizziert, in den Strahlengang gebracht wurde. Wie bereits erwähnt, schloß die Detektorachse mit der Polarisationsrichtung des Synchrotronlichtes einen Winkel von 20° ein, und es wurden vier der sieben Detektorpixel genutzt. Die Signalverarbeitung geschah wie in Abbildung 5.4a gezeigt, und Fluoreszenz-XAFS Spektren wurden an der Pt- L_{III} -Absorptionskante aufgezeichnet.

Vor dem Start des eigentlichen *in situ*-Experimentes wurde bei Raumtemperatur ein Fluoreszenz-EXAFS Spektrum aufgenommen (Meßbereich $\Delta E = 600\text{eV}$, gesamte Meßdauer $\Delta t_{m,ges} = 35\text{min}$). Anschließend wurde die Probe im H_2 -Strom (2,5ml/min) bei einer konstanten Heizrate von 2,5°C/min von Raumtemperatur auf 300°C hochgeheizt. Währenddessen wurden kontinuierlich Nahkantenspektren genommen (Fluoreszenz-XANES; $\Delta E = 110\text{eV}$, $\Delta t_{m,ges} \approx 10\text{min}$). Die Endtemperatur wurde für circa 2 Stunden gehalten, wobei noch ein weiteres Fluoreszenz-EXAFS Spektrum ($\Delta E = 600\text{eV}$) aufgezeichnet wurde. Nach anschließend raschem Abkühlen ($\approx 20^\circ\text{C/s}$) auf Raumtemperatur und einem weiteren Spektrum über den weiten Energiebereich $\Delta E = 600\text{eV}$, wurde die Zufuhr von Wasserstoff gestoppt, gegen ein Gemisch aus SO_2/Luft (2ml/min) getauscht, und ein neuer Heizzyklus bis zu einer Temperatur von 380°C (mit 2,5°C/min) begann. Auch während diesem wurden Fluoreszenz-XANES Spektren aufgezeichnet, und bei Halten der hohen Temperatur für zwei Stunden und nach raschem Abkühlen wurden erneut Fluoreszenz-EXAFS Spektren genommen.

Einige Ergebnisse aus diesem *in situ*-Experiment findet man in Abbildung 5.12. Wie auch im vorangegangenen Abschnitt (\rightarrow *ex situ-Experimente*) sind die Spektren von guter Qualität und haben ein Rauschniveau, das deutlich kleiner ist als die Amplitude der ersten XAFS-Oszillationen. Man erkennt, daß das Spektrum, welches zu

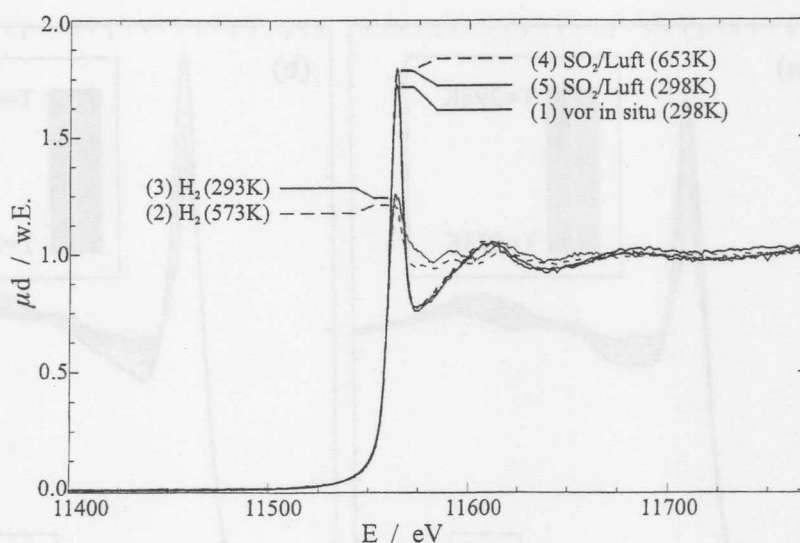


Abbildung 5.12: Fluoreszenz-EXAFS Spektren, die vor, während und nach dem *in situ* Experiment aufgezeichnet wurden (zur besseren Illustration nicht über den vollen Energiebereich von 600eV gezeigt).

Beginn des Experimentes aufgezeichnet wurde, fast identisch ist zu denen, die zu Ende bei hoher Temperatur und nach Abkühlen genommen wurden. Die zwei Spektren, die zu Ende der Wasserstoffbehandlung aufgezeichnet wurden, unterscheiden sich hiervon in der Intensität ihrer Weißen Linie und der Ausprägung der XAFS-Oszillationen (beides schwächer), während sie selbst einander sehr ähnlich sehen. Aus diesen Resultaten kann man schließen, daß sich das Platin in der Katalysatorprobe zu Beginn des Experimentes in einem zumindest teilweise oxidierten Zustand befand und während der Behandlung mit Wasserstoff reduziert wurde. Nach dem Abkühlen im H₂-Strom trat keine weitere Reduktion des Platins in der Probe auf. Durch das Heizen SO₂/Luft-Gemisch wurde das Platin wieder in einen oxidierten Zustand überführt mit leicht höherem Oxidationsgrad als der Ausgangszustand der Probe aufwies. Die mit Wasserstoff herbeigeführte Reduktion war also mittels des oxidierenden Mediums reversibel. Doch gingen Reduktion und Oxidation streng monoton vonstatten? Oder gab es während des Heizens „Ruhephasen“, in welchen die Reaktionen stillstanden?

Auf diese Fragen geben die in Abbildung 5.13 gezeigten Resultate eine Antwort. Man findet in der Teilabbildung (a) die während der Reduktion im H₂-Strom acquirierten Nahkantenspektren. Die Intensität der Weißen Linie nimmt innerhalb der Zeitauflösung von 10 Minuten pro Spektrum kontinuierlich ab. Gleiches Verhalten, nur in umgekehrter Richtung, erkennt man für das Heizen im oxidierenden Medium (Teilabbildung (b)). Die Reaktionen liefen also gleichmäßig und nicht über intermediäre Phasen ab.

Um die diskutierte Problematik hinsichtlich Oxidation und Reduktion vollends zu lösen müßte man die Fluoreszenz-EXAFS Spektren einer XAFS-Analyse unterziehen. Allerdings ist für Platin das diskutierte Verhalten der Weißen Linie und der XAFS-Oszillationen schon aus der Literatur bekannt [157, 158].

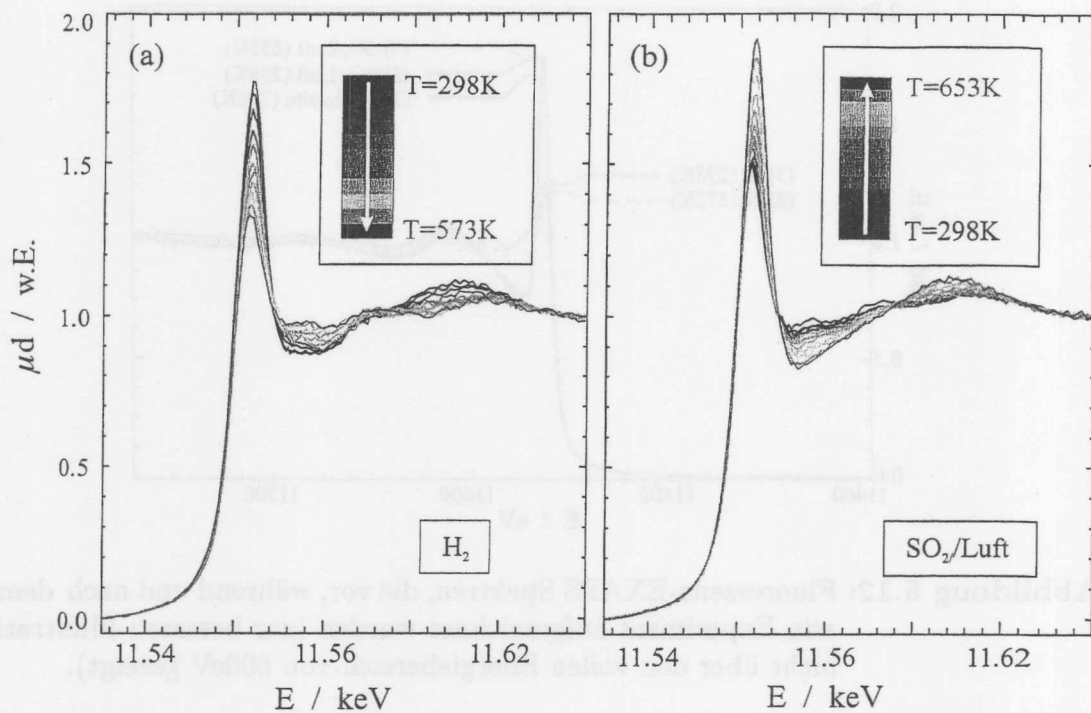


Abbildung 5.13: Fluoreszenz-XANES Spektren, die während (a) der Reduktion im H_2 -Strom und (b) der Oxidation in SO_2 /Luft aufgezeichnet wurden. Meßdauer pro Spektrum $\Delta t_{m,ges} \approx 10$ min (bei Messung mit 4 Detektorpixeln).

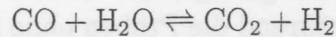
Die in diesem Abschnitt besprochenen Meßergebnisse veranschaulichen, daß es mit SDDs möglich ist, an Proben geringer Metallkonzentrationen *in situ*-Untersuchungen mit hinreichender Zeitauflösung durchzuführen, um Aussagen über den Verlauf von Veränderungen beispielsweise der chemischen Valenz einer geeigneten Spezies in einer Probe treffen zu können. Die Zeitauflösung betrug etwa 10 Minuten pro Spektrum (für 4 Detektorpixel). Mit Betrieb von 7 Elementen kann die Zeitauflösung auf etwa 6 Minuten verbessert werden.

Am Beispiel eines Katalysators mit geringer Platinkonzentration (0,3 gew-%) wurde verfolgt, wie sich der Oxidationszustand des Platins während der Temperaturbehandlung in reduzierenden und oxidierenden Medien veränderte. Auf der Skala der erreichten Zeitauflösung wurde eine kontinuierliche Veränderung der chemischen Valenz des Platins beobachtet.

5.2 *in situ*-Untersuchung von Promotoren

Nach einer ersten allgemeinen Anwendung der Fluoreszenz-XAFS mit SDDs auf Proben der Katalysatorforschung wird nun ein konkretes Beispiel aus dem Bereich „Promotoren in Katalysatoren“ diskutiert. Promotoren sind Substanzen, die einem Katalysator zugegeben werden und mit deren Hilfe es möglich ist, dessen Aktivität, Selektivität und/oder Lebensdauer positiv zu beeinflussen.

Für die Fluoreszenz-XAFS Untersuchungen wurden auf Eisenoxid basierende Katalysatoren ausgewählt, welche für die Beschleunigung der Kohlenmonoxidkonvertierung (*Water Gas Shift Reaction, WGSR*) genutzt werden. Bei dieser wird Kohlenmonoxid mit Wasserdampf gemäß



umgesetzt. Die WGSR wird im industriellen Maßstab für die Wasserstoffproduktion [159,160] genutzt, der beispielsweise für die Synthese von Methanol oder Ammoniak benötigt wird. Üblicherweise bestehen Katalysatoren für die WGSR aus 88-92 gew-% Fe_2O_3 und 8-12 gew-% Cr_2O_3 [159]. Die Ausgangssubstanz ist zunächst katalytisch inaktiv und wird durch Heizen im Prozeßgas (das sind die Edukte $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) aktiviert. Mittels XRD, TPR⁽⁶⁾ und Mößbauerspektroskopie wurde schon gefunden, daß während dieser Aktivierung das dreiwertige Eisen reduziert wird und sich eine Magnetit-Phase (Fe_3O_4) ausbildet [159,161-164]. Die WGSR hat bei Temperaturen bis 500°C ihr Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte [165], allerdings ist Fe_3O_4 unter diesen Bedingungen nicht temperaturstabil, sintert und führt zu katalytischer Deaktivierung. Durch Einführen von Chrom wird die strukturelle Integrität des Magnetits auch bei hohen Temperaturen gewährleistet und die Lebensdauer des Katalysators erhöht; es wirkt also als struktureller Promotor [159,162,163,166].

Um Aktivität und Selektivität zu erhöhen, werden Fe-Cr-Katalysatoren mit Promotoren wie Kupfer, Kobalt, Blei, Magnesium oder Zink versehen [159,161,167-169]. Hiervon wirkt sich besonders das Kupfer günstig aus, vor allem bei niedrigem $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verhältnis. Es verbessert insbesondere die Selektivität und führt dazu, daß weniger CH_4 gebildet wird [159,167,169]. Die Kupfergehalte in Fe-Cr-Katalysatoren sind typischerweise gering (etwa 1 gew-% oder weniger). Das legt nahe, diese Substanzen mit der Fluoreszenz-XAFS zu untersuchen.

Mit dem 7-Element-SDDs wurden vier Eisen-Chrom-Katalysatoren mit verschiedenen geringen Cu-Gehalten und verschiedenen Vorbehandlungen untersucht:

Probe	Molverhältnis Fe:Cr	c[Cu] / gew-%	Vorbehandlung
(A)	10:1	0,17	nach katalytischem Test
(B)	10:1	1,0	nach katalytischem Test
(C)	10:1	1,0	präpariert und calciniert
(D)	10:1	1,5	präpariert und calciniert

Sie enthielten sämtlich Eisen und Chrom in ähnlichem molaren Verhältnis und waren aus kommerziell erhältlichen Katalysatoren abgeleitet worden. Die Proben (A) und (B) waren für 1000 Stunden einem katalytischen Testbetrieb unterzogen ($T = 400 \dots 420^\circ$, $p = 24,3 \text{ bar}$, Prozeßgas aus CO , CO_2 , H_2 angereichert mit H_2O) und anschließend abgekühlt worden. Die verschiedenen geringen Kupferkonzentrationen waren durch Cu-Extraktion mit NH_3 -Lösung erreicht worden, wobei interessanterweise ein Gehalt von weniger als 0,17 gew-% nicht erreichbar war. An solchen Proben wie (A) und (B) waren nach der Cu-Extraktion ebenfalls katalytische Tests durchgeführt worden, bei denen sich dann keine verminderte Aktivität oder

⁶TPR: temperaturprogrammierte Reaktion

Selektivität zeigte. Die Proben (C) und (D) waren durch Behandlung von Fe-Cr-Ausgangssubstanzen mit Kupfernitratlösung und anschließendem Trocknen (100°C) und Calcinieren (2 Stunden bei 350°C) gewonnen worden.

Charakterisierungsmessungen mit XRD und Mößbauer-Spektroskopie an ähnlichen Katalysatorproben hatten gezeigt, daß in Proben wie (A) und (B) Magnetit-Phasen ausgebildet waren, während die Proben ohne katalytische Vorgeschichte (wie (C) und (D)) noch aus der Ausgangssubstanz Fe_2O_3 bestanden (alle vier jeweils Cr enthaltend). Kupfer-Phasen konnten nicht nachgewiesen werden, und bei Messungen mit einer Rasterelektronensonde waren keine Inhomogenitäten in der Elementverteilung der präparierten Katalysatoren gefunden worden (am Beispiel von (A) in Abbildung 5.14 gezeigt).

XAFS-Experimente wurden am Meßplatz X1 durchgeführt. Der Aufbau unterschied sich zu dem im vergangenen Abschnitt 5.1 genutzten lediglich dadurch, daß der Fluoreszenzdetektor senkrecht zur Strahlachse plaziert stand und alle sieben Detektorpixel verwendet wurden. Die dem Detektor folgende Signalkette war identisch, und Absorptionsspektren wurden an der Cu-K-Kante aufgezeichnet.

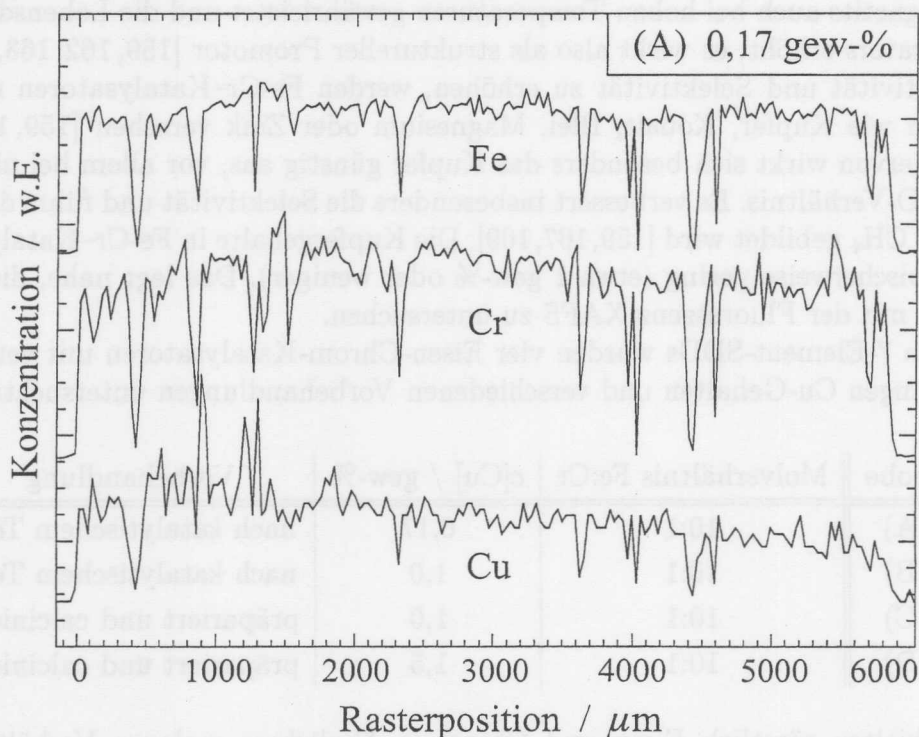


Abbildung 5.14: Verteilungen von Fe, Cr und Cu in Katalysator (A). Die Messungen waren mit einer Rasterelektronensonde (Strahldurchmesser von $20\mu\text{m}$) durchgeführt worden. Die scharfen Strukturen sind auf Inhomogenitäten der für diese Messungen präparierten Probe zurückzuführen.

Ex situ-Experimente

Für *ex situ*-Untersuchungen wurden die vier Proben zunächst zu Tabletten von 13mm Durchmesser und 1 bis 2mm Dicke gepreßt. Für einen Vergleich wurde von Katalysator (B) auch eine Tablette für eine Transmissions-XAFS Messung präpariert, die oberhalb der Cu-K-Kante eine optimierte Gesamtabsorption von $\mu d \approx 2$ hatte.

Zunächst zeigt Abbildung 5.15 Fluoreszenzspektren der Proben (A) und (B) für eine Anregungsenergie oberhalb der Cu-K-Kante. Man erkennt voneinander getrennt die Beiträge der Matrixelemente Cr und Fe, sowie Signale von Cu. Eine genauere Betrachtung der Fluoreszenzsignale vom Kupfers ergab, daß die Änderung der Ereigniszahlen in den Cu - K_{α} -Linien etwa der Konzentrationsänderung des Kupfers entspricht ((A): 0,17 gew-% \rightarrow (B): 1,0 gew-%).

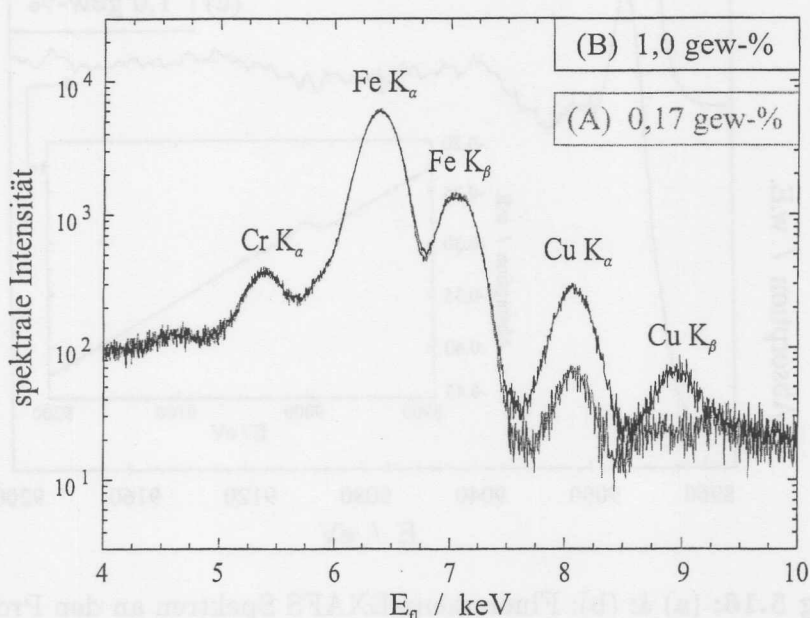


Abbildung 5.15: Ausschnitt aus Fluoreszenzspektren der Proben (A) und (B) bei Anregung mit $E=12,7\text{keV}$, also weit oberhalb der Cu-K-Kante.

In Abbildung 5.16 sind Fluoreszenz-EXAFS Spektren der Proben (A) und (B) und das Transmissions-EXAFS Spektrum (Teilabbildung (c)) gezeigt. Die Innenabbildung entspricht dem Spektrum (c) vor Untergrundabzug. Man sieht, daß die schwere Matrix aus Eisen und Chrom einen intensiven Absorptionsuntergrund verursacht dem das schwache Signal des niedrigkonzentrierten Kupfers überlagert ist. Das spiegelt sich, trotz einer Stunde Gesamtmeßdauer, in der Amplitude des dem Spektrum in (c) überlagerten Rauschens wider. Für Probe (A) konnte im Transmissionsmodus aufgrund der geringen Konzentration kein XAFS-Spektrum gewonnen werden. Hingegen zeigen die Teilabbildungen (a) und (b), daß mit der Fluoreszenzspektroskopie selbst an der Probe (A) mit dem sehr geringen Kupfergehalt innerhalb etwa einer Stunde ein Spektrum aufgezeichnet werden konnte, welches von vergleichbarer Qualität ist wie das im Transmissionsmodus an der sechsfach konzentrierteren Probe genommene. Eine ähnliche Zeitauflösung wurde im vorangegangenen Abschnitt 5.1

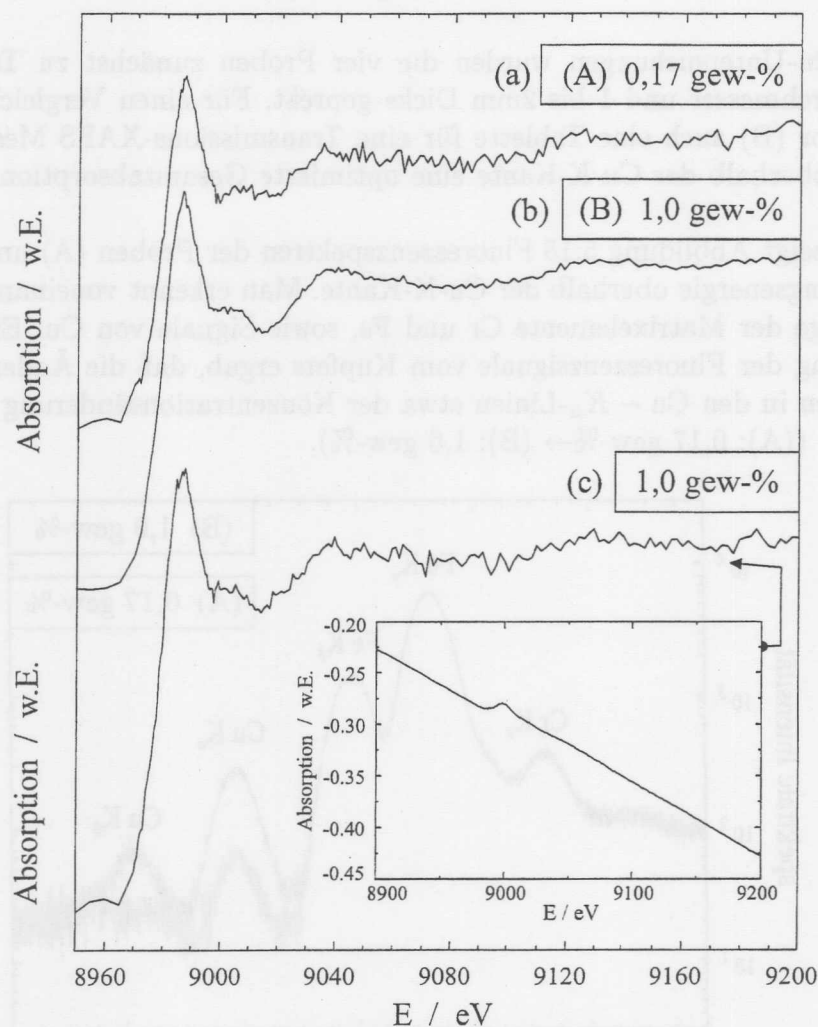


Abbildung 5.16: (a) & (b): Fluoreszenz-EXAFS Spektren an den Proben (A) und (B) ($\Delta E = 850\text{eV}$, $\Delta t_{m,ges} \approx 50\text{min}$); (c): Transmissions-EXAFS Spektrum an Probe (B) nach Untergrundabzug ($\Delta E = 860\text{eV}$, $\Delta t_{m,ges} \approx 60\text{min}$); Innenabbildung: wie (c), nur ohne Untergrundabzug

mit 4 statt 7 Detektorpixeln erreicht. Das liegt in erster Linie an der komplizierteren Probe (schwerere Matrix, leichteres Element von Interesse). Hinzukommt, daß am Meßplatz X1 die primäre Photonenintensität geringer ist als am Meßplatz BW1 (Ablenkmagnet \leftrightarrow Undulator).

Anhand der Ergebnisse zeigt sich erneut, daß mit der Fluoreszenz-XAFS Proben untersucht werden können, die deutlich geringere Konzentrationen eines Elementes aufweisen, als mit der Transmissions-XAFS innerhalb gleicher Meßdauer möglich ist (vergleiche auch [12, 47]). Alle drei in Abbildung 5.16 gezeigten Absorptionsspektren zeigen gleich intensive Weiße Linien und die gleichen recht schwach ausgeprägten XAFS-Oszillationen, welche typisch sind für Kupfer im oxidierten Zustand (\rightarrow S. 103).

In situ-Experimente

Um Erkenntnisse über das Verhalten der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen zu gewinnen, wurden diese *in situ* untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die Substanzen (A) bis (D) als Siebfraction ($75\text{--}125\mu\text{m}$) in eine Quarzglas Kapillare von $1,5\text{mm}$ Außendurchmesser und $0,01\text{mm}$ Wandstärke gefüllt. Fluoreszenz-XANES Spektren mit $\Delta t_{m,ges} \approx 10\text{min}$ und $\Delta E = 140\text{eV}$ wurden kontinuierlich aufgezeichnet, während die entsprechende Probe von Raumtemperatur mit $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 480°C hochgeheizt wurde, wobei sie sich einem konstanten ($5\text{ml}/\text{min}$) Strom einer Gasmischung der Zusammensetzung $2\%\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ausgesetzt wurde. Das Gas war so ausgewählt, daß es ein ähnliches Reduktionspotential wie das reale WGS-Produktgas aufwies [160, 163]. Um ein unnötiges Aufheizen des Silizium-Drift Detektors zu vermeiden, war dieser etwa 5cm vom Strahlfleck auf der Kapillare entfernt und mit einem Hitzeschild aus Aluminium (Dicke $25\mu\text{m}$ vor dem Detektorfenster) und einem Ventilator versehen. Während der *in situ*-Experimente wurden totale Zählraten von etwa $40\text{kcts}/\text{s}$ pro Detektorpixel verarbeitet.

Zunächst werden Ergebnisse an den Proben (A) & (B) besprochen. Die Abbildungen 5.17 und 5.18 zeigen eine Reihe von Fluoreszenz-XANES Spektren der Proben (B) und (A), wobei die der Probe (A) einer leichten Glättung (lineare Interpolation über drei Punkte) unterzogen wurden. In den Innenabbildungen sind jeweils alle an einer Probe aufgezeichneten Spektren enthalten.

Für die höherkonzentrierte Probe (B) sieht man in der Innenabbildung, daß die Spektren zu Beginn der Temperaturbehandlung, wie anhand der *ex situ*-Resultate schon gesehen, eine starke Weiße Linie aufweisen. Dann, nach einer Anzahl von Spektren,

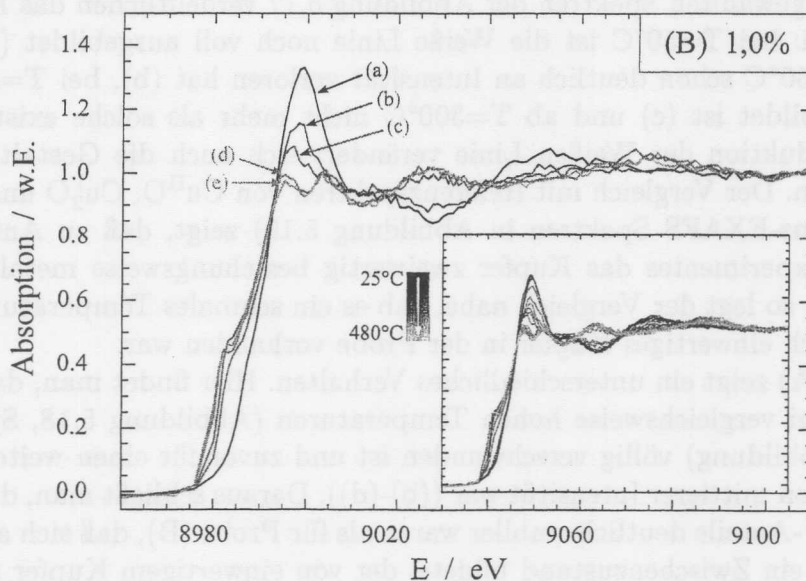


Abbildung 5.17: *In situ*-Spektren an Probe (B) für ausgewählte Temperaturen: (a) 50°C , (b) 150°C , (c) 200°C , (d) 300°C und (e) 480°C . Die Innenabbildung (skaliert auf 1:2) zeigt alle Spektren des *in situ*-Experimentes.

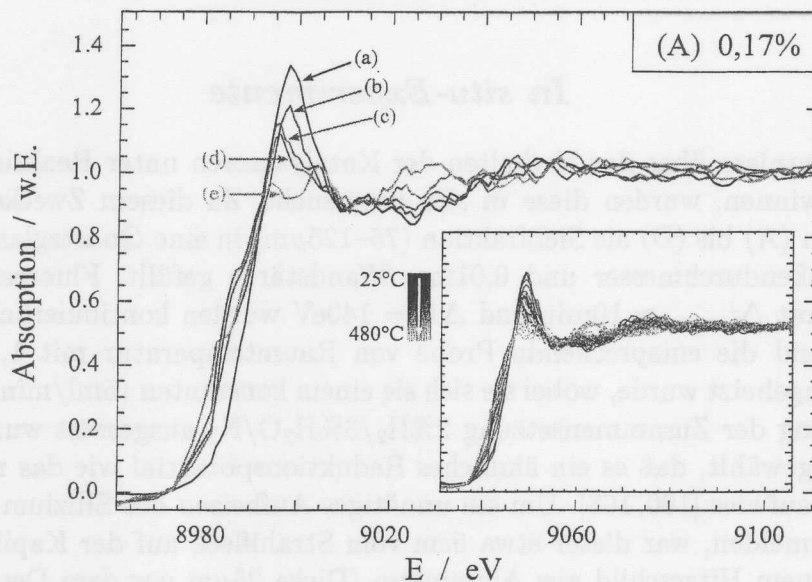


Abbildung 5.18: *In situ*-Spektren an Probe (A) für ausgewählte Temperaturen: (a) 50°C, (b) 150°C, (c) 250°C, (d) 350°C und (e) 480°C. Die Innenabbildung (skaliert auf 1:2) zeigt alle Spektren des *in situ*-Experimentes. Die Spektren wurden einer schwachen Glättung durch lineare Interpolation über drei Punkte unterzogen.

wird diese rasch schwächer, um schließlich in zwei Signale aufzuspalten. Für den Rest des *in situ*-Experimentes sind keine Veränderungen des Kupfers mehr erkennbar. Die ausgewählten Spektren der Abbildung 5.17 verdeutlichen das Beschriebene noch einmal: bei $T=50^\circ\text{C}$ ist die Weiße Linie noch voll ausgebildet (a), während sie für $T=150^\circ\text{C}$ schon deutlich an Intensität verloren hat (b), bei $T=200^\circ\text{C}$ kaum noch ausgebildet ist (c) und ab $T=300^\circ\text{C}$ nicht mehr als solche existiert (d & e). Mit der Reduktion der Weißen Linie verändert sich auch die Gestalt der XAFS-Oszillationen. Der Vergleich mit Referenzspektren von $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$, Cu_2O und Cu^0 (siehe Transmissions-EXAFS Spektren in Abbildung 5.19) zeigt, daß zu Anfang und zu Ende des Experimentes das Kupfer zweiwertig beziehungsweise metallisch vorlag. Dazwischen, so legt der Vergleich nahe, gab es ein schmales Temperaturintervall, in welchem auch einwertiges Kupfer in der Probe vorhanden war.

Die Probe (A) zeigt ein unterschiedliches Verhalten. Hier findet man, daß die Weiße Linie erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen (Abbildung 5.18, Spektrum (e) und Innenabbildung) völlig verschwunden ist und zuvor für einen weiten Temperaturbereich von mittlerer Intensität war ((b)-(d)). Daraus schließt man, daß in diesem Falle die Cu^{I} -Anteile deutlich stabiler waren als für Probe (B), daß sich also während des Heizens ein Zwischenzustand bildete, der von einwertigem Kupfer angereichert war. Beim Vergleich mit den Referenzspektren achte man darauf, daß diese für die entsprechenden reinen Substanzen gemessen wurden.

Um die Beobachtungen hinsichtlich Cu^{I} quantitativ erfassen zu können, werden, neben dem Verhalten der Weißen Linie und dem Vergleich zu Referenzspektren, zwei weitere Kriterien eingeführt, anhand derer auf den Oxidationszustand des Kupfers geschlossen werden kann:

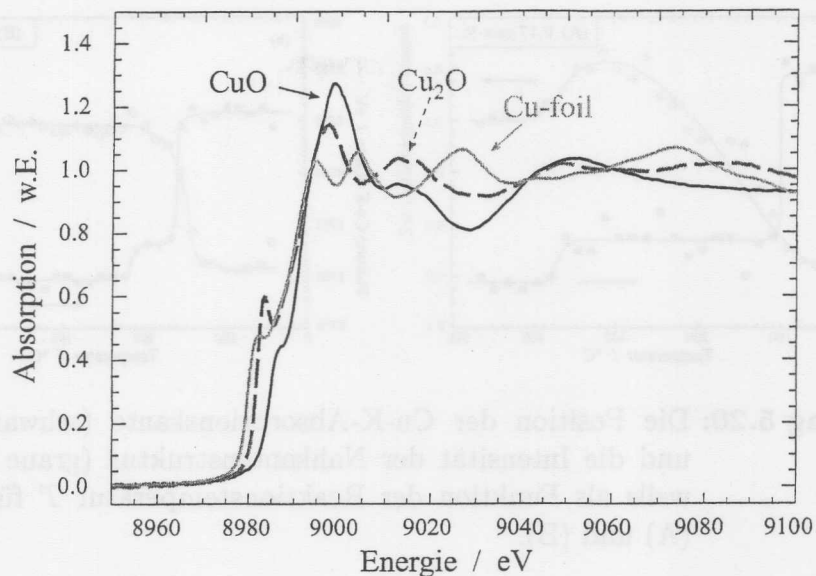


Abbildung 5.19: Referenzspektren (Transmissions-EXAFS) an $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{O}$ und Cu^0 .

- (1) die Position der Absorptionskante, definiert als das erste Maximum der ersten Ableitung (nach der Energie) eines Spektrums;
- (2) die Intensität der Nahkantenstruktur für eine feste Energie ($E = 8984\text{eV}$).

Unter Berücksichtigung von Abbildung 5.19 erwartet man, daß gemäß Kriterium (1) der Wert für die Position der Absorptionskante geringer werden wird und zwar schrittweise ($\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}$). Nach (2) sollte die Intensität der Nahkantenstruktur auf dem Wege von zweiwertigem zu metallischem Kupfer ein Maximum durchlaufen, wenn zwischendurch einwertiges Kupfer gebildet wird (siehe Abbildung 5.19). Gleichzeitig wurde in der Literatur bereits gezeigt, daß die Intensität der Nahkantenstruktur zunehmen kann, falls sich die Symmetrie um einwertiges Kupfer von tetraedrisch zu linear oder planar ändert [170–172]. Daher sind mit Kriterium (2) auch Aussagen über die Symmetrie der Nachbarn vom Kupfer verknüpft.

Um die Fluoreszenz-XANES Daten hinsichtlich (1) und (2) analysieren zu können, wurde die jeweilige Energieachse der Spektren zunächst geeicht. Hierfür wurde von jeder Serie Spektren jeweils das der höchsten Temperatur Zuzuordnende genommen und die Ableitung gebildet. Mit der Annahme, daß für diese Spektren das Kupfer im metallischen Zustand vorlag, was durch Vergleich mit den Referenzspektren und deren Ableitung Bestätigung fand, wurden nun die Energieachsen neu geeicht, und zwar anhand nicht nur des ersten Maximums in der Ableitung sondern auch anhand höherer Maxima, welche in der Ableitung eines Referenzspektrums zu finden sind. Die Eichung nach diesen Maxima war selbstkonsistent und führte zu Korrekturen von einigen eV. Mit der Voraussetzung, daß diese Korrektur für alle Spektren einer Serie gleich ist, wurden alle *in situ*-Spektren geeicht.

Resultate der Analyse nach den Kriterien (1) und (2) findet man in der Abbildung 5.20. Hier sind für die niedrigkonzentrierte (0,17-gew%) Probe (A) und die höherkonzentrierte (1,0-gew%) Probe (B) zum einen die Position der Absorptionskante auf der Energieskala (gefüllte schwarze Kreise) und zum anderen die Intensität

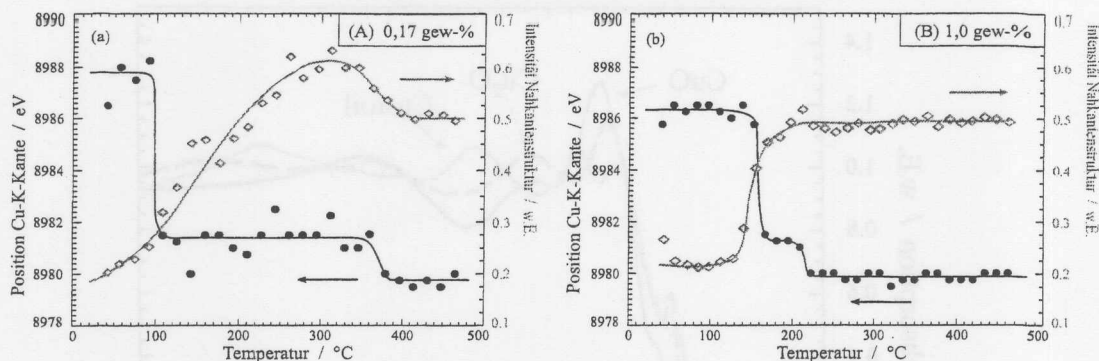


Abbildung 5.20: Die Position der Cu-K-Absorptionskante (schwarze Symbole) und die Intensität der Nahkantenstruktur (graue Symbole) jeweils als Funktion der Reaktionstemperatur T für die Proben (A) und (B).

der Nahkantenstruktur (offene graue Rauten) zu sehen, jeweils als Funktion der Temperatur. Die Pfeile weisen auf die zu einem Datensatz gehörige Ordinate, und die eingezeichneten Kurven dienen lediglich der Veranschaulichung von Trends.

Wie man der Teilabbildung (a) entnimmt, verschiebt sich bei $T \approx 120^\circ\text{C}$ die Cu-K-Absorptionskante innerhalb eines schmalen Temperaturintervalles, um etwa 6eV zu kleineren Energien, gefolgt von einem Bereich, in welchem die Absorptionskante ihre Position hält. Dieses wird trotz der Streuung der Meßwerte, welche durch die statistische Qualität der Fluoreszenz-XANES Spektren bedingt ist, deutlich. Ab etwa 380°C wandert die Absorptionskante dann um weitere 2eV hin zu 8980eV. Es gibt also einen weiten Temperaturbereich, in welchem das in der Probe enthaltene Kupfer nicht rein metallisch und nicht rein zweiwertig oxidisch ist. Hier liegt es, wie anhand des Verhaltens der Weißen Linie schon beurteilt, einwertig als Cu^{I} vor. Man könnte an dieser Stelle auf die Idee kommen, daß sich möglicherweise kein Cu^{I} bildet, sondern nur eine Mischung aus Cu^{II} und Cu^0 stabilisiert. In diesem Falle müßte es möglich sein, durch Superposition von entsprechenden Spektren (zum Beispiel (a) und (e) in Abbildung 5.18) eines zu gewinnen, welches in dem Temperaturintervall $[120^\circ\text{C}, 380^\circ\text{C}]$ zu finden ist. Dieses gelang nicht. So wird davon ausgegangen, daß sich tatsächlich Cu^{I} in der Probe bildete. Betrachtet man den Verlauf der offenen grauen Datenpunkte (Kriterium (2)) in Abbildung 5.20a, so findet man ein Maximum wie erwartet, das erst bei recht hohen Temperaturen erreicht wird. Dieses ließe sich erklären, wenn hier das Kupfer einer Symmetrieänderung unterlag, denn wie aus der Literatur bekannt ist, kann für Cu^{I} die Intensität der Nahkantenstruktur zunehmen, wenn sich die Koordination des Kupfers von tetraedrisch nach linear/planar ändert [170–172].

Der Verlauf der gefüllten Symbole in Abbildung 5.20b zeigt, daß auch in der Probe (B) schon bei geringen Temperaturen (circa 150°C) das Kupfer reduziert wurde. Der Zwischenzustand, in welchem es einwertig vorlag, ist allerdings auf einen schmalen Temperaturbereich beschränkt, und ab etwa 200°C wurde es zu Cu^0 reduziert. Dieses stimmt mit den Beobachtungen überein, die zuvor schon an dem Verhalten der Weißen Linie der entsprechenden Spektren gemacht wurden. Die Intensität der Nahkantenstruktur zeigt kein Maximum, im Gegensatz zu der von Probe

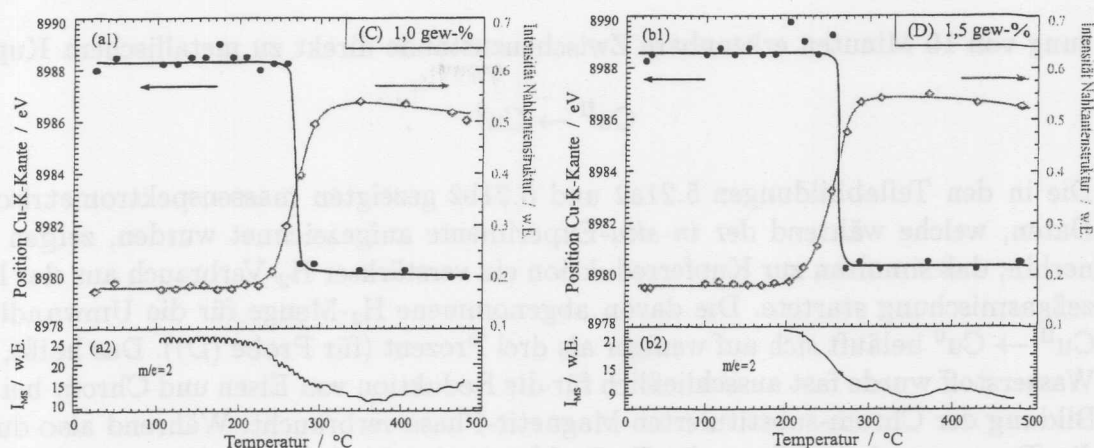


Abbildung 5.21: Die Position der Cu-K-Absorptionskante (gefüllte schwarze Kreise) und die Intensität der Nahkantenstruktur (offene graue Raute) jeweils als Funktion der Reaktionstemperatur T für die Proben (C) und (D). Zusätzlich sind jeweils die Daten simultaner massenspektrometrischer Gasanalyse für Wasserstoff ($m/e=2$) gezeigt.

(A). Stattdessen steigt sie etwa gleichzeitig mit beginnender Reduktion rasch an und erreicht dann ein Plateau. Da die Reaktionskette $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$ zügig durchlaufen wurde und bei Erreichen des metallischen Zustandes keine Veränderung der Nahkante mehr zu erwarten ist, ging im Falle der Probe (B) mit der Reduktion auch die Umordnung der lokalen Umgebung um das Kupfer einher.

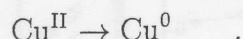
Wie man also anhand der bisher besprochenen Ergebnisse feststellt, ist das Reduktionsverhalten des Kupfers in Cu/Fe-Cr-Katalysatoren stark abhängig von dessen Konzentration. Bei sehr geringen Kupfergehalten bildet sich ein über ein weites Temperaturintervall stabiler Cu^{I} -haltiger Zwischenzustand aus. Bei höherer Kupferkonzentration ist dieser Zustand instabiler. Hinweise auf sehr kurzlebige Cu^{I} -Phasen wurden auch mit Hilfe von QEXAFS⁽⁷⁾ an Cu/ZnO-Katalysatoren mit hoher Kupferbeladung gemacht (einige gew-% [173, 175, 176]), und mit DEXAFS⁽⁸⁾ wurde für Kupfer in Zeolithen ebenfalls ein intermediärer Cu^{I} -Zwischenzustand gefunden.

Die Abbildung 5.21 verdeutlicht das Reduktionsverhalten der Katalysatoren (C) und (D). In beiden Fällen beginnt die Reaktion bei höheren Temperaturen ($\approx 250^\circ\text{C}$) als vormals für (A) und (B) (120°C - 150°C) und verläuft ohne innerhalb der Zeitaufflö-

⁷QEXAFS: *Quick EXAFS* [150, 173]; hier wird das EXAFS-Spektrum aufgenommen während die Kristalle im Monochromator kontinuierlich gedreht werden, im Gegensatz zur normalen XAFS, in welcher erst der Winkel um $\delta\theta$ verändert wird, um dann bei stillstehenden Motoren einen Datenpunkt aufzuzeichnen. QEXAFS ist demnach deutlich schneller als die Standard-XAFS: einige Sekunden pro Spektrum. Allerdings kann QEXAFS nicht ohne weiteres für zum Beispiel die Untersuchung heterogener Katalysatoren geringer Elementgehalte eingesetzt werden. Ein anderer Ansatz für QEXAFS ist die *Piezo-QEXAFS* [174, 175], bei welcher der sonst vom MoStab zur Stabilisierung angesprochene Piezo-Kristall genutzt wird, um die Energie der den Monochromator verlassenden Photonen schnell ($\sim\text{ms}$) zu variieren.

⁸Dispersive EXAFS, energiedispersive EXAFS. Hier wird polychromatisch bestrahlt und das gesamte XAFS-Spektrum mit beispielsweise einem positionssensitiven Detektor aufgezeichnet. Als Polychromator kann etwa ein gebogener Kristall dienen.

sung von 10 Minuten erkennbare Zwischenzustände direkt zu metallischem Kupfer:



Die in den Teilabbildungen 5.21a2 und 5.21b2 gezeigten massenspektrometrischen Daten, welche während der *in situ*-Experimente aufgezeichnet wurden, zeigen fernerhin, daß simultan zur Kupferreduktion ein verstärkter H_2 -Verbrauch aus der Prozeßgasmischung startete. Die davon abgenommene H_2 -Menge für die Umwandlung $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$ beläuft sich auf weniger als drei Prozent (für Probe (D)). Das heißt, der Wasserstoff wurde fast ausschließlich für die Reduktion von Eisen und Chrom bei der Bildung der Chrom-substituierten Magnetit-Phase verbraucht. Während also durch die Temperaturbehandlung die Fe-Cr-Matrix der frischen Katalysatoren (C) und (D) strukturellen Veränderungen unterlag, wurde das in ihnen enthaltene Kupfer in den metallischen Zustand überführt; dafür mußten sich die Atome zu Partikeln zusammenfinden. Da anzunehmen ist, daß nach der Präparation (Behandlung der Fe-Cr-Ausgangssubstanz mit Kupfernitratlösung und anschließendem Calcinieren) das oxidische Kupfer homogen verteilt vorlag, war die Zufuhr größerer thermischer Energiemengen (als im Falle (A) & (B)) notwendig, um die Bildung von Kupfer-Clustern zu erreichen. Mit der konstant gehaltenen Heizrate äußerte sich dieses, wie oben beobachtet, in einer höheren Reduktionstemperatur.

Man beachte, daß die Proben (A) und (B) direkt nach dem katalytischen Testbetrieb in einem Zustand vorlagen, der dem der Proben (C) und (D) nach Temperaturbehandlung entsprach. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich die Kupfer-Cluster auf der für äußere Einflüsse leicht zugänglichen Oberfläche der jeweiligen Magnetit-Phase bildeten, denn allein nach Lagerung an Luft war in den Katalysatoren (A) und (B) das Kupfer wieder zu Cu^{II} oxidiert (während das Magnetit selbst stabil blieb). Solch ein Verhalten ist konsistent zu Ergebnissen aus der Literatur [159, 161, 163, 166]. Die rasche Oxidation kleiner Kupferpartikel an Luft (wegen ihres großen Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses) ist bekannt [177] und wurde beispielsweise im Falle kupferhaltiger Katalysatoren in der Methanolsynthese beobachtet [151]. Da das Kupfer in (A) und (B) durch die Lagerung an Luft oxidierte, ist das gleiche für Proben wie (C) und (D) nach einer Temperaturbehandlung zu erwarten.

Es wurde bereits hervorgehoben, daß bei der Präparation von Probe (A) der Kupfergehalt auf nicht weniger als 0,17 gew-% verringert werden konnte. Nach der katalytischen Vorbehandlung, welche der Kupferextraktion voranging, lag es in Form metallischer Partikel vor, welche schließlich an der Luft oxidierten. Da der Ionenradius von Cu^{2+} klein ist, ist es nicht unwahrscheinlich, daß ein Teil des Kupfers in die Magnetit-Phase zurückdiffundierte. Dafür spricht auch, daß kupferhaltige Metalloxide wie CuFe_2O_4 , CuFeO_4 , CuCr_2O_4 und CuCrO_4 [178–181] nicht untypisch sind. Es ist vorstellbar, daß auf diese Weise ein kleiner Anteil Kupfer (0,17 gew-%) gegen die chemische Extraktion stabilisiert werden konnte.

Die Abbildung 5.22 faßt die Ergebnisse und Schlußfolgerungen zusammen:

- – Unterzieht man frische Fe-Cr-Katalysatoren einem Testbetrieb, so bildet sich eine Cr-substituierte Magnetit-Phase, aus welcher das Kupfer aussegregiert und sich an der Oberfläche in Form metallischer Cluster anlagert.

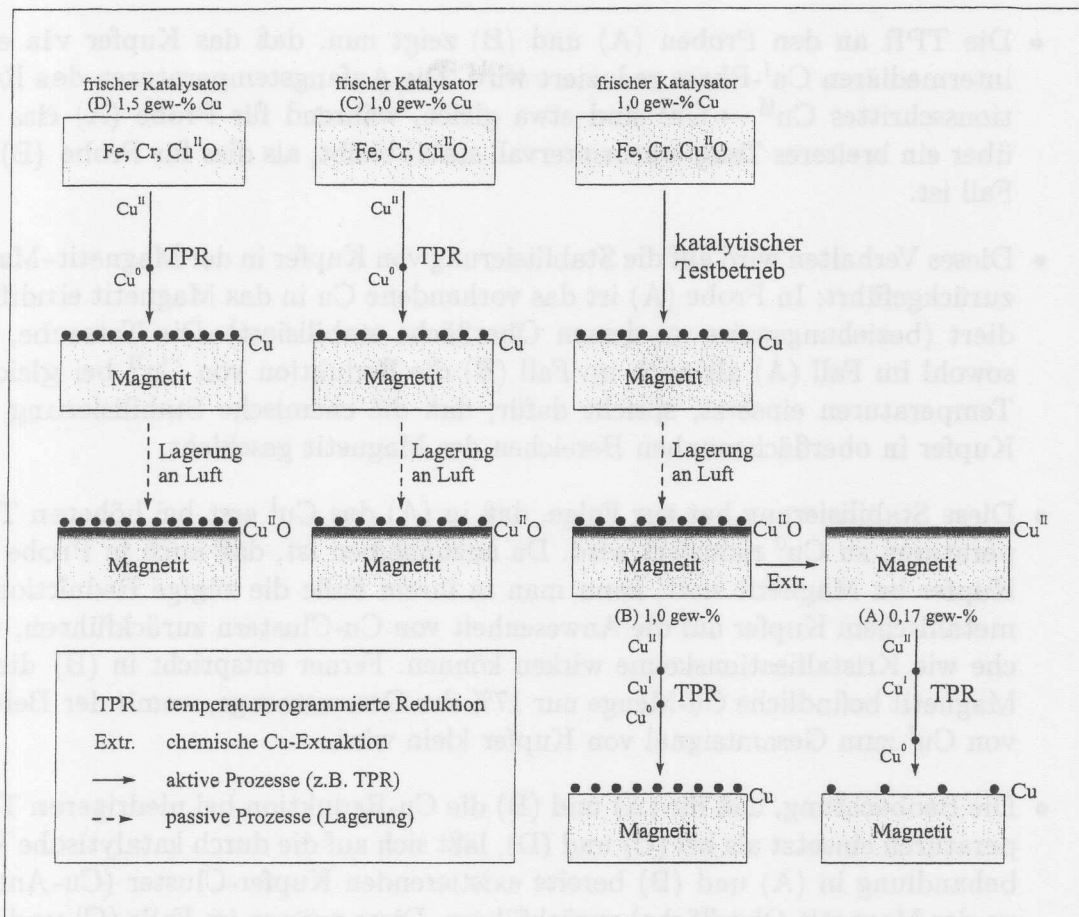


Abbildung 5.22: Schematische Zusammenstellung der Ergebnisse und aus den *in situ*-Experimenten an den kupferhaltigen Eisen-Chrom-Katalysatoren.

- Da das in den Experimenten genutzte Gas ein ähnliches Reduktionspotential hat, wie das im Testlauf genutzte, ist gleiches Resultat für die Katalysatorproben (C) und (D) zu erwarten.
- Während der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) an (C) und (D) findet man, daß das enthaltene Kupfer innerhalb der Zeitauflösung (10min) direkt vom zweiwertigen Oxid zum Metall reduziert. Im entsprechenden Temperaturbereich nimmt, wie die massenspektrometrischen Daten zeigen, die Wasserstoffabnahme aus der Gasmischung zu. Die Reduktion von Eisen und Chrom zur Magnetit-Phase und die von Kupfer geschehen demnach simultan.
- Die Lagerung an Luft führt zur Reoxidation des Kupfers ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$), während das Magnetit stabil bleibt.
- Dabei diffundiert ein Teil des Kupfers zurück in das Magnetit, beziehungsweise wird an dessen Oberfläche stabilisiert. So gelingt es bei anschließender chemischer Cu-Extraktion nicht, alles Kupfer aus einer Probe zu entfernen, sondern es bleibt eine Restkonzentration übrig (0,17 gew-%, Probe (A)).

- Die TPR an den Proben (A) und (B) zeigt nun, daß das Kupfer via einer intermediären Cu^{I} -Phase reduziert wird. Die Anfangstemperaturen des Reaktionsschrittes $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ sind etwa gleich, während für Probe (A) das Cu^{I} über ein breiteres Temperaturintervall stabil bleibt, als dies für Probe (B) der Fall ist.
- Dieses Verhalten wird auf die Stabilisierung von Kupfer in der Magnetit-Matrix zurückgeführt: In Probe (A) ist das vorhandene Cu in das Magnetit eindiffundiert (beziehungsweise an dessen Oberfläche stabilisiert). Die Tatsache, daß sowohl im Fall (A) als auch im Fall (B) die Reduktion von Cu^{II} bei gleichen Temperaturen einsetzt, spricht dafür, daß die chemische Stabilisierung von Kupfer in oberflächennahen Bereichen des Magnetit geschieht.
- Diese Stabilisierung hat zur Folge, daß in (A) das Cu^{I} erst bei höheren Temperaturen zu Cu^0 reduziert wird. Da anzunehmen ist, daß auch in Probe (B) Kupfer im Magnetit sitzt, kann man in ihrem Falle die zügige Reduktion zu metallischem Kupfer auf die Anwesenheit von Cu-Clustern zurückführen, welche wie Kristallisationskeime wirken können. Ferner entspricht in (B) die im Magnetit befindliche Cu-Menge nur 17% der Gesamtmenge, womit der Beitrag von Cu^{I} zum Gesamtsignal von Kupfer klein wird.
- Die Beobachtung, daß für (A) und (B) die Cu-Reduktion bei niedrigeren Temperaturen einsetzt als bei (C) und (D), läßt sich auf die durch katalytische Vorbehandlung in (A) und (B) bereits existierenden Kupfer-Cluster (Cu-Anteile an der Magnetit-Oberfläche) zurückführen. Diese müssen im Falle (C) und (D) erst noch gebildet werden (homogene Verteilung des Cu im frischen Katalysator).

In diesem Abschnitt wurden Ergebnisse aus der zeitaufgelösten *in situ*-Fluoreszenz-XAFS besprochen, die mit simultaner massenspektrometrischer Gasanalyse kombiniert wurde. Hierfür wurden verschiedene industrielle Eisen-Chrom-Katalysatoren mit geringen Gehalten von Kupfer-Promotoren untersucht. Die Resultate der Messungen liefern wichtige und mit anderen Methoden, aufgrund der geringen Kupferkonzentrationen, kaum zugängliche Erkenntnisse über das Reduktionsverhalten und, damit verbunden, über strukturelle Veränderungen des Promotors der jeweiligen Probe.

Es wurde gezeigt, daß die Bildung und Stabilität einer während der temperaturprogrammierten Reaktion gebildeten Cu^{I} -Phase abhängig ist vom Kupfergehalt und von der Vorbehandlung des Katalysators. In dieser Art von Katalysatoren waren bisher in höherkonzentrierten Systemen (zum Beispiel mit QEXAFS) Hinweise auf eine Cu^{I} -Phase gefunden worden. Die hier diskutierten Ergebnisse zeigen erstmals auch eine solche Phase bei sehr geringer Kupferkonzentration. Neben der Bildung einer intermediären oxidischen Phase lassen die Ergebnisse auch Aussagen über die Bildung von Kupfer-Clustern zu. Die Verknüpfung mit schon bekannten Ergebnissen über Eisen-Chrom Katalysatoren erlaubten es, ein detailliertes Modell der strukturellen Änderungen der untersuchten Katalysatoren zu entwickeln.

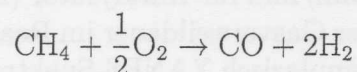
Die simultane Gasanalyse wurde bei der Untersuchung der höherkonzentrierten Proben eingesetzt, um das Reduktionsverhalten von Kupfer mit Strukturänderungen der Matrix in Verbindung zu bringen.

Die mit dem SDD erreichte Zeitaufösung betrug etwa 10 Minuten, innerhalb derer Fluoreszenz-XANES Spektren hinreichend guter Qualität aufgezeichnet werden konnten, um die genannten Ergebnisse und Folgerungen zu ermöglichen.

5.3 *in situ*-Experimente mit simultaner Gasanalyse und Messung katalytischer Aktivität

Der anhand von zwei Beispielen als einsetzbar gezeigte *in situ*-Aufbau für Fluoreszenz-XAFS an Katalysatoren zeichnet sich dadurch aus, daß eine Probe nicht nur einer temperaturprogrammierten Reaktion unterzogen werden kann. Zusätzlich ist auch die Analyse des aus dem Reaktionsraum austretenden Gases möglich. Im vorangegangenen Abschnitt wurde dieser Gedanke schon aufgegriffen und für ein einzelnes Gas einer Mischung ausgenutzt. So konnten Aussagen über den Start einer Reaktion getroffen werden. In dem nun behandelten Beispiel wird gezeigt, wie man die Fluoreszenz-XAFS mit einem Multi-Element-SDD und die massenspektrometrische Gasanalyse parallel einsetzen kann, um strukturelle Veränderungen eines Katalysators simultan zur Katalysereaktion in einem realen Gasgemisch zu verfolgen.

Für die Katalysatorforschung sind Substanzen, die kleine Edelmetallpartikel enthalten, von größerem Interesse. Kleine Teilchen erlauben eine geringe Beladung und einen hohen Dispersionsgrad des entsprechenden Elementes, was einerseits wirtschaftlichen Aspekten genügt, andererseits eine große reaktive Oberfläche des Edelmetalls zur Folge hat. Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium und Iridium beispielsweise werden eingesetzt für die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas [182–185]. Diese Reaktion läuft gemäß:



ab. Als Konkurrenz steht dem die totale Oxidation von Methan entgegen:



Folglich ist die Aufgabe eines Katalysators, den erstgenannten Reaktionspfad zu begünstigen⁹.

Hier werden nun zwei Ir-haltige Katalysatoren besprochen, die durch Deponierung eines organometallischen Presursors, unter Verwendung von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, präpariert wurden (wie in [186]):

(A) 2,5 gew-% Ir auf Al_2O_3

(B) 0,5 gew-% Ir auf Al_2O_3

⁹Möchte man aus Methan Wasserstoff gewinnen, so ist die partielle CH_4 -Oxidation wünschenswert, wobei eine Selektivität von 100% bezüglich dieser Reaktion unwahrscheinlich ist. Daher bietet es sich an, dieser Katalysestufe einen Eisen-Chrom-Katalysator nachzuschalten, da die Produktmischung CO und H_2O , die Edukte für die Kohlenmonoxidkonvertierung enthält

Während die zweite Probe aufgrund der geringen Iridium-Konzentration im Fluoreszenzmodus untersucht wurde, waren an der ersten Probe im Vorfeld Transmissions-EXAFS Messungen durchgeführt worden [143]. Untersuchungen ähnlicher Katalysatoren, die auf Rhodium anstatt Iridium basieren, sind aus der Literatur schon bekannt, und es wurden unterschiedliche Verhaltensweisen zwischen den Proben mit hohen und denen mit geringen Rh-Beladungen beobachtet [152, 186]. Die dortigen Experimente wurden mit Transmissions-EXAFS (5 gew-% Rh), beziehungsweise DRIFTS⁽¹⁰⁾ (0,25 gew-% Rh) ausgeführt.

Die Fluoreszenz-XAFS Experimente an den Proben (A) und (B) fanden am Meßplatz BW1 statt. Meßaufbau und Elektronik entsprachen den in den vorangegangenen Abschnitten schon beschriebenen, und im Gegensatz zu den ersten Messungen am BW1 konnte diesmal der Detektor senkrecht zur Strahlachse plaziert werden. Die dem SDD-Chip folgenden Verstärkerstufen waren verbessert worden ließen nun eine Signalamplitude von bis zu 1000mV/keV zu (anstatt der vorherigen festen 100mV/keV; siehe Fußnote 2, S. 54).

Die *in situ*-Experimente wurden in drei Schritten ausgeführt:

- (I) Vorbereitung: Heizen in reinem Helium (25°C → 500°C)
- (II) Reduktion: Heizen in 2% H₂/N₂ (25°C → 500°C)
- (III) Reaktion: Heizen in 6% CH₄ + 3% O₂/Ar (25°C → 600°C)

wobei die Heizrate jeweils 5°C/min betrug. Der Gasfluß durch die Kapillare wurde für die Schritte (I) und (II) auf 5ml/min geregelt. Der Schritt (III), also das eigentliche Katalyseexperiment, wurde für jede Probe zweimal durchlaufen, und zwar mit unterschiedlichem Fluß: 1ml/min beziehungsweise 17ml/min für Probe (A) und 1ml/min beziehungsweise 20ml/min für Katalysator (B). So konnte auf eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Gasverweildauer im Reaktionsbereich geprüft werden. Die Abbildung 5.23 zeigt exemplarisch XANES-Spektren, die an beiden Proben während Vorbereitungsschritt (I) aufgezeichnet wurden. Zunächst fällt auf, daß beide Katalysatoren bei Raumtemperatur (25°C) intensive Weiße Linien in den XANES-Spektren zeigen. Da das Iridium in Form von Ir₄(CO)₁₂ auf dem Aluminiumoxid-Träger präpariert worden war, ist eine starke Weiße Linie nicht weiter ungewöhnlich [187, 188]. An EXAFS-Daten, welche vor Schritt (I) gewonnen wurden, konnten desweiteren keine Ir-Ir-Streupfade mit hinreichend geringer Unsicherheit angenähert werden ($\chi^2 \gg 0,05$)⁽¹¹⁾, und mit DRIFTS-Messungen waren im Vorfeld Absorptionssignale, welche typisch für CO sind, nachgewiesen worden [143]. So läßt sich folgern, daß das Iridium in den Katalysatorproben zunächst nicht rein metallisch vorlag. Während des Heizens in Helium nahm die Intensität der Weißen Linie für beide Proben deutlich ab und veränderte sich ab etwa 300°C nicht nennenswert weiter (Abbildung 5.23). Nach dem Heizvorgang wurde die Probe rasch (circa 1min) auf Raumtemperatur abgekühlt. Wie die entsprechenden XAFS-Spektren in Abbildung 5.24 erkennen lassen, waren auch die XAFS-Oszillationen nach dem Heizen in Helium für die höherkonzentrierte Probe (A) verschieden gegenüber dem

¹⁰DRIFTS: Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy

¹¹Die in diesem Abschnitt besprochenen quantitativen Auswertungen von XAFS-Spektren wurden freundlicherweise durchgeführt von Herrn Dr. J.-D. Grunwaldt, ETH-Zürich.

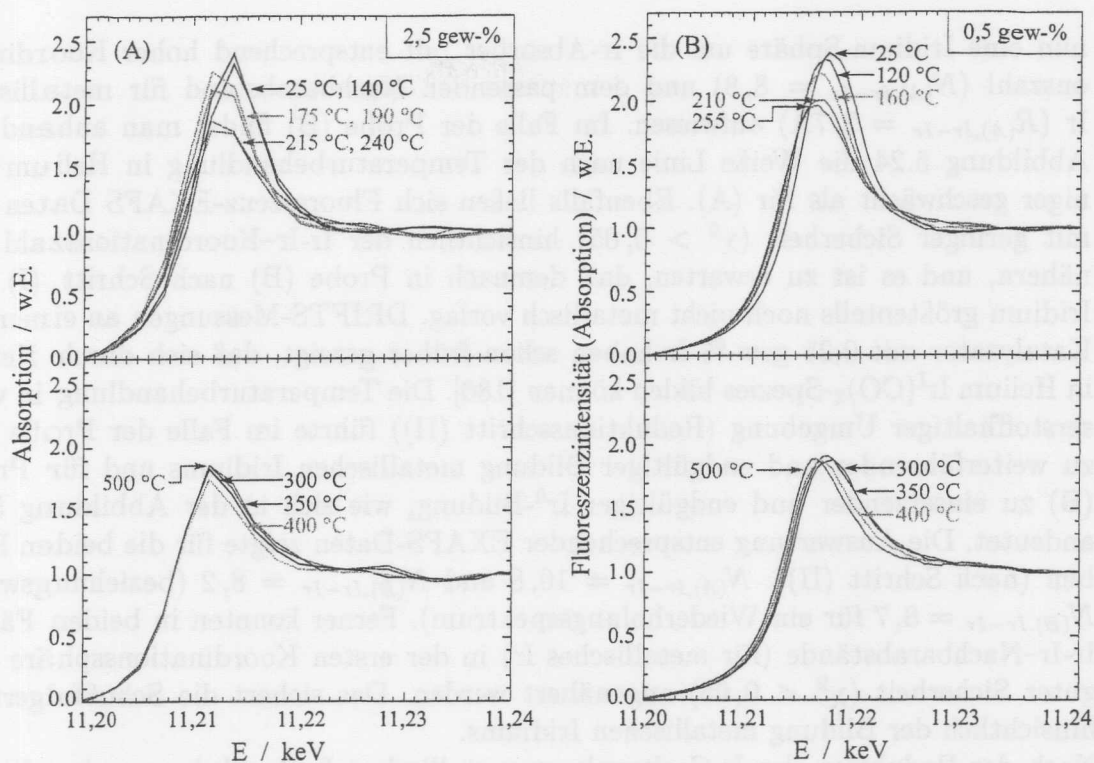


Abbildung 5.23: Einige XANES-Spektren (Ir-L_{III} -Absorptionskante) der Proben (A) und (B) während Vorbereitungs-schritt (I) des *in situ*-Experimentes.

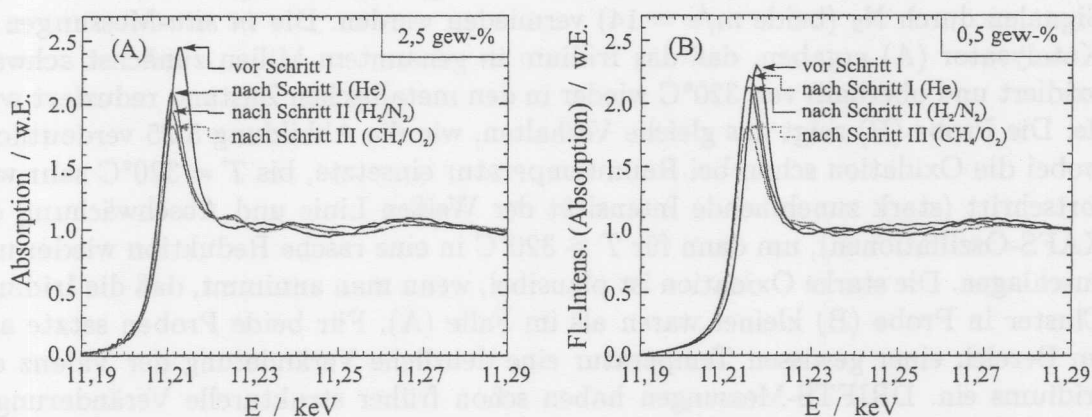


Abbildung 5.24: XAFS-Spektren (Ir-L_{III} -Absorptionskante) der Proben (A) und (B) zu verschiedenen Zeiten des gesamten *in situ*-Experimentes.

eingangs bei Raumtemperatur aufgezeichneten Spektrum. Beides, die schwächere Weiße Linie und die ausgeprägteren XAFS-Oszillationen, deuten, im Vergleich zur Ausgangssubstanz, auf einen höheren Anteil metallischen Iridiums (\rightarrow Ir-Cluster) hin. Untermuert wird diese Annahme durch Daten vom Massenspektrometer, die ab etwa 200°C eine verstärkte Freisetzung von CO_2 zeigten (\rightarrow Decarbonylierung) und durch die quantitative Auswertung entsprechender EXAFS-Spektren, welche

nun eine Iridium-Sphäre um die Ir-Absorber mit entsprechend hoher Koordinationszahl ($N_{(A),Ir-Ir} = 8,8$) und dem passenden Nachbarabstand für metallisches Ir ($R_{(A),Ir-Ir} = 2,7\text{\AA}$) aufwiesen. Im Falle der Probe (B) findet man anhand der Abbildung 5.24 die Weiße Linie nach der Temperaturbehandlung in Helium weniger geschwächt als für (A). Ebenfalls ließen sich Fluoreszenz-EXAFS Daten nur mit geringer Sicherheit ($\chi^2 > 0,05$) hinsichtlich der Ir-Ir-Koordinationszahl annähern, und es ist zu erwarten, daß demnach in Probe (B) nach Schritt (I) das Iridium größtenteils noch nicht metallisch vorlag. DRIFTS-Messungen an einem Ir-Katalysator mit 0,25 gew-% Ir haben schon früher gezeigt, daß sich durch Heizen in Helium $\text{Ir}^I(\text{CO})_2$ -Spezies bilden können [186]. Die Temperaturbehandlung in wasserstoffhaltiger Umgebung (Reduktionsschritt (II)) führte im Falle der Probe (A) zu weiterführender und endgültiger Bildung metallischen Iridiums und für Probe (B) zu einsetzender und endgültiger Ir^0 -Bildung, wie sich in der Abbildung 5.24 andeutet. Die Auswertung entsprechender EXAFS-Daten zeigte für die beiden Proben (nach Schritt (II)): $N_{(A),Ir-Ir} = 10,8$ und $N_{(B),Ir-Ir} = 8,2$ (beziehungsweise $N_{(B),Ir-Ir} = 8,7$ für ein Wiederholungsspektrum). Ferner konnten in beiden Fällen Ir-Ir-Nachbarabstände (für metallisches Ir) in der ersten Koordinationssphäre mit guter Sicherheit ($\chi^2 < 0,05$) angenähert werden. Das sichert die Schlußfolgerung hinsichtlich der Bildung metallischen Iridiums.

Nach der Reduktion der Ir-Carbonyle zu metallischen Ir-Partikeln, wurde die eigentliche Katalysereaktion im Methan-Sauerstoff-haltigen Gas eingeleitet (Reaktionsschritt (III)). Da CH_4/O_2 -Gemische explosiv sind, wurde aus Sicherheitsgründen mit dem Inertgas Argon (91%) verdünnt. Da während der Reaktion auch das Massenspektrometer für die Gasanalyse eingesetzt wurde, konnte durch Verwendung von Argon (anstatt Stickstoff) eine Überlagerung von Signalen durch CO mit Signalen durch N_2 (beide $m/e = 14$) vermieden werden. Die *in situ*-Messungen an Katalysator (A) ergaben, daß das Iridium in genanntem Milieu zunächst schwach oxidiert und oberhalb von 320°C wieder in den metallischen Zustand reduziert wurde. Die Probe (B) zeigt das gleiche Verhalten, wie die Abbildung 5.25 verdeutlicht, wobei die Oxidation schon bei Raumtemperatur einsetzte, bis $T = 320^\circ\text{C}$ sehr weit fortschritt (stark zunehmende Intensität der Weißen Linie und Abschwächung der XAFS-Oszillationen), um dann für $T > 320^\circ\text{C}$ in eine rasche Reduktion wieder umzuschlagen. Die starke Oxidation ist plausibel, wenn man annimmt, daß die Iridium-Cluster in Probe (B) kleiner waren als im Falle (A). Für beide Proben setzte also im Bereich einer gewissen Temperatur eine deutliche Veränderung der Valenz des Iridiums ein. DRIFTS-Messungen haben schon früher strukturelle Veränderungen bei $T \approx 300^\circ\text{C}$ gezeigt [189], wobei oberhalb dieser Temperatur auch Ir-Carbonyle nachgewiesen wurden. Etwa bei der charakteristischen Temperatur $T = 320^\circ\text{C}$ setzte für beide Katalysatoren die vermehrte Produktion von H_2 und CO ein, wie die vom Massenspektrometer aufgezeichneten Daten zeigen (Abbildung 5.26). Die Zündtemperatur für die partielle Oxidation von Methan zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid war nun erreicht. Zuvor wurden vor allem die Edukte und die Produkte der nichtselektiven totale Oxidation (H_2O und CO_2) nachgewiesen. Für $T \geq 320^\circ\text{C}$ arbeiteten die Katalysatoren demnach selektiv zugunsten der gewünschten Produktion von H_2 und CO.

Nach raschem Abkühlen (circa 1min) der Proben in der Eduktmischung zeigte das EXAFS-Spektrum von Katalysator (A) keine nennenswerte Veränderung im Vergleich zu direkt nach dem Reduktionsschritt (II) (siehe Abbildung 5.24). Hingegen

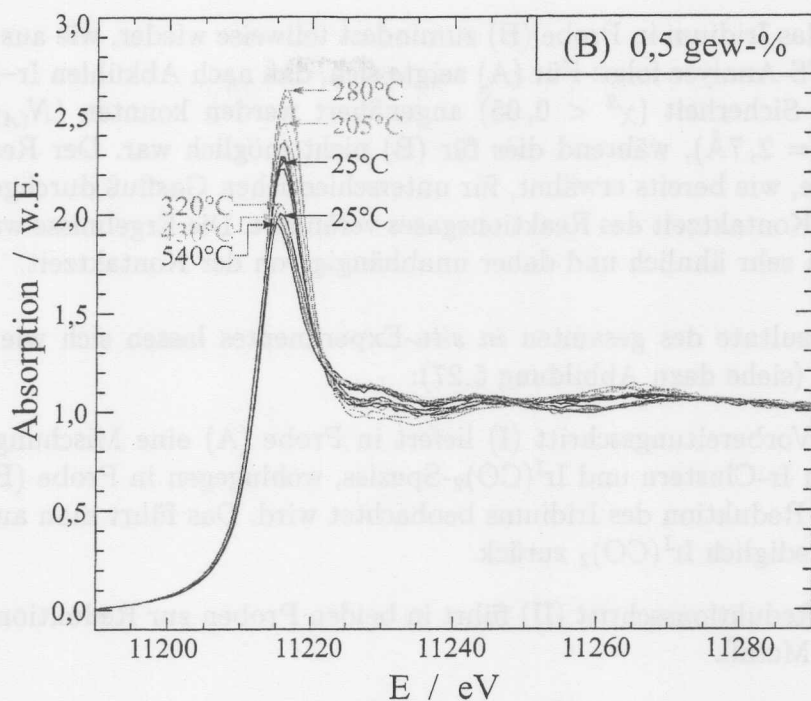


Abbildung 5.25: Fluoreszenz-XAFS Spektren (Ir- L_{III} -Absorptionskante) der Probe (B) während der Katalysereaktion (Reaktionsschritt (III) des *in situ*-Experimentes).

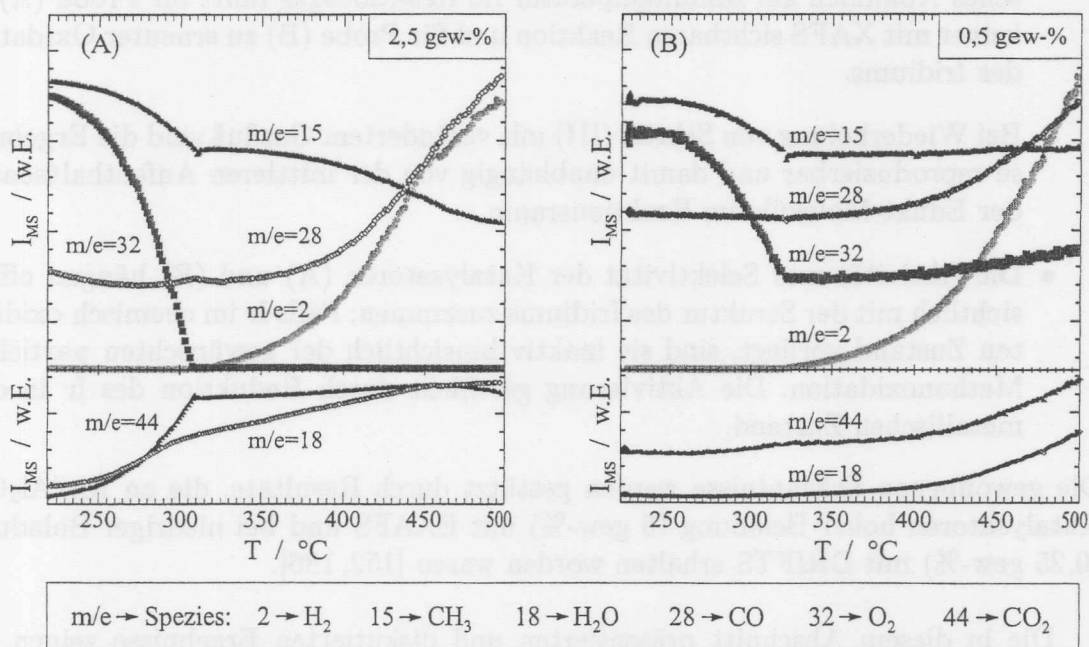


Abbildung 5.26: Vom Massenspektrometer aufgezeichnete Daten während der Katalysereaktion (Schritt (III) des *in situ*-Experimentes). Die einzelnen Kurven sind jeweils verschoben und skaliert, um in die Abbildung zu passen. Daher darf man untereinander lediglich qualitativ vergleichen.

oxidierte das Iridium in Probe (B) zumindest teilweise wieder, wie aus der quantitativen XAFS-Analyse folgt: Für (A) zeigte sich, daß nach Abkühlen Ir-Ir-Streupfade mit hoher Sicherheit ($\chi^2 < 0,05$) angenähert werden konnten ($N_{(A),Ir-Ir} = 9,7$; $R_{(A),Ir-Ir} = 2,7\text{\AA}$), während dies für (B) nicht möglich war. Der Reaktionsschritt (III) wurde, wie bereits erwähnt, für unterschiedlichen Gasfluß durchgeführt. Damit wurde die Kontaktzeit des Reaktionsgases verändert. Die Ergebnisse waren für beide Messungen sehr ähnlich und daher unabhängig von der Kontaktzeit.

Die Resultate des gesamten *in situ*-Experimentes lassen sich wie folgt zusammenfassen (siehe dazu Abbildung 5.27):

- Der Vorbereitungsschritt (I) liefert in Probe (A) eine Mischung aus metallischen Ir-Clustern und $\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ -Spezies, wohingegen in Probe (B) keine deutliche Reduktion des Iridiums beobachtet wird. Das führt man auf die Bildung von lediglich $\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ zurück.
- Der Reduktionsschritt (II) führt in beiden Proben zur Reduktion des Iridiums zum Metall.
- Der Reaktionsschritt (III) zeichnet sich für beide Katalysatoren durch die Oxidation von Ir für $T < 320^\circ\text{C}$ und die anschließende Reduktion bei höheren Temperaturen aus; der Grad der Oxidation ist im Falle (B) höher als im Falle (A), was mit einer geringeren Ir-Clustergröße begründet werden kann; bei $T \approx 320^\circ\text{C}$ setzt die eigentliche Reaktion zu Synthesegas (H_2/CH_4) ein; rasches Abkühlen auf Raumtemperatur im Reaktionsgas führt für Probe (A) zu keiner mit XAFS sichtbaren Reaktion und für Probe (B) zu erneuter Oxidation des Iridiums.
- Bei Wiederholung von Schritt (III) mit verändertem Gasfluß sind die Ergebnisse reproduzierbar und damit unabhängig von der mittleren Aufenthaltsdauer der Edukt-Moleküle im Reaktionsraum.
- Die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren (A) und (B) hängen offensichtlich mit der Struktur des Iridiums zusammen: Falls Ir im chemisch oxidierten Zustand vorliegt, sind sie inaktiv hinsichtlich der gewünschten partiellen Methanoxidation. Die Aktivierung geschieht durch Reduktion des Ir in den metallischen Zustand.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden gestützt durch Resultate, die an $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren hoher Beladung (5 gew-%) mit EXAFS und bei niedriger Beladung (0,25 gew-%) mit DRIFTS erhalten worden waren [152,186].

Die in diesem Abschnitt präsentierten und diskutierten Ergebnisse zeigen erneut, wie mit Hilfe eines Multi-Element-SDDs die zeitaufgelöste *in situ*-Fluoreszenz XAFS an Proben aus der Katalyseforschung zu wichtigen Erkenntnissen über die Struktur und strukturellen Änderungen niedrigkonzentrierter Spezies dieser Proben führt. Die simultane Gasanalyse erlaubt es, die gewonnenen Strukturinformationen mit der Änderung katalytischer Aktivität und Selektivität zu verknüpfen. Auf Basis solcher Untersuchungen lassen sich Katalysatoren gezielt verbessern.

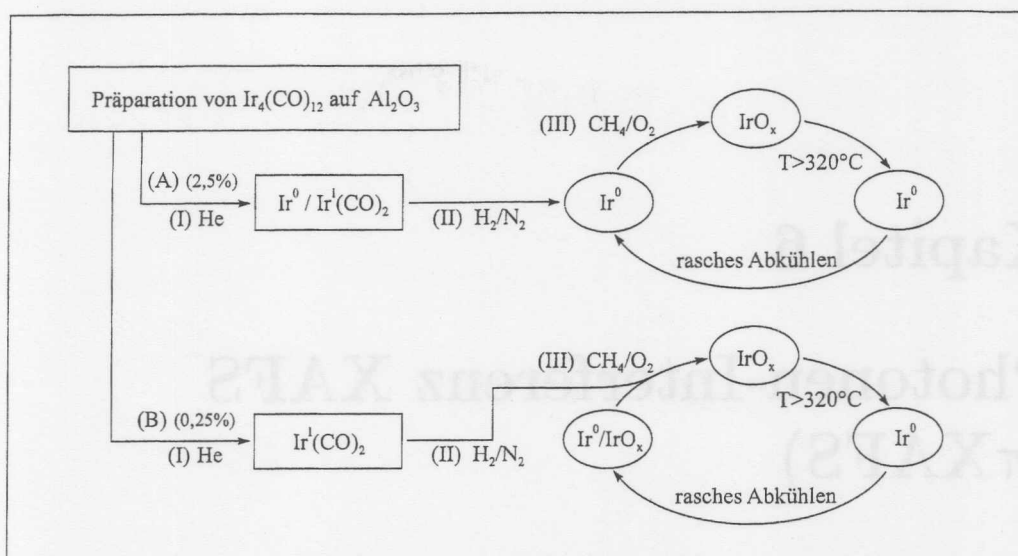


Abbildung 5.27: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den *in situ*-Experimenten an den Ir-haltigen Katalysatoren.

5.4 Perspektiven

In Zusammenhang mit den Abbildungen 5.5 und 5.6 wurde schon angesprochen, daß das Aufzeichnen vollständiger Fluoreszenzspektren eine Reihe sehr interessanter Möglichkeiten für die Fluoreszenz-XAFS bietet: Messungen an komplizierten Proben, wo Absorptionskanten sehr dicht beeinanderliegen; numerische Trennung überlappender Fluoreszenzlinien; simultane Untersuchung mehrerer Spezies in einer Probe. Die dabei anfallenden Datenmengen sind insbesondere für Multi-Element-Detektoren sehr groß⁽¹²⁾, können aber bereits mit heutigen Computern problemlos verarbeitet und gespeichert werden.

In situ-Untersuchungen komplizierter heterogener Katalysatoren geringer Elementgehalte lassen sich auch als weiterhin expandierendes Arbeitsgebiet einschätzen. Hier, wie in anderen Forschungszweigen (Materialwissenschaften, Umweltforschung,...), wird auch in Zukunft nicht nur das Aufzeichnen vollständiger XRF-Spektren für Fluoreszenz-XAFS von Interesse sein, sondern auch die Entwicklung von Multi-Element-Detektoren großer Pixelzahlen. Beispielsweise werden sich mit den in Entwicklung befindlichen 61-Element-SDDs [25] sehr hohe Zählraten ($\sim 10^7$ cts/s) verarbeiten lassen. Das wird es erlauben, die in dieser Arbeit mit dem 7-Element-SDD erreichte Zeitauflösung für Fluoreszenz-XAFS Spektren um etwa eine Größenordnung zu verbessern: (a) Fluoreszenz-XANES ($\Delta E = 0,1$ keV): $\Delta t_{m,ges} = 6 \dots 10$ min $\rightarrow < 1$ min, (b) Fluoreszenz-EXAFS ($\Delta E = 1,0$ keV): $\Delta t_{m,ges} = 40 \dots 60$ min $\rightarrow 4 \dots 6$ min. Alternativ dazu wird sich bei gleichbleibender Zeitauflösung die untere Konzentrationsgrenze für Fluoreszenz-XAFS reduzieren lassen: 0,1 gew-% (7-Element-SDD) \rightarrow circa 0,03 gew-% (61-Element-SDD). Die Kombination dieser Möglichkeiten mit dem Aufzeichnen von XRF-Spektren erlaubt dann die Untersuchung selbst komplizierter Systeme in sehr kurzer Zeit.

¹²Mit dem 7-Element-SDD wurden im Rahmen dieser Arbeit während eines *in situ*-Experimentes etwa 105MB unkomprimierte ASCII-Daten pro Stunde und Pixel aufgezeichnet.

Kapitel 6

Photonen-Interferenz XAFS (π XAFS)

Nachdem in Kapitel 2.3 die Grundlagen der π XAFS und potentielle Anwendungen erläutert wurden, wird sie in diesem Kapitel von der experimentellen Seite beleuchtet. Dafür wird zunächst auf die allgemeinen Anforderungen an ein π XAFS-Experiment und dann auf die angewendeten Meßmodi eingegangen. Anschließend werden Meßergebnisse präsentiert, anhand derer Schritt für Schritt die Existenz von π XAFS bewiesen wird, zunächst an reinen Metallproben, dann an amorphen Substanzen. Aus diesen Meßdaten werden auch atomare Nachbarabstände über die für XAFS sonst mögliche Reichweite hinaus gewonnen, und auf dieser Basis wird der Grundstein für π XAFS als völlig neue Meßmethode gelegt. Einige Ergebnisse der systematischen Untersuchungen und der Anwendung von π XAFS auf amorphe Substanzen sind bereits Gegenstand entsprechender Veröffentlichungen [59, 190–192]. In diesem Kapitel werden abschließend, vor dem Hintergrund der gewonnenen Erkenntnisse, die Möglichkeiten und Perspektiven von π XAFS erneut erläutert und bewertet. Dabei wird eine Brücke geschlagen zur Katalysatorforschung und zu zukünftigen Multi-Element-SDDs.

Anforderungen an ein π XAFS-Experiment

Die Tatsache, daß die π XAFS-Amplitude, $\bar{\chi}^x$, von der Größenordnung 10^{-4} ist, stellt für π XAFS-Experimente eine große Herausforderung dar. Um innerhalb akzeptabler Zeit Signale von solcher Amplitude messen zu können, ist es erforderlich, daß die gesamte Signalkette rauscharm ist. π XAFS kann man derzeit in erster Linie im Transmissionsmodus oder via totaler Elektronenausbeute messen. Im Fluoreszenzmodus müßte man mit einem entsprechenden Detektor etwa 10^8 cts/s verarbeiten können, um innerhalb angemessener Zeit die notwendige Zählstatistik erlangen zu können. Dieses Ziel wird, bei gleichzeitiger Energiedispersivität, beispielsweise mit zukünftigen Viel-Element Silizium-Drift-Detektoren dann erreichbar, wenn zwischen 100 und 1000 Detektorpixel bei Zählraten von $10^6 \dots 10^5$ cts/s betrieben werden können. Im Transmissionsmodus hingegen lassen sich mittels Ionisationskammern rauscharme Signale erzeugen, welche für das Aufzeichnen von π XAFS-Spektren herangezogen werden können. Ebenso eignen sich Elektronendetektoren, die ähnlich wie Ionisationskammern betrieben werden. In beiden Fällen sollten die zugehörigen Stromver-

stärker an Trenntransformatoren angeschlossen sein, damit Masseschleifen vermieden werden, und man sollte auf möglichst kurze Signalleitungen zur Minimierung externer Störungen achten. Neben den Anforderungen an die Signalkette hat auch der Monochromator hohen Anforderungen zu genügen. So ist es für π XAFS-Spektren verhängnisvoll, wenn die Energie der auf die Probe treffenden Strahlung nicht linear mit der von außen (softwareseitig am Computer) vorgegebenen Energie geht. Dies kann der Fall sein, wenn mechanische Teile im Monochromator (Getriebe, Schnecken, Spindeln) nicht präzise arbeiten und auf diese Weise die wahre Photonenenergie um die vorgegebene oszilliert. Solche Oszillationen können, bei kleinen Bragg-Winkeln, durchaus im Bereich von wenigen eV liegen, und dementsprechend kann das Absorptionsvermögen einer Probe, bei Auftragung gegen diese nicht-lineare Energieachse, mit Amplituden von $10^{-3} \dots 10^{-4}$ oszillieren [193]. Da Mechanik grundsätzlich nicht absolut präzise arbeiten kann, ist es äußerst wichtig, den tatsächlich im Monochromator angefahrenen Bragg-Winkel des Kristallpaares zu bestimmen. Das kann etwa mit einem präzisen optischen Instrument geschehen, welches auf einer im Monochromator angebrachten Skala einen den Bragg-Winkel abliest und übermittelt. Solch ein *optischer Encoder* steht zum Beispiel am Meßplatz X1 zur Verfügung (*Heidenhain ROD-800*). Er liefert eine Winkelgenauigkeit von 10^{-5} Winkelgrad [59], was für Silizium am (111)-Reflex bei $\theta = 15^\circ$ ($E_x = 10,5\text{keV}$) einer Energieunsicherheit $\delta < 10^{-2}\text{eV}$ entspricht. Das ist um etwa zwei Größenordnungen genauer als das typische Auflösungsvermögen des Monochromators. Von daher ist für die hier beschriebenen Experimente die nötige Präzision hinsichtlich E_x und μ gegeben.

Experimentelle Umgebungen

Es wurden π XAFS-Spektren am Meßplatz X1 im Transmissionsmodus und im Modus der Elektronenausbeute aufgezeichnet.

Im ersten Falle ist der experimentelle Aufbau der gleiche wie für ein Standard-EXAFS Experiment, wobei auf oben angesprochene Punkte hinsichtlich elektronischem Rauschen und Präzision des Monochromators geachtet wurde. Für die Messungen wurde die entsprechende Probe auf halbem Wege zwischen der ersten und der zweiten Ionisationskammer in den Strahlengang gebracht. Die Signalleitungen von den Kammern zu den an einem Trenntransformator angeschlossenen Stromverstärkern waren sehr kurz (0,1m), um Störeinflüsse von außen zu minimieren. Je nach Energiebereich wurden die Ionisationskammern im geregelten Gasdurchfluß mit N_2 , 50% N_2 /50%Ar, Ar oder 90%Ar/10%Kr betrieben. Der Monochromator wurde mit einem MoStab stabilisiert und die Photonenenergie, wie oben beschrieben, auf optischem Wege präzise ermittelt.

Für Experimente im Modus der Elektronenausbeute wurde aus KF-Vakuumkomponenten ein Elektronendetektor gebaut (siehe Abbildung 6.1). (KF-40), und das Röntgenlicht kann durch ein Kapton-Fenster (Dicke $12,5\mu\text{m}$) in die Zelle eintreten und dort senkrecht auf die Probe treffen. Der Probenhalter (siehe Abbildung 6.2) besteht aus zwei aufeinanderschraubbaren Kupferplatten mit jeweils einem Loch von 13mm Durchmesser, so daß simultan die Elektronenausbeute und die Transmission gemessen werden können. Um den elektrischen Kontakt zwischen Probenhalter und Probe zu gewährleisten, wurde zunächst eine Kohlenstoffolie (Dicke $100\mu\text{m}$) in den

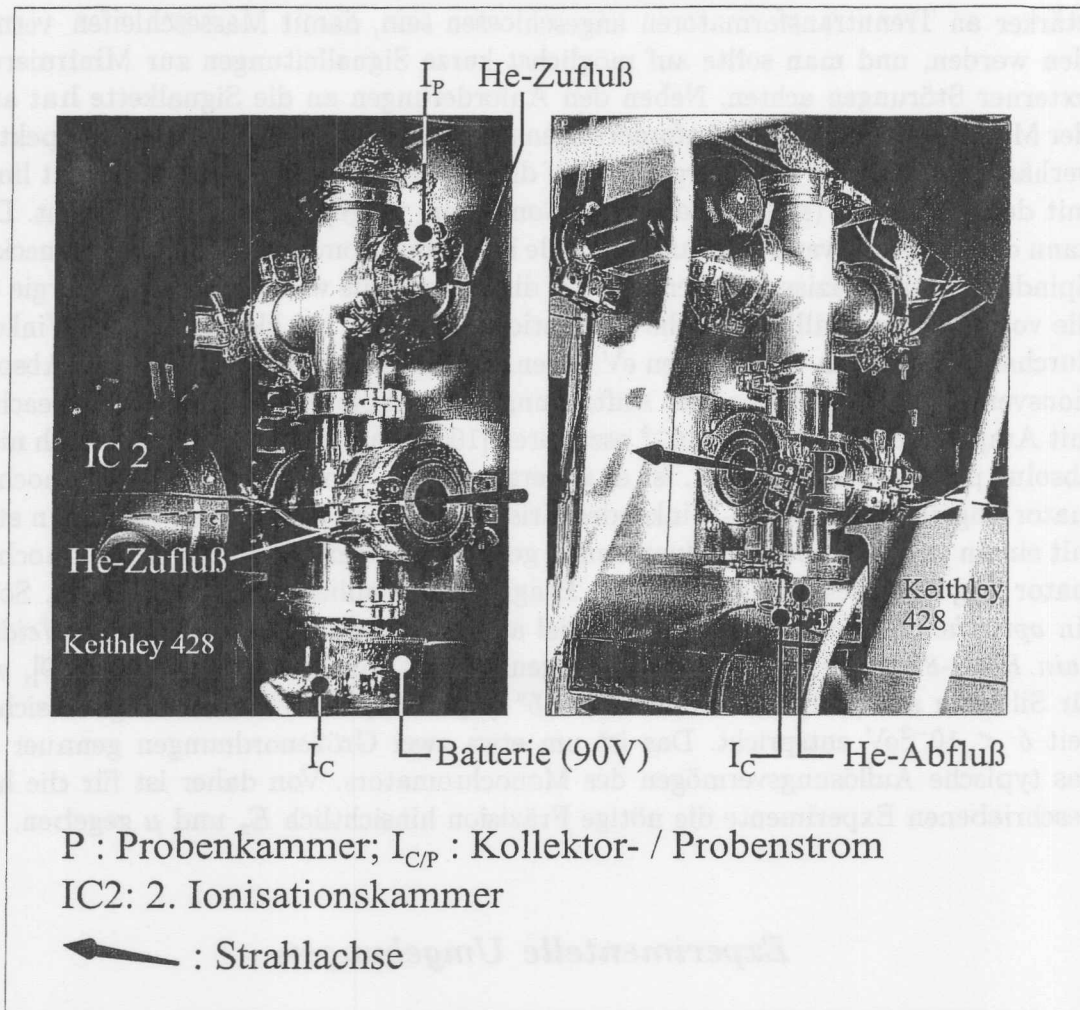


Abbildung 6.1: Fotos des für π XAFS-Experimente eingesetzten Elektronendetektors.

Halter gespannt, auf der dann mit leitfähigen, selbstklebenden Plättchen („Leit-Tabs“ von *Plano*), wie sie in der Elektronenmikroskopie verwandt werden, eine Probe befestigt werden konnte. Diese Tabs sind $30\mu\text{m}$ dick und bestehen aus einem selbstklebenden Polymer, dem Kohlenstoff beigemischt ist⁽¹⁾. Der Halter wird auf eine Edelstahlstange geschraubt, welche ihrerseits in einer isolierenden Teflonhülse befestigt ist, so daß kein Kontakt zwischen Gehäuse und Probe besteht. Über eine Vakuumdurchführung wird das Signal (Probenstrom I_P) nach außen geführt und kann dort von einem Stromverstärker aufbereitet werden. Die Anode (der Kollektor) besteht aus einem Edelstahlring (7mm Innendurchmesser), welcher, in Strahlrichtung gesehen, etwa 2cm vor dem Probenhalter plziert ist. Durch diesen hindurch trifft das Röntgenlicht auf die Probe. Der Ring ist in einen Teflonblock (Dicke 5cm) eingebettet, welcher seinerseits mit einer 7mm-Bohrung versehen ist und paßgenau in dem KF-Kreuz sitzt. So ist der Kollektorring isoliert angebracht, und gleichzeitig vor Streustrahlung aus Richtung des eintreffenden Lichtes geschützt. Das Kollektorsignal

¹Laut Angaben von *Plano* sind in den Tabs bis auf geringe Spuren von Eisen und Kupfer keine schweren Elemente enthalten.

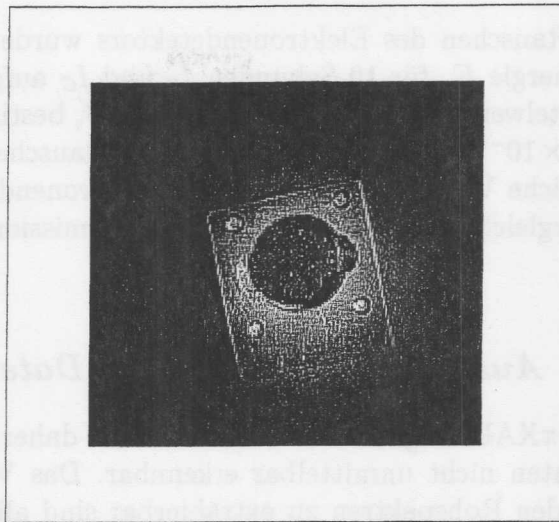


Abbildung 6.2: Foto des Probenhalters im Elektronendetektor (hier mit eingespannter Probe (Pt-Pulver auf Leit-Tab)).

(Kollektorstrom I_C) wird via einer Vakuumdurchführung einem weiteren Stromverstärker zur Verfügung gestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verstärker vom Typ *Keithley 428* verwandt, die mit sehr kurzen und zusätzlich mit Aluminiumfolie abgeschirmten BNC-Kabeln (0,1–0,2m) an den Detektor angeschlossen wurden. Das zum Betrieb nötige Potential zwischen Kollektor und Probe wurde mit einer Batterie erzeugt ($U = 90\text{V}$, Schutzwiderstand $R_s = 1\text{M}\Omega$). Diese war für πXAFS -Messungen hinreichend rauscharm (Rauschamplitude circa $2\text{mV} \approx 2 \times 10^{-5} \cdot 90\text{V}$).

Der gesamte Detektor wurde während des Betriebes über zwei Zuleitungen und eine Ableitung mit hochreinem Helium (Reinheit 99,999%) gespült, wobei der Gasauslaß unter Wasser lag, um das Eindiffundieren von Luft auf diesem Wege in die Zelle zu verhindern. So wurde im Detektor eine definierte und kaum absorbierende Atmosphäre geschaffen. Die Alternative, den ganzen Detektor zu evakuieren wurde nicht verfolgt, denn durch kleine Lecks wäre zunächst immer Außenluft in den Detektor gezogen worden. Dieses hätte sich im durch kontinuierliches Pumpen ausgleichen lassen, allerdings wären auf diese Weise ständig Vibrationen der Pumpen auf den Detektor übertragen worden. Dieser reagiert jedoch mikrophonisch, so daß die Schwingungen zu erhöhter Rauschamplitude der Nutzsignale $I_{S/C}$ geführt hätten. Die Gasausgangsleitung des Detektors war sehr lang (5m), so daß bei der Blasenbildung unter Wasser erzeugte Dichteschwankungen in ihrem Volumen abgepuffert wurden. Desweiteren wurde während der Messungen jeweils ein konstanter Heliumfluß eingestellt, so daß aus der Leitung pro Sekunde einige Blasen aufstiegen. Sollten sich genannte Dichteschwankungen auf die Atmosphäre innerhalb des Elektronendetektors ausgewirkt haben, so wurden sie auf diese Weise zeitlich ausgemittelt (bei Meßzeiten von einigen Sekunden pro Datenpunkt)⁽²⁾.

²Es sei noch angemerkt: Die Ausgangsleitung wurde unter Wasser und nicht, wie sonst üblich, unter Glycerin gelegt, da letzteres eine viel größere Viskosität als Wasser hat und damit die Gefahr von starken Variationen der Gasdichte viel größer gewesen wäre. Im Gegenzuge wurde der höhere Gasdruck von Wasser (bei Raumtemperatur) in Kauf genommen, aber es zeigte sich, daß mit gewählter Lösung der Detektor stabil arbeitete.

Das elektronische Rauschen des Elektronendetektors wurde regelmäßig überprüft, indem bei fester Energie E_x für 10 Sekunden I_S und I_C aufgezeichnet wurden und für diese Daten Mittelwert und Standardabweichung, $\bar{\sigma}$, bestimmt wurden. Typische Werte waren $\bar{\sigma} \approx 3 \times 10^{-4}$. Simultane Messungen des Rauschens der Ionisationskammern lieferten ähnliche Werte, so daß mit dem Elektronendetektor π XAFS-Daten grundsätzlich in vergleichbarer Qualität wie im Transmissionsmodus aufgezeichnet werden konnten.

Auswertung von π XAFS-Daten

Die Amplitude von π XAFS-Signalen ist sehr klein und daher, im Gegensatz zu EXAFS, in den Rohdaten nicht unmittelbar erkennbar. Das Vorgehen, mit dem die π XAFS-Daten aus den Rohspektren zu extrahierbar sind allerdings prinzipiell das gleiche wie bei EXAFS. Man korrigiert die Daten zunächst hinsichtlich eines Leerspektrums und bezüglich unterschiedlicher Verstärkungsfaktoren der Stromverstärker. Anschließend wird ein Untergrund μ_0 angenähert, abgezogen und schließlich auf diesen normiert:

$$\bar{\chi}^x = \frac{\sigma_0(1 + \bar{\chi}^x) - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{\sigma_{PI} - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

Wegen der geringen Amplitude von $\bar{\chi}^x$ muß man μ_0 sorgfältig anpassen. Bei der Auswertung von π XAFS-Datensätzen zeigte sich, daß die in der EXAFS gebräuchliche Victoreen-Funktion $\mu_{0, Vic} = a + bE^{-3} + cE^{-4}$ nicht hinreichend präzise für den Untergrundabzug ist (wenn man nicht stückweise annähert, wie in [22] geschehen). Da aber der Wirkungsquerschnitt für Photoionisation, σ_{PI} , grundsätzlich mit $E^{-3.5}$ geht [36], wurde die Victoreen-Funktion schrittweise um $dE^{-3.5}$, $eE^{-4.5}$, $fE^{-2.5}$ und gE^{-5} erweitert. Es zeigte sich, daß nach Erweiterung um die ersten zwei Terme das Resultat nach Untergrundabzug stabil war und sich bei Hinzunahme weiterer Terme nur noch knapp außerhalb des Rauschniveaus der Daten änderte. Daher wurde die Victoreen-Funktion mit lediglich $dE^{-3.5} + eE^{-4.5}$ modifiziert. Mit dieser Funktion liefert der Untergrundabzug gute Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment.

Für die Signale des Elektronendetektors, I_S und I_C , ist die Verwendung eines zur Victoreen-Funktion ähnlichen Untergrundes nicht sinnvoll, da dieser mit steigender Photonenenergie nicht abfällt sondern ansteigt (wegen der ansteigenden Transmission der Luftstrecke bis zur Probe und wegen der wachsenden kinetischen Energie der in der Probe erzeugten Photoelektronen). Stattdessen wurde mit einem Polynom vierten Grades angenähert, das sich ebenfalls als günstig herausgestellt hatte.

6.1 π XAFS-Experimente an Folien und Pulvern

In Abbildung 6.3 sind Meßdaten gezeigt, die an einer $12,5\mu\text{m}$ dicken Platinfolie im Transmissionsmodus gewonnen wurden. Zusätzlich eingezeichnet sind Daten einer π XAFS-Simulation nach Gleichung 2.23 für Pt-Cluster des Durchmessers 30nm. In diesem Falle, wie auch für alle weiteren π XAFS-Spektren wurden die experimentellen Daten und die Simulation nicht aufeinander skaliert (identische Ordinaten). An

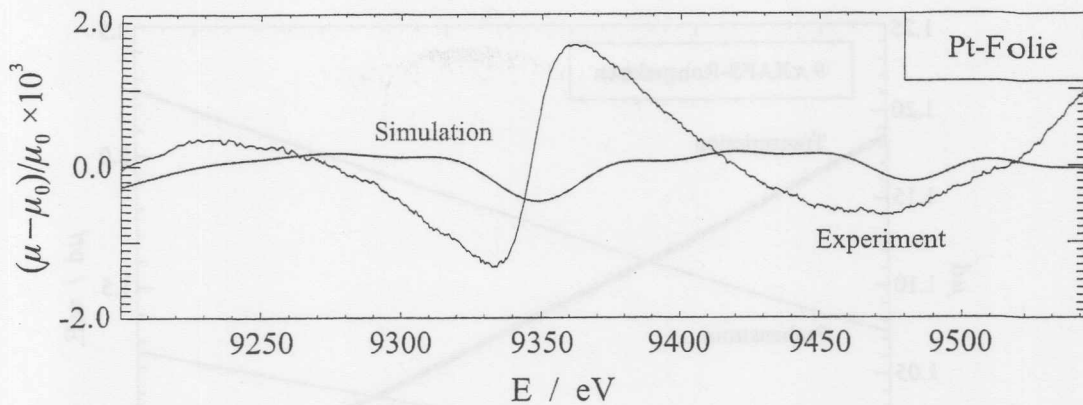


Abbildung 6.3: Meßdaten nach Untergrundabzug, gemessen für eine Platin-Folie. Zusätzlich eingezeichnet sind simulierte π XAFS-Daten für Platin-Partikel (30nm Durchmesser; gerechnet nach Gleichung 2.23). Die Ordinate ist für die Simulation und die experimentellen Daten identisch, d. h. sie sind nicht aufeinander skaliert worden.

der Abbildung fallen drei Dinge auf: Erstens ist die Amplitude des gemessenen Signals deutlich größer als die des simulierten, zweitens fehlt eine der vorhergesagten Strukturen völlig und drittens stimmen die Formen nicht miteinander überein.

Die Form der beobachteten Struktur erinnert an die einer Absorptionskante, doch findet man, daß es kein Element gibt, welches eine Kante zwischen 9310eV und 9390eV hat [60]. Tatsächlich läßt sich, wie später noch zu sehen sein wird, beobachtetes Verhalten mit Streueffekten erklären.

Die Amplitude der einen Struktur und das Fehlen der anderen lassen sich gemeinsam diskutieren: Die Simulationsergebnisse entstanden unter der Voraussetzung, die Probe sei mikrokristallin und im durchstrahlten Volumen kämen alle Kristallitorientierungen vor. Das ist allerdings, wie MAXIM-Messungen^(3,4) anschließend zeigten, für die verwandte Folie nicht richtig. Vielmehr bestand diese aus bis zu 200 μ m großen Domänen kristalliner Vorzugsrichtungen (die Folie war in der Produktion gewalzt worden). Wenn demzufolge etliche Kristallausrichtungen bevorzugt sind, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß andere gar nicht vorhanden sind. Die resultierende Amplitude der zugehörigen π XAFS-Amplitude muß dann gleichzeitig größer sein als erwartet (oder verschwinden). Das stimmt mit den Beobachtungen überein. Die zusätzlich schlechte Übereinstimmung zwischen Daten und Simulation am Rand des Energiebereiches wird auf die in diesem Falle besonders hohe Intensität der gemessenen Struktur zurückgeführt.

Das gezeigte Beispiel macht klar, daß Metallfolien nicht immer geeignet sind, um π XAFS-Strukturen zu messen. Besser sind feinkörnige Metallpulver, auf die im folgenden das Augenmerk gerichtet wird. Hierfür wurden Proben aus Platin- und Wolframpulver hoher Reinheit verwandt (*Good Fellow*, Korngröße $\leq 2\mu$ m, 99,95%+, und $\leq 1\mu$ m, 99,95%+), welche durch Aufstreuen auf die kohlenstoffhaltigen Leit-Tabs präpariert wurden. Dabei wurde darauf geachtet die jeweilige Pulverschicht nicht

³MAXIM: Materials X-ray Imaging [194]

⁴Freundlichst durchgeführt von Herrn Dr. T. Wroblewski, HASYLAB.

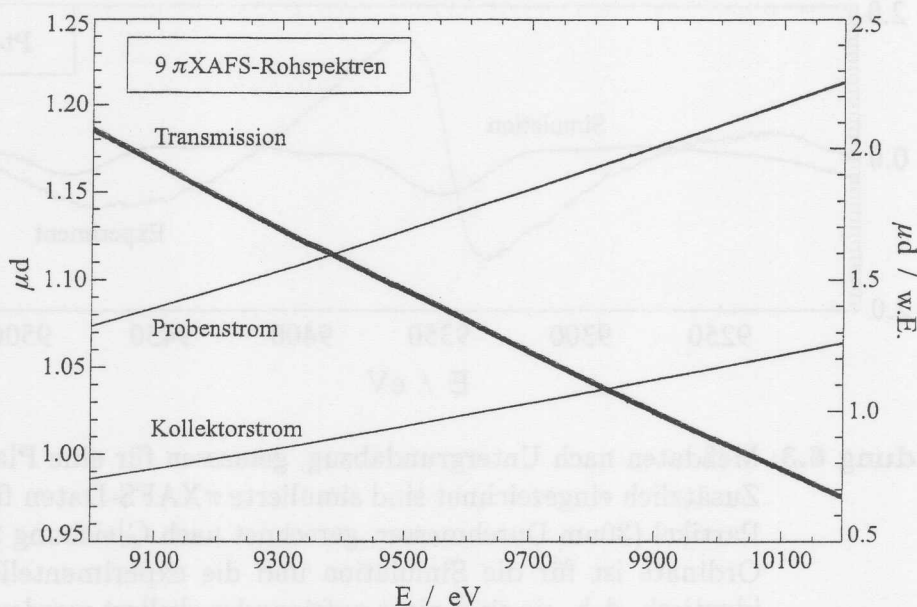


Abbildung 6.4: Neun aufeinanderfolgende π XAFS-Rohspektren für eine Platin-Pulverprobe, welche mit dem Elektronendetektor aufgezeichnet wurden (variierende Energieschrittweite zwischen 0,5 und 3eV; 3 s Meßzeit pro Datenpunkt).

wieder zu berühren, um Inhomogenitäten in der Pulververteilung zu vermeiden. Mit dem Lichtmikroskop zeigte sich, daß die präparierten Pulverkörner häufig größer als vom Hersteller angegeben und unregelmäßig geformt waren (Größe z. B. $20\mu\text{m}$). Es ist davon auszugehen, daß die einzelnen μm -Partikel agglomerierten und die beobachteten größeren Körner bildeten. Aufgrund dessen und wegen der mit bloßem Auge erkennbaren Oberflächenrauigkeit der Klebeplättchen kann man davon ausgehen, daß die Pulverproben keine Vorzugsorientierungen hatten (was bei Aufstreuen kubischer Kristallite auf eine atomar glatte Oberfläche nicht notwendigerweise gegeben wäre). Nach Präparation wurde die entsprechende Probe, wie bereits beschrieben, auf eine Graphitfolie gebracht, die dann ihrerseits in dem Probenhalter im Elektronendetektor befestigt wurde. Vor jeder Messung wurde der Detektor sorgfältig mit Helium gespült, bis bei konstanter Photonenenergie die Signale Kollektorstrom (I_C) und Probenstrom (I_P) keine Drift mehr zeigten.

Wegen der geringen Signalamplitude von π XAFS wurde zunächst überprüft, ob π XAFS-Messungen mit den angestrebten Meßmodi grundsätzlich reproduzierbar sind. In Abbildung 6.4 sind neun in Folge aufgezeichnete π XAFS-Spektren gezeigt (ohne Untergrundabzug). Die Daten zeigen, daß der Detektor stabile und reproduzierbare Ergebnisse liefert, und ebenso verhält es sich mit den Transmissionspektren. Die in diesen erkennbare leichte Drift ist kleiner als 0,5%, und da der Versatz pro Spektrum konstant ist, spielt er für das Annähern der Untergrundfunktion μ_0 keine Rolle. Anhand der Rohdaten läßt sich allerdings noch nicht zweifelsfrei feststellen, ob die aufgezeichneten Spektren auch wirklich reproduzierbar sind. Um Gewißheit hierüber zu erlangen, wurden sie, für jeden der drei Meßmodi, einzeln ausgewertet, was zu dem in Abbildung 6.5 gezeigten Ergebnis führte. Man erkennt,

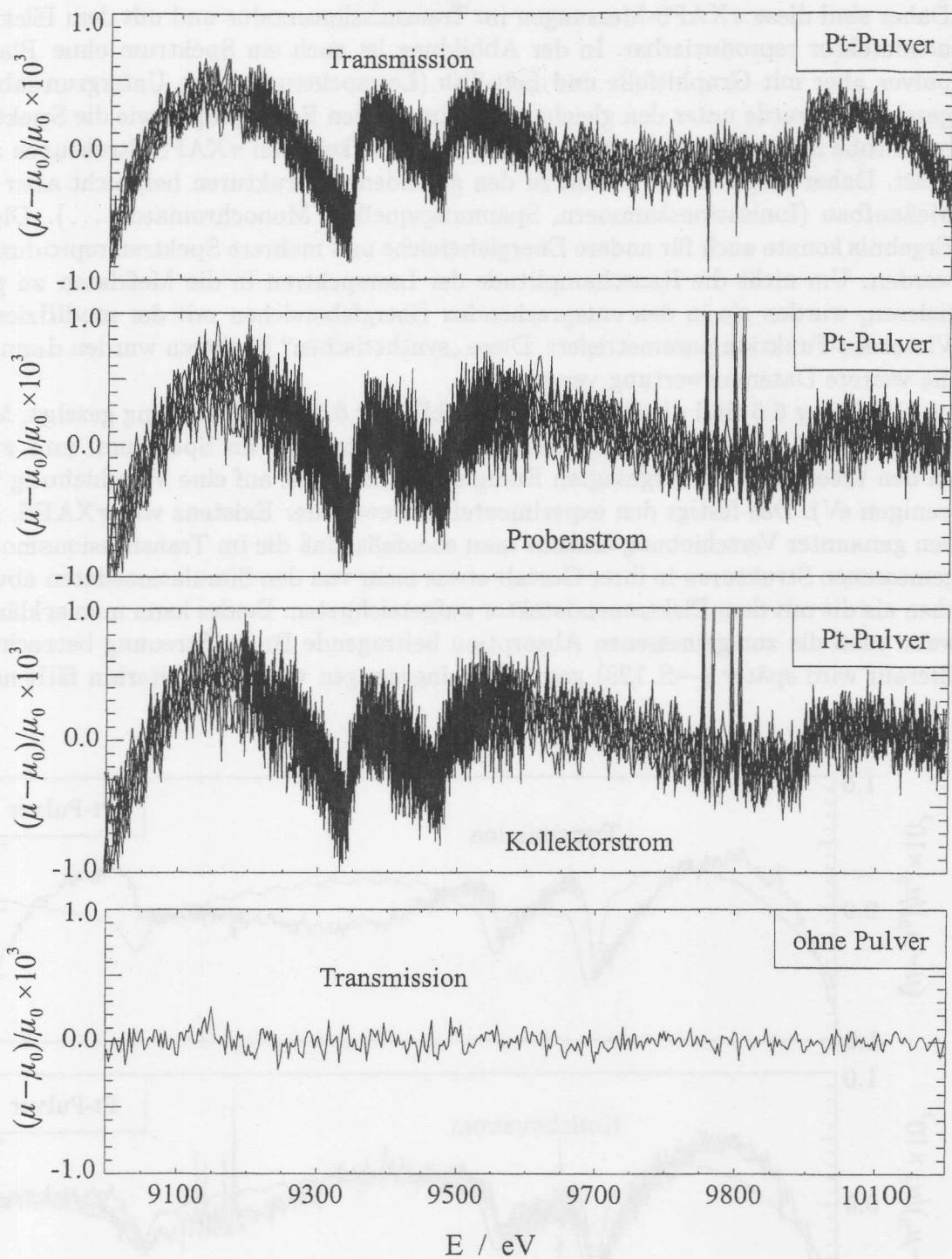


Abbildung 6.5: Zur Reproduzierbarkeit der gemessenen Strukturen. Es sind für die drei Meßmodi jeweils neun Einzelspektren nach Untergrundabzug übereinandergelegt. Zusätzlich findet man für den Transmissionsmodus ein typisches Spektrum ohne Platinpulver aber mit Graphitfolie und Leit-Tab (Leerspektrum) nach Untergrundabzug.

daß innerhalb des Rauschens die jeweiligen Spektren nicht voneinander abweichen. Daher sind diese π XAFS-Messungen im Transmissionsmodus und mit dem Elektronendetektor reproduzierbar. In der Abbildung ist auch ein Spektrum ohne Platinpulver aber mit Graphitfolie und Leit-Tab (Leerspektrum) nach Untergrundabzug gezeigt. Es wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie die Spektren mit Probe aufgezeichnet, und man erkennt, daß es keinerlei π XAFS-Strukturen aufweist. Daher trug nur das Platin zu den gefundenen Strukturen bei, nicht aber der Meßaufbau (Ionisationskammern, Spannungsquellen, Monochromator, ...). Dieses Ergebnis konnte auch für andere Energiebereiche und mehrere Spektren reproduziert werden. Um nicht die Rauschamplitude der Leerspektren in die Meßdaten zu projizieren, wurden sie in den entsprechenden Energiebereichen mit der modifizierten Victoreen-Funktion parametrisiert. Diese „synthetischen“ Spektren wurden dann für die weitere Datenauswertung verwandt.

In Abbildung 6.6 sind die Spektren aus Abbildung 6.5 nach Mittelung gezeigt. Man findet für jede Bragg-Rückstreubedingung eine Struktur im Spektrum, und zwar an den theoretisch vorhergesagten Energiepositionen (bis auf eine Verschiebung von wenigen eV). Das festigt den experimentellen Beweis der Existenz von π XAFS. Neben genannter Verschiebung erkennt man ebenfalls, daß die im Transmissionsmodus gemessenen Strukturen in ihrer Gestalt etwas mehr von den Simulationsdaten abweichen als die mit dem Elektronendetektor aufgezeichneten. Beides kann man erklären, wenn man die zur gemessenen Absorption beitragende Bragg-Streuung betrachtet. Hierauf wird später (\rightarrow S. 129) gesondert eingegangen werden. Weiterhin fällt noch

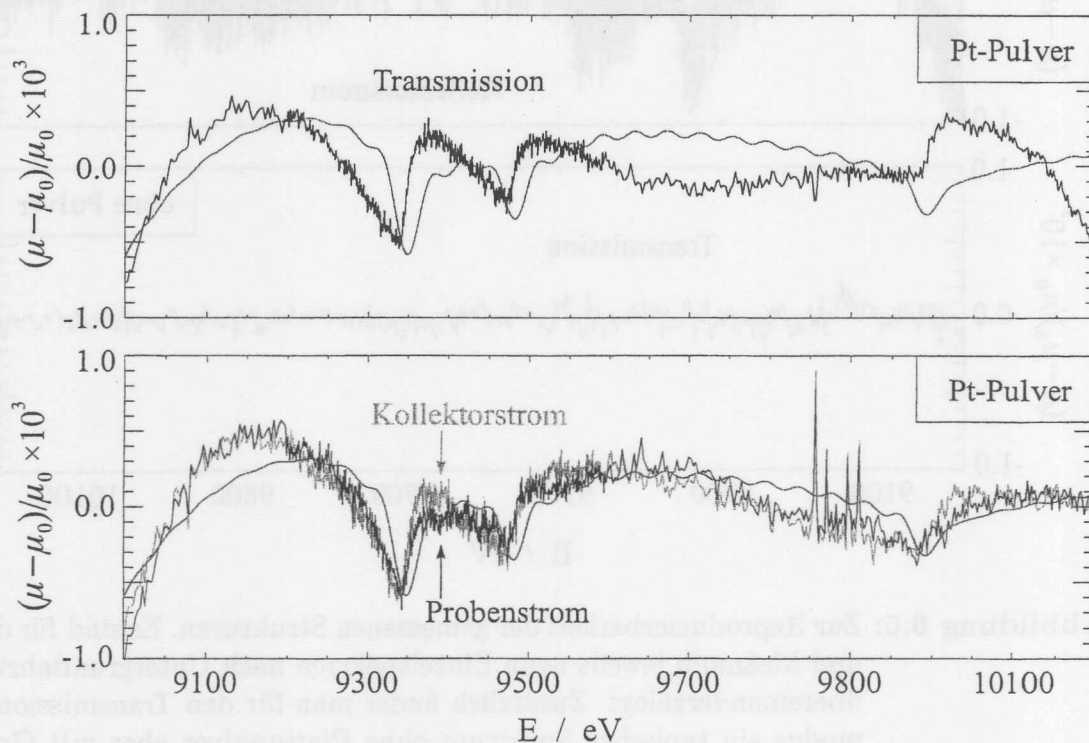


Abbildung 6.6: π XAFS-Daten (aus neun Spektren) nach Untergrundabzug für eine Platin-Pulverprobe.

auf, daß die Amplitude der experimentellen Daten zwar gut mit der der Simulationen übereinstimmt, allerdings wurden letztere für Partikel von 30nm Durchmesser gerechnet, während die Pulverkörner deutlich größer waren und demzufolge größere π XAFS-Amplituden erwarten lassen. Eine mögliche Erklärung für diese Unterschiede könnte sein, daß die einzelnen Körner nicht perfekt einkristallin waren, sondern eine gewisse Mosaizität aufwiesen oder polykristallin waren. Dann wäre die Clustergröße pro Ausrichtung kleiner als die Partikelgröße und würde für kleinere π XAFS-Amplituden sorgen. Auf eine genaue Untersuchung dieser Umstände wurde allerdings verzichtet, und für ein in Zukunft detailliertes Verständnis der Abhängigkeit gemessener π XAFS-Amplituden von der Partikelgröße wäre es notwendig, π XAFS-Strukturen für Pulverproben verschiedener, wohldefinierter Korngrößen zu untersuchen.

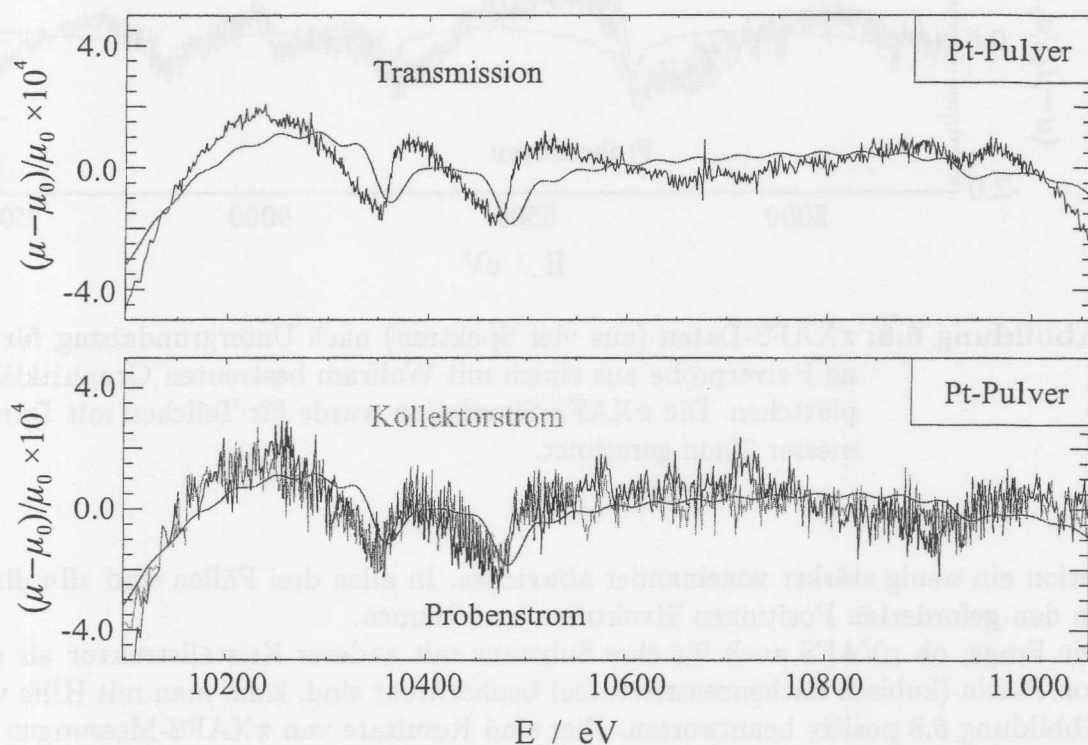


Abbildung 6.7: π XAFS-Daten (aus acht Spektren) nach Untergrundabzug für eine Pulverprobe aus drei mit Platin bestreuten und übereinandergelagerten Graphitklebeplättchen. Die π XAFS-Simulation wurde für Teilchen mit Durchmesser 30nm gerechnet.

Weitere π XAFS-Spektren für ein anderes Energieintervall unterhalb der L_{III} -Absorptionskante von Platin sind in Abbildung 6.7 gezeigt. In diesem Falle wurden drei Graphitklebeplättchen mit Platin-Pulver bestreut und anschließend aufeinandergelegt. So konnte für den Transmissionsmodus die Anzahl der durchstrahlten Körner vergrößert werden, während für die Elektronendetektion weiterhin lediglich die oberste Lage Körner zugänglich war. Dieses spiegelt sich in der geringeren Rauschamplitude der Transmissionsdaten wider. Auffällig ist die innerhalb des Rauschens gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für die Elektronendetektordaten, während im Transmissionsmodus erneut die Gestalt von Messungen und Simu-

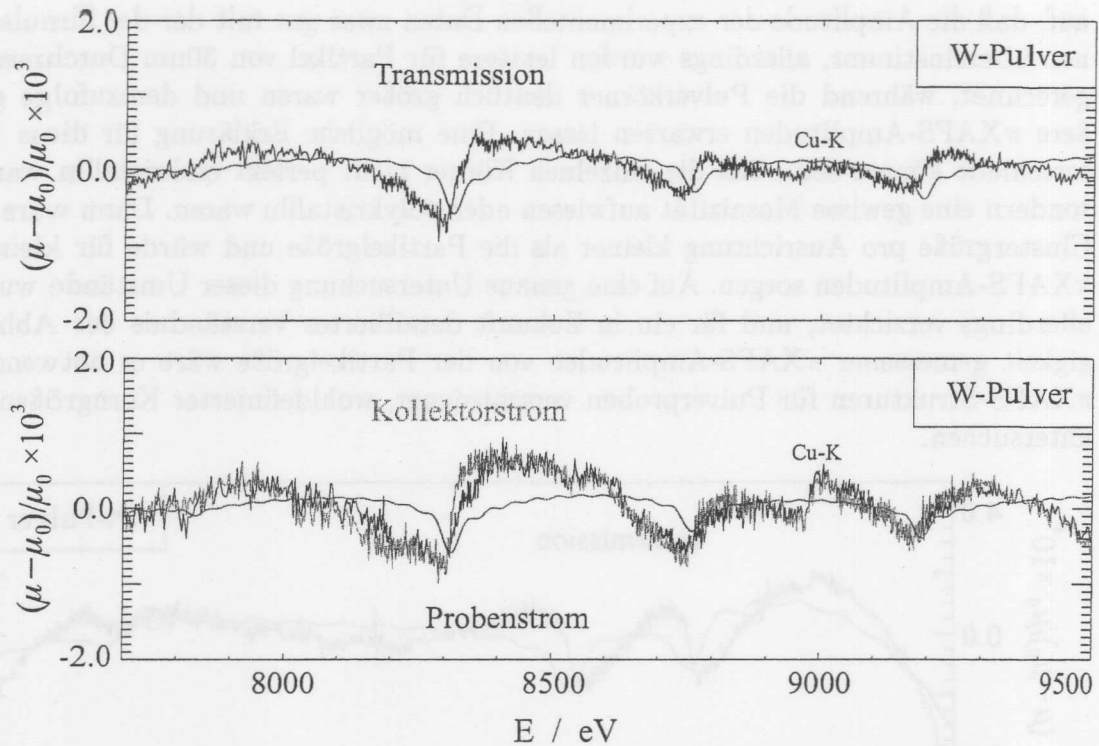


Abbildung 6.8: π XAFS-Daten (aus vier Spektren) nach Untergrundabzug für eine Pulverprobe aus einem mit Wolfram bestreuten Graphitklebplättchen. Die π XAFS-Simulation wurde für Teilchen mit Durchmesser 30nm gerechnet.

lation ein wenig stärker voneinander abweichen. In allen drei Fällen sind allerdings an den geforderten Positionen Strukturen zu erkennen.

Die Frage, ob π XAFS auch für eine Substanz mit anderer Kristallstruktur als der von Platin (kubisch flächenzentriert, fcc) beobachtbar sind, kann man mit Hilfe von Abbildung 6.8 positiv beantworten. Hier sind Resultate von π XAFS-Messungen an Wolfram-Pulver (kubisch raumzentriert, bcc) gezeigt, und man findet an den erwarteten Energiepositionen gewisse Strukturen. Zusätzlich findet man bei $E \approx 9000\text{eV}$ eine Absorptionskante von Kupfer, die auf eine Verunreinigung der Probe zurückzuführen ist (da die Absorptionskante für I_S und I_C stärker ist als im Transmissionsmodus, ist es wahrscheinlich, daß die bekannten Spuren von Kupfer in den Leit-Tabs nicht für dieses Signal verantwortlich sind). Allerdings ist der Kantenhub so klein ($\Delta\mu d \approx 1 \times 10^{-4}$), daß die zugehörigen XAFS-Oszillationen nicht mehr vom Rauschen der Daten trennbar sind und die π XAFS-Messungen nicht beeinflussen. Inmitten der Spektren, bei $E \approx 8500\text{eV}$ beobachtet man eine weitere Störung, die verstärkt in den Daten von I_S und I_C auftaucht und sich störend auf die Amplitude der benachbarten Strukturen auswirkt, während sie im Transmissionsmodus weniger deutlich ausgeprägt ist. Eine Überprüfung der vier Einzelspektren, die den Daten zugrundeliegen, ergab, daß die Störung in jedem einzelnen von ihnen vorhanden ist; außerdem arbeitete der Detektor stabil. So kann eine einmalige Fehlfunktion des Detektors als Ursache ausgeschlossen werden. Ebenso ist sie auch bei Untergrundnäherung mit einem Polynom dritten (anstatt vierten) Grades vorhanden, so daß eine

Eigenschaft des Näherungsverfahrens als Grund ebenfalls nicht in Betracht kommt. Da sie in den Transmissionsdaten etwas weniger intensiv ist, läßt sich annehmen, daß die Oberfläche der Wolframpartikel kontaminiert war. So kann eine schwache Verunreinigung durch Nickel denkbar sein ($E(\text{Ni} - K) = 8333\text{eV}$ [60]). Weitere Untersuchungen nach dem Ursprung der Störung waren an dieser Stelle nicht notwendig und sind für die Zukunft vorgesehen.

Die bisher besprochenen Ergebnisse zeigten π XAFS-Strukturen sowohl im Transmissionsmodus als auch mit Elektronenausbeute in unterschiedlichen Energiebereichen unterhalb der L_{III} -Absorptionskanten von Elementen unterschiedlicher Kristallstrukturen. Es ist nun interessant zu untersuchen, ob π XAFS auch weit oberhalb der L -Kanten gemessen werden kann. Da $1/k_x = 1/(10\text{\AA}^{-1})$ für $E_x = 20\text{keV}$ nur noch halb so groß ist wie für $E_x = 10\text{keV}$, ist die zu erwartende π XAFS-Amplitude bei $E_x = 20\text{keV}$ folglich etwa 1×10^{-4} . Um die zusätzliche Signaldämpfung durch den Debye-Waller-Faktor zu minimieren, ist es sinnvoll, π XAFS bei hohen Energien an gekühlter Probe zu messen. Für entsprechende Experimente wurde ein Helium-Kryostat (*Oxford CF1204D*) genutzt, der im kontrollierten Durchfluß (0,5 – 11/min) betrieben wurde. Als Probe diente erneut das schon genutzte Platin-Pulver, das in diesem Falle allerdings nicht auf einem Klebträger aufgebracht war, da dessen dauerhaftes Haftvermögen bei tiefen Temperaturen nicht bekannt war. Stattdessen wurde eine passende Menge (42mg) des Pulvers mit Graphitpulver (7580mg) vermischt und in einen Probenhalter geladen, der aus einem 5mm dicken Kupferblock mit einem 1,5mm \times 10,0mm Schlitz bestand⁽⁵⁾. Dieser Probenhalter wurde schließlich auf einen weiteren Kupferhalter geschraubt, welcher mit dem Kühlfinger des Kryostaten verbunden war. Die Temperatur wurde an diesem Halter in der Nähe der Probe gemessen und auf $15\text{K} \pm 0,5\text{K}$ geregelt. Bei dieser Temperatur wurden elf π XAFS-Spektren in einem mehrere keV breiten Energiebereich oberhalb von 20keV gemessen, und das Resultat ist in Abbildung 6.9, zusammen mit Simulati-

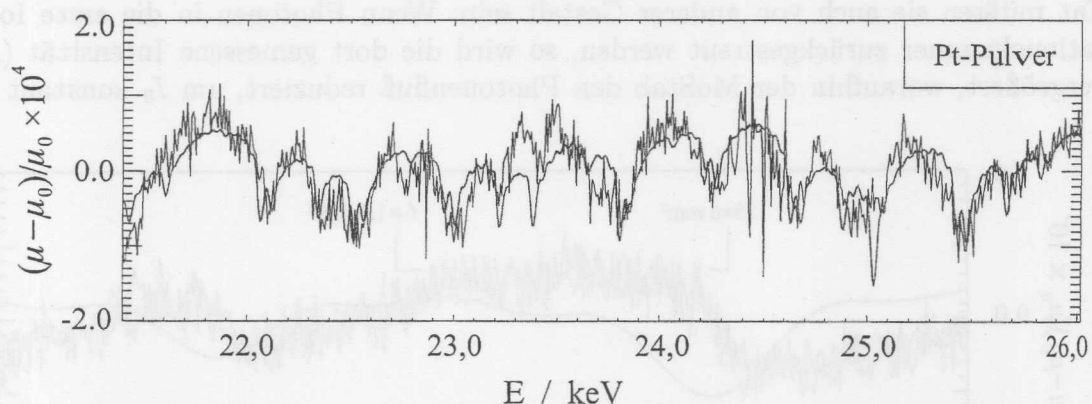


Abbildung 6.9: π XAFS-Daten (aus elf Spektren) nach Untergrundabzug für eine Platin-Pulverprobe bei $T = 15\text{K}$. Die π XAFS-Simulation wurde für Teilchen mit Durchmesser 30nm gerechnet.

⁵Vor dem Beladen wurde die eine Seite des Probenhalters mit einer Kaptonfolie verschlossen, wie sie auch für die Ionisationskammern benutzt worden war (*DuPont*, Dicke $12,5\mu\text{m}$). Die zweite Öffnung wurde nach dem Beladen mit für XAFS-Anwendungen gängig genutztem Kapton-Klebeband überdeckt (*3M, Polyimide Film Tape 5413*, Dicke $70\mu\text{m}$).

onsrechnungen für 30nm große Pt-Partikel, gezeigt. Man erkennt, daß innerhalb der Rauschamplitude (etwa $\pm 2 \times 10^{-5}$) die meisten der gerechneten π XAFS-Strukturen gut reproduziert werden: die mittlere absolute Abweichung zwischen experimentellen Daten und Simulation beträgt für das ganze Energieintervall $2,8 \times 10^{-5}$. Die gemessenen Daten zeigen nicht nur, daß π XAFS-Strukturen auch weit oberhalb einer Absorptionskante meßbar sind, sondern sie zeigen auch die Unabhängigkeit (von π XAFS) gegenüber der Wahl der Monochromatorkristalle, da der Monochromator für diese Messungen mit einem Si(311)-Kristallpaar betrieben wurde, anstatt des Si(111)-Paares bei niedrigeren Energien.

Effekte der Rückstreuung

Die π XAFS-Strukturen tauchen laut Gleichung 2.15 beziehungsweise Gleichung 2.23 lediglich dann auf, wenn die Bragg-Gleichung in Rückstreuung ($\theta = \pi/2$) erfüllt ist. Da in diesem Falle die erste Ionisationskammer in Streurichtung steht, fragt man sich, ob die gemessenen π XAFS-Signale nicht in Wirklichkeit nur ein Effekt von in die erste Ionisationskammer rückgestreuter Photonen sind. Um dieses experimentell zu prüfen, wurde zwischen der Ionisationskammer (Fenstergröße 20mm×6mm) und der Probe, etwa 2cm von ersterer entfernt, eine Schlitzblende in den Strahlengang gebracht. In Abbildung 6.10 findet man entsprechende π XAFS-Ergebnisse, die mit dem Elektronendetektor in Transmission gemessen wurden, wobei der Strahlfleck 5mm×1mm groß war. Die gezeigten Daten wurden bei zwei verschiedenen Blendenöffnungen gemessen, 6mm×1,5mm und 25mm×6mm, und man erkennt, daß sie sich im Bereich erfüllter Rückstreubedingungen innerhalb des Rauschens nicht voneinander unterscheiden. Daraus folgt: Die beobachteten π XAFS-Strukturen werden nicht durch in die erste Ionisationskammer rückgestreute Photonen hervorgerufen. In der Tat müßten sie auch von anderer Gestalt sein: Wenn Photonen in die erste Ionisationskammer zurückgestreut werden, so wird die dort gemessene Intensität (I_0) vergrößert, woraufhin der MoStab den Photonenfluß reduziert, um I_0 konstant zu

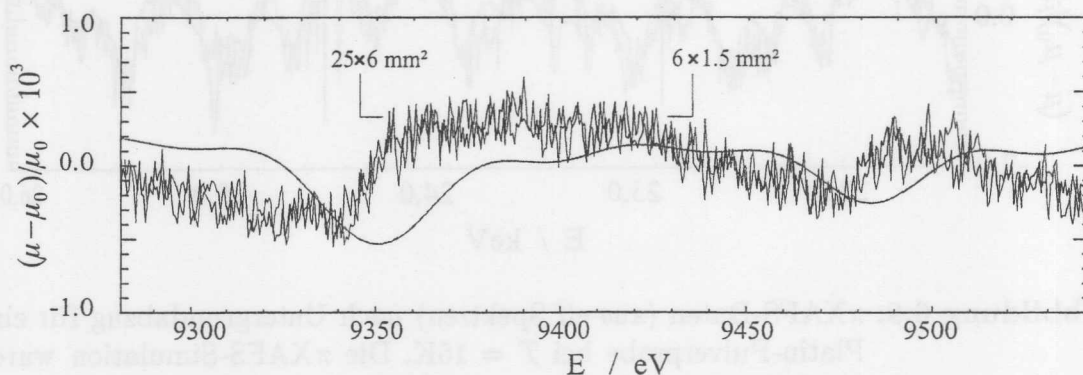


Abbildung 6.10: Mit zwei verschiedenen großen Streublenden aufgezeichnete π XAFS-Spektren, um experimentell zu bestätigen, daß die beobachteten π XAFS-Strukturen nicht bloß ein Effekt der Rückstreuung in die erste Ionisationskammer sind.

halten und damit die Intensität in der zweiten Ionisationskammer verringert. Die gemessene Absorption μ wird daher sprunghaft größer, sobald rückgestreute Photonen zu I_0 beitragen und kehrt zum ursprünglichen Wert zurück, wenn der entsprechende Debye-Scherrer-Kegel größer geworden ist als das Fenster der Ionisationskammer. Dieses Verhalten entspricht allerdings nicht dem der gemessenen Daten. Eine Struktur, die selbst bei kleinstmöglicher Streuschlitzblende durch Rückstreuung hervorgehoben würde, dürfte auf der Energieskala fernerhin nur einige eV schmal sein, denn bei einer typischen Strahlgröße von $6\text{mm} \times 1\text{mm}$ (bei Messungen mit dem Elektronendetektor) beziehungsweise $8\text{mm} \times 1\text{mm}$ (He-Kryostat) und bei etwa 300mm Distanz zwischen Probe und Blende ergibt sich ein Öffnungswinkel des durch die Blende gebildeten Fensters von $2\alpha \approx 2^\circ$. Für die π XAFS-Struktur bei circa 9350eV, die dem (531)-Reflex zuzuordnen ist, treten demnach für ein 10eV schmales Energieintervall rückgestreute Photonen durch die Streuschlitzblende hindurch, während bei voll geöffneter Blende ($25\text{mm} \times 6\text{mm}$) das Intervall fast 40eV breit ist. Innerhalb eines solchen Bereiches um eine Struktur unterscheiden sich die Daten in Abbildung 6.10 allerdings nicht, und in dem 10eV schmalen Intervall folgt der Verlauf der experimentellen Daten nicht dem, den man für durch Rückstreuung induzierte Strukturen erwarten würde (abruptes Ansteigen der Intensität und Plateauverhalten, bis der Debye-Scherrer-Kegel das Fenster der Ionisationskammer vollständig verlassen hat)⁽⁶⁾.

Effekte der Bragg-Streuung allgemein

Das Auftreten von π XAFS-Strukturen wurde als unabhängig von einer möglichen Rückstreuung in die erste Ionisationskammer betrachtet. Dennoch wird (im Falle einer Pulverprobe) bei Erreichen gewisser Energien ein Debye-Scherrer-Kegel erzeugt, der sich mit zunehmender Photonenenergie immer weiter öffnet. Die Photonen, die also in diesen hineingestreut werden, führen zu einem Anstieg der Absorption der Probe, gemessen im Transmissionsmodus. Mit weiter anwachsender Energie nimmt das Streuvermögen der beteiligten Atome ab, und die integrale Intensität in dem entsprechenden Debye-Scherrer-Kegel wird ebenfalls geringer. Gäbe es also keinerlei π XAFS sondern nur Streuung und EXAFS, so würde man fernab von Absorptionskanten Stufenstrukturen mit jeweils abfallendem Plateau erwarten (ihre Gestalt würde an den aus der EXAFS bekannten Absorptionsuntergrund isolierter Atome, μ_0 , im Bereich einer Absorptionskante erinnern). Die Energiebreite des Anstieges dieser Stufen hinge davon ab, wie scharf die zugehörigen Bragg-Reflexe (Debye-Scherrer-Ringe) wären. In einem im Transmissionsmodus gemessenen π XAFS-Spektrum überlagern sich nun die Stufen mit den bisher in den Simulationen gezeigten Strukturen. Im Modus der Elektronenausbeute hingegen werden gestreute Photonen lediglich aufgrund der Ausbildung von XSW und der damit zusammenhängenden Veränderung des Absorptionsvermögens ($\rightarrow \pi$ XAFS) detektiert.

⁶Neben der Rückstreuung gibt es auch noch die Vorwärtsstreuung, welche einem Effekt der Rückstreuung in die erste Ionisationskammer entgegenwirken könnte. So läßt es sich qualitativ vorstellen, daß sich beide Streuanteile gegenseitig aufheben können. Der Einfluß der Vorwärtsstreuung wurde allerdings nicht weiter betrachtet, da das Experiment mit den verschiedenen weit geöffneten Streuschlitzblenden schon für die Rückstreuung keinerlei beachtenswerte Unterschiede in den Daten hervorbrachte.

Daher ist für mit einem Elektronendetektor aufgezeichnete Daten ein Verlauf zu erwarten, der dem der π XAFS-Theorie entspricht. Betrachtet man Abbildung 6.6, so findet man, daß tatsächlich die Transmissionsdaten eher einer Überlagerung aus den π XAFS-Strukturen mit einer abfallenden Stufenfunktion entsprechen, während die Signale vom Elektronendetektor eher abgerundet sind und dem Verlauf der reinen π XAFS-Simulation folgen. Dieses trifft insbesondere für den aufgezeichnete Probenstrom zu, der weniger durch etwaige Sekundärionisation des Füllgases beeinflusst wird als der Kollektorstrom. Die anderen π XAFS-Ergebnisse (Abbildungen 6.7 und 6.8) lassen ähnliche Tendenzen erkennen, wenngleich genauere Aussagen durch das Rauschniveau oder durch gewisse Störungen verhindert werden. Eine quantitative Betrachtung hinsichtlich der Beiträge von π XAFS und Streuung wird in [192] angestellt, und die dort gezeigten Simulationen zeigen gute Übereinstimmungen mit am Meßplatz X1 (HASYLAB) sowie mit am Meßplatz BL29XU (SPRING-8) gemessenen Daten.

Die beispielsweise in Abbildung 6.6 erkennbare geringe Verschiebung der gemessenen Strukturen gegenüber den Simulationsdaten wird ebenfalls durch die Hinzunahme von Streueffekten zur bisherigen π XAFS-Theorie erfaßt [192].

6.2 Anwendung der Fourier-Transformation auf π XAFS-Daten: Strukturinformationen

In der um Streubeiträge erweiterten π XAFS-Theorie [192] zeigt sich auch, daß jene Stufenfunktionen lediglich aus Cosinus-Termen zusammengesetzt sind, die das gleiche Argument haben wie die Sinus-Terme der π XAFS: $2k_x r_i$. Damit ist die Fourier-Transformation ein zulässiges Mittel, um bei bekanntem k_x Aussagen über Nachbarabstände r_i (bezogen auf ein Absorberatom) machen zu können. Damit die niedrigen Frequenzen mit ihren Perioden von etwa 2keV für typische nächste Nachbarabstände noch vollständig erfaßt werden können, müssen Daten in einem Intervall mehrerer keV Breite aufgezeichnet werden. Gleichzeitig wird bei einem größeren Energiebereich auch der entsprechende k_x -Bereich größer, so daß Schwebungen, die durch dicht beieinander liegende Frequenzen (Nachbarn) hervorgerufen werden, noch auflösbar sind. In Abbildung 6.9 wurden Daten einer Pulverprobe (Platin) für ein Energieintervall gezeigt, das für die Fourier-Transformation grundsätzlich groß genug ist ($E_x = 21,4 \dots 26,0$ keV). Gleichzeitig sind für Platin die Abstände zwischen den ersten Koordinationssphären ausreichend groß, daß keine nennenswerten Schwebungen auftreten. Zur Veranschaulichung sind in nachfolgender Tabelle die Abstände r_i und deren Besetzungszahlen N_i für die ersten Sphären in Platin gezeigt:

r_i	2,77	3,92	4,80	5,54	6,20	6,79	7,33	7,84	8,32	8,77	9,19	9,60	9,99
N_i	12	6	24	12	24	8	48	6	36	24	24	24	72

Man sieht, daß sie erst ab etwa 5,5Å Abstand dichter aufeinanderfolgen, und daß die N_i (die ein Maß sind für den Beitrag zum π XAFS-Signal) nur bis $R_i < 8$ Å alternierend groß und klein sind. Es ist also zu erwarten, daß man aus der Fourier-Transformation der π XAFS-Daten von Abbildung 6.9 nicht mehr unmittelbar große Nachbarabstände r_i ablesen können wird.

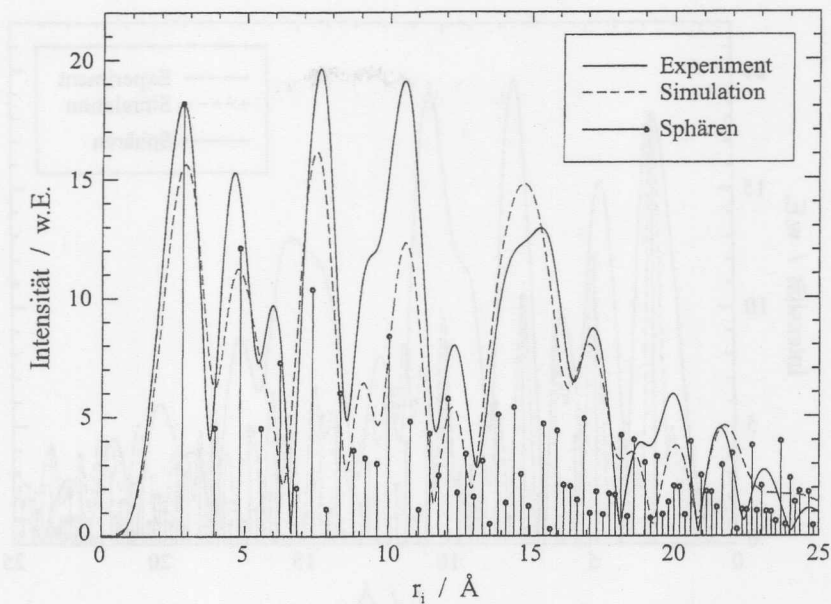


Abbildung 6.11: Fourier-Transformationen der in Abbildung 6.9 gezeigten experimentellen und simulierten Daten (durchgezogene und gestrichelte Kurve), sowie die Koordinationssphären in Platin (mit $1/r_i^2$ gewichtet und auf das erste Maximum der durchgezogenen Kurve).

In Abbildung 6.11 sind die Fourier-Transformationen der gemessenen Daten (durchgezogene Kurve) und der π XAFS-Simulation (gestrichelte Kurve) gezeigt. Zusätzlich sind die Schalenpositionen eingezeichnet (senkrechte Linien), wobei deren Besetzungszahlen mit $1/r_i^2$ gewichtet und dann auf das erste Maximum der Fourier-Transformation der gemessenen Daten skaliert wurden. Man erkennt, daß die Position des ersten Maximums in der Fourier-Transformierten der gemessenen Daten sehr gut mit der Position der entsprechenden Schale übereinstimmt. Für die darauffolgenden Sphären werden die Abweichungen etwas größer:

$r_{i,exp}/\text{Å}$	2,76	4,60	5,95	7,59
$r_{i,Schale}/\text{Å}$	2,77	4,80	6,20	7,33

Bei noch größeren Abständen lassen sich in diesem Falle die zugehörigen r_i mit der Fourier-Transformation wie erwartet nicht mehr direkt gewinnen. Allerdings ist die Transformation der Simulationsdaten auch bei großen r_i (zum Beispiel $r_i \approx 15\text{Å}$) noch sehr ähnlich zu den gemessenen Daten, wie die Übereinstimmung der Kurven in Abbildung 6.9 schon andeutete.

Die Abbildung 6.12 zeigt noch einmal die Transformation der gemessenen Daten im Vergleich zur Transformation von simulierter π XAFS für ein größeres Energieintervall ($E_x = 15,5 \dots 30,5\text{keV}$), wobei in diesem Falle die Simulationsdaten nicht einem Näherungsverfahren unterzogen wurden⁽⁷⁾. Man sieht, wie hier die Schalen auch bei großen Werten von r_i sehr gut reproduziert werden. Anhand eines weiteren Vergleiches zur Transformation der *nichtgenäherten* Simulationsdaten für den Energiebereich $E_x = 21,4 \dots 26,0\text{keV}$ (Daten hier nicht gezeigt) erkennt man, daß

⁷Für solch ein großes Intervall ist die bisher genutzte Näherungsfunktion nicht geeignet.

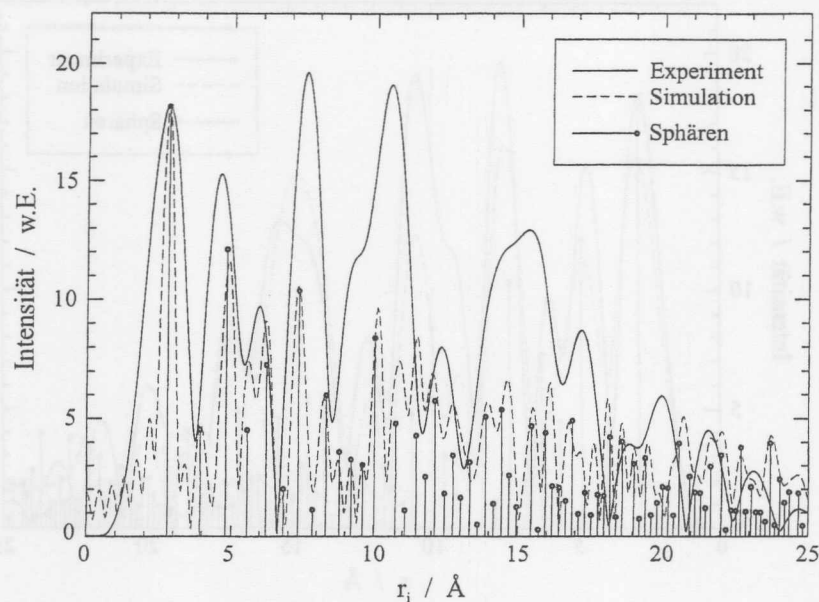


Abbildung 6.12: Fourier-Transformationen der in Abbildung 6.9 gezeigten experimentellen Daten (durchgezogene Kurve) und der Koordinationskugeln in Platin (mit $1/r_i^2$ gewichtet und auf das erste Maximum der durchgezogenen Kurve). Zusätzlich eingezeichnet ist die Fourier-Transformation von nichtgenäherten Simulationsdaten für ein sehr großes Energieintervall ($E_x = 15,5 \dots 30,5 \text{ keV}$).

die Fourier-Transformation in der Tat erst bei sehr großen Energieintervallen direkt zuverlässige Ergebnisse auch für große r_i liefert, wobei dann auch die Amplituden der Signale der Transformation mit den theoretisch erwarteten deutlich besser übereinstimmen. Für kleinere Intervalle (z. B. 5 keV), welche noch innerhalb akzeptabler Meßzeiten zugänglich sind (z. B. circa 7 Stunden im Falle von Abbildung 6.9) lassen sich die Abstände näherer Koordinationskugeln (z. B. $r_i \leq 8 \text{ \AA}$) direkt aus der Transformierten ablesen. Indirekt sind, wie bereits gesehen, Abstandsinformationen auch für $r_i > 8 \text{ \AA}$ in den Daten enthalten, die mit Näherungsmethoden (ähnlich wie bei EXAFS) möglicherweise extrahiert werden können. Dieses ist in Zukunft noch zu untersuchen.

Aus π XAFS-Daten konnten also erfolgreich Strukturinformationen im Sinne naher Nachbarabstände erhalten werden. Die generelle Möglichkeit, präzise und auch langreichweitige Informationen direkt zu erlangen, hängt wegen Schwebungseffekten maßgeblich von der Probenstruktur und von dem Energieintervall ab, in welchem die Spektren aufgezeichnet wurden.

6.3 π XAFS an amorphen Substanzen

Bisher sind π XAFS-Daten präsentiert worden, in welchen immer durch langreichweitige Ordnung hervorgerufene scharfe Strukturen auftauchten. Die Existenz niederfrequenter Anteile konnte lediglich indirekt durch die Fourier-Transformation be-

wiesen werden, und es ist wünschenswert, eben diese Oszillationen einmal exklusiv zu messen und auszuwerten. Um hochfrequente Beiträge zu vermeiden, bieten sich beispielsweise amorphe Feststoffe oder Flüssigkeiten an, denn hier erwartet man keine langreichweitige Ordnung im System.

Für π XAFS-Experimente wurden zwei Typen amorpher Festkörper gewählt: (a) Zwei silberhaltige Kalk-Natron-Gläser und (b) ein Niob enthaltendes organisches Gel⁽⁸⁾. Die Glasproben bestanden aus 11 mol-% Ag_2O in einer Matrix, die sich aus SiO_2 (72 mol-%) und insgesamt 17 mol-% CaO , MgO , Na_2O mit weiteren Elementen, darunter 0,05 mol-% Fe , zusammensetzte [195]. Eine der zwei Glasproben war zuvor einer Temperaturbehandlung (17h bei 600°C in Argon-Atmosphäre) unterzogen worden, um das enthaltene Silberoxid zu reduzieren (Reduktionsmittel sollte das Eisen sein)⁽⁹⁾. Die Gelprobe bestand aus Nb-haltigen (30 gew-%) Peroxo-Citrato-Komplexen⁽¹⁰⁾ [197]. Die Probe war durch Eintrocknen einer entsprechenden Zitronensäure-Ammoniak-Lösung ($\text{pH}=8,5$) gewonnen worden, in welcher die Komplexe mit einer Konzentration von 125mmol/l gelöst gewesen waren⁽¹¹⁾. Beide amorphen Substanzen wurden bei Raumtemperatur mit EXAFS und π XAFS im Transmissionsmodus ohne Anwendung des Elektronendetektors untersucht, wobei die EXAFS-Experimente im Falle (a) an der Ag-K-Kante und im Falle (b) an der Nb-K-Kante durchgeführt wurden. Die EXAFS-Daten wurden mit kubischen Spline-Funktionen angenähert und die Fourier-Transformation der k_e -gewichteten Resultierenden, $k_e \cdot \bar{\chi}^e$, gebildet. Die π XAFS-Spektren wurden für beide Proben im Intervall $E_x = 12,0 \dots 17,0 \text{keV}$ aufgezeichnet, und die nach Aufsummieren, Mittelung, Untergrundabzug und Normierung erhaltene Funktion wurde k_x -gewichtet ($k_x \cdot \bar{\chi}^x$) und Fourier-transformiert.

Mit den EXAFS-Daten wurde für beide Gläser das Silber als in der ersten Sphäre von Sauerstoff umgeben gefunden⁽¹²⁾. Darüberhinaus gab es deutliche Hinweise auf Ag-Ag-Abstände (bei $r_{\text{Ag-Ag}} = 2,8 \text{\AA}$) in der zweiten Koordinationsschale, wobei das entsprechende Signal in der Fourier-Transformierten sehr schwach war. Insgesamt zeigten die Transformierten Signale verhältnismäßig großer Halbwertsbreite, wie sie typisch sind für amorphe Substanzen. Diese Resultate decken sich mit denen aus der Literatur [195]. Interessanterweise waren die Ergebnisse für beide Glasproben gleich, so daß die Temperaturbehandlung der einen offensichtlich nicht zur Reduktion des Silberoxides geführt hatte. In Abbildung 6.13 ist nun das π XAFS-Signal der temperaturbehandelten Ag-haltigen Glasproben nach Untergrundabzug gezeigt (das der anderen sieht sehr ähnlich aus)⁽¹³⁾. Man erkennt keinerlei scharfe Strukturen wie sie

⁸Die Proben wurden freundlicherweise bereitgestellt von Herrn Dr. M. Dubiel, Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle (Gläser (a)) und Frau Dr. M. K. van Bael, Labor für Inorganische und Physikalische Chemie, Universitätszentrum Limburg, Diepenbeek, Belgien (organisches Gel (b)).

⁹Die Präparation und Vorbehandlung der Gläser war an der Universität Halle geschehen, und sie wurden als $150 \mu\text{m}$ dicke und $20 \text{mm} \times 20 \text{mm}$ große Proben für die π XAFS-Experimente zur Verfügung gestellt.

¹⁰Es wird in der Literatur folgende Struktur für die Komplexe vorgeschlagen:

$[\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Nb} - \text{C}_2\text{O}_6 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH}]_2$ [196]

¹¹Die Probe wurde für die π XAFS-Experimente als für EXAFS fertige Tablette mit $\Delta\mu d \approx 1,0$ übernommen.

¹²Auswertungen in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. K. Klementev und Herrn Dr. N. Haack, HASYLAB

¹³In beiden Proben waren noch Spuren von Strontium enthalten, die sie in den π XAFS-Spektren reproduzierbar durch eine Absorptionskante mit $\Delta\mu d \approx 10^{-4}$ bemerkbar machten. Diese Kante

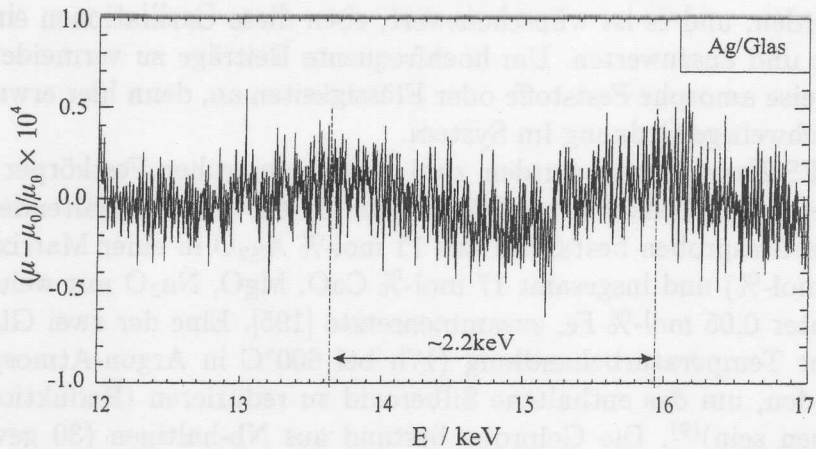


Abbildung 6.13: π XAFS-Daten (aus dreiundzwanzig Spektren) nach Untergrundabzug für eines der beiden silberhaltigen Gläser.

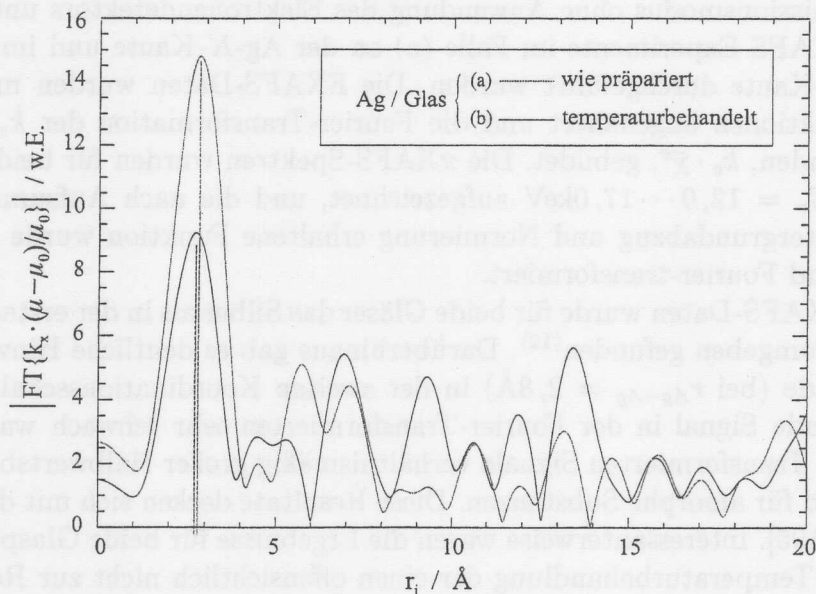


Abbildung 6.14: Fourier-Transformierte der k -gewichteten π XAFS-Daten ($k \cdot \bar{\chi}^x$) der beiden silberhaltigen Glasproben.

für ein System mit langreichweitiger Ordnung zu erwarten wären, sondern es hebt sich lediglich eine niederfrequente Oszillation ab, der noch möglicherweise schwächere Signale höherer Frequenzen untergemischt sind. Schätzt man die Periodenlänge des Hauptbeitrages ab, so findet man diese zu etwa 2,2keV, was einem Nachbarabstand von circa 2,8Å entspricht. Die Fourier-Transformation (Abbildung 6.14a) zeigt

wurde mittels passender Arcustangens-Funktionen extrahiert. Die EXAFS-Oszillationen des Strontiums sind hierbei wegen des geringen Kantenhubes vernachlässigbar, ebenso wie Modulationen des Atomformfaktors $f_0 + f' + if''$ in der Nähe der Absorptionskante nicht weiter betrachtet zu werden brauchen. Fernerhin wurde eine auf Krypton in der Raumluft zurückzuführende Absorptionskante ($\Delta\mu d \approx 5 \times 10^{-5}$) gefunden – die Ionisationskammern waren zuvor mit Krypton betrieben worden –; diese wurde ebenfalls extrahiert.

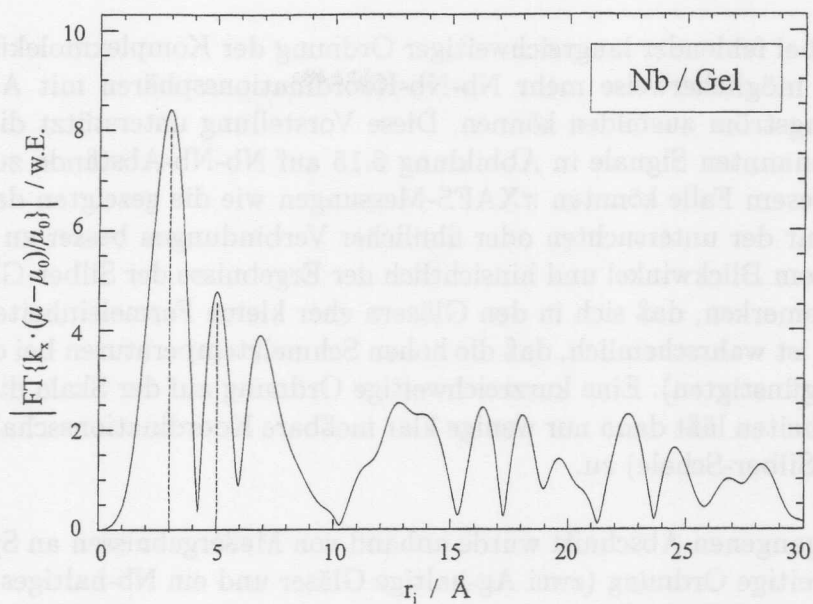


Abbildung 6.15: Fourier-Transformierte der k -gewichteten π XAFS-Daten ($k \cdot \bar{\chi}^x$) der Gelprobe.

entsprechend ein deutliches Signal bei $r_i = 2,8 \text{ \AA}$ und keine weiteren deutlichen Beiträge bei größeren Abständen. Die Transformierte der Daten der anderen Glasprobe (Abbildung 6.14b) zeigt ebenfalls lediglich ein deutliches Signal (bei $r_i = 2,7 \text{ \AA}$), das sich allerdings schwächer von den hochfrequenten Rauschanteilen abhebt. Der Vergleich zu den EXAFS-Ergebnissen legt nahe, daß mit π XAFS die Ag-Ag-Abstände gemessen wurden, auf welche mit EXAFS schon Hinweise gefunden wurden, die allerdings schwer zugänglich waren, da das Silber in der ersten Schale mit Sauerstoff koordiniert war. Die Beiträge anderer Atome (hauptsächlich Sauerstoff) zu π XAFS werden an dieser Stelle nicht weiter betrachtet, da diese im Vergleich zum Silber schwache Photonenstreuer sind (beispielsweise Sauerstoff) oder in geringen Konzentrationen vorliegen (zum Beispiel 6,5 mol-% Calcium, 0,05 mol-% Eisen).

Die EXAFS- und π XAFS-Daten für die Gelprobe ergeben ähnliche Resultate wie die für die Glasproben: Mit EXAFS wurde gefunden, daß das Niob in erster Schale von Sauerstoff koordiniert ist, und in der zweiten Sphäre konnte Niob mit einem Abstand von $3,0 \text{ \AA}$ ermittelt werden. Die Fourier-Transformation der π XAFS-Daten zeigt, wie man in Abbildung 6.15 sieht, einen Beitrag bei $r_i = 3,0 \text{ \AA}$. Der Vergleich zu den Ergebnissen der EXAFS-Analyse bekräftigt die Vermutung, es handle sich hier um die ersten Nb-Nb-Abstände. Zusätzlich findet man in der Transformierten ein ausgeprägtes Signal bei $r_i = 5,0 \text{ \AA}$, welches man aufgrund der bisherigen Erkenntnisse einer weiteren Nb-Nb-Koordination zuordnet, und die dritte Linie, bei $r_i \approx 7 \text{ \AA}$ könnte gleichermaßen auf die Photonstreuung an zweitnächsten Nb-Nachbarn (bezogen auf den Hauptabsorber Niob) zurückzuführen sein. Da die amorphen Proben allerdings nur mit EXAFS und π XAFS untersucht wurden, mit EXAFS jedoch Abstände außerhalb der zweiten Koordinationssphäre nicht ermittelbar waren, sind die Aussagen hinsichtlich der beiden Signale bei $r_i = 5,0 \text{ \AA}$ und $r_i \approx 7 \text{ \AA}$ zwar begründet aber nicht gesichert. Die Tatsache, daß jeweils zwei Niob-Atome fest in das molekulare Gerüst einer recht großen Komplexverbindung eingebaut sind legt aber nahe, daß

sich auch bei fehlender langreichweitiger Ordnung der Komplexmoleküle zueinander zwei oder möglicherweise mehr Nb-Nb-Koordinationssphären mit Abständen von einigen Ångström ausbilden können. Diese Vorstellung unterstützt die Vermutung, daß die genannten Signale in Abbildung 6.15 auf Nb-Nb-Abstände zurückzuführen sind. In diesem Falle könnten π XAFS-Messungen wie die gezeigten dazu beitragen, die Struktur der untersuchten oder ähnlicher Verbindungen besser zu verstehen. Unter diesem Blickwinkel und hinsichtlich der Ergebnisse der Silber-Glas-Proben ist noch zu bemerken, daß sich in den Gläsern eher kleine Formeleinheiten zusammenfanden (es ist wahrscheinlich, daß die hohen Schmelztemperaturen bei der Präparation dies begünstigten). Eine kurzreichweitige Ordnung auf der Skala dieser kleineren Formeleinheiten läßt dann nur wenige klar meßbare Koordinationsschalen (in diesem Falle eine Silber-Schale) zu.

Im vergangenen Abschnitt wurde anhand von Meßergebnissen an Systemen ohne langreichweitige Ordnung (zwei Ag-haltige Gläser und ein Nb-haltiges Gel) die Existenz von π XAFS-Oszillationen langer Periode gezeigt, welche bisher nur indirekt aus den Daten an Pulverproben folgte. Aus den Ergebnissen folgt ferner, daß mit π XAFS bei einem typischen Meßbereich $\Delta E_x = 5\text{keV}$ an realen amorphen Systemen Nachbarabstände bis 8\AA ermittelt werden können. Die Resultate werden durch EXAFS-Messungen gestützt.

Auf der Basis der Ergebnisse dieses Kapitels konnte der Grundstein für π XAFS als neue Meßmethode gelegt werden.

6.4 Möglichkeiten, Bewertung und Perspektiven

In Kapitel 2.3 wurde anhand der Eigenschaften von π XAFS schon auf potentielle Anwendungsmöglichkeiten eingegangen: Erweiterung der Reichweite der XAFS, insbesondere für amorphe und nanokristalline Systeme; Monochromatoreichung über große Energiebereiche; Bestimmung von Gitterkonstanten in Abhängigkeit äußerer oder innerer Parameter (Druck, Temperatur, chemisches Potential oder Teilchengröße). Unter Berücksichtigung der in diesem Kapitel besprochenen Ergebnisse lassen sich diese Möglichkeiten auch weiterhin positiv bewerten.

So war es bisher innerhalb akzeptabler Meßdauern möglich, Nachbarabstände bis etwa 8\AA radialer Distanz direkt aus der Fourier-Transformation zu erhalten (einige Stunden bis ein Tag Meßdauer bei $\Delta E_x = 5\text{keV}$). Mit ähnlichen Näherungsverfahren wie bei EXAFS könnte es zukünftig möglich werden, Abstände entfernterer Nachbarn zu ermitteln. Diese Möglichkeiten könnten für die Material- und Katalyseforschung bei der Untersuchung von Modellsystemen oder einfacher realer Katalysatoren interessant werden (zum Beispiel Au/ Al_2O_3 , Pt/Zeolith), jeweils mit Metallgehalten von mindestens einigen Prozent). An komplizierten Systemen (etwa Cu/FeCr) wären π XAFS-Untersuchungen mit den bisher angewandten Meßmethoden (Transmission, Elektronenausbeute) auch bei hohen Konzentrationen wahrscheinlich nicht möglich. Es ist zu erwarten, daß in diesem Falle die π XAFS-Signale der Atome der Matrix im Vergleich zu denen des interessierenden Elementes sehr stark werden. Eine Lösung dieser Probleme kann allerdings darin liegen, π XAFS im Fluoreszenzmodus zu messen (siehe unten). Dann wäre eine elementselektive Untersuchung möglich. Der technische Aspekt der Monochromatoreichung über ein großes Energieintervall

erscheint möglich, sofern man die Photonenstreuung in die π XAFS-Theorie integriert, um die genaue Gestalt der zu messenden Strukturen vorhersagen zu können. Die π XAFS läßt sich eventuell auch einsetzen, um Gitterkonstanten in Abhängigkeit gewisser Parameter zu bestimmen. Hierfür sind allerdings Clustergrößen von mindestens einigen zehn Nanometern erforderlich, um die Position der (gemessenen) π XAFS-Strukturen auf der Energieachse innerhalb des Rauschens hinreichend präzise bestimmen zu können. Daher ist diese Anwendungsmöglichkeit für die Katalysatorforschung kaum von Interesse.

Die Untersuchung geringkonzentrierter Systeme mit π XAFS ist derzeit noch nicht möglich. Im Transmissionsmodus wird, ähnlich wie bei EXAFS, die Signalamplitude zu klein, und im Fluoreszenzmodus wäre die Zählzeit mit heutigen Detektoren zu lang: Für ein Spektrum mit einer Rauschamplitude von 3×10^{-5} in $(\mu - \mu_0)/\mu_0$ wäre mit einem 7-Element-SDD pro Datenpunkt eine Meßdauer $\Delta t_{s,1} \approx 3200$ s notwendig (sofern pro Detektorpixel 5×10^4 cts/s in der Fluoreszenzlinie von Interesse gezählt würden). Wenn das π XAFS-Spektrum mit einer Schrittweite von 20eV über $\Delta E_x = 5$ keV aufgezeichnet würde, betrüge die gesamte Meßdauer $\Delta t_s \approx 220$ h (9 Tage). Mit zukünftigen Multi-Element-Detektoren hingegen könnten diese Zeitspannen reduziert werden. Mit 61-Pixel-SDDs würden π XAFS-Spektren in etwa einem Tag Meßdauer möglich. Das entspräche ungefähr der Meßdauer, die bisher im Transmissionsmodus (bei den amorphen Proben) aufgewendet wurde. Die Kombination von diesen Detektoren zu einem 1000-Element-SDD [25] würde die Meßzeit für π XAFS auf etwa eine Stunde reduzieren.

Wie bereits erwähnt, böte die Fluoreszenz- π XAFS den Vorteil, Proben elementspezifisch untersuchen zu können. Auf diese Weise können die Signale der interessierenden Spezies präzise von denen der Matrix getrennt werden. Eine Perspektive für die π XAFS kann man daher in der Kombination mit der Fluoreszenzspektroskopie sehen.

erschwert möglich, sofern man die Phasentrennung in die XAFS-Theorie ein-
fügt, um die gesamte Gestalt der zu messenden Strukturen vorherzusagen zu können.
Die XAFS läßt sich eventuell auch einsetzen, um Gitterabstände in Abhängig-
keit gewisser Parameter zu bestimmen. Hierbei sind allerdings Einschränkungen vor-
zuziehen, da die Position der (gemessenen) XAFS-Struktur mit der Lage des Gitters innerhalb des Bereichs hinreichend
genau bestimmt zu können. Dabei ist diese Anwendungsmöglichkeit für die ka-
lische Forschung immer von Interesse.

Die Untersuchung geringkonzentrierter Systeme mit XAFS ist derzeit noch nicht
möglich. Im Transmissionsmodus wird, ähnlich wie bei EXAFS, die Streulänge durch
zu klein, und im Fluoreszenzmodus wird die Zahl der Detektoren zu gering, um
lang für ein Spektrum mit einer Resonanzlänge von 3×10^{-2} in $(\mu - \omega)/\omega$
wäre mit einem 7-Element-EDP pro Detektor eine Meßdauer $\Delta t \approx 3000$ not-
wendig (unter pro Detektor 5×10^6 in der Fluoreszenzlinie von Interesse
gezeigt werden). Wenn das XAFS-Spektrum mit einer Schrittweite von 30eV über
 $\Delta E = 5$ eV aufgeschlüsselt würde, beträgt die gesamte Meßdauer $\Delta t \approx 200$ (9 Ja-
ge). Mit zukünftigen Multi-Element-Detektoren hingegen könnten diese Zeitspannen
reduziert werden. Mit 61-Pixel-EDDs würden XAFS-Spektren in zwei einem Tag
Meßdauer möglich. Das Ergebnis entspricht der Meßdauer, die bisher im Transmis-
sionsmodus (bei den meisten Proben) aufgewendet wurde. Die Kombination von
diesen Detektoren zu einem 1000-Element-EDD [2] würde die Meßzeit für XAFS
auf etwa eine Stunde reduzieren.

Wie bereits erwähnt, hätte die Fluoreszenz-XAFS den Vorteil, Proben elementar-
spezifisch untersuchen zu können. Auf diese Weise können die Signale der interessan-
ten Spezies präzise von denen der Matrix getrennt werden. Eine Perspektive für
die XAFS kann man daher in der Kombination mit der Fluoreszenzspektroskopie
sehen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) in zwei wichtigen Bereichen erweitert: (1) Die zeitaufgelöste Untersuchung niedrigkonzentrierter Spezies in einer Matrix schwerer Elemente (das sind beispielsweise Fragestellungen hinsichtlich heutiger heterogener Katalysatoren). (2) Die experimentelle Untersuchung von bislang in der XAFS nicht betrachteten Photonen-Interferenz-Effekten. Das führt zu einer Vergrößerung der Reichweite von XAFS über einige Å hinaus.

(1) In der Katalyseforschung, wie auch in vielen anderen Bereichen, werden XAFS-Studien an Systemen geringer Elementgehalte üblicherweise mit der etablierten Fluoreszenz-XAFS durchgeführt. Hierfür wurde aus den heutzutage zur Verfügung stehenden modernen Halbleiterdetektoren der neuartige Silizium-Drift-Detektor (SDD) gewählt.

Im Rahmen eines Projektes der Europäischen Union werden zur Zeit Multi-Element-SDDs mit 61 individuellen monolithischen Pixeln entwickelt. Ein wichtiger Entwicklungsschritt hierbei sind 7-Element-SDDs. Für diese Arbeit standen Prototypen dieser Detektoren zur Verfügung. Sie wurden eingehend charakterisiert und die für Fluoreszenz-XAFS notwendigen Eigenschaften verifiziert. In zählratenabhängigen Experimenten konnten hierfür zentrale Eigenschaften von SDDs (Signal-zu-Untergrund Verhältnis $(P/B)_I$, Energieauflösungsvermögen ΔE_{FWHM}) bei homogener Detektorbestrahlung ermittelt werden. Diese Eigenschaften und das Übersprechverhältnis C_{ij} zwischen zwei Pixeln wurden zusätzlich anhand hochpräziser orts aufgelöster Messungen „lokal“ bestimmt. Es zeigte sich, daß das Übersprechen zwischen zwei Pixeln nur in einem schmalen Randbereich ($90\mu\text{m}$) von spektroskopischer Bedeutung ist. Ferner konnten kleinere Störungen im Signal-zu-Untergrund Verhältnis mit hoher Genauigkeit auf Implantatstrukturen, beziehungsweise auf elektronische Strukturen im Halbleiter zurückgeführt werden, und eine Quantifizierung entsprechender effektiver Störschichten war möglich. Desweiteren wurde erarbeitet, daß am Rand und im Zentrum eines jeden Detektorpixels gewisse Bereiche existieren, wo die lokale spektroskopische Detektorantwort stark verzerrt ist (Verschlechterung von $(P/B)_I$ und ΔE_{FWHM}). Insgesamt betrifft das 8,0% der gesamten aktiven Fläche eines Detektors (7,4% Rand und 0,6% Zentrum). Auf Basis der Flächenanteile und mit einem einfachen Modell konnte das Signal-zu-Untergrund Verhältnis bei lokaler

Bestrahlung auf das theoretische Verhalten des Detektors bei homogener Bestrahlung übertragen werden. Diese Vorhersage ließ sich mit experimentellen Ergebnissen bestätigen und für Multi-Element-SDDs beliebiger Pixelzahlen verallgemeinern. Dabei wurde erstmalig quantitativ und präzise spezifiziert, wie ein Strahlungsschild zur Maskierung gewisser Detektorbereiche dimensioniert sein muß, um die Detektoreigenschaften hinsichtlich $(P/B)_I$ zu optimieren. Diese Ergebnisse sind wegweisend für die Weiterentwicklung von Viel-Element SDDs und die Herstellung anderer Multi-Element-Detektoren (zum Beispiel Ge, Si). Sie können dazu beitragen, zukünftige Experimente in einigen Arbeitsbereichen der Forschung mit Synchrotronstrahlung, beispielsweise der Katalysatorforschung, zu verbessern.

Nach den Charakterisierungen wurde das Potential der Fluoreszenz-XAFS mit Multi-Element-SDDs anhand von Beispielen aus der Katalysatorforschung demonstriert. Dafür wurden *ex situ*- und *in situ*-Experimente an industriell relevanten heterogenen Katalysatoren geringer Metallgehalte durchgeführt, wobei Systeme aus den Bereichen Promotoren und Edelmetallkatalysatoren ausgewählt wurden. Hierbei wurden gute Zeitaufösungen erreicht: weniger als 60 Minuten für Meßintervalle von 1keV Breite und weniger als 10 Minuten für 0,1keV-Intervalle. Die gute Qualität der Spektren reichte für eine weitere Analyse aus (Fourier-Transformation). Ferner wurden simultan zur *in situ*-Fluoreszenz-XAFS massenspektrometrische Daten der Reaktionsgasmischung ausgewertet. Damit konnten Informationen über Strukturänderungen und katalytische Aktivität/Selektivität miteinander verknüpft werden. In Vorbereitung auf die *in situ*-Studien wurden zunächst *ex situ*-Messungen (Fluoreszenz-EXAFS) an Katalysatoren geringer Gold- und Platinkonzentrationen (0,15–1,0 gew-%) durchgeführt. Hierbei wurden die genannte Zeitauflösung und die Qualität der Spektren für eine quantitative Analyse bestätigt. Anhand eines ersten *in situ*-Experimentes konnte dann während einer temperaturprogrammierten Reaktion das Reduktions- und Oxidationsverhalten eines Pt-haltigen (0,3 gew-%) Katalysators anhand von Fluoreszenz-XANES Spektren verfolgt werden, und es zeigte sich, daß in beiden Fällen die Reaktionen innerhalb der erreichten Zeitauflösung kontinuierlich abliefen. Aufbauend auf den gewonnenen Ergebnissen und Erfahrungen wurden zeitaufgelöste *in situ*-Fluoreszenz-XAFS Untersuchungen heterogener Katalysatoren geringer Metallgehalte bei simultaner Gasanalyse durchgeführt. In zwei Experimenteserien wurden Cu-promotierte Eisen-Chrom-Katalysatoren (0,17–1,5 gew-% Cu) und Ir-basierte Katalysatoren (0,25 gew-% Ir) untersucht. Solche Katalysatortypen dienen im industriellen Maßstabe der Wasserstoffgewinnung aus CO/H₂O- beziehungsweise CH₄/O₂-Gemischen. Während der *in situ*-Untersuchung des Kupfers in den Fe-Cr-Katalysatoren wurde eine zwischenzeitlich stabile Cu^I-Phase detektiert, die für geringere Cu-Konzentration beständiger war. In Katalysatoren dieser Art waren bisher nur bei höherer Cu-Beladung mit zum Beispiel QEXAFS Hinweise auf eine kurzlebige Cu^I-Phase gefunden worden. Ferner konnten die Resultate dieser *in situ*-Studie mit weiteren aus der Literatur bekannten Ergebnissen verknüpft werden, um ein detailliertes Modell der strukturellen Änderungen der untersuchten Katalysatoren zu entwickeln. Mit der simultanen Gasanalyse wurde bei der Untersuchung einiger der Fe-Cr-Katalysatoren gefunden, daß die Reduktion des Kupfers und die Aktivierung des Katalysators simultan einsetzen. Die Möglichkeiten der Gasanalyse wurden bei den *in situ*-Studien der Ir-Katalysatoren weiter ausgeschöpft. Während verschiedener Reaktionsschritte wurde zunächst das Reduktionsverhalten des Iridiums in den frischen Katalysatoren verfolgt. In einem Kataly-

sezyklus konnten schließlich die Bildung aktiver Spezies (metallische Ir-Cluster) in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden, und es wurden Unterschiede zwischen den untersuchten Proben aufgezeigt, die mit verschiedenen Ir-Clustergrößen begründet wurden. Aus der simultanen Gasanalyse ließ sich hierbei die Selektivität der Katalysatoren auf die Bildung der Ir-Cluster zurückführen. Die Struktur der Katalysatoren war für verschiedene Kontaktzeiten der Gase ähnlich.

Die Ergebnisse der gezeigten *in situ*-Experimente mit kombinierter Gasanalyse liefern neuartige und wichtige Erkenntnisse über Strukturänderungen und katalytische Aktivität/Selektivität. Das schafft die Möglichkeit, solche oder ähnliche Katalysatoren gezielt zu verbessern.

(2) In Röntgenabsorptionsspektren tauchen neben den XAFS-Modulationen auch Strukturen auf, die auf die Interferenz der einfallenden Photonen zurückgehen. Die Bedeutung dieser Effekte für die XAFS wurde 1999 theoretisch aufgezeigt, und die entsprechenden Modulationen wurden π XAFS (Photonen-Interferenz XAFS) genannt. Die π XAFS ist unabhängig von Absorptionskanten, hat eine etwa drei Größenordnungen geringere Amplitude als EXAFS-Strukturen und trägt kurz- und langreichweitige Informationen.

In dieser Arbeit wurden die ersten detaillierten, systematischen, experimentellen Existenzbeweise von π XAFS geführt. An Pulverproben unterschiedlicher atomarer Strukturen (Platin (fcc), Wolfram (bcc)) wurden in verschiedenen Meßmodi (Transmission und Elektronenausbeute) bei Zimmertemperatur unterhalb und bei 15 Kelvin weit oberhalb der L_{III} -Absorptionskanten reproduzierbar π XAFS-Strukturen gemessen. Diese wurden in den Spektren an den Energiepositionen beobachtet, welche von der π XAFS-Theorie vorhergesagt werden. Die Photonenenergie wurde unter Verwendung eines optischen Encoders für den Monochromator präzise bestimmt, und externe Einflüsse durch Messungen von Spektren ohne Probe (Leerspektren) ausgeschlossen. Da laut Theorie scharf ausgeprägte π XAFS-Strukturen nur dort auftreten, wo die Bragg-Bedingung in Rückstreuung erfüllt wird, wurde durch Einführen einer Streuschlitzblende verifiziert, daß die Rückstreuung in die erste Ionisationskammer nicht die Ursache für die gemessenen Strukturen war. Die Gestalt der gemessenen Strukturen weicht in gewissem Maße von den auf der einfachen Theorie basierenden Simulationen ab. Dieses läßt sich allerdings im Rahmen einer erweiterten Theorie erklären, welche die Beiträge von elastischer Streuung zum Absorptionsspektrum berücksichtigt.

Mit der Fourier-Transformation wurden erstmals atomare Nachbarabstände aus π XAFS-Daten gewonnen, die weit oberhalb der L_{III} -Kante bei 15 K an einem Platin-Pulver aufgezeichnet wurden. Bereits hier konnten die ersten Koordinationssphären (bis 8Å) der atomaren Struktur von Platin direkt aus der Transformation abgelesen werden. Die langreichweitigere Ordnung war aufgrund des begrenzten Energiebereiches der Spektren (5keV) nicht unmittelbar zugänglich, ließ sich aber durch die Fourier-Transformation von Simulationsdaten eines größeren Bereiches (15keV) bestätigen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden ausgewählte amorphe Substanzen mit π XAFS untersucht (zwei Ag-haltige Kalk-Natron-Gläser und ein Nb-haltiges organisches Gel). Hierbei konnten zum ersten Mal π XAFS-Oszillationen großer Wellenlänge direkt beobachtet werden; ihre Existenz folgte bis dahin nur indirekt aus der Fourier-Transformation der Daten von Platin-Pulver. Die Ergebnisse an den amorphen Substanzen werden durch EXAFS-Messungen unterstützt und zeigen die

Abstände der ersten Koordinationssphären der schweren Atome (Ag und Nb). Mit den diskutierten experimentellen Resultaten wird der Grundstein für die π XAFS als völlig neue Meßmethode gelegt und die Reichweitenbegrenzung der XAFS von wenigen Å überwunden.

Anhand der erarbeiteten Ergebnisse wurden potentielle Anwendungsmöglichkeiten von π XAFS kritisch bewertet. Es wurde erarbeitet, daß π XAFS, in Ergänzung zu EXAFS, interessant werden könnte, um hochdisperse heterogene Katalysatoren zu untersuchen, wenn eine Untersuchung mit der Röntgenbeugung (XRD) nicht mehr sinnvoll ist.

Daneben könnte π XAFS eine technische Anwendung finden: die Eichung eines Monochromators über einen weiten Energiebereich anhand der Energieposition der charakteristischen π XAFS-Strukturen.

Weiterhin läßt sich π XAFS eventuell einsetzen, um Gitterkonstanten polykristalliner Systeme in Abhängigkeit äußerer Parameter (Druck, Temperatur, chemisches Potential) mit guter Präzision ($<0,01\text{Å}$) zu bestimmen. Dieses ist allerdings nicht ohne weiteres auf nanokristalline Systeme anwendbar (starke Verbreiterung der π XAFS-Strukturen) und daher für die Katalyseforschung nur von begrenztem Interesse. Jedoch könnte die genannte Anwendung für Systeme größerer Cluster attraktiv werden, falls eine Untersuchung mit XRD aus experimentellen Gründen nicht möglich ist.

Ausblick

(1) Für die Fluoreszenz-XAFS ist das Aufzeichnen vollständiger Fluoreszenzspektren besonders attraktiv. Aus den in dieser Arbeit gezeigten Meßdaten wird das Potential dieses Vorgehens deutlich: Eine präzise Auswertung der Einzelspektren, besonders mit Blick auf die Separation der interessierenden Fluoreszenzlinien. Das macht die Untersuchung selbst kompliziertester Systeme, in denen Fluoreszenzlinien überlappen oder Absorptionskanten dicht beieinanderliegen, möglich, und zusätzlich lassen sich simultan mehrere Elemente einer Probe untersuchen. Diese experimentelle Methode ist für die Katalyseforschung und viele andere Bereiche der Naturwissenschaften sehr interessant. Mit den zukünftigen 61-Element-SDDs werden standardmäßig ganze Fluoreszenzspektren aufgezeichnet werden, um so alle genannten Vorteile voll ausschöpfen zu können.

(2) Eine Perspektive für die π XAFS kann die Kombination mit der Fluoreszenzspektroskopie sein. In diesem Falle könnten Proben elementspezifisch untersucht werden und die Signale des Elementes von Interesse präzise von denen der Matrix getrennt werden. Das ließe die Untersuchung komplizierterer Proben mit π XAFS zu. Für Fluoreszenz- π XAFS müßten allerdings sehr große Gesamtzählraten verarbeitet werden, um innerhalb akzeptabler Zeit (<1 Tag) ein niedriges Rauschniveau der Daten ($\sim 10^{-5}$) zu erreichen. Voraussetzung dafür wäre der Einsatz von Multi-Element-Detektoren großer Pixelzahlen. Hier sind zukünftige Silizium-Drift-Detektoren mit 61 oder 1000 Elementen besonders attraktiv.

Das Wissen um π XAFS-Effekte kann allerdings schon heute bei der präzisen Analyse von EXAFS-Spektren eingesetzt werden, wenn zum Beispiel kristalline Domänen in einer Probe zu unerwarteten und deutlichen Strukturen im Spektrum führen.

Literaturverzeichnis

- [1] W.C. Röntgen: *Ueber eine neue Art von Strahlen*. Aus den Sitzungsberichten der Würzburger Phys.-medic. Gesellschaft, 1895.
- [2] M. de Broglie. *Comptes Rendus*, 157:924–926, 1913.
- [3] H. Fricke. *Phys. Rev.*, 16:202–215, 1920.
- [4] B.K. Teo: *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Band 9 der Reihe *Inorganic Chemistry Concepts*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986.
- [5] In: D.C. Koningsberger und R. Prins (Herausgeber): *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Wiley, New York, 1988.
- [6] Y. Iwasawa: *X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*, Band 2. World Scientific, 1996.
- [7] D. Sayers, F. Lytle und E. Stern. BSRL Document d1-82-0880, Boeing, USA, 1969.
- [8] D. Sayers, F. Lytle und E. Stern. *Adv. X-ray Anal.*, 13:248–271, 1970.
- [9] D. Sayers, E. Stern und F. Lytle. *Phys. Rev. Lett.*, 27:1204–1207, 1971.
- [10] S.M. Heald: *EXAFS with synchrotron radiation*. In: D.C. Koningsberger und R. Prins (Herausgeber): *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Wiley, New York, 1988.
- [11] R.A. Van Nordstrand. *Adv. Catal.*, 12:149–187, 1960.
- [12] J. Jaklevic, J.A. Kirby, M.P. Klein, A.S. Robertson, G.S. Brown und P. Eisenberger. *Sol. State Commun.*, 23:679–682, 1977.
- [13] G. Sankar, J.M. Thomas und C.R.A. Catlow. *Topics Catal.*, 10:255–264, 2000.
- [14] I.J. Shannon, T. Maschmeyer, G. Sankar, J.M. Thomas, R.D. Oldroyd, M. Sheehy, D. Madill, A.M. Waller und R.P. Townsend. *Catal. Lett.*, 44:23–27, 1997.
- [15] I.J. Shannon, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, F. Rey, T. Maschmeyer, A.M. Waller, A.E. Palomares, A. Corma, A.J. Dent und G.N. Greaves. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(21):4331–4336, 1996.

- [16] J.M. Thomas, G.N. Greaves, G. Sankar, P.A. Wright, J. Chen, A.J. Dent und L. Marchese. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33(18):1871–1873, 1994.
- [17] P. Lechner, S. Eckbauer, R. Harmann, S. Kirsch D. Hauff, R. Richter, H. Soltau, L. Strüder, C. Fiorini, E. Gatti, A. Longoni und M. Sampietro. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 377:346–351, 1996.
- [18] P. Lechner, C. Fiorini, R. Hartmann, J. Kemper, N. Krause, P. Leutenegger, A. Longoni, H. Soltau, D. Stötter, L. Strüder und U. Weber. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 458:281–287, 2001.
- [19] R.C. Farrow, J. Headspith, A.J. Dent, B.R. Dobson, R.L. Bilsborrow, C.A. Ramsdale, P.C. Stephenson, S. Brierley, G.E. Derbyshire, P. Sangsingkeow und K. Buxton. *J. Synchrotron Rad.*, 5:845–847, 1998.
- [20] Y. Nishino und G. Materlik. *Phys. Rev. B*, 60(22):15074–15082, 1999.
- [21] Y. Nishino und G. Materlik. *J. Synchrotron Rad.*, 8:204–206, 2001.
- [22] Y. Nishino, L. Tröger, P. Korecki und G. Materlik. *Phys. Rev. B*, 64(R):201101-1–201101-3, 2001.
- [23] B.S. Clausen L. Gråbæk, G. Steffensen, P.L. Hansen und H. Topsøe. *Catal. Lett.*, 20:23–36, 1993.
- [24] G. Sankar, J.M. Thomas, F. Rey und G.N. Greaves. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seiten 2549–2550, 1995.
- [25] K. Hansen und L. Tröger. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 47:2748, 2000.
- [26] A. Zwahr (Herausgeber): *Der Brockhaus in fünf Bänden*, Band 3. F.A. Brockhaus, Mannheim, Leipzig, 8. Auflage, 1993.
- [27] R. Prins: *Catalysis*. In: D.C. Koningsberger und R. Prins (Herausgeber): *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Wiley, New York, 1988.
- [28] T.W. Hansen, J.B. Wagner, P.L. Hansen, S. Dahl, H. Topsøe und C.J.H. Jacobsen. *Science*, 294(5546):1508–1510, 2001.
- [29] B.S. Clausen, G. Steffensen, B. Fabius, J. Villadsen, R. Feidenhans'l und H. Topsøe. *J. Catal.*, 132:525–535, 1991.
- [30] J.W. Niemantsverdriet: *Spectroscopy in Catalysis*. VCH, Weinheim, 1993.
- [31] G. Ertl, H. Knötzinger und J. Weitkamp (Eds.): *Handbook of heterogeneous catalysis*, Band 3–5. VCH, Weinheim, 1997.
- [32] Lambert: *Lambert's Photometrie (Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae) (1760)* Zweites Heft : Theil III, IV und V. Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1892.
- [33] *XCOM: Photon Cross Sections Database*.
<http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>.

- [34] J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Science. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992.
- [35] A.I. Nesvizhskii: *Theory and Interpretation of L-shell X-ray Absorption Spectra*. 2001. Dissertation, University of Washington, USA.
- [36] B.K. Argawal: *X-Ray Spectroscopy*, Band 13 der Reihe *Springer Series in Optical Sciences*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2 Auflage, 1991.
- [37] A. Krolzig, G. Materlik, M. Swars und J. Zegenhagen. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., 219:430, 1984.
- [38] J. A. Victoreen. J. Appl. Phys., 19(9):855, 1948.
- [39] Y. Iwasawa. Journale de Physique IV, 7(C2, Part 1):67–81, 1997.
- [40] P. Johnston und P.B. Wells. Radiat. Phys. Chem., 45(3):393–412, 1995.
- [41] G. Morin, J.D. Ostergren, F. Juillot, P. Ildefonse, G. Calas und G.E. Brown. American Mineralogist, 84(3):420–434, 1999.
- [42] J. Stöhr: *SEXAFS: Everything you always wanted to know about SEXAFS but were afraid to ask*. In: D.C. Koningsberger und R. Prins (Herausgeber): *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Wiley, New York, 1988.
- [43] J. Rockenberger, L. Tröger, T. Vossmeier, A. Eychmüller, J. Feldhaus und H. Weller. J. Phys. Chem. B, 101(14):2691–2701, 1997.
- [44] J. Rockenberger, U. zum Felde, M. Tischer, L. Tröger, M. Haase und H. Weller. J. Chem. Phys, 112(9):4296–4304, 2000.
- [45] G. Dalba, P. Fornasini, F. Rocca und F. Monti. Phys. Chem. Glass, 41(5):290–295, 2000.
- [46] G.E. Brown, G. Calas, G.A. Waychunas und G. Petiau. Reviews in Mineralogy, 18:431–512, 1988. und Referenzen darin.
- [47] G.E. Brown, F. Farges und G. Calas. Reviews in Mineralogy, 32:317–410, 1995. und Referenzen darin.
- [48] C.M.B. Henderson, G. Cressey und S.A.T. Redfern. Radiat. Phys. Chem., 45(3):459–481, 1995.
- [49] S.P. Cramer: *Biochemical application of X-Ray Absorption Spectroscopy*. In: D.C. Koningsberger und R. Prins (Herausgeber): *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Wiley, New York, 1988.
- [50] G.N. George, B. Hedman und K.O. Hodgson. Nature Structural Biology, Synchrotron Supplement, Seiten 645–647, 1998.

- [51] M.F. Summers, L.E. Henderson, M.R. Chance, J.W. Bess Jr., T.L. South, P.R. Blake, I. Sagi, G. Perez-Alvarado, R.C. Sowder 3rd und D.R. Hare. J. Chem. Soc., Chem. Commun., Seiten 2549–2550, 1995.
- [52] G.D. Moggridge, S.L.M. Schroeder, R.M. Lampert und T. Rayment. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 97:28–32, 1995.
- [53] B. Imelik und J.C. Védrine: *Catalyst Characterization*. Plenum Press, New York, 1994.
- [54] S.L.M. Schroeder, G.D. Moggridge, R.M. Ormerod, R.M. Lambert und T. Rayment. Physica B, 208 & 209:215–216, 1995.
- [55] S.L.M. Schroeder, G.D. Moggridge, T. Rayment und R.M. Lambert. Journal of Molecular Catalysis, 119:357–365, 1997.
- [56] S. Zheng und Y. Gohshi. J. Synchrotron Rad., 5:1032–1034, 1998.
- [57] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig: *Taschenbuch der Mathematik*, Band 1. Auflage. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 1993.
- [58] P.A. Lee. Phys. Rev. B, 13(12):5261–5270, 1976.
- [59] L. Tröger, P. Kappen, Y. Nishino, N. Haack und G. Materlik. J. Synchrotron Rad., 8:105–109, 2001.
- [60] G.P. Williams: *Electron Binding Energies*. In: A. C. Thompson und D. Vaughan (Herausgeber): *X-Ray Data Booklet*. Center for X-Ray Optics and Advanced Lightsource, Lawrence National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA, 2001. und Referenzen darin.
- [61] B.E. Warren: *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1983.
- [62] J. Als-Nielsen und D. McMorrow: *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons, 2001.
- [63] R. Kronig. J. Opt. Soc. Am., 12:547, 1926.
- [64] H.A. Kramers. Atti. Congr. Int. Fis., 2:545, 1927.
- [65] C.T. Chantler. J. Phys. Chem. Ref. Data, 24:71, 1995.
- [66] A. Szöke: *AIP Conference Proceedings*. 147:361, 1986.
- [67] T. Gog, P.M. Len, G. Materlik, D. Bahr, C.S. Fadley und C. Sanchez-Hanke. Phys. Rev. Lett., 76:3132, 1996.
- [68] B.W. Batterman und H. Cole. Rev. Mod. Phys., 36:681–716, 1964.
- [69] M.J. Bedzyk und G. Materlik. Phys. Rev. B, 32:6456–6463, 1985.
- [70] J. Zegenhagen. Surf. Sci., 18:199–271, 1993.

- [71] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 7. Auflage, 1996.
- [72] www.embl-hamburg.de/ExternalInfo/Research/EXAFS/D2_EXAFS_1.html.
- [73] R.C. Weast, M.J. Astle und W.H. Beyer (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc., Boca Raton, 68. Auflage, 1987-88.
- [74] J.B. Kortright: *Fluorescence Yields for K- and L-Shells*. In: A.C. Thompson und D. Vaughan (Herausgeber): *X-Ray Data Booklet*. Center for X-Ray Optics and Advanced Lightsource, Lawrence National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA, 2001. und Referenzen darin.
- [75] J. Goulon, C. Goulon-Ginet, R. Cortes und J.M. Dubois. *J. Phys.*, 43(539), 1982.
- [76] L. Tröger, D. Arvantis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm und E. Zschech. *Phys. Rev. B*, 46(6):3283-3289, 1992.
- [77] T.M. Hayes und J.B. Boyce. In: H. Ehrenreich, F. Seitz und D. Turnbull (Herausgeber): *Solid State Physics 37*. Academic Press, New York, 1983.
- [78] F.W. Lytle, R.B. Greegor, D.R. Sandstrom, E.C. Marques, J. Wong, Cl. Spiro, G.F. Huffman und F.E. Huggins. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 226:542-548, 1984.
- [79] C.X. Li, K.Q. Lu, Y.Q. Zhao und Z.T. Shen. *Chinese Physics*, 11(2):266-270, 1991.
- [80] D.C. Meyer, P. Gawlitza, K. Richter und P. Paufler. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32:3135-3139, 1999.
- [81] K. Asakura, W.J. Chun und Y. Iwasawa. *Topics in Catalysis*, 10(3-4):209-219, 2000.
- [82] W.-J. Chun, Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, M. Nomura und K. Asakura. *J. Synchrotron Rad.*, 8:168-172, 2001.
- [83] Y. Izumi, H. Nagamori, F. Kiyotaki und T. Minato. *J. Synchrotron Rad.*, 8:605-607, 2001.
- [84] R.E. Greegor, N.E. Pingitore Jr. und F.W. Lytle. *Science*, 275(5305):1452-1454, 1997.
- [85] J. Hwang, C. Krebs, B.H. Huynh, D.E. Edmonson, E.C. Theil und J.E. Penner-Hahn. *Science*, 287(5450):122-125, 2000.
- [86] N. Mölders, P.J. Schilling, J. Wong, J.W. Roos und I.L. Smith. *Environ. Sci. Technol.*, 35:3122-3129, 2001.
- [87] S.S. Hasnain, G.P. Diakun, P.D. Quinn, E.M. Wardell, C.D. Garner, N.J. Blackburn und P.F. Knowles. *Inorganica Chimica Acta - Bioinorganic Chemistry*, 79(1-6):237, 1983.

- [88] F.E. Huggins und G.P. Huffman. *International Journal of Coal Geology*, 32:31–53, 1996.
- [89] A. Manceau, M.C. Boisset, G. Sarret, J.L. Hazemann, M. Mench, P. Cambier und R. Prost. *Environ. Sci. Technol.*, 30:1540–1552, 1996.
- [90] C. Numako, I. Nakai, K. Okoshi und T. Ishi. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 32:556–558, 1993.
- [91] R.J. Silva und H. Nitsche. *Radiochimica Acta*, Seiten 377–396, 1995.
- [92] M.C. Duff, C. Amrhein, P.M. Bertsch und D.B. Hunter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(1):73–81, 1997.
- [93] E. Paris, G. Giuli, M.R. Carroll und I. Davoli. *Candian Mineralogist*, 39(Part 2):331–339, 2001.
- [94] W.M. Kwiatek, M. Galka, A.L. Hanson, C. Paluszkiwicz und T. Cichocki. *Journal of Alloys and Compounds*, 328:276–282, 2001.
- [95] P. Farias, H. Hu E. Rubenstein, F. Meneses-Gonzalez, E. Fishbein, E. Palazuelos, A. Aro und M Hernandez-Avila. *Environmental Health Perspectives*, 106(11):733–737, 1998.
- [96] P. Martinetto, M. Anne, E. Dooryhée, M. Drakopoulos, M. Dubus, J. Salomon, A. Siminovici und Ph. Walter. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 181:744–748, 2001.
- [97] G.F. Knoll: *Radiation detection and measurement, Section D*. Wiley, New York, 1979.
- [98] Produktkatalog von *Gresham Scientific Instruments*, <http://www.gsinst.com>.
- [99] Produktkatalog von *Canberra*, <http://www.canberra.com>.
- [100] A. Loupilov, A. Sokolov und V. Gostilo. *Rad. Phys. Chem.*, 61:463–464, 2001.
- [101] R. Cesareo, G.E. Gigante und A. Castellano. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 428:171–181, 1999.
- [102] A. Owens, M. Bavadaz, S. Kraft, A. Peacock, R. Strade, S. Nenonen, H. Andersson, M.A. Gagliardi und T. Gagliardi. *J. Appl. Phys.*, 86(8):4341–4347, 1999.
- [103] J.S Iwanczyk, B.E. Patt, Y.J. Wang und A. Kh. Khusainov. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 380:186–192, 1996.
- [104] E. Gatti und P. Rehak. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 225:608–614, 1984.
- [105] P. Lechner, L. Andricek, N. Finedeis, D. Hauff, P. Holl, J. Kemmer, P. Klein, G. Lutz, N. Meidinger, E. Pinotti, R. Richter, L. Strüder und C.v. Zanthier. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 326:284–289, 1993.

- [106] L. Strüder und H. Soltau. *Radiation Protection Dosimetry*, 61(1-3):39-46, 1995.
- [107] L. Strüder, S. Eckbauer, R. Hartmann, D. Hauff, P. Holl, J. Kemmer, P. Lechner, N. Meidinger, R. Richter, H. Soltau, C.v. Zanthier, C. Fiorini, E. Gatti, A. Longoni und M. Sampietro. *Journal de Physique IV*, 7(Colloque C2, Supplément au Journal de Physique III No.4 1997,C2-21 - C2-297), 1997.
- [108] L. Strüder, C. Fiorini, E. Gatti, R. Hartmann, P. Holl, N. Krause, P. Lechner A. Longoni, G. Lutz, J. Kemmer, N. Meidinger, M. Popp, H. Soltau, U. Weber und C.v. Zanthier. *J. Synchrotron Rad.*, 5:268-274, 1998.
- [109] L. Strüder, P. Lechner und P. Leutenegger. *Naturwissenschaften*, 85(11):539, 1998.
- [110] L. Strüder, N. Meidinger, D. Stotter, J. Kemmer, P. Lechner, P. Leutenegger, H. Soltau, F. Eggert, M. Rohde und T. Schulein. *Mircosc. Microanal.*, 4(6):622, 1998.
- [111] L. Strüder. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 454:73-113, 2000.
- [112] C. Fiorini, A. Longoni und P. Lechner. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 47(4):1691-1695, 2000.
- [113] C. Fiorini, A. Pullia, E. Gatti, A. Longoni und W. Buttler. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 47(3):823-828, 2000.
- [114] Dr. P. Lechner, KETEK GmbH, Am Isarbach 30, D-85764 Oberschleißheim, peter.lechner@ketek-gmbh.de.
- [115] C. Fiorini und P. Lechner. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 46(3):761-764, 1999.
- [116] S.P. Cramer, O. Tench, M. Yocum und G.N George. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 266:586-591, 1988.
- [117] B.A. Ludewigt, B. Krieger, D. Lindstrom, M.R. Maier, M. Rutgersson, C.R. Tull und H. Yaver. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 46(4):886-889, 1999.
- [118] J. Ulrici, S. Adler, P. Buchholz, P. Fischer, P. Klein, M. Löcker, G. Lutz, W. Neeser, L. Strüder, M. Trimpl und N. Wermes. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 465:247-252, 2001.
- [119] Alan Owens, M. Bavdaz, G. Brammertz, C. Erd, D. Martin, A. Peacock, H. Andersson, V. L m s, S. Nenonen und N. Haack. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2001.
- [120] P. Kappen, L. Tröger, K. Hansen, Ch. Reckleben, P. Lechner, L. Strüder und G. Materlik. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A*, 467-468(2):1163-1166, 2001.
- [121] EU-Projektnummer ERBFMGECT980106.
- [122] A. Pullia, C. Fiorini, E. Gatti, A. Longoni und W. Buttler. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 439:385-350, 2000.

- [123] M. Reinecke und K. Hansen. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 2001. eingereicht.
- [124] P. Kappen, J.-D. Grunwaldt, B.S. Hammershøi, L. Tröger und B.S. Clausen. J. Catal., 198(1):56–65, 2001.
- [125] P. Kappen, L. Tröger, G. Materlik, Ch. Reckleben, K. Hansen, J.-D. Grunwaldt und B.S. Clausen. J. Synchrotron Rad., 2002. eingereicht.
- [126] R. Frahm. Rev. Sci. Instrum., 60(7):2515–2518, 1989.
- [127] http://www-hasyllab.desy.de/facility/experimental_stations/stations/X1.htm.
- [128] T. Kracht: „*On-Line: A Program Package for Data Acquisition and Beamline Control at HASYLAB*“. <http://www-hasyllab.desy.de>.
- [129] J.B. Kortright und A.C. Thompson: *X-Ray Emission Energies*. In: A. C. Thompson und D. Vaughan (Herausgeber): *X-Ray Data Booklet*. Center for X-Ray Optics and Advanced Lightsource, Lawrence National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA, 2001. und Referenzen darin.
- [130] M.C. Lépy, J.L. Campbell, J.M. Laborie, J. Plagnard, P. Stemmler und W.J. Teesdale. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 422:428–432, 1999.
- [131] errechnet auf Basis des Programmes *Absorb*; siehe dazu „<http://www-ssrl.slac.stanford.edu/absorb.html>“ und „<http://ccp14.sims.nrc.ca/ccp/ccp14/ftp-mirror/csirominerals-anon-ftp/pub/xtallography/absorb/>“ .
- [132] R. Frahm, J. Weigelt, G. Meyer und G. Materlik. Rev. Sci. Instrum., 66(2):1677–1680, 1995.
- [133] in Kooperation mit: Max-Planck Institut für extraterrestrische Physik, Halbleiterlabor, Otto-Hahn-Ring 6, D-81739 München.
- [134] P. Leutenegger, A. Longoni, C. Fiorini, L. Strüder, J. Kemmer, P. Lechner, S. Sciuti und R. Caesareo. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 439:458–470, 2000.
- [135] G. Derbyshire, K.-C. Cheung, P. Sangsingkeow und S.S. Hasnain. J. Synchrotron Rad., 6:62–63, 1999.
- [136] K. Zhang, G. Rosenbaum und G. Bunker. Jpn. J. Appl. Phys., 32:147–149, 1993.
- [137] S. Barkan, K.F. Ihrig und M.B. Abott. Microsc. Microanal., 5:120–125, 1999.
- [138] A. Pullia und G. Bertuccio. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 380:1–5, 1996.
- [139] N. Ota, T. Murakami, M. Sugizaki, M. Kaneda, T. Tamura, H. Ozawa, T. Kamae, K. Makishima, T. Takahashi, M. Tashiro, Y. Fukazawa, J. Kataoka, K. Yamaoka, S. Kubo, C. Tanihata, Y. Uchiyama, K. Matsuzaki,

- N. Iyomoto, M. Kokubun, T. Nakazawa, A. Kubota, T. Mizuno, Y. Matsumoto, N. Isobe, Y. Terada, M. Sugiho, T. Onishi, H. Kubo, H. Ikeda, M. Nomachi, T. Ohsugi, M. Muramatsu und H. Akahori. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 436:291–296, 1999.
- [140] R. Cesareo, A. Castellano, G. Buccolieri und M. Marabelli. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 155:326–330, 1999.
- [141] J. Geist, W.K. Gladden und E.F. Zalewski. J. Opt. Soc. Am., 72(8):1068–1075, 1982.
- [142] J.P. Kirkland, T. Jach, R.A. Neiser und C.E. Bouldin. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 266:602–607, 1988.
- [143] J.-D. Grunwaldt, P. Kappen, L. Basini und B.S. Clausen. Catal. Lett., 2001. im Druck.
- [144] J.-D. Grunwaldt, P. Kappen, B.S. Hammershøi, L. Tröger und B.S. Clausen. J. Synchrotron Rad., 8:572–574, 2001.
- [145] Haldor Topsøe A/S., Nymøllevej 55, DK 2800 Lyngby, Dänemark.
- [146] J.D. Jackson: *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 2. Auflage, 1975.
- [147] J.M. Thomas und G.N. Greaves. Catal. Lett., 20(3–4):337–343, 1993.
- [148] I. Pettiti, D. Gazzoli, M. Inversi, M. Valigi, S. De Ressi, G. Gerraris, P. Porta und S. Colonna. J. Synchrotron Rad., 6:1120–1124, 1999.
- [149] A.M.J. van der Erden, J.A. von Bokhoven, A.D. Smith und D.C. Koningsberger. Rev. Sci. Instr., 71(9):3260–3266, 2000.
- [150] B.S. Clausen, H. Topsøe und R. Frahm. Adv. Catal., 42:315, 1998.
- [151] J.-D. Grunwaldt, A.M. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe und B.S. Clausen. J. Catal., 194:452–460, 2000.
- [152] J.-D. Grunwaldt, L. Basini und B.S. Clausen. J. Catal., 2001. im Druck.
- [153] J.-D. Grunwaldt und B.S. Clausen. Topics in Catalysis, 18(1-2):37–43, 2002.
- [154] M.L. Rivers, S.R. Sutton und H. Rarback. Rev. Sci. Instrum., 66(2):1455, 1995.
- [155] W.R. Leo: *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994.
- [156] J.-D. Grunwaldt, Ch. Kiener, C. Wögerbauer und A. Baiker. J. Catal., 181:223–232, 1999.
- [157] D. Bazin, K. Dexpert und J. Lynch. In: Y. Iwasawa (Herausgeber): *X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*. World Scientific, Singapore, 1996.

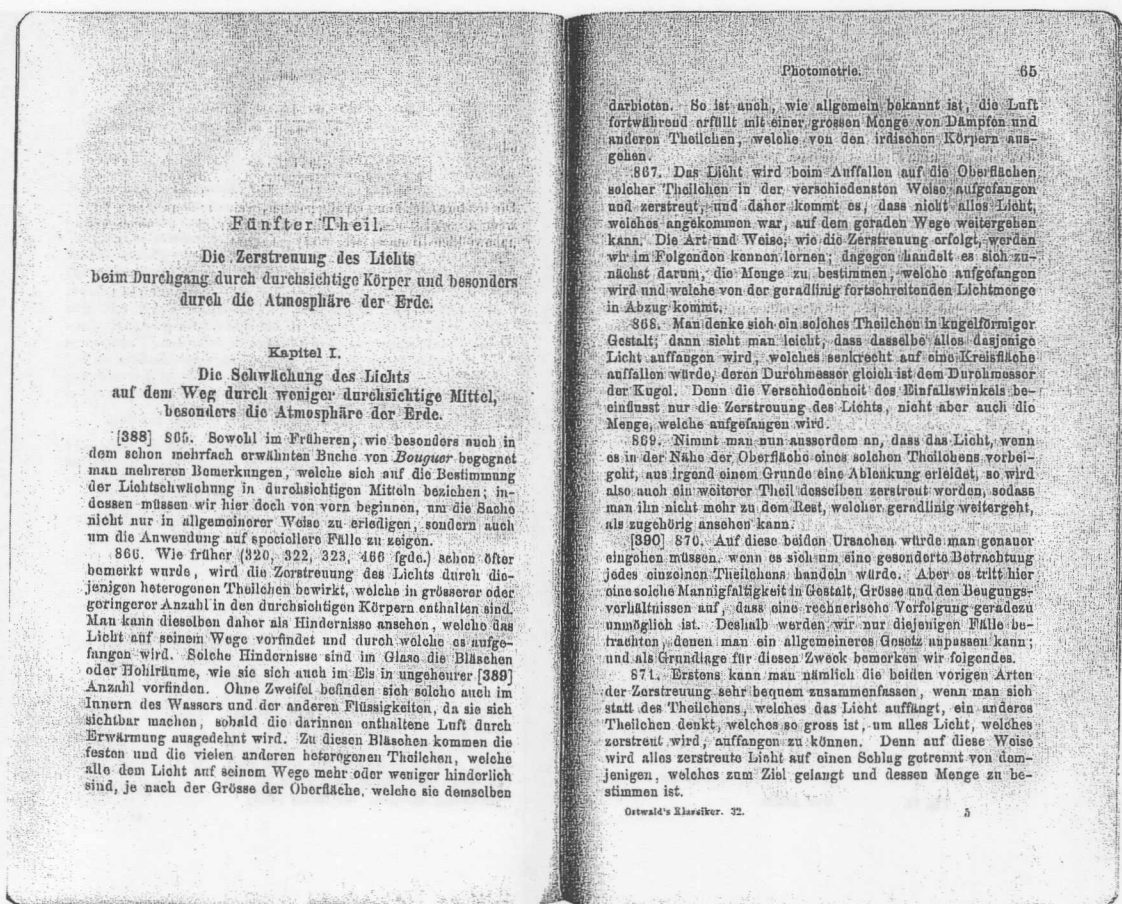
- [158] D. Bazin, H. Dexpert, J. Lynch und P. Bournonville. *J. Synchrotron Rad.*, 6:465–467, 1999.
- [159] K. Kochloefl. In: G. Ertl, H. Knötzinger und J. Weitkamp (Herausgeber): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 4, Seite 1831. Wiley-VCH, New York, 1987.
- [160] H. Bohlbro: *An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide based Catalysts*. Kopenhagen, 2. Auflage, 1969.
- [161] H. Topsøe und M. Boudart. *J. Catal.*, 31:346, 1973.
- [162] G. Doppler, A.X. Trautwein, H.M. Ziechten, E. Ambach, R. Lehnert, M.J. Sprague und U. Gonser. *Appl. Catal.*, 40:119, 1988.
- [163] J.C. Gonzalez, M.G. Gonzalez, M.A. Laborde und N. Moreno. *Appl. Catal.*, 20:3, 1986.
- [164] D.J. Rethwisch, J. Philips, Y. Chen, T.F. Hayden und J.A. Dumesic. *J. Catal.*, 91:167, 1985.
- [165] N. Wiberg: *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, New York, 91.–100. Auflage, 1985.
- [166] J. Koy, J. Ladebeck und J.-R. Hill. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 119:479, 1998.
- [167] A. Andreev, V. Idakiev, D. Mihajlova und D. Shopov. *Appl. Catal.*, 22:385, 1986.
- [168] M. Schneider, J. Pohl, K. Kochloefl und O. Bock: *Iron Oxide and Chromium Oxide Catalyst and Process for High Temperature Water Gas Shift Reaction*. US patent 4598062. 1986.
- [169] D.C. Huang und J.L. Braden: *High Temperature Shift Catalyst*. European patent application 0 353 453, 1990.
- [170] H. Yamashita, M. Matsuoka, K. Tsuji, Y. Shioya, M. Anpo und M. Che. *J. Phys. Chem.*, 100:397–402, 1996.
- [171] L.-S. Kau, J. Spira-Solomon, J.E. Penner-Hahn, K.O. Hodgson und E.I. Solomon. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:6433–6442, 1987.
- [172] R. Kumashiro, Y. Kuroda und M. Nagao. *J. Phys. Chem. B*, 103:89, 1999.
- [173] J. Als-Nielsen, G. Grübel und B.S. Clausen. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 97:522–525, 1995.
- [174] H. Bornebusch, B.S. Clausen, G. Steffensen, D. Lützenkirchen-Hecht und R. Frahm. *J. Synchrotron Rad.*, 8:354–356, 1999.
- [175] J.-D. Grunwaldt, D. Luützenkirchen-Hecht, M. Richwin, S. Grundmann, B.S. Clausen und R. Frahm. *J. Phys. Chem. B*, 105:5161–5168, 2001.

- [176] M.M. Günter, B. Bems, R. Schlögl und T. Ressler. *J. Synchrotron Rad.*, 8:619–621, 2000.
- [177] B. Fubini und E. Giamello. *Catal. Lett.*, 14:241, 1984.
- [178] *Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry*. Weinheim Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1962. Lfg. 3, part B.
- [179] R. Shannon, D. Rogers und C. Prewitt. *Inorg. Chem.*, 10:719, 1971.
- [180] S.P. Tonner, M.S. Wainwright, D.L. Trimm und N.W. Cant. *Appl. Catal.*, 11:93, 1984.
- [181] F. Severino, J.L. Brito, J. Laine, J.L.G. Fierro und A. Lopez-Agudo. *J. Catal.*, 11:93, 1998.
- [182] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H Green und P.D.F. Vernon. *Nature*, Seite 352, 1991.
- [183] J.A. Lapszewicz und X.-Z. Jang. *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 38:815, 1993.
- [184] G.A. Foulds und J.A. Lapzewicz. In: *Catalysis*, Band 11. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
- [185] L. Basini, A. Guarinoni und A. Aragno. *J. Catal.*, 190:284, 2000.
- [186] L. Basini, A. Aragno und G. Vlaic. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90:787, 1994.
- [187] S.D. Maloney, M.J. Kelley, D.C. Koningsberger und B.C. Gates. *J. Phys. Chem.*, 95:9406, 1991.
- [188] A. Zhao und B.C. Gates. *J. Catal.*, 168:60, 1997.
- [189] L. Basini und D. Sanfilippo. *J. Catal.*, 157:162, 1996.
- [190] P. Kappen, N. Haack, Y. Nishino und G. Materlik. *Research at HASYLAB—Examples*, Seiten 75–77, 2001.
- [191] P. Kappen, N. Haack, K. Klementev, Y. Nishino und G. Materlik. *Phys. Chem. Glass*, 2002. akzeptiert.
- [192] Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Suzuki, N. Kawamura, P. Kappen, N. Haack und G. Materlik. *Phys. Rev. Lett.*, 2002. eingereicht.
- [193] K. Attenkofer, U. Brüggmann, M. Herrmann, P. Kappen, M. Tischer und L. Tröger: *Improvements for Absorption Spectroscopy at beamlines A1, E4, X1*. Hasylab Annual Report, Seiten 65–72, 1999.
- [194] T. Wroblewski, S. Geier, R. Hessmer, M. Schreck und B. Rauschenbach. *Rev. Sci. Instrum.*, 66(6):3560–3562, 1995.

- [195] M. Dubiel, S. Brunsch, U. Kolb, D. Gutwerk und H. Bertagnolli. *J. Non-Cryst. Solids*, 220:30-44, 1997.
- [196] Y. Narendar und G.L. Messing. *Chem. Phys. Mat.*, 9:580, 1997.
- [197] K. Van Werde, G. Vanhoyland, D. Nelis, D. Mondelaers, M.K. Van Bael, J. Mullens und L.C. Van Poucke. *J. Mater. Chem.*, 11(4):1192, 2001.

Anhang A

Auszüge aus einer Übersetzung von "Lambert's Photometrie" [32], in der LAMBERT sein Absorptionsgesetz (siehe Gleichung 2.1) herleitet.



872. Zweitens muss man, obwohl die das Licht auffangenden Theilchen eines durchsichtigen Körpers gegenseitig ausserordentlich verschieden sind, dennoch die Annahme machen, dass sie in durchsichtigen Medium vollkommen oder nahezu gleichmässig vertheilt sind; denn sonst müsste man auf jede Rechnung verzichten.

873. So nimmt man beispielsweise für das Glas, das Wasser und überhaupt für Flüssigkeiten, welche gleichmässig dicht und gut gemischt sind, eine gleichmässige Vertheilung der Theilchen an, wie wir es für das Glas schon früher (466 fgde.) gethan haben. Dagegen muss man für die Luft eine ungleichmässige Vertheilung annehmen, sobald man verschiedene Schichten der Atmosphäre mit einander vergleicht. Betrachtet man dagegen dieselbe Schicht, so kann man die Vertheilung in ihr als gleichmässig ansehen und diese Annahme ist ohne beträchtlichen Fehler immer dann [391] statthaft, wenn man nicht sehr weit von einander entfernte Theile derselben Schicht mit einander vergleicht.

874. Die Menge des aufgefangenen Lichts ist um so grösser, je grösser die Anzahl der in demselben Raumtheil vorhandenen Theilchen und je grösser die Oberfläche der einzelnen Theilchen ist. Stellt man diesen Raumtheil als unendlich klein an, so wird sich die aufgefangene Lichtmenge verhalten, wie die Summe der Hindernisse oder der entgegenstehenden Oberflächen. Diese Summe, durch das Raumelement dividirt, werden wir die Dichtigkeit der Hindernisse nennen, und es ist selbstverständlich, dass dieselbe die Undurchsichtigkeit des durchsichtigen Mittels ausdrückt.

875. Es sei jetzt CB das durchsichtige Mittel, das Licht falle in dasselbe ein in der Richtung AB und die Dichtigkeit

des auffallenden Lichts sei $= 1$. Nachdem das Licht bis P gelangt ist, sei die noch übrigbleibende Dichtigkeit $= v$, der zurückgelegte Weg $AP = x$, das Element $Pp = dx$, die Dichtigkeit der Hindernisse in diesem Element $= \delta$, die ihm entsprechende Schwächung des Lichts $= -dv$; dann wird (467)

$$-dv = v \delta \cdot dx,$$

Fig. 79.

und mithin

$$\log \frac{1}{v} = \int \delta \cdot dx.$$

Es ist aber $\int \delta \cdot dx$ die Summe der Hindernisse, welche das Licht auf seinem Weg durch AP antrifft; hieraus folgt:

876. Lehrsatz 48. Der Logarithmus der Lichtmenge, welche übrig bleibt, wenn das Licht in einem saenger durchsichtigen Mittel geschwächt wird, verhält sich wie die Summe aller Hindernisse, welche das Licht auf seinem Wege vorfindet, wie auch die Hindernisse in dem fraglichen Mittel vertheilt sein mögen und wie auch die Bahn gekrümmt sein mag.

[392] Beweis: Es ist nämlich $\delta \cdot dx$ das Product aus einem unendlich kleinen Stück des durchlaufenen Weges und der Dichtigkeit der Hindernisse; da man nun die Menge der Hindernisse findet, wenn man ihre Dichtigkeit δ mit dem Wegelament dx multiplicirt, so wird $\delta \cdot dx$ die Menge der Hindernisse für das durchlaufene Wegstück dx , und mithin ist $\int \delta \cdot dx$ die Summe aller Hindernisse, welche sich auf dem ganzen Wege x befinden. Da diese Summe $= \log \frac{1}{v}$ ist, so folgt der Satz.

877. Lehrsatz 49. Sind die Theilchen, welche das Licht auffangen, gleichmässig vertheilt, so ist der Logarithmus der Schwächung des Lichts gleich dem Product aus der Undurchsichtigkeit des Mittels und dem durchlaufenen Weg.

Beweis: In diesem Fall ist nämlich δ constant und die gefundene Formel

$$\log \frac{1}{v} = \int \delta \cdot dx$$

geht in die folgende über

$$\log \frac{1}{v} = \delta \cdot x,$$

woraus der Satz folgt.

878. Sei nun AE die Oberfläche der Erde, C das Centrum derselben, AB die Höhe der Luft, so weit sie Licht auffängt, $PAMp$ eine beliebige Schicht der Luft; fällt dann das Licht in A auf in der Richtung DMA , so werden wir diesen Weg, da seine Krümmung sehr klein ist, als geradlinig ansehen. Sei ferner [393]

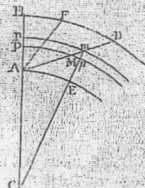


Fig. 80.

5*

Anhang B

Zum Energieauflösungsvermögen $\Delta E_{FWHM}/E$ und zum Fanofaktor F

Das Energieauflösungsvermögen eines Fluoreszenzdetektors ist definiert als der Quotient aus voller Halbwertsbreite einer Fluoreszenzlinie und ihrer Position E auf der Energieskala: $\Delta E_{FWHM}/E$ ⁽¹⁾. Sie ist eine wichtige Größe und gibt nicht nur an, ob zwei dicht beieinander liegende Fluoreszenzlinien noch voneinander trennbar sind, sondern sie begrenzt auch, wie gering die Konzentration $c[n]$ eines Elementes in einer Probe sein darf, um noch detektierbar zu sein: Je besser die Auflösung, desto höher ist das Maximum der Fluoreszenzlinie des entsprechenden Elementes. Da dieses Maximum ebenfalls proportional zu $c[n]$ ist (Absorptionseffekte in der Probe vernachlässigt), ist ΔE_{FWHM} limitierend für $c[n]$.

Sehr häufig wird nur ΔE_{FWHM} als Energieauflösung bezeichnet. Um die Eindeutigkeit zu wahren muß dann allerdings die Energie, bei welcher dieser Wert ermittelt wurde, angegeben werden. Zu ΔE_{FWHM} tragen verschiedene Komponenten bei [97]:

$$(\Delta E_{FWHM})^2 = (\Delta E_{statist})^2 + (\Delta E_{rausch})^2 + (\Delta E_{sonst})^2 \quad (B.1)$$

Die Halbwertsbreite einer Fluoreszenzlinie wird also bestimmt durch rein statistische Anteile $\Delta E_{statist}$, durch elektronisches Rauschen ΔE_{rausch} und durch sonstige Unsicherheiten (bspw. systematische Fehler). Hierbei ist ΔE_{rausch} abhängig von der Temperatur und ΔE_{sonst} wird von der detektierten Zählrate mitbestimmt (systematische Unsicherheiten in der Elektronikette).

Geht man davon aus, daß nach der Absorption eines Photons im Detektormaterial N Ladungsträger unabhängig voneinander erzeugt werden, so ist die beste überhaupt mögliche Energieauflösung aus statistischen Gründen:

$$\left(\frac{\Delta E_{FWHM}}{E}\right)'_{min} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{\frac{1}{N}} \approx 2,35 \sqrt{\frac{1}{N}}$$

Allerdings zeigt sich für Halbleiter, daß die Ladungsträger nicht unabhängig voneinander erzeugt werden und ihre tatsächliche Anzahl größer ist als durch die reine Poisson-Statistik vorhergesagt. Damit wird die mögliche Energieauflösung verbessert (also zahlenmäßig verringert). Das wird durch Einführung des *Fanofaktors* F

¹ *FWHM* steht für "Full Width at Half Maximum" und bezeichnet Halbwertsbreite einer Gaußkurve. Unter der Annahme, alle Effekte, die zur Breite einer gemessenen Fluoreszenzlinie beitragen, seien normalverteilt, ist die Betrachtung der *FWHM* als Maß für das Energieauflösungsvermögen des Detektors gerechtfertigt.

berücksichtigt ($F \leq 1$) [97]:

$$\left(\frac{\Delta E_{FWHM}}{E}\right)_{min} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{\frac{F}{N}} \quad (B.2)$$

Die Größe N läßt sich leicht aus der Photonenenergie $E = \hbar\omega$ und der mittleren Energie w , welche zur Produktion eines Elektron-Loch Paares im Halbleiter notwendig ist, bestimmen: $N = E/w$. Damit wird Gleichung B.2 zu

$$\left(\frac{\Delta E_{FWHM}}{E}\right)_{min} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{\frac{wF}{E}} \quad (B.3)$$

Für einen Silizium-Detektor, also auch für den SDD ergibt sich für $E = 6\text{keV}$ die beste mögliche Auflösung zu $(\Delta E_{FWHM})_{min} = 119\text{eV}$ (mit $F=0,115$ und $w = 3,65\text{eV/Elektron-Loch-Paar}$ [111]).

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind bisher die folgenden Beiträge in wissenschaftlichen Journalen entstanden:

- P. Kappen, L. Tröger, K. Hansen, Ch. Reckleben, P. Lechner, L. Strüder und G. Materlik,
Spatial characterization of monolithic multi-element Silicon-Drift-Detectors for X-ray spectroscopic applications,
Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A, 467-468(2):1163–1166, 2001.
- P. Kappen, J.-D. Grunwaldt, B.S. Hammershøi, L. Tröger und B.S. Clausen,
The State of Cu Promoter Atoms in High-Temperature Shift Catalysts – An in Situ-Fluorescence XAFS Study,
J. Catal., 198(1):56–65, 2001.
- P. Kappen, N. Haack, K. Klementev, Y. Nishino und G. Materlik,
Application of Photon Interference X-Ray Absorption Fine Structure (π XAFS) to amorphous systems,
Phys. Chem. Glass, 2002, akzeptiert.
- P. Kappen, L. Tröger, G. Materlik, Ch. Reckleben, K. Hansen, J.-D. Grunwaldt und B.S. Clausen,
Silicon Drift Detectors as a tool for fluorescence XAFS on low concentrated samples in catalysis,
J. Synchrotron Rad., 2002, eingereicht.
- L. Tröger, P. Kappen, Y. Nishino, N. Haack und G. Materlik,
Measurements of photon-interference X-ray absorption fine structure (π XAFS),
J. Synchrotron Rad., 8:105–109, 2001.
- J.-D. Grunwaldt, P. Kappen, B.S. Hammershøi, L. Tröger und B.S. Clausen,
Fluorescence EXAFS for the in situ-study on the state of promoters in catalysis,
J. Synchrotron Rad., 8:572–574, 2001.
- J.-D. Grunwaldt, P. Kappen, L. Basini und B.S. Clausen,
Iridium clusters for catalytic partial oxidation of methane – an in situ transmission and fluorescence XAFS study,
Catal. Lett., 2001, im Druck.
- Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Suzuki, N. Kawamura, P. Kappen, N. Haack und G. Materlik,
New view of x-ray spectroscopy: π XAFS and x-ray scattering,
Phys. Rev. Lett., 2002, eingereicht.

Danke !

Die Welt ist voller wunderbarer Dinge. Es gibt Farben, Licht, Tiere, Pflanzen, Berge, Ozeane, Phantasie, Gerüche, Liebe, Musik, Optimismus — und die Fähigkeit sich zu bedanken. Das geht in vielen Sprachen ganz unkompliziert: Danke!, Thanks!, Merci!, Tak!, Grazie!,..., und für die meisten Menschen gilt: Nur ein Lächeln ist noch einfacher.

So möchte ich die Gelegenheit nicht verpassen, eine ganze Reihe „Dankeschöns“ zu verteilen, jedes mit einem Lächeln :) überreicht an:

Herrn Professor Materlik; Danke, daß sie mir die Möglichkeit gaben, diese Arbeit zu schreiben, mich insbesondere in schwierigen Situationen unterstützten und mir Raum für eigene Ideen eröffneten!

Herrn Professor Clausen; Thanks for the fruitful co-operation with you and your team, and thanks for all your help. It was an excellent time, and I very much enjoyed the beamtimes together with you.

Dr. Larc Tröger; Danke für Inspirationen, Diskussionen, Betreuung, Hilfe, Rat und Antrieb und für die gemeinsame Zeit mit Dir.

Dr. Jan-Dierk Grunwaldt; (teils wiederholt aber nicht minder ehrlich) Danke für Inspirationen, Diskussionen, Betreuung, Hilfe, Rat und Antrieb, gemeinsame Meßzeiten und für eine gute Zeit in Zürich.

Meine Familie; Dankeschön für... (das kann ich hier gar nicht alles aufzählen).

Viele Menschen bei HASYLAB:

Herrn Professor Schneider; Danke für eine gute Zeit als Sommerstudent 1996, die mich motivierte zu HASYLAB zurückzukehren, und für Rat und Hilfe besonders während der Schlußphase der Doktorarbeit.

Herrn Professor Johnson; Danke für viele wertvolle Hinweise und Diskussionen, ohne welche diese Arbeit den heutigen Zustand nicht erreicht hätte.

Dr. Karen Rickers, Dr. Gerald Falkenberg, Dr. Nils Haack, Dr. Konstantin Klementev, Dr. Thomas Tschentscher und Dr. Edmund Welter; ein Dankeschön für viel Hilfe, Diskussionen, gemeinsame Meßzeiten und (immer noch an mich) ausgeliehene Bücher.

Karin Anduleit, Dr. Felix Beckmann, Dr. Wolfgang Drube, Thorsten Eickhoff, Jan-Ingo Flege, Dr. Goutam Kuri, Dr. Dimitri Novikov, Andreas Schley, Dr. Horst Schulte-Schrepping und Gerd Wellenreuther; Danke für eine gute Zeit mit Euch, diverse Diskussionen und Hilfestellungen, leckeres Essen und einige Parties.

Mathias Herrmann, Ulf Brüggmann und Manfred Spiwek, stellvertretend für das technische Personal, Dr. Thorsten Kracht und Otto Beimgraben, stellvertretend für die IT-Gruppe, und Frau Weigert stellvertretend für das HASYLAB-Sekretariat;

Dankeschön für unzählige Dinge, die mir das Arbeiten, Experimentieren und Messen ermöglichten.

Horst Zink und Rainer Wengler, stellvertretend für die Elektronik-Gruppe; Danke für die Detektorelektronik und die Problemlösungen, die immer mal wieder *ad hoc* gefunden werden mußten.

Dr. Thomas Wroblewski; ein Dankeschön für die MAXIM-Messungen.

Dr. Yoshinori Nishino at SPRING-8, JAPAN; Thanks for everything around π XAFS: theory, discussions, help and joint beamtimes.

The people of the *Materials Research & Technology Division at Haldor Topsøe*, Denmark, represented by Professor Bjerne Clausen, Dr. Jan-Dierk Grunwaldt (inzwischen an der ETH in Zürich), Anders Kjersgaard and Said Rokni; Thanks for interesting research possibilities, good beamtimes, sweets and fun.

Die Mitarbeiter von DESY-FEC, vertreten durch Dr. Karsten Hansen, Christian Reckleben und Matthias Reinecke; ein Dankeschön für alles rund um den Detektor und einige gemeinsame Stunden im Labor oder am Meßplatz.

Dr. Marlies van Bael (*University Center Limburg, Belgium*), Herrn Dr. Dubiel (*Martin-Luther-Universität Halle*), Dr. Jianzhong Jiang (*DTU, Denmark*) und Herrn Dr. Vogt (*H.C. Starck, Goslar*); Thanks for providing a number of samples.

Die Mitarbeiter des MPI-Halbleiterlabors, München, und der KETEK-GmbH, Oberschleißheim, vertreten durch Dr. Peter Lechner und Dr. Lothar Strüder; Danke für die Lieferung der SDD-Chips und für Abbildung 3.6.

Zum Schluß, aber gewiß nicht an letzter Stelle, möchte ich meinen Freunden, nah und fern, ein liebes Dankeschön für all die unzähligen Dinge überreichen – insbesondere:

Judith (50-60km später heißt es bald: $500 \cdot 2 = 1000$), Conny und Michael (viele leckere Stunden), Karin (noch mehr kulinarische Stunden), Anika und Dieter (Zeichnen und Malen sind mal wieder an der Reihe), Larc und Susanne (gemeinsame Dinge, auch nach den ersten einhalb Jahren), Nessi und Tim (Tee, Kekse und Silicon), Heather (good times in Potsdam), Pia und Klaus (Ihr solltet wirklich mal nach Hamburg kommen!), Andrea und Sascha (Ihr auch!), Nina und Mark („Und da geht der ganze Grill hoch, wie Wilhelm Ölgemöller nach’er Wahniederlage...“ [Stenkelfeld]), Rhondda and John (very nice evenings in Merimbula, Sydney and Hamburg), Tina und Karsten (demnächst ist wieder Zeit für *Junta*) und THESIS.